

۱- مقدمه

به طور کلی سنتز احتراقی برای تولید مواد سرامیکی دیرگداز شامل نیتrideها، بورایدها، کاربیدها و کامپوزیت‌های آن استفاده می‌شود. این فرایند از گرمای حاصل از واکنش‌های شیمیایی استفاده کرده تا موج احتراقی را که به وسیله منبع اشتعال ایجاد شده در سر تا سر نمونه سریعاً منتشر کند. در سنتز دما بالای خود گستر (SHS) واکنش‌ها با گرمایی بالا آغاز شده و به صورت خود گستر در سرتاسر مخلوط واکنشگرها به شکل موج احتراق ادامه می‌یابد. زمانی که موج احتراق حرکت می‌کند واکنشگرها به محصول‌های واکنش تبدیل می‌شود. یک مزیت اصلی فرایند SHS برای سنتز مواد، ذخیره انرژی به دلیل استفاده از گرمای حاصل از واکنش است [۱-۱۲].

اگرچه روش احتراقی برای سنتز خیلی از مواد استفاده می‌شود؛ اما سنتز احتراقی ترکیباتی مثل SiC، B_4C ، Mo_3Si ، MoB_2 ، Mo_2C و Al_4C_3 به تنهایی ممکن نیست. زیرا گرمایی واکنش تشکیل این ترکیبات پایین بوده و واکنش گرمای کافی جهت ایجاد یک موج احتراق خود پیشرونده را ندارد. برای اینکه یک واکنش بتواند به صورت خودگستر انجام گیرد باید دمای آدیباتیک بیش از 1800 K کلون باشد [۲]. اما با روش‌هایی مانند استفاده از مواد با گرمایی بالا (گرمای واکنش بالا) می‌توان مواد با گرمایی پایین را سنتز کرد. برای مثال SiC می‌تواند با استفاده از مواد Si-C-Ti سنتز شود؛ زیرا گرمای تشکیل TiC می‌تواند SiC را تولید کند. همچنین می‌توان از مخلوط B-C-Ti استفاده کرد و کامپوزیت B_4C -TiB₂ را تهیه کرد؛ زیرا گرمای تشکیل TiB₂ کمک به تشکیل B_4C می‌کند. قابل ذکر است که با استفاده از روش‌هایی که جهت فعال کردن واکنش SHS استفاده می‌شود، نظیر فعالسازی مکانیکی، حرارتی و الکتریکی، می‌توان مقدار بالایی از ماده با گرمای واکنش پایین را در سنتز این کامپوزیت‌ها به دست آورد [۱۱-۱۲]. مزایای فراوانی برای سنتز احتراقی عنوان شده است که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: سرعت گرمایش سریع، زمان واکنش کوتاه، استفاده از تجهیزات نسبتاً ساده، ایجاد محصول‌های با خلوص بالا، پایدار کردن فازهای نیمه پایدار و استفاده از مواد اولیه نسبتاً ارزان [۱-۱۰]. تعداد مواد سنتز شده توسط روش سنتز احتراقی سریعاً در حال افزایش است و به بیش از ۱۰۰۰ ترکیب مختلف رسیده است. به ویژه این مواد شامل کاربیدها (SiC ، TiC ، B_4C ، ZrC ، ...)، بورایدها (TiB_2 ، ZrB_2 ، MoB_2)، سیلیسایدها ($TiSi_2$ ، $TiSi_3$ ، $MoSi_2$)، نیتrideها (TiN ، ZrN ، BN ، AlN)، اکسیدها، فریت‌ها، پروسکایت‌ها، ترکیبات بین فلزی و کامپوزیت‌های آن‌ها است.

استفاده از سنتز احتراقی برای تهیه نانو مواد چندین سال است که در ۶۵ کشور عملی شده است و پیشرفت‌های بسیاری در ۵ سال گذشته در مورد سنتز نانو مواد به ویژه نانو کاتالیست‌ها با ویژگی‌های بهینه گزارش شده است. سنتز نانو مواد توسط روش احتراقی را در ۳ دسته می‌توان قرار داد [۱۰]:

۱- سنتز مواد توسط روش SHS (مواد اولیه در حالت جامد)

۲- سنتز احتراقی از محلول

۳- سنتز نانو مواد در شعله احتراق گازی

¹ Self Propagating High Temperature Synthesis.

۲- مروری بر منابع مطالعاتی

۲-۱- کامپوزیت‌ها

کامپوزیت از کلمه لاتین "Compositus" گرفته شده است و به معنی مواد ساخته شده از اجزاء مختلف می‌باشد که در آن فاز پیوسته را زمینه و فاز توزیع شده را تقویت کننده می‌گویند. فاز تقویت کننده از نظر فیزیکی و یا شیمیایی از زمینه قابل تشخیص بوده و می‌توان توزیع آن را کنترل کرد. کامپوزیت معمولاً دارای خواص بهتر و متفاوت از اجزاء تشکیل دهنده است [۱۳-۱۴].

کامپوزیت‌ها را به روش‌های مختلف تقسیم بندی می‌کنند. کامپوزیت‌ها بر اساس نوع زمینه به سه دسته کامپوزیت‌های زمینه فلزی، زمینه سرامیکی و زمینه پلیمری تقسیم بندی می‌شوند. بر اساس شکل فاز دوم کامپوزیت‌ها به دو دسته کامپوزیت‌های با فاز دوم پیوسته و کامپوزیت‌های با فاز دوم غیر پیوسته تقسیم بندی می‌گردند [۱۳-۱۴]. با پیشرفت تکنولوژی تولید کامپوزیت‌ها، تقسیم بندی آن‌ها از جهات دیگری نیز امکان پذیر است که از آن جمله می‌توان به تقسیم بندی بر اساس روش ساخت مثلاً کامپوزیت‌های ریختگی، پودری، کامپوزیت‌های همزمان یا درجای^(۱) و غیر همزمان^(۲) اشاره کرد [۱۴].

کامپوزیت‌های همزمان به کامپوزیت‌هایی گفته می‌شود که در آن ذرات تقویت کننده همزمان با زمینه تشکیل می‌شود. نقطه مقابل این کامپوزیت‌ها، کامپوزیت‌های غیرهمزمان می‌باشد که در آن ذرات تقویت کننده ابتدا با روش‌های ویژه ساخته می‌شوند و سپس با روش‌های خاص در داخل زمینه قرار می‌گیرند. به کامپوزیت‌های درجا گاهی کامپوزیت‌های یوتکتیک نیز می‌گویند که در آن کامپوزیت طی یک واکنش یوتکتیک در مذاب حاصل می‌شود [۱۴].

۲-۲- کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی و سرامیک‌های پیشرفته

سرامیک‌ها گروه گسترده‌ای از مواد با ویژگی‌های متنوع هستند. چندین گروه از سرامیک‌های پیشرفته وجود دارد که می‌توان سرامیک‌های غیر کامپوزیتی، سرامیک‌های خود تقویت شده و سرامیک‌های تقویت شده با ذرات را نام برد [۱۵].

کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی بدلیل مقاومت آلی در برابر اکسایش در دمای بالا، با وجود احتمال شکست ترد، بهترین گزینه برای استفاده در دمای بالا و تنش‌های شدید هستند. چقرمگی شکست نسل جدید و توسعه یافته کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی (CMC)^۳ که بصورت ذره‌ای، رشته‌ای یا ویسکری از مواد سرامیکی است بهبود یافته است. این بدان دلیل است که ترکی که در زمینه ایجاد می‌شود توسط ذرات، رشته‌ها یا ویسکرها نه تنها اشاعه نمی‌یابد بلکه از گسترش آن ممانعت به عمل می‌آید.

سرامیک‌های پیشرفته دارای ویژگی‌های مطلوبی مانند سختی، استحکام بالا، تحمل دماهای بالا، خنثایی شیمیایی، مقاومت در برابر فرسایش و چگالی کم هستند. ولی در برابر بارهای کششی و ضربه ضعیف هستند، بر خلاف فلزات، از خود انعطاف پذیری نشان نمی‌دهند و مستعد شکست تحت بارهای مکانیکی و

1- In-situ Composite

2- Ex-situ Composite

3- Ceramic Matrix Composite

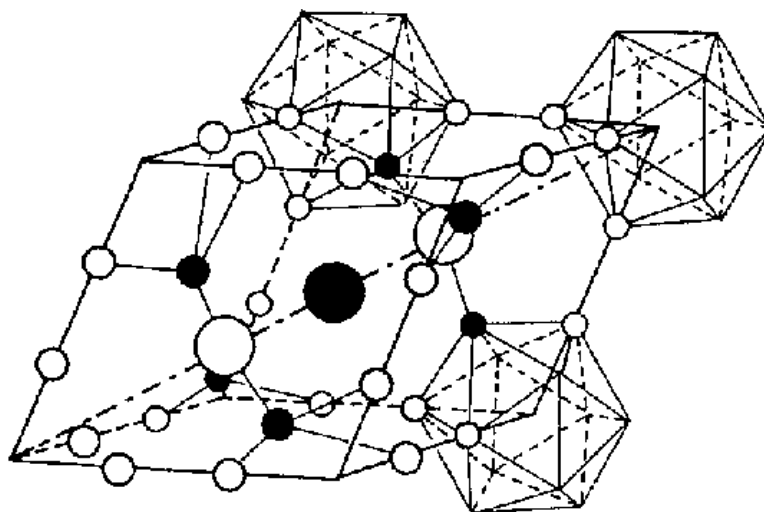
شوک حرارتی هستند. در مقایسه بین سرامیک‌ها و دیگر مواد باید گفت: که سرامیک‌ها تنها گروهی از مواد هستند که در دماهای بالا قابل استفاده‌اند و دارای سختی، استحکام و مدول الاستیک بالاتری از فلزات و پلیمرها می‌باشند.

