

ملاحظات تاریخی فرایند سنتز خودانتشاریابنده در دمای بالا (SHS) و کاربردهای آن

جواد فهیم^۱، محمدرضا کمالی^۲، علیرضا کمالی^{۳*}

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی - واحد تهران جنوب، دانشکده تحصیلات تکمیلی، گروه مهندسی مواد

۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی - واحد علوم و تحقیقات، دانشکده محیط زیست و انرژی، گروه محیط زیست

۳- اصفهان، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد

پیام نگار: alirezakam@yahoo.com

چکیده

اشتعال جامد، الگوی خاصی از احتراق است که تمام ترکیبات آن اعم از مواد اولیه، نهایی و احتمالا بین مرحله‌های حتی در بیشینه دمای احتراق، در فاز جامد حضور دارند. محصولات حالت جامد شامل ترکیبات دیرگداز با ارزش نظیر کاربید، بورید و غیره می‌باشند. تحقیقات بعمل آمده در این زمینه عمدتاً بر توسعه روش نوین تولید ترکیبات دیرگداز و سرامیک‌های پیشرفته، بنام سنتز خودانتشاریابنده در دمای بالا^۱ متمرکز شده است. در حال حاضر با پیشرفت علم و فناوری، سنتز خودانتشاریابنده در دمای بالا در حال فتح قله های علمی دنیا و غلبه بر آن است. در فعالیت‌های تحقیقاتی به عمل آمده در کشور ژاپن و شوروی سابق، روش فوق‌الذکر به‌عنوان شاخه اصلی تحقیقات و توسعه معرفی شده است. در این مقاله، به تاریخچه فرایند سنتز خود انتشار یابنده در دمای بالا و نمونه‌هایی از کاربردهای آن از قبیل نقش آن در حفاظت از محیط زیست اشاره می‌شود.

کلمات کلیدی: اشتعال جامد، احتراق، سنتز خودانتشاریابنده در دمای بالا، سرامیک، محیط زیست

۱- مقدمه

می‌دهند و از لحاظ اقتصادی بسیار مقرون به صرفه می‌باشند [۱]. اساس روش‌های مرسوم تولید سرامیک‌ها، استفاده از فرایندهای کلاسیک متالورژی پودر نظیر تفجوشی پودرهای شیمیایی در دماهای بالاست که منجر به تولید موادی مستحکم می‌شود. دیگر فرایندهای مورد استفاده در صنایع عبارتند از پرس گرم تک‌جهته، فشار ایزوستاتیک گرم، سنتز شیمیایی پلاسما و کاتدپرانی و همچنین رسوب دهی فاز گازی به صورت فیزیکی و شیمیایی. یکی از ویژگی‌های مشترک فرایندهای مذکور، استفاده از حرارت دهی خارجی شدید جهت تسریع انجام فرایند است. در نتیجه فناوری‌های تولید مواد سرامیکی را می‌توان به‌عنوان روش‌هایی در جهت افزایش تمرکز انرژی مصرف شده در واکنش و در نتیجه تشدید

سنتز خود انتشار یابنده در دمای بالا از جمله روش‌های ساخت و تهیه مواد سرامیکی سازه‌ای پیشرفته علاوه بر روش‌های مرسوم از قبیل پرس گرم معمولی و پرس گرم ایزوستاتیک، می‌باشد. در دو روش مرسوم ذکر شده، پودر سرامیکی مورد استفاده به خواص استحکامی مناسبی خواهد رسید؛ اما این روش‌ها از لحاظ اقتصادی بسیار پرهزینه هستند و لذا بررسی روش‌های جایگزین در این خصوص ضروری به‌نظر می‌رسد. از دیگر سو، روش سنتز خود انتشار یابنده در دمای بالا، شامل واکنش‌های احتراقی در حالت جامد می‌باشند که میان پودرهای اولیه با گرمای واکنش بسیار زیاد روی

1. Self-Propagation High-Temperature Synthesis

اثر آن در نظر گرفت [۲].

باقی می‌ماند. در این فرایند، پودر فلزات دیرگداز (نظیر نئوبیم، تانتال، مولیبدن و تنگستن)، که از لحاظ شیمیایی خنثی هستند، به‌همراه غیرفلزاتی (نظیر بور و کربن) به عنوان مواد واکنشگر شرکت داده می‌شوند؛ در حالی که محصولات این فرایند، ترکیباتی دیرگداز نظیر بوریدها و کاربیدها هستند. پس از انجام فرایند مذکور مشخص شد که اشتعال جامد، روش کارآمدی در تولید مواد دیرگداز است. این فرایند بعداً به سنتز خود انتشار یابنده در دمای بالا موسوم گردید. مطالعات انجام شده بر روی ساز و کار و فرضیه‌های احتراق در سیستم‌های کندانس شده‌ی گازی به همراه تجربیات به‌دست آمده از احتراق مخلوط‌های ترمیتی، در شکل‌گیری فرایند مذکور نقش کلیدی داشته است (شکل (۱)).

این فرایند پس از دهه ۷۰ میلادی توسعه فراوانی یافته و از آن پس، راهکار مهمی در تحقیق و توسعه به‌شمار می‌رود (جدول (۱)). در جدول (۱)، روند توسعه و پیشرفت آن، به شرح زیر است:

(۱) توسعه فرایند از حالت ساده به پیچیده (مطابق روند زیر):

چگونگی ارزیابی احتراق ← سینتیک و ترمودینامیک ←
مدل‌سازی ریاضی و فرضیه ← بهینه‌سازی سنتز ←
ماکروکینتیک ساختاری

فن آوری SHS ← فن آوری پودری SHS ← تف‌جوشی SHS
← فشرده‌سازی SHS تحت اعمال نیرو ← عملیات سطحی SHS
مواد SHS ← مواد یکنواخت ← مواد غیر یکنواخت و ماکرو
یکنواخت ← ساختارهای ماکرو غیریکنواخت

مواد خام SHS ← عناصر شیمیایی ← ترکیبات شیمیایی تحت
عنوان ابزار کنترل و پرکننده ← ترکیبات شیمیایی به عنوان
مواد واکنشگر ← مواد خام معدنی و پسماندهای صنعتی

(۲) توسعه هماهنگ فرضیه و اجرای فرایند SHS که دارای رابطه
دوجانبه نزدیکی با هم هستند.

(۳) ورود SHS به عرصه فناوری و علم مواد، با رقابت شدیدی همراه
بوده است.

(۴) در کشورهای غربی مطالعات جامع SHS با یک تاخیر ۱۰ ساله
آغاز گردید و فعالیت کشور شوروی موجب تسریع آن شد [۲].

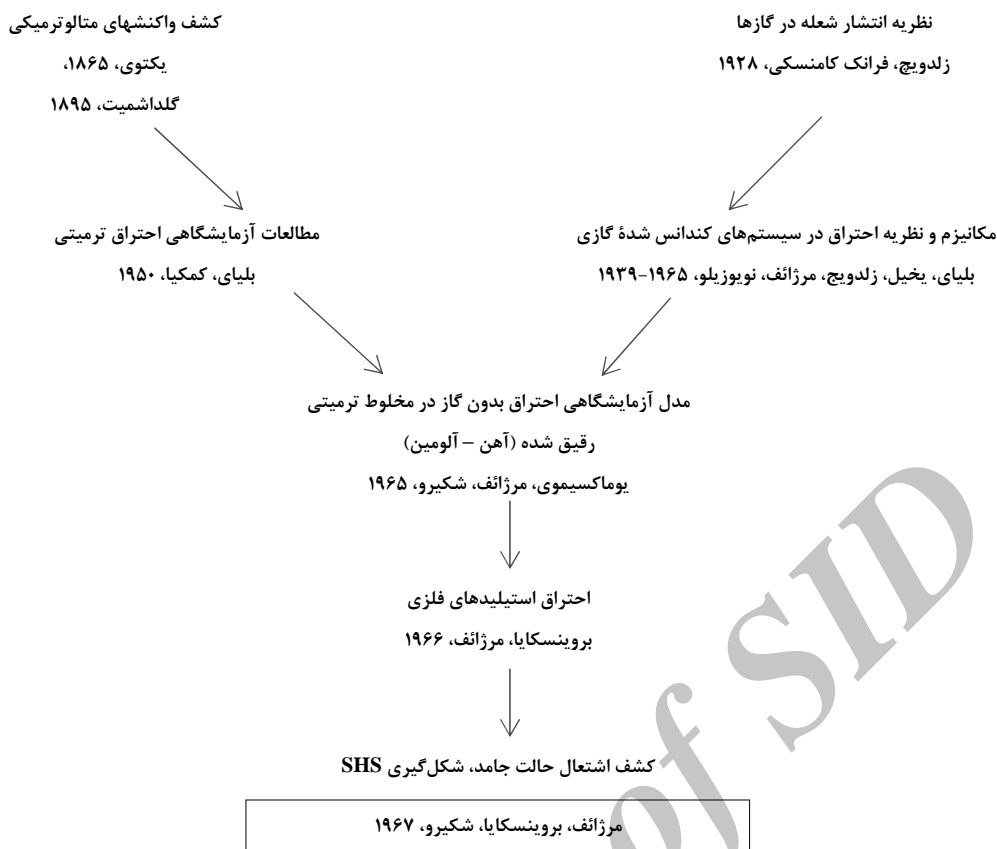
در شکل (۲)، چگونگی توسعه تحقیقات فرایند SHS به صورت
مفهومی ارائه شده است [۲].

طی دهه‌های گذشته، روش‌هایی بر مبنای استفاده از موادی که در
حین انجام واکنش، گرمایی زیاد همراه با حالت موجی تولید
می‌کنند توسعه یافته‌است. در این روش‌ها می‌توان مواد غیرآلی (نظیر
سرامیک‌ها) را، به دلیل حرارت‌زایی خود به‌خودی، لایه به لایه تا
دماهای بالا با استفاده از انرژی درونی سنتز کرد. از جمله ویژگی این
فرایند، حرکت آشکار جبهه احتراق از مواد اولیه و سپس تبدیل آن
به محصولات نهایی است. فرایند مذکور، سنتز دما بالای خود
انتشاریابنده است [۲]. هدف از این مقاله معرفی فرایند SHS و
پیشینه تاریخی آن به عنوان روشی مقرون به صرفه (اقتصادی) و
مطلوب برای ساخت مواد سرامیکی و همچنین اشاره به روند
پیشرفت جهانی آن است. در این مقاله به کاربردهای فرایند مورد
نظر نیز اشاره خواهد شد.

۲- تاریخچه فرایند سنتز خود انتشار یابنده در دمای بالا [۲]

پس از اثبات تدریجی اهمیت علمی و عملی این فرایند، تاریخچه
آن، با هدف توسعه آن، مورد توجه بسیار قرار گرفت. تاریخچه فرایند
مذکور دارای ارتباطی تنگاتنگ با کشف پدیده اشتعال فاز جامد
است. در دهه ۷۰ میلادی مطالعه بر روی مکانیزم احتراق در سیستم
های گازی متراکم نظیر مواد منفجره، باروت و پیشرانه‌های جامد در
یکی از ایالت‌های مسکو و در مرکز تحقیقات آکادمی شوروی انجام
شد. در آن زمان نقش احتراق گازی مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفت.
در این راستا به‌منظور بررسی یکی از فرضیه‌ها، محققان، مخلوط
ترمیتی بدون گاز (آهن-آلومینیم) رقیق شده با آلومینا را محترق
کردند. مشخص گردید که پس از احتراق، تغییری در وزن نمونه
ایجاد نمی‌شود که علت آن، باقی ماندن مواد واکنشگر اولیه و
محصولات در حالت کندانس شده در حین فرایند احتراق می‌باشد.
به‌رغم سیستم‌های گازی، احتراق بدون گاز همراه با ساده‌ترین
پیش‌بینی‌ها در فرضیه‌های احتراق روی می‌دهد. تحقیقات انجام
شده بر روی سیستم‌های بدون گاز جدید، منجر به کشف پدیده
قابل توجهی شد که بعداً به پدیده اشتعال حالت جامد^۱ معروف
گردید. اشتعال جامد، احتراق حالت جامدی است که در آن، مواد
واکنشگر و محصولات، حتی در دماهای احتراق بالا، در حالت جامد

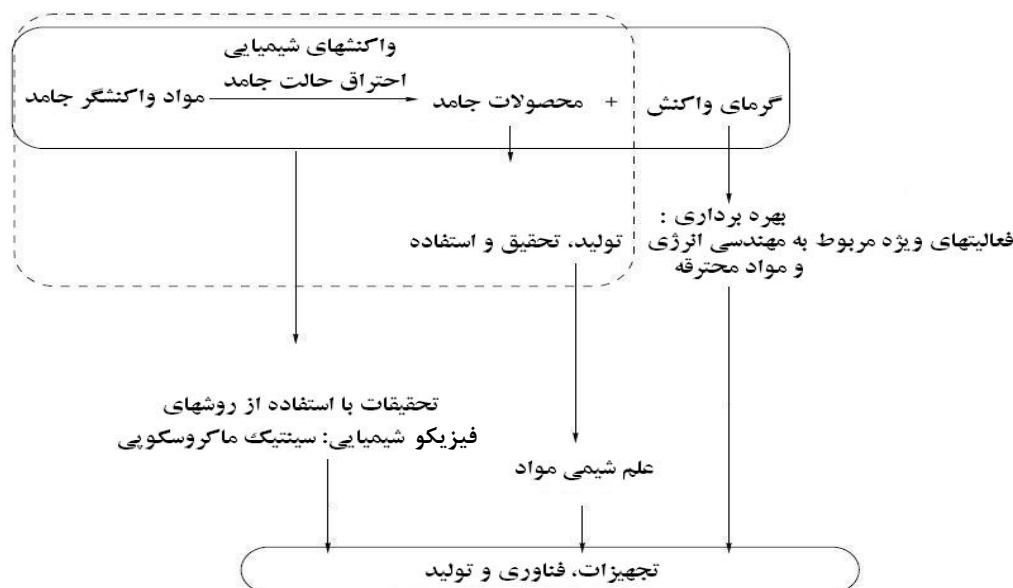
1. Solid Flame



شکل ۱- شرح اجمالی تاریخچه فرایند سنتز خود انتشار یافته در دمای بالا [۲]