یکی از این سرامیک‌های پیشرفته کاربید بور است که سختی قابل توجهی دارد و در تجهیزات نظامی به عنوان زره و نیز در کاربردهایی که نیازمند مقاومت در برابر سایش بالا هستند مانند افشانک‌های ماشین ساچمه‌زنی به کار برده شده است. در ادامه به بررسی کاربید بور و کامپوزیت‌های آن پرداخته می‌شود.

۲-۳ - کامپوزیت‌های با زمینه کاربید بور

جامدهای با پیوند کوالانسی میان C, B, و N سخت‌ترین مواد را تشکیل می‌دهند. کاربید بور سومین ماده سخت بعد از الماس و نیتريد بور مکعبی است و در دماهای بالا سخت‌ترین ماده می‌باشد [۱۶]. سختی آن در مقیاس موهس ۹ است. این ماده در اواسط قرن نوزدهم به عنوان یک محصول جانبی در تولید بوراید‌های فلزی کشف شد و از سال ۱۹۳۰ به مطالعه و بررسی این ماده پرداخته شده است. در آن سال فرمول شیمیایی B_4C برای آن پیشنهاد شد [۱۷]. با این حال استوکیومتری این ماده دقیقاً ۴:۱ نیست و در حقیقت یک محلول جامد است که در محدوده ترکیب $at. \% C = 24/3 - 8/9$ کربن پایدار است [۱۸].

کریستالوگرافی پرتو X نشان می‌دهد که ساختار آن به شدت پیچیده است. این ساختار شامل مخلوطی از زنجیرهای C-B-C و ایکوساهدرون‌های B_{12} ^۱ است. این بورایدها یک سلول واحد رمبوهدرال با گروه فضایی R3m No.166 و ثابت $a = 0/56 \text{ nm}$ و $c = 1/212 \text{ nm}$ تشکیل می‌دهند. این سلول واحد زنجیرهای C-B-C را احاطه می‌کند. به طوریکه این دو اتم کربن با ۳ ایکوساهدرون در ارتباط است [۱۹]. شکل ۲-۱ ساختار آن را نشان می‌دهد.



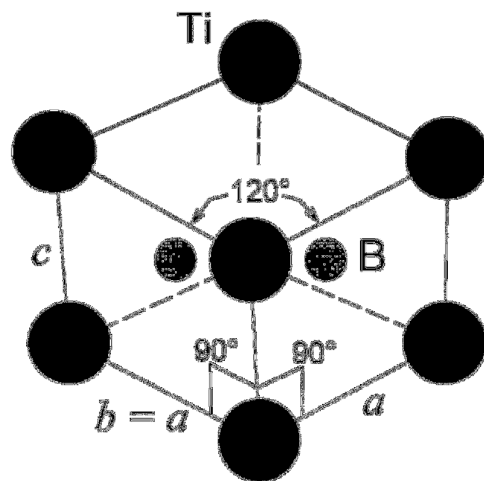
شکل ۲-۱ - ساختار کاربید بور (اتم‌های سیاه: کربن، اتم‌های سفید: بور) [۱۸].

¹ Icosahedrons

این ماده خواص زیر را دارا است: ۱- وزن سبک (چگالی $2/5 \text{ g/cm}^3$)، ۲- سختی بالا ($3/8 \text{ Gpa}$)، ۳- مقاومت به سایش، ۴- مدول بالا ($450-470 \text{ Gpa}$)، ۵- جذب نوترون بالا، ۶- مقاومت به ضربه بالا، ۷- مقاومت به عوامل شیمیایی و ۸- نقطه ذوب بالا (2445°C) است [۲۰-۲۱]. به دلیل ویژگی‌های بیان شده کاربرد بور را در موارد زیر می‌توان به کار برد [۲۰ و ۲۲]:

- ۱) ساینده‌ها: به دلیل سختی بالا این ترکیب به عنوان ساینده و پوشش کاربرد دارد.
 - ۲) نازل‌ها: سختی فوق العاده بالای آن، این ماده را به عنوان ماده مقاوم به سایش معرفی می‌کند که به عنوان نازل کاربرد دارد.
 - ۳) هسته‌ای: این ماده قادر به جذب نوترون است که به عنوان جاذب نوترون در راکتورهای هسته‌ای استفاده می‌شود.
 - ۴) اسلحه‌های نظامی: این ماده در تلفیق با مواد دیگر به عنوان اسلحه‌های نظامی (زره و پوشش ضد گلوله) استفاده می‌شود. زیرا دارای سختی بالا، مدول بالا و چگالی پایین است.
- با این حال این ماده دو عیب عمده دارد: ۱) سینترپذیری پایین یعنی دمای سینتر بالا (بیش از 2160°C) و چقرمگی شکست پایین ($2-3 \text{ Mpa}^{1/2}$)، لذا حضور فاز دوم برای بهبود این ویژگی‌ها ضروری به نظر می‌رسد. بسیاری از محققین TiB_2 را مناسب برای بهبود خواص B_4C دانسته‌اند [۲۳-۲۶].
- بررسی‌ها نشان داده است که کاربرد بور به همراه بوراید‌های فلزی افزایش در قابلیت سینترپذیری را نشان می‌دهد. این مواد کامپوزیتی به دست آمده علاوه بر بهبود رفتار سینتر پذیری، چقرمگی بالاتری از کاربرد بور داشته، مکانیزم چقرمگی در این کامپوزیت‌ها، انحراف ترک همراه با پل زنی ترک و میکروترک‌ها عنوان شده است [۲۳-۲۶]. در ادامه توضیح مختصری در مورد ترکیب دی بوراید تیتانیوم (TiB_2) آورده شده است.

TiB_2 یک ماده سرامیکی با استحکام نسبتاً بالا، نقطه ذوب بالا، سختی بالا، نسبت استحکام به چگالی بالا و مقاوم به سایش است. شکل زیر ساختار کریستالی این ماده را نشان می‌دهد. کاربردهای این ماده در تسلیحات نظامی مقاوم به ضربه، ابزارهای برش و پوشش‌های مقاوم به سایش است [۱۵].



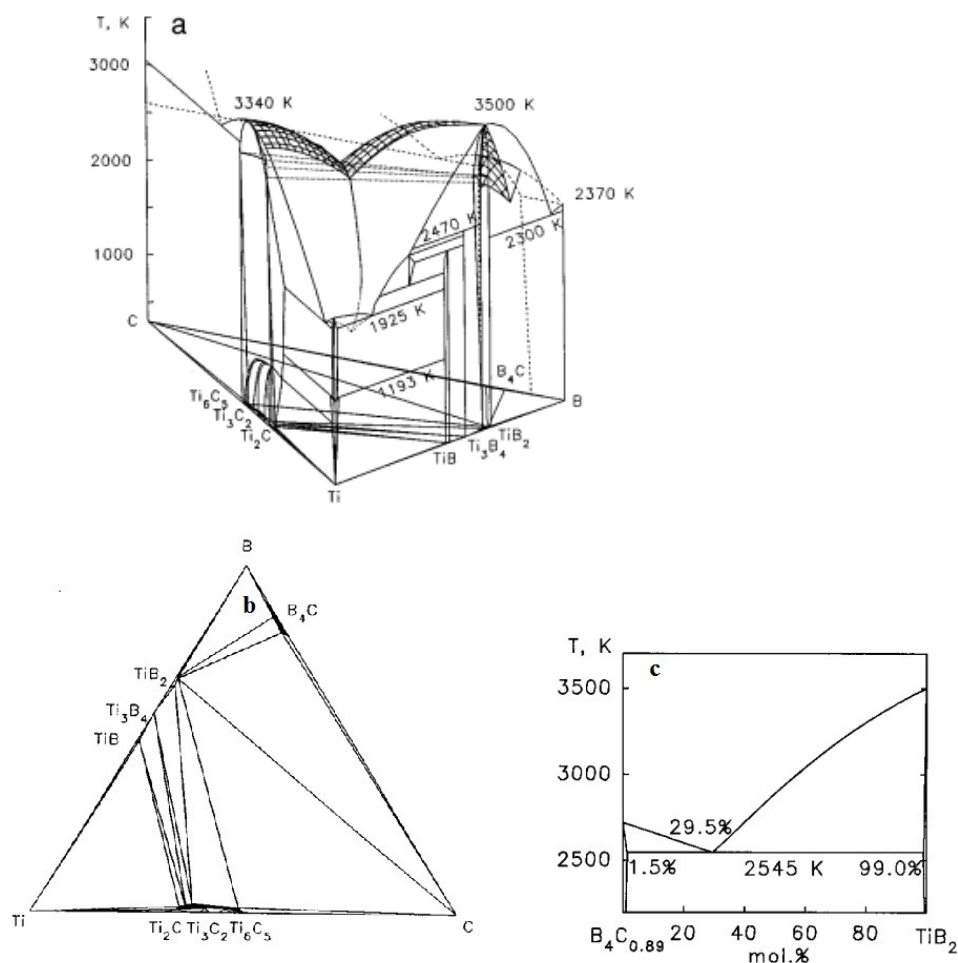
شکل ۲-۲- ساختار دی بوراید تیتانیوم [۲۷].

همان‌طور که اشاره شد این ماده قادر است دمای سینتر کاربید بور را کاهش دهد و به دلیل مشابهت ساختاری با کاربید بور کامپوزیت‌های مناسبی با خواص مطلوبی که تلفیقی از خواص این دو ماده را دارا است ایجاد کند [۲۴]. جدول ۱-۲ خواص این دو ماده را در مقایسه با هم نشان می‌دهد.

جدول ۱-۲- مقایسه خواص B_4C و TiB_2 [۱۷ و ۲۷].

ماده	دانسیته (g/cm^3)	سختی (Gpa)	نقطه ذوب °C	مدول الاستیک Gpa	ضریب انبساط حرارتی $1/°C$
B_4C	۲/۵۲	۲۹-۴۶	۲۴۵۰	۴۶۵	۴/۵-۵/۵
TiB_2	۴/۵۲	۲۵-۳۳	۲۷۹۰	۵۶۵	۸/۱

شکل ۳-۲ دیاگرام ۳ تایی بین B-C-Ti را نشان می‌دهد که حضور دو فاز B_4C و TiB_2 در کنار هم مشخص است.



شکل ۳-۲- (a) دیاگرام سه تایی B-C-Ti، (b) سطح مقطع تک دما در ۳۰۰۰ K و (c) سطح مقطع عمودی در امتداد

خط B_4C-TiB_2 [۲۸].

شکل ۲-۳ (a) یک شکل کلی از دیاگرام ۳ تایی B-C-Ti را در محدوده ۳۵۰۰-۳۰۰ K نشان می‌دهد. شکل ۲-۳ (b) سطح مقطع عمودی تک دما در دمای ۳۰۰ °C می‌باشد و مشخص است که TiB₂ همزمان نه تنها با TiC_y بلکه با B₄C و کربن نیز وجود دارد. این سطح مقطع تک دما و تعادلی تا ۹۰۰ K بدون تغییر است. شکل ۲-۳ (c) دیاگرام دو تایی بین دو فاز B₄C-TiB₂ را نشان می‌دهد که در B₄C-29.5 % mol TiB₂ نقطه یوتکتیک میان دو فاز در دمای حدود ۲۵۵۰ °C مشهود است. روش‌های متفاوتی برای تهیه کامپوزیت‌های B₄C-TiB₂ عنوان شده است. یکی از این روش‌ها سنتز احتراقی می‌باشد که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد.

۲-۴- سنتز احتراقی

سنتز احتراقی اولین بار توسط Merzhanov در سال ۱۹۷۱ کشف شد [۱۷]; توسعه این روش توسط Merzhanov و همکارانش منجر به یک جهت علمی جدید شد که احتراق و علم مواد را با هم تلفیق کرد. این روش برای سنتز و فرایند سرامیک‌های پیشرفته، کاتالیست‌ها، کامپوزیت‌ها، آلیاژها، نانو مواد و ترکیبات بین فلزی استفاده می‌شود [۱]. بر پایه طبیعت واکنش کننده‌ها (جامد، مایع، گاز) و میزان گرمای آدیباتیک سنتز احتراقی به چند دسته تقسیم می‌شود:

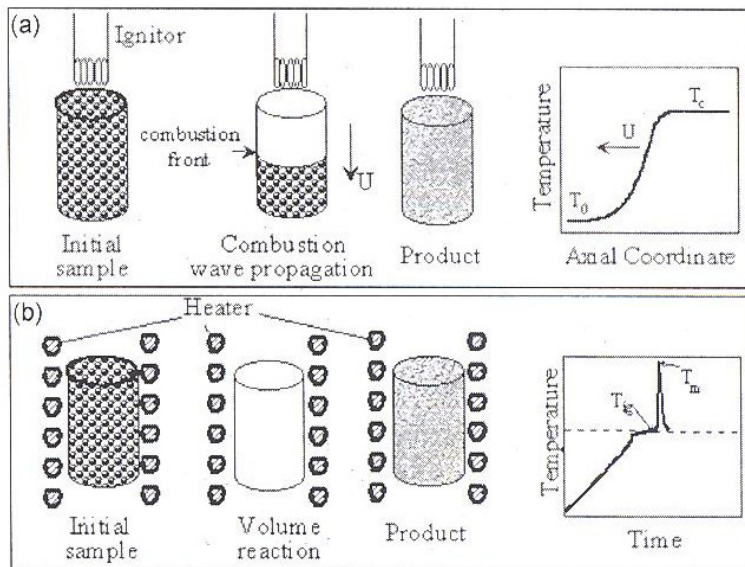
۱) سنتز احتراقی خود گستر (SHS) ۲) سنتز احتراقی دما پایین (LCS) ۳) سنتز احتراقی محلول (SCS) ۴) سنتز احتراقی ژل ۵) سنتز احتراقی سل ژل ۶) سنتز احتراقی حجمی و غیره.

از ویژگی‌های این سنتز می‌توان به دمای بالا، سرعت گرمایش سریع، زمان کوتاه‌تر واکنش، قیمت کمتر محصول نهایی، استفاده از تجهیزات نسبتاً ساده، ایجاد محصول‌های با خلوص بالا و پایدار کردن فازهای نیمه پایدار اشاره کرد [۱-۶].

۲-۴-۱- سنتز احتراقی دما بالای خود گستر (SHS)

در این حالت مواد میانی و پایانی در حالت جامد هستند و در دو حالت خطی و حجمی انجام می‌شود. در هر دو حالت، مواد اولیه به شکل قرص پرس شده و سپس توسط یک منبع خارجی مانند سیم تنگستن، لیزر و یا میکروویو مشتعل می‌شود [۲].

برای این روش، واکنش‌ها باید گرمای بالایی تولید کنند (H = ۴۰ Kcal/mol یا H = ۱۶۸ KJ/mol) [۲]. در حالت اول (خطی) واکنش از یک نقطه شروع شده و موج احتراق به ترتیب در نمونه گسترش می‌یابد. در حالت دوم واکنش به طور همزمان در تمام حجم نمونه رخ می‌دهد. شکل ۲-۴ این دو روش را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۴- شماتیکی از SHS در دو حالت (a) خطی و (b) حجمی [۲].

این نوع سنتز به سه دسته نیز تقسیم می شود [۲]:

(۱) سنتز احتراقی بدون گاز از عناصر: که به صورت رابطه زیر بیان می شود:

$$\sum_{i=1}^n X_i^{(s)} = \sum_{j=1}^m P_j^{(s,l)} + Q \quad (1-2)$$

$X_i^{(s)}$ = پودرهای واکنش دهنده عنصری

$P_j^{(s,l)}$ = محصول

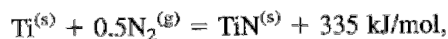
Q = گرمای واکنش

برای مثال: $Ti+C \rightarrow TiC+230kj/mol$

(۲) سنتز احتراقی گاز-جامد: حداقل شامل یک فاز گازی در واکنش احتراق اصلی می باشد.

$$\sum_{i=1}^{n-p} X_i^{(s)} + \sum_{i=1}^p Y_i^{(g)} = \sum_{j=1}^m P_j^{(s,l)} + Q \quad (2-2)$$

برای مثال:



(۳) سنتز احتراقی احیایی: $(MO_x)_i$ یک اکسید است که در اثر واکنش با یک فلز احیا کننده Z_i منجر به

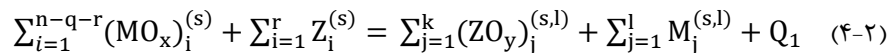
ایجاد یک فاز اکسیدی پایدارتر می شود. این واکنش ممکن است به وسیله میانکنش $M_i^{(s,l)}$ با واکنش