جدول ۱- تاریخچه تکاملی فرایند SHS [۲]

| نتایج پایه‌ای | مسیر تحقیقات |
|---|---|
| مفهوم اولیه احتراق در سیستم های SHS | نکات مهم در SHS: مکانیزم و نظریه احتراق، مدل سازی ریاضی، سینتیک و ترمودینامیک و ماکروکینتیک ساختاری |
| سنتز اولیه و گواهینامه محصولات (نیتریدها، کاربیدها، بوریدها و سیلیکایتها) | گسترش مواد خام بر پایه SHS |
| استقرار اولیه برای محصولات پودری در مقیاس پایلوت | بهبود و توسعه بیشتر فناوری پودرهای SHS |
| کاربردهای اولیه محصولات SHS در خمیرهای ساینده و پودرها | توسعه مواد و قطعات نوین SHS |
| آزمایش‌های اولیه بر روی مواد و قطعات محصولات نهایی SHS | اصول فناوری SHS: متراکم سازی تحت فشار، تف جوشی SHS، عملیات سطحی کاری SHS و جوشکاری SHS |
| شروع تحقیقات در آمریکا و ژاپن | توسعه جهانی فرایند SHS |
| تجاری سازی اولیه فرایند SHS | شکل گیری و تولید قطعات بر اساس SHS در کشورهای شوروی سابق، آمریکا و ژاپن |
| همایش ها و سیمپوزیوم بین المللی انجمن سرمایه آمریکا | سیمپوزیوم‌های بین المللی SHS |



شکل ۲- دیاگرام مفهومی توسعه تحقیقات فرایند SHS [۳]

تایی (Ti-B-C)، سنتز پودرهای با قابلیت پخش شونده زیاد^۱ و مواد گرادیانی نوین^۲ اشاره دارد.

موفقیت موسسات علمی و دانشگاه های کشور هند توسط مقاله ای در این کنفرانس مورد اشاره واقع شد که از آن جمله می توان به تولید اکسیدهای در معرض احتراق سیستم های (سل-ژل) (احتراق محلولی) اشاره کرد که پس از آن به طور گسترده در تمام دنیا در حال توسعه است. در این روش، به طور معمول مواد اکسیدی مختلط با ترکیبات، ساختار و خواص مشخص سنتز می شوند. در این ارتباط مواد اکسیدی نانوکریستالی به صورت کاتالیزگر و رنگدانه استفاده می شوند.

تمایلات و جنبه های مختلف مطالعات مربوط به فرایند SHS در کشور انگلیس نیز عبارتست از:

- تشکیل اکسیدهای مختلط در میدانهای الکترومغناطیسی

- سنتز بر پایه SHS ترکیبات بین فلزی و مواد نسوز

- مطالعه بر روی نظریه فرایند SHS

در کشور فرانسه نیز مطالعاتی در این خصوص صورت گرفته که عبارتست از:

- مطالعه بر روی سنتز ترکیبات بین فلزی، اکسیدها، کاربیدها،

در اکتبر سال ۲۰۰۷، کشور چکسلواکی میزبان کنفرانس بین المللی تحت عنوان "ملاحظات تاریخی سنتز دمابالای خودانتشاریابنده در کشورهای مختلف" بود که به چهلمین سالگرد کشف پدیده اشتعال حالت جامد اختصاص داده شده و امروزه این پدیده در سراسر دنیا به سنتز دمابالای خودانتشاریابنده موسوم است. لازم به ذکر است که در این کنفرانس، "جایگاه جهانی فرایند SHS" به خوبی ترسیم شده و پس از آن، جامعه علمی دنیا منتظر موفقیت ها و فعالیت های پیشرو نه تنها در علوم پایه بلکه در زمینه علوم کاربردی برای دانشمندان روسی است. این فرایند دارای پتانسیل های فراوانی است که تاکنون دانشمندان دنیا به تمام آنها دست نیافته اند، اما این کنفرانس نشان داد که مطالعات مربوط به فرایند سنتز دمابالای خودانتشاریابنده در دنیا، چگونه در حال توسعه است.

در این کنفرانس مقالات متعددی ارائه شد که وضعیت جهانی فرایند SHS را در کشورهای نظیر ایالات متحده، هند، لهستان، انگلیس و فرانسه به خوبی نمایان ساخته است که به شرح زیر می باشد [۳]:

مقاله ارائه شده توسط محققان در مورد مطالعات انجام گرفته در خصوص فرایند SHS در ایالات متحده از سال ۱۹۷۶ تا سال ۲۰۰۷، به اولین کارهای صورت گرفته در خصوص احتراق سیستم (Zr-BaCrO₄) جهت تولید باتری های حرارتی، مطالعات سیستم سه

1. Ultra Dispersive Powders
2. Functionally Graded Materials

نیتريدها، سیالون ها و مواد چندسازه

- مطالعه بر روی احتراق ترکیباتی که متحمل فعالسازی مکانیکی اولیه می‌شوند

در خصوص پیشینه تاریخی فرایند SHS در کشورمان موارد زیر قابل اشاره هستند:

در ایران مطالعات مربوط به فرایند SHS از حدود سالهای ۱۳۷۹ در پژوهشگاه مواد و انرژی و وابسته به وزارت علوم، تحقیقات و فناوری آغاز گردیده است که می‌توان به سنتز احتراقی ترکیبات بین فلزی نظیر مولیبدن سیلیسید (المان‌های حرارتی) در مقیاس آزمایشگاهی اشاره کرد. در کشورمان مطالعات متعددی بر روی سنتز ترکیبات بین فلزی و سرامیکی انجام شده که در این راستا می‌توان به دانشگاه‌هایی نظیر علم و صنعت ایران، صنعتی شریف، صنعتی اصفهان، دانشگاه تهران و دانشگاه‌های دیگری اشاره کرد که اکثر آنها دارای مراکز تحقیقاتی مواد پیشرفته می‌باشند. در دانشگاه صنعتی امیرکبیر نیز در سال ۱۳۸۸، از روش سنتز احتراقی برای سنتز آزمایشگاهی آلومینا، نانوساختار استفاده شده است.

از طرف دیگر باید به سنتز نیمه صنعتی ترکیب بین فلزی آلومیناید تیتانیوم گاما مبتنی بر واکنش میان مواد اولیه $KClO_4, Ca, Al$ و TiO_2 اشاره کرد که در آن از یک فرایند سنتز احتراقی جدید برای تولید ترکیب بین فلزی آلومیناید تیتانیوم در کشورمان و در دنیا استفاده شده است. در این فرایند با استفاده از مواد اولیه دی اکسید تیتانیوم، آلومینیم، کلسیم و پرکلرات پتاسیم به عنوان یک ماده محترقه، به طور همزمان ترکیب بین فلزی آلومیناید تیتانیوم به صورت بالک فلزی و گروزیب با فرمول $CaAl_4O_7$ به صورت سرباره تولید شده است [۴]. با توجه به اقدامات انجام شده مربوط به فرایند SHS در کشورمان می‌توان گفت که از لحاظ تحقیقاتی رشد نسبتاً مناسبی داشته و صنعتی شدن آن مستلزم استفاده از فناوریهای روز دنیا به همراه تجهیزات و کوره های مناسب می‌باشد.