دهنده عنصری دیگر برای تولید کردن محصول مطلوب $P_j^{(s,l)}$ استفاده شود

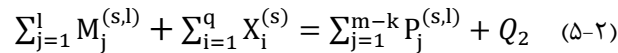
$$\sum_{i=1}^{n-q-r} (MO_x)_i^{(s)} + \sum_{i=1}^r Z_i^{(s)} + \sum_{i=1}^q X_i^{(s)} = \sum_{j=1}^{m-k} P_j^{(s,l)} + \sum_{j=1}^k (ZO_y)_j^{(s,l)} + Q \quad (3-2)$$

بنابراین، این سنتز یک فرایند دو مرحله ای است:

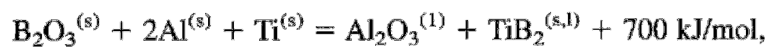
مرحله اول واکنش ترمیت:



و مرحله دوم از عناصر سنتز می‌شود:



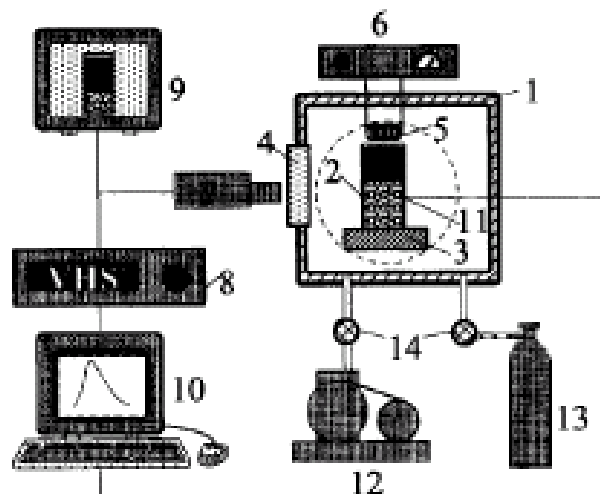
برای مثال:



در این حالت TiB_2 محصول مطلوب بوده و آلومینا به وسیله سانتریفوژ جدا می‌شود. یا کامپوزیت آن می‌تواند مورد استفاده باشد.

۲-۴-۲- عوامل مؤثر بر سنتز احتراقی

بررسی آزمایشگاهی فرایند احتراقی معمولاً همراه با تعیین وابستگی سرعت احتراق (U)، تغییرات دما با زمان ($T(t)$) و دمای آدیباتیک (T_C) به متغیرها یا پارامترهای مؤثر بر فرایند است [۲-۴]. شکل ۲-۵ یک دستگاه آزمایشگاهی از این فرایند را نشان می‌دهد. مواد اولیه خشک شده و در مدت زمان مناسب با هم مخلوط می‌شوند. سپس برای رسیدن به یک چگالی مناسب پرس سرد می‌گردند. سطح نمونه توسط یک سیم تنگستن حرارت داده می‌شود و موج احتراق شروع شده و در سرتاسر نمونه حرکت می‌کند. دما به وسیله یک پیرومتر یا یک ترموکوپل قرار گرفته در نمونه اندازه‌گیری می‌شود. یک دوربین پیشرفت موج احتراق را تصویربرداری می‌کند. طی چند دهه اخیر اساس دستگاه‌ها همین بوده اما پیشرفت قابل توجهی در مورد اکتساب داده‌ها، کنترل و آنالیز آن‌ها با استفاده از روش‌های تصویر برداری جدید و کامپیوتر رخ داده است [۲].



شکل ۲-۵- تصویر دستگاه سنتز احتراقی در آزمایشگاه‌ها ۱- محفظه واکنش، ۲- نمونه، ۳- پایه، ۴- پنجره کوارتزی، ۵- سیم تنگستنی، ۶- منبع تغذیه انرژی، ۷- دوربین ویدیویی، ۸- نوار ویدیویی جهت ضبط، ۹- مانیتور، ۱۰- کامپیوتر جهت پردازش داده‌ها، ۱۱- ترموکوپل، ۱۲- پمپ خلأ، ۱۳- گاز خنثی و ۱۴- دریچه [۲].

همان‌طور که اشاره شد در سنتز احتراقی سرعت موج احتراق U و پروفیل دما - زمان دو عامل مهم در فرایند سنتز احتراقی هستند. فاکتورهای مؤثر بر این دو عامل، روی خواص نهایی محصول اثر دارند. از جمله این عوامل می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۳]:

(۱) میانگین اندازه ذرات واکنشگرها

(۲) چگالی اولیه (فشار پرس)

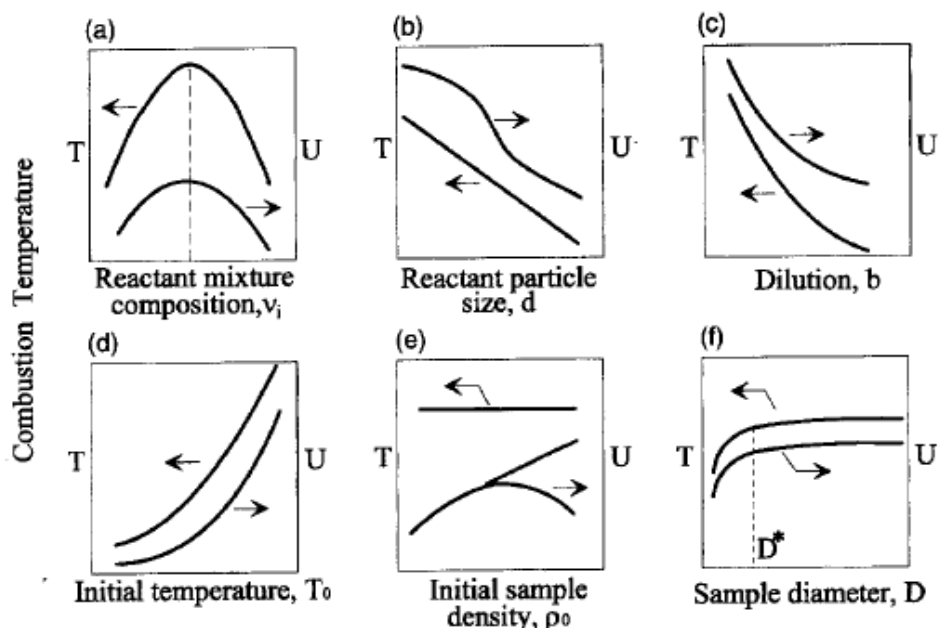
(۳) دمای اولیه

(۴) مقدار dilution (رقیق کننده)

(۵) اندازه نمونه

(۶) استوکیومتری واکنش

شکل ۲-۶ به طور شماتیک اثر این عوامل را نشان می‌دهد



شکل ۲-۶- اثر عوامل مؤثر بر سنتز احتراقی بر روی سرعت احتراق و دمای آدیباتیک [۲]

در مورد فشار پرس یا چگالی دو پدیده رقابت کننده وجود دارد: (۱) زمانی که چگالی افزایش می‌یابد تماس میان ذرات واکنشگر زیاد می‌شود و پیشرفت موج واکنشی سریع‌تر می‌شود. (۲) از طرف دیگر چگالی بالاتر منجر به افزایش هدایت حرارتی شده و گرمای بیشتری به دلیل هدایت از منطقه واکنش به هدر می‌رود که از پیشرفت موج جلوگیری می‌کند [۲-۳].

رقیق کننده، یک ترکیب خنثی در واکنش است. افزایش در میزان رقیق کننده می‌تواند منجر به کاهش سرعت احتراق و دمای آدیباتیک شود. فقط زمانی که یک تغییر فاز در سیستم واکنش رخ می‌دهد، وابستگی سرعت احتراق به میزان رقیق کننده ممکن است از قانون ذکر شده تبعیت نکند.

در بین همه این عوامل نقش اندازه ذرات واکنشگر حائز اهمیت است که به تفصیل به آن پرداخته می‌شود.

۲-۴-۳- نقش اندازه ذرات در فرایند SHS

اندازه ذرات نقش بسیار مهمی روی فرایند SHS دارد. اندازه ذرات روی میزان کامل شدن واکنش، سرعت موج احتراق و پروفایل دمایی منطقه احتراق اثر دارد [۳-۴]. برای به دست آوردن اثر اندازه ذرات بر سرعت واکنش باید رابطه تعادل گرما برای یک واکنش SHS در نظر گرفته شود:

$$k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - C_p \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \rho + Q \frac{\partial \eta}{\partial t} = 0 \quad (۶-۲)$$

k = هدایت حرارتی

X = جهت پیشرفت موج احتراق

T = دما

C_p = ظرفیت گرمایی

ρ = دانسیته

Q = گرمای واکنش

η = میزان پیشرفت واکنش

t = زمان

ابتدا باید ارتباط میان سرعت موج و سرعت واکنش بررسی شود. دو حالت باید در نظر گرفته شود [۴]:

(الف) واکنش همگن است و در ناحیه باریکی اتفاق می افتد

(ب) واکنش از پشت مسیر موج ادامه می یابد و در جلوی موج انجام نمی شود.