۳- اساس فرایند

سنتز خودانتشار یابنده در دمای بالا، روش موثری جهت تولید طیف گسترده‌ای از مواد است که در آن طی برهم‌کنش مواد شیمیایی واکنشگر که در حین واکنش با یکدیگر گرمای زیادی تولید

می‌کنند، اشتعال فاز کندانس صورت می‌گیرد [۵]. همچنین از این روش برای توصیف فرایندی که در آن مواد واکنشگر اولیه هنگام مشتعل شدن، به طور همزمان به محصولات تبدیل می‌شوند نیز استفاده می‌شود. در این رابطه واژه‌هایی نظیر سنتز احتراقی، احتراق بدون گاز، احتراق خودانتشاریابنده و واکنشهای گرمای خودانتشاریابنده همگی به معنی واحد "فرایند سنتز خود انتشار یابنده در دمای بالا" می‌باشند [۶]. امروزه توسعه فناوری‌های کارآمدی که به انرژی اندکی برای شروع واکنش نیازمندند، از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. سنتز خود انتشاریابنده در دمای بالا، روشی نسبتاً جدید و جذاب جهت ساخت سرامیک‌های پیشرفته ویژه، چندسازه‌ها و ترکیبات بین فلزی است. روش مذکور به‌طور قابل ملاحظه‌ای جایگزین روش‌های مرسوم می‌گردد که از کوره استفاده می‌کنند شده است [۷]. همچنین از فرایند مذکور برای تولید پودر نانو چندسازه (آلومیناید تیتانیوم- آلومینا) استفاده شده است [۸]. موج حرارتی که در یک مخلوط پودری واکنشگر تشکیل می‌شود طی واکنش‌های شیمیایی، موجب تولید محصولات واکنشی مفید می‌گردد (شکل (۲)). سرعت موج سنتز در حدود 10^{-2} تا 10^{-3} متر بر ثانیه است. دمای نسبتاً بالای منطقه واکنش (در حدود 1000 کلوین) موجب تسهیل فرایندهای نفوذی شده و در طی آن محصولات، عاری از هرگونه ناخالصی تولید می‌شوند. این درجه حرارت، نسبتاً بالاست و باید توجه کرد که به‌منظور نفوذ عناصر در یکدیگر، همین درجه حرارت کافی است تا محصولات مورد نظر در فرایند SHS تولید شوند.

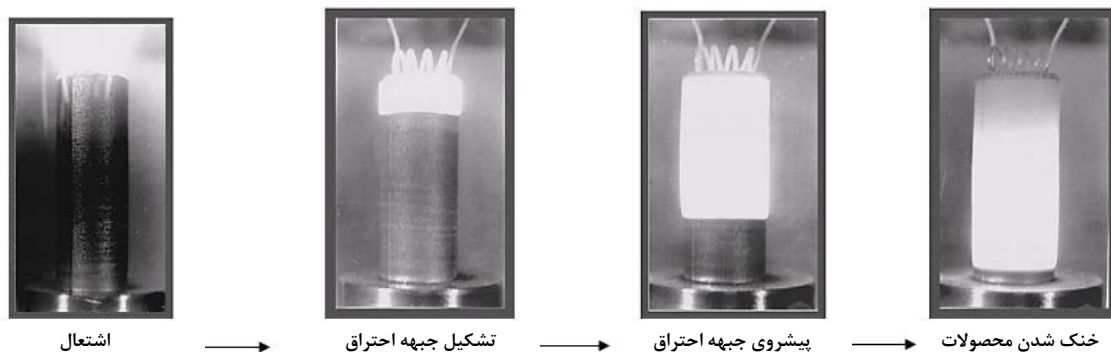
از جمله ویژگی‌های مثبت این فرایند می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد [۱]:

۱- مخلوط پودر اولیه با مقدار بسیار کمی انرژی، مشتعل شده و با پایداری واکنش، کل نمونه سنتز می‌شود.

۲- فواید زیاد تولید مواد سرامیکی به وسیله این فرایند در مقایسه با سایر روش‌های مرسوم.

۳- دارا بودن اثر خود تصفیه کنندگی (در طی واکنش، تمام مواد آلاینده و ناخالص خارج می‌شوند)

۴- با توجه به اینکه مقدار بسیار کمی از حرارت تولیدشده توسط واکنش شدیداً گرمازا برای مشتعل نمودن مواد کافی است، لذا فرایند مذکور بازدهی انرژی بسیار زیادی دارد.



شکل ۲- تصویر نمونه از مراحل احتراق حالت جامد [۳]

با ترکیب و ساختار مطلوب، توانایی و امکان کنترل خواص فیزیکی و پارامترهای مورد نظر را فراهم می‌کند. تا کنون در حدود ۱۰۰ پروژه جهت تولید موادی با نام‌های متفاوت توسعه یافته است که از آن‌ها می‌توان به آلیاژهای سخت، مواد برشکاری، فرآلیاژهای نیتريدی و عوامل آلیاژساز، سرامیک‌های پیشرفته، دیرگدازها، مواد نسوز و ترکیبات بین فلزی مقاوم به حرارت، آلیاژهای سبک، سرامیک‌های ابررسانا، روان سازهای جامد و بسیاری مواد دیگر اشاره کرد. همچنین بر این اساس، مواد پیشرفته نوینی نظیر پودرهای چندسازه، سرامیک‌های فومی، سرامیک‌های بدون فعال کننده جهت تف جوشی، سرامیک‌های غیرایزوتروپ و تک بلورهای عاری از اکسیژن توسعه یافته‌است.

۵- فناوری SHS [۱۰۱۱و۱۴]

مقبولیت استفاده از فرایند SHS، همان توانمندی‌های منحصربه فرد آن می‌باشد. ویژگی‌های برجسته فرایند مذکور نظیر آزاد شدن گرمای داخلی و سرعت بالای احتراق منجر به تولید مواد نوین باکیفیت عالی می‌شود که به شدت مقرون به صرفه بوده و موجب صرفه جویی در منابع انرژی خواهد شد. امروزه در حدود ۳۰ روش تولید برای فرایند مذکور پیشنهاد شده است که از لحاظ فنی می‌توان آنها را به ۶ گروه طبقه بندی کرد (جدول (۲)).

تفاوت روش‌های مذکور در ترکیب شیمیایی و ساختار مخلوط خام اولیه، شرایط احتراق، ترکیب شیمیایی و فشار محیط گازی، نوع و شدت اثر خارجی و همچنین ریخت‌شناسی محصولات نهایی می‌باشد. برای این فناوری دو رویکرد وجود دارد که عبارت‌اند از:

۵- به دلیل عدم نیاز به کوره‌های دما بالا، استفاده از فرایند مذکور در مقایسه با سایر روش‌ها بسیار اقتصادی است؛ زیرا شکل‌دهی مواد توسط آن در دماهای بالاتر از ۲۰۰۰ درجه سلسیوس، موجب تشکیل فازها و ترکیباتی می‌شود که در دماهای پایین تشکیل آن‌ها غیر ممکن است.

در شوروی سابق، استفاده از فرایند مذکور موفقیت‌هایی را به همراه داشته که در این رابطه بیشترین آن مربوط به شوروی سابق است که سازنده پودرهای سرامیکی نظیر TiC، TiB₂، SiC و B₄N بوده و موجب تجاری شدن آن‌ها شده است. قابل ذکر است که شوروی سابق به تولید موادی از قبیل ابزارهای سر مته، مواد دی الکتریک، عنصرهای حرارتی و فیلترهای دما بالا در این خصوص، نایل آمده است. در کشور ژاپن، تولید مواد سرامیکی با استفاده از این روش به اندازه ایالات متحده توسعه نیافته است، ضمن آن‌که در ایالات متحده، استفاده از فرایند مذکور به عنوان منبع حرارتی باتری‌های حرارتی محدود شده بود [۲]. اما بدنبال آن تحقیقات بعمل آمده از "به‌کارگیری محصولات فرعی فرایند SHS" به سمت "فراوری آنها" مبدل شده که به شرح زیر می‌باشد [۹]:

- ۱- بهره برداری از مفاهیم تف جوشی واکنشی بدون استفاده از فشار
- ۲- اهمیت مشخصه‌های فیزیکی و شیمیایی پودرها
- ۳- تمرکز بر تعادل فازی
- ۴- توصیف جامع محصولات نهایی تف جوشی شده

۴- مواد تولید شده با استفاده از فرایند SHS [۱۰-۱۴]

قابلیت‌های به اثبات رسیده فرایند مذکور از لحاظ تولید محصولاتی

جدول ۲- انواع فناوری SHS [۲].

| نوع فناوری | ایده اصلی | محصول نهایی |
|-----------------------------------|---|---|
| اشتعالم مخلوط خام: TT-1 | اشتعالم شارژ اولیه در راکتور نشت بندی شده یا در هوا | پودر، کیک بی شکل |
| تف جوشی SHS TT-2 | اشتعالم شارژ شکل دهی شده با حفظ اندازه و شکل | قطعات بی شکل و با تخلخل پایین |
| بهم فشردگی SHS: TT-3 | اشتعالم شارژ و بدنبال آن مستحکم سازی محصولات با اعمال فشار تک جهته، فشرده سازی یکنواخت، فشار کاری، نوردکاری، چکش کاری و انفجار | قطعات و مواد بهم فشرده نامتخلخل |
| فناوری ذوب دما بالای SHS: TT-4 | اشتعالم مخلوط شدیداً گرمازا که منجر به ذوب در دمای بالا به صورت توده و یا بر روی سطح می شود | شمش ها، قطعات ریختگی، عملیات سطحی |
| جوشکاری SHS TT-5 | اشتعالم شارژ در شکاف میان قطعه کار تحت منبع تولید انرژی خارجی | قطعه کار جوشکاری شده |
| فناوری انتقال گاز: SHS: TT-6 | اشتعالم مخلوط های محتوی عوامل انتقال دهنده گازی و قطعاتی که باید بر روی آنها عملیات سطحی صورت گیرد | اجزاء پوشش داده شده و پودرها |

یکی از امکانات فرایند مذکور، راکتورهای ۲۰ تا ۳۰ لیتری است که مورد توجه فراوان واقع شده است. این راکتورها بمنظور تولید پودرهای عنصری، فرایند مگنسیوترمیک و آلومینوترمیک به کار می آیند که در آنها از عملیات سطحی کاری SHS و تف جوشی SHS استفاده می شود. همچنین امکانات مذکور مشتمل بر دوربین های SHS با انجام عملیات تخلیه حرارتی بر روی نمونه ها، اعمال فشارهای خاص مجهز به قالب های فشاری با اندازه و شکل متفاوت، ظروف و محفظه های انفجاری غیر مخرب، غلطک های نورد و اکستروژن کننده SHS، تجهیزات چکش کاری SHS، ماشین آلات گریز از مرکز SHS، دستگاه های جوشکاری SHS و غیره می باشد. علی رغم پیشرفت های قابل ملاحظه فناوری مذکور، ارزیابی آنها در مقیاس آزمایشگاهی از لحاظ فنی صورت می گیرد. از جمله فعالیت های انجام شده در این راستا می توان به پروژه (اسپانیایی-آمریکایی-روسی) با نام پرومیتیس^۱ اشاره کرد. هدف از این پروژه راه اندازی خط تولید SHS برای تولید پودر در مقیاس صنعتی است. در برخی از فناوری های SHS، کاربردهای صنعتی آنها مد نظر بوده است. در روسیه، ایالات متحده و ژاپن، پودرهای SHS از ترکیبات غیرآلی، فروآلیاژهای نیتride، عایق های سرامیکی، گرم کننده های دمابالا، سیم آلیاژ حافظه دار، فرورونده های برشی، قطعات فیریتی و غیره در مقیاس صنعتی تولید شده اند.

۶- قابلیت اقتصادی و فنی SHS [۱۵-۱۲]

با ورود فرایند SHS به عرصه صنعت و مهندسی، قابلیت و کارایی آن مورد توجه فراوان واقع شده است. در این راستا، پارامترهای فیزیکی زیر جهت تعیین قابلیت و کارایی مذکور مشخص شده اند:

- دمای بالا

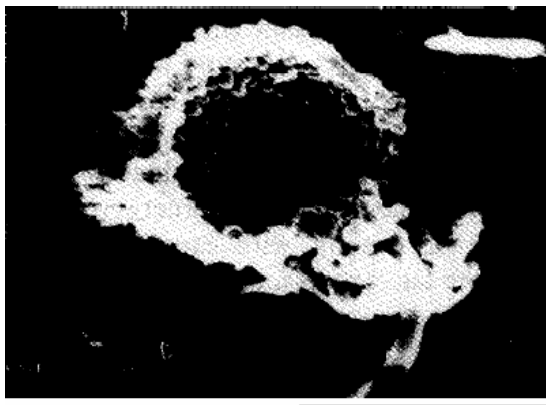
- سرعت احتراق بالا (در این مورد درجه بالای تبدیل و خودتصفیه کنندگی موجب کیفیت بالای محصولات و همچنین افزایش کارایی می شود)

- افت حرارت و آزاد شدن حرارت داخلی (ذخیره و حفظ انرژی، احتمال کار با مقادیر زیادی از مخلوط خام اولیه و تولید قطعات در مقیاس بالا، سهولت نصب و راه اندازی)

- نرخ سرمایه گذاری کنترل شده (خود آنبیل شدن، خود کوپینج شدن و کنترل استحکام مواد)

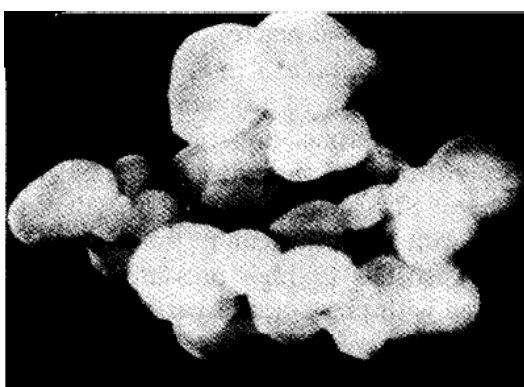
۱- تولید محصولات میانی، و نه محصولات نهایی، که بعداً به عنوان مواد خام در فرآوری های بعدی از آنها استفاده می شود. به عنوان مثال پودرها از کیک های تف جوشی شده (TT-1) و شمش ها (TT-4) تهیه شده و فرورونده های برشی نیز از پولک های مستحکم (TT-3) و غیره، تهیه شده اند.