برای حالت اول سرعت پیشرفت موج به صورت رابطه ۲-۷ بیان می شود:

$$U^2 = f(n) \frac{KC_p}{\rho Q} \frac{RT_N^2}{E} K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (۷-۲)$$

f(n) = تابع کینتیکی درجه واکنش

K₀ = ثابت تعادل

E = انرژی فعالسازی واکنش

R = ثابت گاز

T_N = دمای احتراق

در این حالت سرعت واکنش مستقل از اندازه ذرات و سایر عوامل مشابه است.

برای واکنش‌های غیرهمگن یا هتروژن (حالت دوم) بسته به اینکه چه عاملی کنترل کننده واکنش است

شرایط متفاوت می باشد. در حالت اول فرض می شود که سرعت واکنش به وسیله نفوذ کنترل می شود،

لازم است تا یک شکل مشخصی برای توزیع واکنشگرها و محصول‌های در نظر گرفته شود.

برخی از محققین شکلی از لایه‌های متناوب از واکنشگرها را موازی با جهت پیشرفت موج در نظر گرفتند و فرض کردند که سرعت واکنش از طریق نفوذ واکنشگرها از میان لایه محصولات کنترل می‌شود. در آن صورت رابطه ۲-۸ را داریم [۴]:

$$U^2 = \frac{2k}{a_0^2 w C_p \rho} D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (۸-۲)$$

a_0 = ضخامت لایه اولیه یکی از واکنشگرها که وابسته به ضخامت دیگری به وسیله نسبت استوکیومتری

$$w = 1 + \frac{b_0}{a_0} \quad \text{واکنش است:}$$

$$D_0 = \text{ضریب نفوذ}$$

$$E = \text{انرژی فعالساز نفوذ}$$

با در نظر گرفتن شکل مشابه با آنچه در بالا اشاره شد، اما با مدلی متفاوت از نفوذ و تابع متفاوت از پروفیل دما، رابطه ۲-۹ به دست آمده است که بیانگر اثر ضخامت لایه روی سرعت پیشرفت است [۴]:

$$U^2 = \frac{6RT_c^2}{l^2 E (T_c - T_0)} D_{eff} K_{eff} \quad (۹-۲)$$

$$\approx \frac{6RT_c}{l^2 E} K_{eff} D_0 \exp\left(-\frac{E_{eff}}{RT_c}\right)$$

l = ضخامت دو لایه مجاور از واکنشگرها

$$D_{eff} = \text{ضریب نفوذ مؤثر}$$

$$K_{eff} = \text{هدایت حرارتی مؤثر}$$

$$T_c = \text{دمای احتراق}$$

$$T_0 = \text{دمای محیط}$$

محققین دیگر [۴] اثر توزیع اندازه ذرات را روی میزان تبدیل در نظر گرفتند. با در نظر گرفتن اینکه یک قانون پارابولیک سرعت واکنش را کنترل می‌کند و با در نظر گرفتن یک منطقه باریکی از واکنش، رابطه ۲-۱۰ برای سرعت احتراق به دست آورده‌اند:

$$U^2 = \frac{6K}{l_{eff}^2} \frac{RT_c^2}{EQ} K_0 \exp\left(\frac{-E}{RT_c}\right) \quad (۱۰-۲)$$

$$l_{eff}^2 = \int_{l_1}^{l_2} l^2 x(l) dl \quad (۱۱-۲)$$

l_{eff} بیانگر اندازه ذرات مؤثر است و $x(l)$ = تابع توزیع اندازه ذرات، l_1 و l_2 به ترتیب کوچکترین و بزرگترین اندازه ذرات است.

محقق دیگری [۴] مدلی را بررسی کرده است که در آن یک واکنشگر ذوب شده و ذرات کروی جامد واکنشگر دیگر را احاطه می‌کند. دو مکانیزم برای کنترل سرعت واکنش در نظر گرفته شده است: (۱) نفوذ واکنشگر مایع از میان یک لایه از محصول در فاز جامد (۲) کینتیک واکنش در سطح واکنشگر جامد. برای هر دو حالت سرعت واکنش وابسته به اندازه ذرات است. با فرض اینکه موج در حالت پایدار و مسطح است و واکنش در ناحیه باریکی کامل می‌شود. وابستگی سرعت به اندازه ذرات طبق رابطه ۱۲-۲ می‌باشد:

$$U^2 = \frac{K}{Q\rho} \frac{RT_c^2}{E} \frac{K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{f(\eta)} A \quad (12-2)$$

$$A = \frac{3C}{a\rho r} \quad \text{واکنش سطح کنترل کننده سرعت}$$

$$A = \frac{3C}{a\rho r^2} \quad \text{نفوذ کنترل کننده سرعت}$$

$F(\eta)$ = تابع سرعت، C = کسر اولیه واکنشگر در مخلوط، ρ = چگالی واکنشگر، r = شعاع ذرات، a = نسبت استوکیومتری. برای تبدیل کلی در ناحیه واکنش $\eta=1$ ، برای زمانی که نفوذ کنترل کننده واکنش $f(\eta) = 1/4$ ، برای زمانی که سطح واکنش کنترل کننده سرعت است $f(\eta) = 3/4$. برای زمانی که واکنش میان دو عنصر است که یک عنصر نقطه ذوب پایین دارد، محققین پیشنهاد کردند که حالت غالب وابسته به اندازه ذرات است. بنابراین آنها دو نوع احتراق در نظر گرفتند: (۱) نفوذ (۲) لوله مویین.

در حالت نفوذی، فرایند نفوذ میان واکنشگرها واکنش را کنترل می‌کند. در حالی که در حالت لوله مویین، واکنش احتراق به وسیله سرعت حرکت یا پخش شدن فاز مذاب از میان ذرات ذوب نشده کنترل می‌شود. آزمایشات تجربی نشان داده است وقتی اندازه ذرات کوچک باشد حالت نفوذی غالب است و داریم [۴]:

$$r_0^2 \ll \sigma \lambda r_r \mu V^2 \ln \left[\frac{T_c - T_0}{T_m - T_0} \right] \quad (13-2)$$

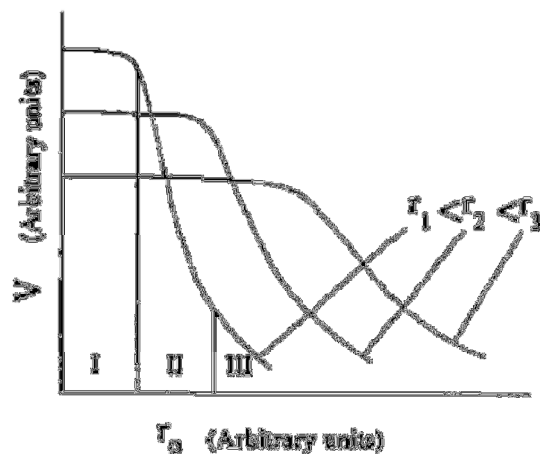
r_0 = اندازه ذرات فلز، r_r = اندازه ذرات جز غیر فلزی، λ = نفوذ پذیری حرارتی، σ = کشش سطحی مایع، μ = ویسکوزیته مایع، V = سرعت موج احتراق، T_c = دمای احتراق، T_m = نقطه ذوب جز مذاب، T_0 = دمای اولیه. در شرایطی که حالت لوله مویین غالب است داریم:

$$r_0 \gg \frac{\sigma r_r}{\mu D} \quad (14-2)$$

D = ضریب نفوذ واکنشگرها در محصول.

شکل ۲-۷ وابستگی میان اندازه ذرات و سرعت را نشان می‌دهد [۳]: این منحنی برای واکنش Ti و C به دست آمده است. منحنی برای سه اندازه مختلف از ذرات کربن می‌باشد. در دیاگرام ۳ ناحیه وجود دارد: ۱- ناحیه کینتیک: نفوذ کنترل کننده فرایند است و سرعت مستقل از اندازه جز فلزی یا ذوب شونده

است. ۲- ناحیه انتقال که در این ناحیه V به شدت با افزایش r_0 کاهش می‌یابد. ۳- ناحیه لوله موین که وابستگی V به r_0 نسبتاً ضعیف است. در این حالت دمای احتراق و سرعت احتراق با افزایش اندازه ذرات افزایش می‌یابد.



شکل ۲-۷- وابستگی سرعت احتراق به اندازه ذرات جز فلزی r_0 و غیر فلزی (r_1, r_2, r_3) ناحیه کینتیکی، (II ناحیه انتقال و III ناحیه کاپیلاری [۳].

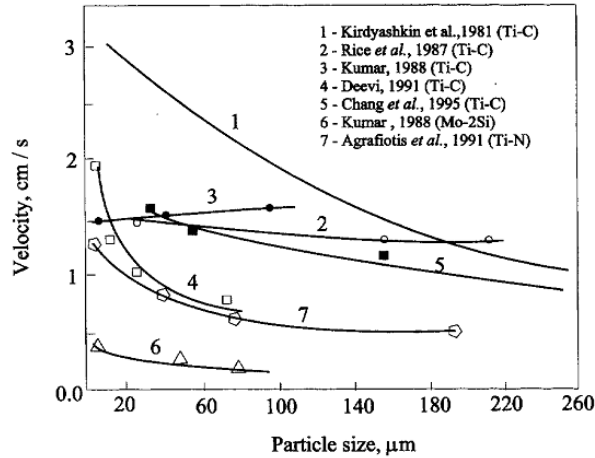
برای مثال در مورد SiC، استفاده از ذرات خیلی ریز از کربن بی فایده بوده و مورد نیاز نیست. ذرات ریز گرما را راحت‌تر از ذرات درشت از دست می‌دهند و این هم ارز با کاهش هدایت حرارتی است که از پیشرفت منطقه احتراق جلوگیری می‌کند. کاهش اندازه ذرات همچنین می‌تواند یک نقطه شروع برای افزایش هدایت حرارتی باشد. برای Si اندازه ذرات کوچک ضروری است [۷-۸].

با در نظر گرفتن وابستگی دمای احتراق و سرعت پیشرفت موج به اندازه ذرات Ti در سنتز TiC، با افزایش اندازه ذرات Ti، دمای احتراق و سرعت احتراق کاهش می‌یابد. هم چنین پروفایل دمایی موج احتراق هم وسیع می‌شود و واکنش احتراق در محدوده وسیع‌تری اتفاق می‌افتد. این وسیع شدن باعث عدم تکامل واکنش می‌شود [۹].

به طور کلی اندازه ذرات روی طبیعت محصولات هم اثر دارد و با کاهش اندازه ذرات اولیه اندازه ذرات محصول کاهش می‌یابد. همان‌طور که آورده شد عموماً سرعت احتراق با افزایش اندازه ذرات کاهش می‌یابد. این وابستگی می‌تواند به صورت $u \sim 1/d$ ، $u \sim 1/d^2$ و $u \sim 1/d^{1/2}$ باشد، که به صورت تئوری با در نظر گرفتن مکانیزم میانکنش شیمیایی در موج احتراق به دست آمده است. Varma و همکارانش [۲] این وابستگی را با در نظر گرفتن دمای آدیباتیک به نقطه ذوب واکنشگرها توضیح داده است:

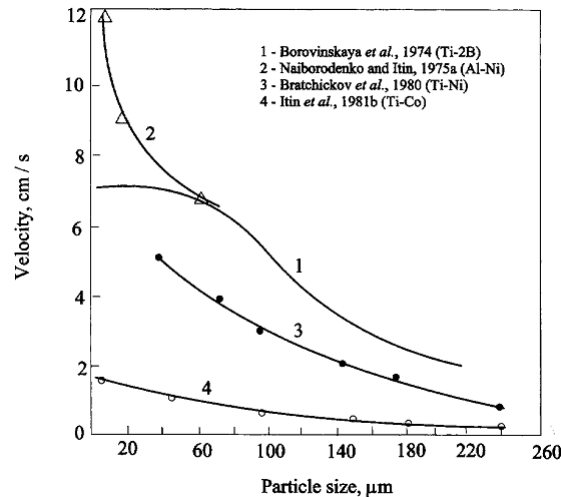
الف) سیستم‌هایی مانند Ta-C و Ta-B که در آن‌ها دمای آدیباتیک پایین‌تر از نقطه ذوب هردو واکنشگر و محصول است: بنابراین در این حالت اندازه ذرات واکنشگر نباید تغییری در موج احتراق ایجاد کند.

ب) سیستم‌هایی که در آن‌ها یک جز ذوب می‌شود: سیستم‌هایی که در آن‌ها دمای احتراق آدیباتیک بالاتر از نقطه ذوب یک واکنشگر است، مانند Ti-C. نتایج برای بررسی اندازه ذرات Ti بر سرعت احتراق در شکل ۲-۸ آورده شده است.



شکل ۸-۲- اثر اندازه ذرات جز ذوب شونده روی سرعت احتراق [۲].

شکل ۸-۲ نشان می‌دهد که Kumar و همکارانش با تغییر در اندازه ذرات Ti تغییری در سرعت احتراق مشاهده نکردند. این حالت زمانی امکان پذیر است که فلز در منطقه پیش گرمایش ذوب شود. محققین دیگر نشان دادند که با افزایش اندازه ذرات Ti سرعت احتراق کاهش می‌یابد. سیستم‌هایی مانند Mo-Si و Ti-N متعلق به این گروه می‌باشند. برای هر دو سیستم نشان داده شده است که با افزایش اندازه ذرات، سرعت احتراق کاهش می‌یابد. (ج) سیستم‌هایی که در آن‌ها دوجز ذوب می‌شوند: نتایج برای Ti-B و چندین سیستم بین فلزی (Ni-Al, Ti-Al, Ni-Ti, Co-Ti) در شکل ۹-۲ نشان داده شده است. در همه این حالت‌ها، دمای احتراق اندازه گیری شده بالاتر از نقطه ذوب هر دو واکنشگر است. هیچ استثنایی برای رفتار معمول این‌ها مشاهده نشده است.



شکل ۹-۲- اثر اندازه ذرات فلزی (Ti, Al) روی سرعت احتراق در سیستم‌های با دو جز واکنشگر ذوب شونده [۲].

۲-۴-۴- سنتز نانو ساختارها توسط روش احتراقی

همان‌طور که بیان شد سنتز احتراقی یک روش مؤثر برای تولید مواد صنعتی مختلف است. از آنجایی که فرایند احتراقی در دماهای بالا انجام می‌شود منجر به ایجاد ذرات دانه درشت می‌گردد؛ به ویژه زمانی که فرایند احتراقی در حالت جامد و بدون گاز باشد. ایجاد نانو مواد به وسیله SHS در حالتی که اندازه ذرات جامد اولیه در حدود ۱۰۰-۱ میکرومتر است کار ساده‌ای نیست [۱۰]. این ویژگی به همراه دمای بالای واکنش تولید نانو ذرات را مشکل کرده است. با این وجود چندین روش برای دستیابی به نانو مواد عنوان شده است.

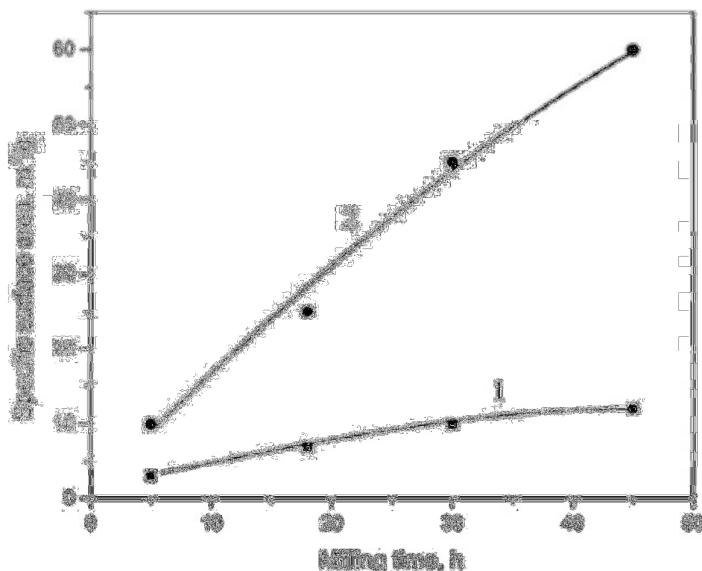
(۱) سنتز SHS به همراه آسیاب کردن شدید [۲۹]

(۲) سنتز SHS همراه با فعالسازی مکانیکی [۳۰]

(۳) سنتز SHS همراه با عملیات شیمیایی^۱ [۳۱]

(۴) SHS همراه با افزودنی‌ها [۳۲]

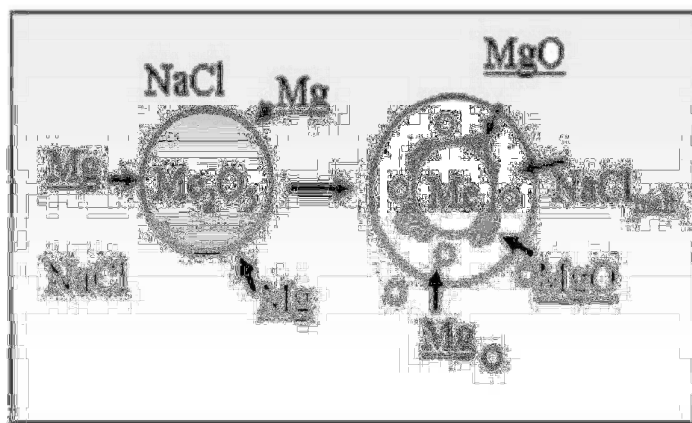
روش اول و دوم رایج و مرسوم است و چندین مقاله در این زمینه چاپ شده است [۲۹-۳۰]. در اینجا دو روش دیگر به اختصار توضیح داده می‌شود: سنتز همراه با عملیات شیمیایی شامل فرایند اچ کردن پودرهای SHS در یک محلول اسیدی رقیق مناسب می‌باشد که باعث می‌شود ناخالصی‌ها رفع گردد و سپس عمل آسیاکاری دنبال می‌شود. این روش به وسیله گروهی از محققین در کشور روسیه پیشنهاد شد [۳۱]: پودرهایی مانند B، Al و Si_3N_4 به وسیله این روش سنتز شده‌اند. شکل ۲-۱۰ اثر زمان آسیاکاری را روی سطح ویژه در دو حالت (۱) بدون و (۲) با عملیات شیمیایی نشان می‌دهد. عملیات شیمیایی در اسید بطور قابل توجهی باعث افزایش سطح ویژه و کاهش اندازه ذرات به محدوده نانو می‌گردد.