۲- تولید مستقیم (شکل نهایی) قطعات تمام کاری شده، که در طی آن محصولات (نظیر پودرها) و مراحل میانی، حذف می شوند. این روش منجر به تولید قطعات سرامیکی (TT-2)، قطعات آلیاژ سخت (TT-3) و تیوب های ریختگی (TT-4) می شود که در این مورد شکل گیری ساختار و شکل دهی توأمان، در یک مرحله انجام می شود. تجهیزات مورد استفاده در این فرایند به مراتب ساده تر از فرایندهایی نظیر متالورژی پودراست.



5 μm

(الف)



0.1 μm

(ب)

شکل ۳- ذرات نیتريد آلومینیم تولیدی به روش SHS: (الف) ذره آگلومره توخالی با اندازه دانه حدود ۵ میکرومتر (تجزیه جزئی) (ب) و ذرات تک کریستال با اندازه دانه ۰/۱ میکرومتر (تجزیه کامل)

(۱) استفاده از راکتورهای مقیاس کوچک با بازدهی بسیار بالا به جای کوره‌های بزرگ

(۲) به دلیل وقوع سنتز فریت در دماهای بالا، نیازی به مرحله حرارت دهی و پخت اولیه نیست و به دلیل اینکه فریتی شدن، زمان‌بر و نیازمند به انرژی است لذا فرایند مذکور بسیار کارآمد است.

۷-۳ قطعات آلیاژی سخت در مقیاس بزرگ (Hard - Alloy)

در اوایل دهه ۱۹۷۰ روش جدیدی برای ساخت آلیاژهای سخت پیشنهاد گردید [۱۰]. روش مذکور بر مبنای اجرای فرایند SHS با مخلوط پودرهای چندجزیی در قالب‌های فشاری است که در آن

با مقایسه پارامترهای کارایی و قابلیت اطمینان محصولات این فرایند با محصولات تولید شده به روش‌های مرسوم، کارآمدی فنی آن را می‌توان به صورت یک مدل ترسیم کرد. به عنوان مثال پارامترهای مربوط به سرویس دهی محصولات این فرایند حدود ۳ تا ۵ برابر بیش از محصولات حاصل از فرایندهای مرسوم است. در مورد پودرهای SHS، ترکیب آن‌ها (شیمیایی، فازی و دانه بندی) و خواص محصولات نهایی (تولید شده از پودرها) با موارد مشابه آن که به روش‌های کوره‌ای تولید می‌شوند، مقایسه شده که در این مورد، عوامل اقتصادی آن، بیشترین اهمیت را دارا هستند.

۷-۲ کاربردهای فرایند SHS

برخی از کاربردهای ترسیم کننده خطوط کلی تحقیقات مربوط به این فرایند به شرح زیر می‌باشند:

۷-۱ پودرهای فرا نرم^۱ و نانومتری [۲]

مدتها تصور بر این بود که با روش SHS فقط می‌توان ذراتی با ابعاد بزرگ (چند میکرونی و بیشتر) تولید کرد و نتیجه گیری می‌شد که فرایند مذکور برای تفجوشی مناسب نیست. لیکن مشخص شد که در اثر کنترل ساختار و بهبود فرایند لازم برای محصولات اولیه SHS، می‌توان به پودرهایی با توزیع ریزتر (حدود ۱ تا ۰/۱ میکرومتر) دست یافت. شکل (۳) قسمت (الف)، تصویری از ذرات AlN (نیتريد آلومینیم) را با ابعاد میکرونی نشان می‌دهد. در قسمت (ب)، ذرات تولید شده از همان کیک با استفاده از روش آگلومره‌زدایی شیمیایی نشان داده شده است که یکنواختی ذرات و اندازه آن (حدود ۰/۱ میکرومتر) بسیار قابل توجه است.

۷-۲ فریت‌های SHS [۲]

سنتز فریت‌ها، یکی از فناوری‌های مربوط به فرایند مذکور است که دارای کاربردهای صنعتی مشخصی است. فرایند سنتز فریت، یک فرایند چندمرحله‌ای پیچیده است که واکنش اصلی آن اکسایش آهن است $(2Fe + 1.5O_2 \rightleftharpoons Fe_2O_3)$. برای سنتز مطلوب فریت، اکسید آهن به همراه دیگر اکسیدها به پودر آهن اضافه می‌شود. مزیت‌های فناوری SHS فریت‌ها در مقایسه با فناوری مواد سرامیکی مرسوم، عبارت‌اند از:

۱- به پودرهای با اندازه دانه کمتر از ۲ میکرون گفته می‌شود.

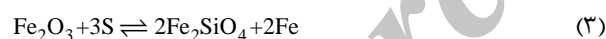
مراحل تولید آجرهای ساختمانی نازک (با ضخامت ۳ تا ۴ میلی‌متر) مقاوم به سایش و مستحکم، با استفاده از روش تفجوشی SHS (2-TT) پیشنهاد شده است [۱۷]. ضمن اینکه توسعه مواد ساختمانی با خواص مکانیکی و حرارتی متغیر، همچنین استحکام‌دهی بدنه‌های متخلخل محتوی سیلیکون و نیز استحکام‌دهی سطحی شاموت، (مولایت-سیلیس) و غیره به‌عنوان مواد و قطعات، توسعه یافته است [۱۸]. توسعه مواد ساختمانی و دیرگداز، نمونه موفق ورود فرایند SHS به عرصه نوین صنعت و مهندسی است.

۵-۷ حفاظت از محیط زیست [۱۹]

اخیرا بهره‌برداری از واکنش‌های خود انتشاریابنده با هدف حفاظت از محیط زیست، به‌صورت دانشی نوین مورد توجه و اقبال فراوان دانشمندان واقع شده است. از جمله نتایج مهم و جالب توجه به‌دست آمده در این زمینه می‌توان به تثبیت پسماندهای با پرتوزایی بالا، تجزیه مواد آروماتیکی کلردار شده و بازیابی سرباره‌های سیلیسیمی و آلومینیمی تولیدشده از صنایع نیمه هادی و کارگاه‌های ریخته‌گری آلومینیم اشاره کرد.

۵-۷-۱ تثبیت پسماندهای پرتوزا [۱۹]

فرایند مذکور مبتنی بر استفاده از واکنش ترمیتی گرم‌زای زیر می‌باشد:



این واکنش منجر به تشکیل ساختار پلی سیلیکاتی می‌شود که دارای میل ترکیبی بالایی با پسماندهای پرتوزا می‌باشد. فرایند ترمیتی در یک مرحله پیش تصفیه پسماند با پرتوزایی بالا شامل تبخیر، خشک کردن و نیترو زدایی است. این فرایند در نهایت، منجر به تشکیل یک محلول آبکی می‌شود. با استفاده از این عملیات، تمامی نمک‌های موجود در این محلول پسماند به اکسید تبدیل می‌شود. بر اساس واکنش (۳) مخلوط ترمیتی، شامل سیلیسیم و آهن است که در آن سیلیسیم گاهی اوقات به‌عنوان افزودنی جهت کنترل سرعت واکنش و همچنین ترکیب محصولات نهایی به کار می‌رود.