شکل ۲-۱۰: اثر زمان آسیاب را روی سطح ویژه در دو حالت بدون (۱) و با (۲) عملیات شیمیایی [۳۱].

^۱) Chemical dispersion

اما هنوز این روش مشخص نیست بتواند برای محدوده وسیعی از محصولات SHS استفاده گردد. در روش SHS همراه با افزودنی‌ها، احتراق همراه با نمک مذاب فلز قلیایی می‌باشد. در این فرایند فلز احیا کننده مانند Mg با یک اکسید فلز (MeO_2) در مذاب نمک قلیایی (NaCl) قرار گرفته تا پودر فلزی ریز دانه Me را تشکیل دهد. گرمای حاصل از واکنش احتراقی منجر به ذوب شدن NaCl در 1083 K می‌شود و جوانه زنی ذرات فلز در نمک مذاب رخ می‌دهد که نمک مذاب از آگلومره شدن و رشد آن‌ها جلوگیری می‌کند (شکل ۲-۱۱).



شکل ۲-۱۱- بیان شماتیک احیای فلز به وسیله Mg در مذاب کلرید سدیم [۳۲].

اخیراً دانشمندان در کره نشان دادند که به وسیله این روش نه فقط نانو پودر فلز خالص مانند Ti ($\text{TiO}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{Mg}$)، W، Mo، بلکه ترکیبات کاربردی متفاوت مانند (TiC, WC) و کامپوزیت WC-Co [۳۳] و ترکیبات بورایدی نظیر TiB_2 [۳۴] نیز بدین روش سنتز شده‌اند. Erdem و همکارانش [۳۵] از این روش برای سنتز نانو ذرات ZrB_2 استفاده کرده‌اند. آن‌ها علت استفاده از NaCl را به دو دلیل بیان کردند: (۱) با مواد اولیه واکنش نمی‌کند و از رشد آن‌ها به وسیله جدایش آن‌ها از یکدیگر جلوگیری می‌کند (۲) به دلیل حلالیت بالای آن به راحتی جدا می‌شود.

۲-۴-۵- انواع دیگر از SHS

روش SHS برای سیستم‌هایی مناسب است که گرمایی بالایی دارند. اگر واکنش‌ها گرمایی بالایی نداشته باشند موج احتراق پیشرفت نخواهد کرد (جنبه ترمودینامیکی فرایند). این حالت برای بعضی از سیستم‌های تک فاز و مواد کامپوزیتی مشاهده می‌شود. اما گاهی این ترکیبات از لحاظ تکنولوژیکی بسیار مورد توجه هستند. همچنین واکنش‌های SHS می‌تواند بوسیله ملاحظات کینتیکی محدود می‌شود. سرعت واکنش و سرعت انتقال گرما در جلوی موج واکنش از ملاحظات کینتیکی است که به وسیله اثر هدایت حرارتی فاز واکنشگر و محصول کنترل می‌شود [۴].

به طور کلی برای انجام واکنش SHS در سیستم‌های شامل محدودیت‌های ترمودینامیکی و کینتیکی فعالسازی سیستم باید صورت گیرد. این محدودیت‌ها می‌تواند با در نظر گرفتن رابطه تعادل حرارتی فوریه توضیح داده شود (رابطه ۲-۶). Q (گرمای واکنش) عامل ترمودینامیکی را نشان می‌دهد، یعنی پایین بودن میزان Q نشان دهنده محدودیت ترمودینامیکی است. در حالی که عامل کینتیکی شامل سرعت واکنش و هدایت حرارتی است. سرعت واکنش به وسیله کینتیک‌های شیمیایی یا کینتیک انتقال جرم کنترل می‌شود. کینتیک انتقال جرم زمانی است که نفوذ از طریق لایه‌های محصول کنترل کننده سرعت است. عامل هدایت حرارتی پیچیده‌تر است از آنجایی که K بالاتر یعنی گرادیان حرارتی پایین‌تر و بر عکس، بنابراین عبارت اول سمت چپ رابطه ۲-۶ در هدایت حرارتی خیلی زیاد و کم، پایین است. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که ناتوانی انجام واکنش SHS در سیستم‌هایی که (۱) هدایت حرارتی مخلوط واکنشگرها زیاد است، (۲) گرمایی سیستم پایین است (آنتالپی) و (۳) در واکنش‌هایی که به طور کینتیکی کنترل شده ولی آنتالپی بالایی دارند، وجود دارد [۳۶].

بسیاری از محققین در کشورهای مختلف، SHS را با سیستم‌های دیگر تلفیق کردند تا موج احتراق بتواند پیشرفت کند.

(۱) FASHS^۱ (سنتز دما بالای خودگستر همراه با فعالسازی الکتریکی)

(۲) MASHS^۲ (سنتز دما بالای خودگستر همراه با فعالسازی مکانیکی)

(۳) CASHS^۳ (سنتز دما بالای خودگستر همراه با فعالسازی شیمیایی)

(۴) TASHS^۴ (سنتز دما بالای خود گستر همراه با پیش گرمایش)

۲-۴-۵-۱-FASHS (سنتز دما بالای خودگستر همراه با فعالسازی الکتریکی)

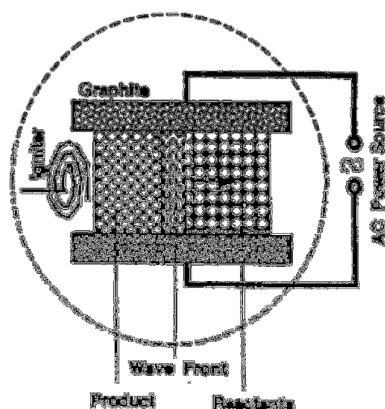
یکی از روش‌هایی که می‌توان برای غلبه بر محدودیت‌های ترمودینامیکی و کینتیکی استفاده نمود انجام سنتز احتراقی تحت میدان است. این روش شامل اعمال یک ولتاژ عبوری از پودر متراکم شده است تا سیم تنگستن را به عنوان منبع اشتعال فعال کند. شکل ۲-۱۲ این روش را نشان می‌دهد. معمولاً اعمال یک میدان یا اشتعال منبع به تنهایی قادر به انجام واکنش نیست. اما اعمال همزمان این دو باعث انجام واکنش احتراقی می‌شود. اثر اعمال میدان الکتریکی می‌تواند از چندین جهت باشد: میدان (در حقیقت جریان) می‌تواند اثر حرارتی (گرمای ژول)، اثر انتقال جرم (مهاجرت الکتریکی) یا اثرات پیچیده تری ناشی از ایجاد پلازما در پودر متراکم شده را ایجاد کند [۳۵].

¹ Field Activatd self propagating High Temperature Synthesis

² Mechanical Activated self propagating High Temperature Synthesis

³ Chemical Activated self propagating High Temperature Synthesis

⁴ Thermal Activated self propagating High Temperature Synthesis

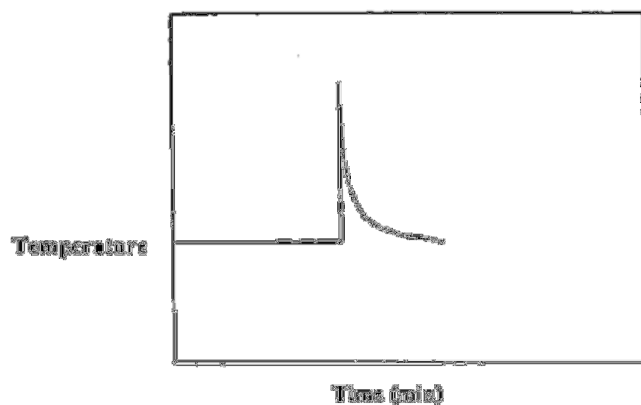


شکل ۲-۱۲- شماتیکی از فرایند احتراق تحت میدان الکتریکی [۳۷].

۲-۴-۵-۲- MASHS (سنتز دما بالای خودگستر همراه با فعالسازی مکانیکی)

راه دیگر برای افزایش واکنش پذیری پودر خام فرایندی است که در آن به طور همزمان یا پشت سر هم دو فرایند آسیا کاری (MA) و SHS انجام می‌شود. در اوایل ۱۹۹۰ مقالات بسیاری از تلفیق این دو روش به چاپ رسیده است [۳۰]. این روش به دو دسته می‌تواند تقسیم شود:

الف) در حالتی که واکنش حین آسیا کاری بعد از یک مدت زمان فعال شدن مشخصی رخ می‌دهد (MSR)؛ که به آن مکانوشیمیایی نیز گفته می‌شود. در این حالت واکنش نیاز به زمان آسیا کاری بحرانی برای احتراق دارد. اگر دمای محفظه آسیا کاری هنگام عملیات ثبت شود در ابتدا به آهستگی با زمان افزایش یافته؛ سپس بعد از یک زمان بحرانی دما ناگهان افزایش می‌یابد و نشان می‌دهد که واکنش آغاز شده است (شکل ۲-۱۳).



شکل ۲-۱۳- دمای محفظه آسیا حین احیای مکانوشیمیایی مگنتیت با زیرکونیوم [۳۰].

زمانی که در آن افزایش ناگهانی در دما رخ می‌دهد زمان اشتعال نامیده شده و با T_{ig} نشان داده می‌شود. برای سیستم‌های با گرمایی بالا تشکیل ترکیب به طور خود به خود پس از آسیا کاری می‌تواند رخ دهد.

¹ Mechanically induced self propagating Reactions.

زمانی که در آن واکنش روی می‌دهد، بستگی به شرایط آسیاکاری و میزان گرمایی واکنش مربوطه دارد. زمانی که بخش کوچکی از مخلوط پودری در حین آسیاکاری واکنش می‌کند، گرمای آزاد شده در اثر واکنش پیشرفت می‌کند و بخش واکنش نکرده را مشتعل می‌کند تا زمانی که تمام مخلوط واکنشگر به محصول تبدیل شود [۳۰].

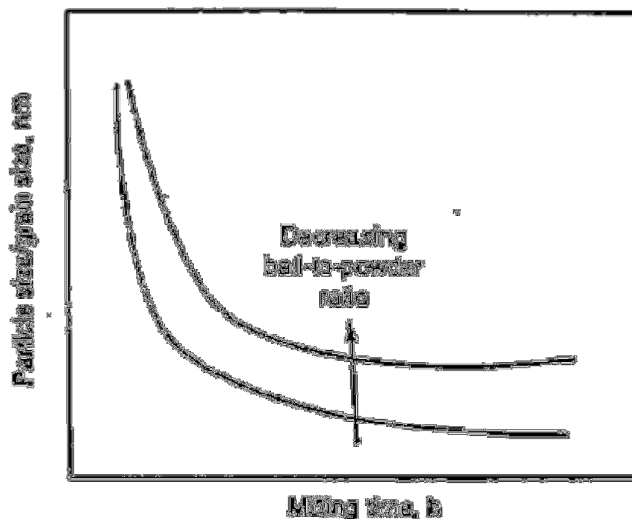
نشان داده شده است که تغییر آنتالپی زیاد حین واکنش شیمیایی مسئول رویداد واکنش احتراق است. اگر دمای تولید شده طی فرایند (به خاطر برخورد گلوله به گلوله و گلوله به پودر) بیشتر از T_{ig} باشد واکنش احتراق می‌تواند رخ دهد. دمای اشتعال تابعی از تغییر آنتالپی و پارامترهای ریزساختار است. با انجام فرایند آسیاکاری T_{ig} کاهش می‌یابد. با افزایش زمان فرایند دمای احتراق (T_c) افزایش می‌یابد و به یک حالت پایدار می‌رسد. در زمانی که T_{ig} و T_c در زمان بحرانی آسیاکاری با هم برابر می‌شوند احتراق رخ می‌دهد. با این حال باید توجه شود که خیلی از این واکنش‌ها به طور مستقیم کامل نمی‌شوند و فاز واسطه در این میان تشکیل می‌شود [۳۰].

واکنش‌های مکانوشیمیایی طبق دو مکانیزم انجام می‌پذیرند: مکانیزم نفوذی و سنتز خود احتراقی. در حالت نفوذی تشکیل فاز محصول در فصل مشترک واکنش دهنده‌ها می‌باشد و رشد بیشتر فاز محصول نیازمند نفوذ اتم‌های فازهای واکنش دهنده از میان محصول است. سنتز خود احتراقی نیازمند جرقه است و شرط اینکه جرقه اولیه در محفظه رخ دهد این است که دمای موضعی پودر بیش از دمای اشتعال باشد دمای موضعی پودر از انرژی منتقل شده از هر ضربه به دست می‌آید. دمای آدیاباتیک واکنش می‌تواند به عنوان معیاری مناسب برای تشخیص مکانیزم واکنش باشد اگر دما بالاتر از 1800K باشد مکانیزم احتراق خود پیشرونده و چنانچه کمتر باشد، مکانیزم نفوذ غالب است [۳۰].

ب) **MASHS**¹: در این حالت واکنش SHS پس از انجام فرایند آسیاکاری انجام می‌شود. مخلوط پودرهایی که به صورت مکانیکی فعال شده شامل ذراتی است که دارای توزیع نانومتری اجزا عنصری بدون تشکیل فاز محصول است. شرایط آسیاکاری روی اندازه دانه، تنش باقیمانده و همچنین روی کینتیک استحاله فاز در سنتز محصول نهایی اثر دارد [۳۰]. فرایند آسیاکاری منجر به کاهش اندازه بلورک‌ها و تجمع عیوب در ذرات پودر می‌شود که این باعث ایجاد یک انرژی اضافی در سیستم واکنشگرها به شکل انرژی فصل مشترک و انرژی کرنشی می‌شود. این روش به طور مؤثر باعث پایین آوردن یا کاهش سد انرژی اکتیواسیون سیستم واکنش می‌شود.

سرعت ریز شدن ساختار داخلی (اندازه ذرات، اندازه بلورک‌ها، فواصل بین لایه‌ای و...) یک رابطه لگاریتمی با فرایند عملیات مکانیکی و نسبت گلوله به پودر در حین فرایند دارد که این موضوع در شکل ۲-۱۴ نشان داده شده است [۳۰].

¹ Mechanically Activated Self –Propagating High- Temperature Synthesis.



شکل ۲-۱۴- ریز شدن ذرات و دانه ها با زمان آسیاب: اثر نسبت گلوله به پودر [۳۰].

در عملیات مکانیکی در چند دقیقه تا یک ساعت، فواصل لایه ای کوچک می شود و اندازه بلورکها به ابعاد نانو می رسد. هم چنین، حضور عیوب کریستالی (جاهای خالی، نقص در چیده شدن، مرزدانه ها، نابجایی ها و ...) فرایند نفوذ در سیستم را افزایش می دهد و ریزساختار ریزتر باعث کاهش فواصل نفوذ می شود. گزارش شده است که استفاده از فعالسازی مکانیکی به عنوان یک راه مؤثر در SHS، منجر به تشکیل مواد نانوساختار می شود [۴]. زیرا در حقیقت آسیابکاری، تعداد محل های جوانه زنی را تشویق و یک بلورک ریزتر تولید می کند. رشد کریستال به خاطر دمای پایین تر احتراق و دانه های تشکیل شده در یک زمان سریع محدود می شود. همچنین فعالسازی مکانیکی می تواند آغازگر واکنش برای سیستم هایی که از لحاظ ترمودینامیکی نامطلوب هستند باشد و پارامترهای حرارتی موج احتراق را در حالت های دیگر اصلاح می کند. فعالسازی مکانیکی می تواند سرعت موج احتراق را تا سه برابر افزایش دهد [۴ و ۳۰].

۴-۲-۵-۳- CASHS (سنتر دما بالای خودگستر همراه با فعالسازی شیمیایی)

به طور کلی می توان گفت در واکنش های هتروژن حالت جامد اندازه ذرات واکنشگرها نقش مهمی دارد. به منظور بهبود انتقال جرم دخالت فاز مایع، کاهش در اندازه ذرات یا شرکت یک فاز گازی در واکنش لازم است. در حالت دوم واکنشگرها یا تبخیر می شوند و یا تشکیل ترکیبات گازی را می دهند که این در واقع اصول فعالسازی شیمیایی است [۳۸-۴۰]. این روش در واقع شامل افزودن یک مشوق واکنش (Reaction Promoter) به ترکیب واکنش است، این ماده معمولاً یک ترکیب آلی است که می توان به تترا فلورو اتیلن یا همان تفلون اشاره کرد [۴۰-۴۱]. این مشوق واکنش، در واقع باعث تغییر مسیر واکنش شده و سد انرژی اکتیواسیون را کاهش می دهد.