ساختار آلیاژ سخت سنتز شده (به صورت دانه های مقاوم به سایش احاطه شده با چسب فلزی)، در طی اعمال فشار به صورت یک محصول داغ، به طرز غیر متخلخل چگالش می‌یابد. با استفاده از این روش آلیاژهای سخت جدیدی تولید شده است که برای ساخت فرورونده‌های برشی، قالب‌ها و سایر اجزا در مقیاس کوچک استفاده می‌شوند. با گذشت چند سال، دستگاه منحصر بفردی جهت ساخت قطعات آلیاژی سخت بزرگ مقیاس (3-TT) راه اندازی شده است [۲]. این دستگاه متشکل از پرس ۲۰۰۰ تن، قالب پرس بزرگ، واحد اشتعال و یک سیستم کنترل فشار در جریان، سرعت پانچ و درجه حرارت نقاط مختلف نمونه است که منحنی‌های سینتیکی احتراق و چگالش را به‌طور مستقیم ثبت می‌کند.

در این راستا با استفاده از فرایند SHS، قطعات تولید شده عبارتند از: دیسک‌های آینه‌ای از آلیاژ سخت ۶۰۰ میلی‌متری (قطر)، پولک‌های طراحی قالب، حلقه‌های مقاوم به سایش جهت لخته‌زدایی رنگ و غلطک‌های پرس گرم مس با قطر ۳۷۰ میلی‌متر. شایان ذکر است که حلقه‌ها (دیسک) و غلطک‌های مزبور در کشور روسیه، تجاری شده است.

۴-۷-۲ سرامیک‌های دیرگداز و ساختمانی [۱۶-۱۸]

احتراق فلزاتی نظیر آلومینیم، منیزیم و فلزاتی نظیر آنها کاربرد دیگری از فرایند SHS است که در هوا یا اکسیژن در سیستم‌هایی با مواد ارزان قیمت (نظیر ماسه، خاک رس و پسماند جامد) یا ترکیبات دیرگداز خاص (نظیر اکسیدها، برایندها و موادی نظیر آنها) انجام می‌پذیرد و واکنش اصلی آن چند منظوره است.

در فرایندهایی که در آن موج احتراق به‌صورت خودبه‌خودی ایجاد می‌شود، مقدار بیشتری اکسید فلزی تشکیل می‌گردد. این اکسیدها در دماهای بالا، موجب تشکیل محصولات نهایی با ساختار و ترکیب شیمیایی مطلوب می‌شوند.

فناوری سرامیک‌های ساختمانی و دیرگداز، مبتنی بر تجربه حاصل از فناوری سرامیک‌های مرسوم است بدین صورت که اکسیدها از یک مخلوط خام مرسوم، جایگزین عناصر فلزی (که در طی احتراق به اکسیدها تبدیل می‌شوند) می‌گردند. بدین منظور با استفاده از فرایند SHS می‌توان عناصر را به اکسیدهای آنها تبدیل کرد و از استفاده از کوره‌ها بی‌نیاز گردید و ماده‌ای با کیفیت مطلوب تولید نمود.

(Kj/mol) ۱۸۰۴/۶ افزایش می‌یابد. همچنین در مورد (۲ و ۴- DP) نیز گرمای واکنش ۷۰۶ بترتیب معادل (Kj/mol) ۱۲۹۵/۴- و (Kj/mol) ۱۸۰۴/۶- محاسبه گردیده است [۱۹].

۷-۵-۳ بازبایی به روش SHS [۱۹]

علاوه بر استفاده از واکنش‌های خودانتشاریابنده مرتبط با ضایعات سیلیکونی ریخته‌گری روی، فرایند بازبایی جدیدی بر مبنای احتراق نیترویدی SHS سرپاره سیلیکونی از صنایع نیمه هادی و ضایعات آلومینیم از کارگاه ریخته‌گری آلومینیم که هردوی آنها منجر به تولید سرامیک‌های پایه سیلیکون گردیده اند، بررسی شد. بر طبق واکنش گرمای زیر فرایند عملیاتی سرپاره سیلیسمی بر مبنای ترکیب شدن سیلیسیم با نیتروژن جهت تشکیل Si_3N_4 به وقوع می‌پیوندد:



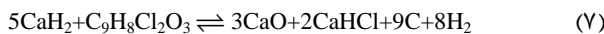
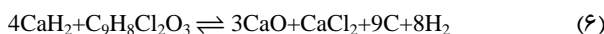
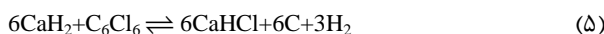
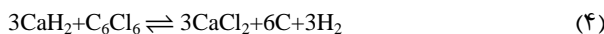
گرمای واکنش مذکور (Kj/mol) ۷۴۸ و دمای آدیباتیک آن معادل $4127^{\circ}C$ می‌باشد. با توجه به اینکه ترکیب شیمیایی سرپاره سیلیسمی متشکل از $Al_2O_3(14wt\%)$ ، $Si(27wt\%)$ ، $ZrSiO_4(31wt\%)$ ، $Fe_2O_3(27wt\%)$ و $CaO(2wt\%)$ می‌باشد مقدار Si جهت نیتراسیون سرپاره به روش SHS بسیار پایین است. برای غلبه بر مشکل مذکور پودرهای بازیافتی Si و Al به مخلوط پسماند مورد نظر اضافه می‌شود. مخلوط به دست آمده در طی عبور جریان الکتریکی ۵۰ آمپر به مدت ۵ ثانیه از مخلوط در اتمسفری از نیتروژن مشتعل می‌گردد تا اینکه واکنش خودانتشاریابنده تحقق یابد.

۸- نتیجه‌گیری

۱- سنتز دما بالای خود انتشار یابنده شامل واکنش‌های احتراقی حالت جامدی است که میان پودرهای اولیه با گرمای واکنش بسیار زیاد به وقوع می‌پیوندد که از لحاظ اقتصادی بسیار مقرون به صرفه است. همچنین روش نسبتاً جدید و جذابی جهت تولید سرامیک‌های پیشرفته خاص، چندسازه‌ها و ترکیبات بین فلزی است که به نحو قابل ملاحظه‌ای جایگزین روش‌های مرسوم می‌باشد از کوره استفاده می‌کنند، گردیده است.

۷-۵-۲ کاهش بار آلودگی مواد آروماتیکی کلردار [۱۹]

یکی از مشکلات اجتناب ناپذیر در حوزه مدیریت پسماندهای خطرناک، تهدید سلامت بشر توسط ترکیبات آلاینده و مضر است. از مهمترین این ترکیبات می‌توان به مواد ضد آفت (ارگانو-کلرین)، پلی کلریک بی‌فنیل، دیوکسین و دیگر محصولات سنتز شده مشتقات کلروبنزن اشاره کرد. زنجیره‌های آروماتیکی با جانسینی هالوژن، مقاومت زیادی نسبت به تجزیه اکسایشی از خود نشان می‌دهند و به نظر می‌رسد که یکی از مهمترین مضرات فناوری مرسوم کوره‌های خاکستر سازی، انتشار نادرست محصولات فرایند می‌باشد. در این راستا، اخیراً توجه زیادی به استفاده از واکنش‌های خودانتشاریابنده به منظور تجزیه آروماتیک‌های کلردار شده معطوف گردیده است. در آزمایش کلردار شدن، از هگزاکلروبنزن (C_6Cl_6) و ۲- (۴ و ۲- DP) که به‌عنوان یک علف کش تجاری شناخته شده است، استفاده می‌شود؛ همچنین از هیدرید کلسیم نیز به‌عنوان عامل کاهنده استفاده شده است. در ابتدا مواد واکنش‌دهنده بر مبنای واکنش‌های زیر مخلوط گردیدند:



در مرحله بعد، عمل فشرده‌سازی مخلوط محصول به دست آمده به صورت قرص استوانه‌ای صورت می‌گیرد. واکنش مورد نظر تحت فشار گاز آرگون خالص انجام شد. نمونه‌ها توسط یک مارپیچ تنگستنی با توان ۲ کیلووات و بمدت ۲ ثانیه مشتعل می‌شوند که پس از ایجاد حرارت بالای موضعی واکنش مزبور در تمام نمونه گسترش می‌یابد. با توجه به اطلاعات موجود، جهت احیای کامل و مستقیم هگزاکلروبنزن، گرمای واکنش در حدود (Kj/mol) ۱۷۰۹/۶ می‌باشد (واکنش (۴)) که در طی افزودن هیدرید کلسیم مقدار مذکور به

1. Dichlorophenoxy

"ملاحظات ترمودینامیکی و سینتیکی در تولید TiAl با روش سنتز احتراقی KRH" نشریه علمی ترویجی تحقیق و توسعه مواد پرانرژی، شماره ۱، صفحات ۱۷-۱۵، سال سوم، بهار و تابستان، (۱۳۸۶).

[5] Giacomo Cao, Roberto Orrù, "Self-propagating reactions for environmental protection: state of the art and future directions". Chemical Engineering Journal 87 pp.239-249. (2002).

[6] Subrahmanyam, J., Vijayakumar, M., "Review: Self-Propagating High temperature Synthesis", Journal of Materials Science. 27, pp.6249-6273. (1992).

[7] Mossino. P. "Some Aspects in Self-Propagating high-temperature Synthesis", Ceramics International 30, pp.311-332, (2004).

[۸] علیرضا کمالی، حکمت رضوی زاده، سیدمحمد مهدی هادوی، جواد فهیم "روشی جهت تولید پودر نانوکامپوزیتی آلومیناید تیتانیم - آلومینا" نشریه علمی و پژوهشی امیرکبیر، صفحات ۳۵-۳۰، شماره ۶۸، (۱۳۸۷).

[9] Mccauley. J. W, Puszynski. J. A, "Historical Perspective and Contribution of US Researchers into the Field of Self-Propagating High-Temperature Synthesis(SHS)/ Combustion Synthesis(CS): Personal Reflections" International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis", Vol.17, No.1, pp.59-60, (2008).

[10] Merzhanov, A. G, "Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of search and finding", VCH Publ.Inc, New York, , pp. 1-4, (1990).

[11] Merzhanov. A. G, "Chemistry of Advanced Materials" Blackwell Sci. Publ, , pp. 19-20, (1992).

[12] Merzhanov. A. G, "Self-propagating high-temperature synthesis and powder metallurgy: Unity of goals and competition of principles". Metal Powder Industries Federation, Princeton, pp. 341-342, (1992).

[13] Merzhanov. A. G. "Advanced SHS ceramics: Today and tomorrow morning", In Ceramics Toward 21st Century, ed. N. Soga and A. Kato. Ceramic Society of Japan, Yokohama, pp. 378-379, (1991).

[14] Koizumi. M, "Chemistry of Combustion Synthesis", Japanese Association of Combustion Synthesis and TiC Co., Osaka., (in Japanese), pp.125-126, (1992).

[15] Merzhanov. A. G, Borovinskya. I. P, Nikulina. N. A. & Prokudina. V. V, "Some data on the efficiency of SHS production". Report ISMAN, Chernogolovka, (In Russian), pp.120-122, (1992).

۲- کشور روسیه از جمله کشورهای سازنده پودرهای سرامیکی نظیر TiC, TiB₂, SiC و B₄N است که تحقیقات به عمل آمده در آن منجر به تجاری شدن این قبیل محصولات گردیده است.

۳- از جمله کاربردهای سنتز خودانتشار یابنده در دمای بالا می توان به پودرهای فرارم و نانومتری، فریت‌ها، قطعات آلیاژی سخت در مقیاس بزرگ، سرامیک‌های دیرگداز و ساختمانی و همچنین حفاظت محیط زیست اشاره کرد.

۴- تجربیات به دست آمده از محصولات SHS در ارتباط با هزینه تولید بعضی از پودرها با در نظر گرفتن شرایط کشورهای غربی (ارزش و هزینه مواد خام، هزینه کارگر و غیره) مشخص می کند که هزینه آن کمتر از بازارهای جهانی است و این گواهی بر کارآمدی اقتصادی بالای فناوری مذکور است.

۵- مطالعات جامع فرایند مذکور در کشورهای غربی با تاخیر ۱۰ ساله‌ای آغاز و کشور شوروی سابق موجب انگیزش قوی در این زمینه شده است که پس از آن، کنفرانس بین المللی موسوم به "ملاحظات تاریخی سنتز خودانتشاریابنده در دمای بالا"، در سال ۲۰۰۷ جایگاه جهانی آن را به خوبی ترسیم نموده و مبین این امر است که فرایند SHS در حال فتح قله های علمی دنیا و غلبه بر آن است.

۶- مطالعات انجام شده در خصوص فرایند SHS در کشور ما، نشان دهنده اقدامات نسبتاً مناسبی در این رابطه می باشد، لیکن صنعتی شدن آن در کشورمان مستلزم استفاده از فناوریهای روز دنیا، تجهیزات و کوره های مناسب است.

مراجع

[1] Andrus Niiler, Bel Air, Md; Gerard L. Moss, Newark, Del.; Robert J. Eichelberger, Bel Air, Md. Apparatus for Compaction of Ceramics", Us patent No. 5162118, Nov.10, pp.5-7, (1992).

[2] Merzhanov. A. G, "History and recent Developments in SHS", Journal of Ceramics International 21, pp.371-379. (1995).

[3] Myasoedov. B.F, Grigoryan. A.G, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis Is Conquering the World", Herald of the Russian Academy of the Sciences, Vol.78.No.3, PP.320-324, (2008).

[۵] علیرضا کمالی، حکمت رضوی زاده، سیدمحمد مهدی هادوی

- [16] Ksandopulo. G. I, Merzhanov. A. G., Ismallov. M, Nersesyan. M. D, & Borovinskaya. I. P, "Refractory SHS ceramics". Report of Kazakhstan for Combustion Problems Institute and ISMAN, Alma-Ata-Chernogolovka, (In ussian), pp.60-62, (1991).
- [17] Antipov. P. I, Borovinskaya. I. P & Merzhanov. A. G, "Manufacturing floor tiles by the SHS method". Report, ISMAN, Chernogolovka, ,pp.55-57, (1992).
- [18] Maltsev. V. M, Gafiyatullina. G. P, Butakova. E. A & Bogin. D. V. "Development of building materials on the basis of SHS". Report ISMAN, Chernogolovka, pp.100-101. (1993).
- [۱۹] جواد فهیم، محمدرضا کمالی و سیدمحمد مهاجرزاده "حفظ محیط زیست با تکیه بر واکنشهای خودانتشاریابنده" اولین کنفرانس ملی سوخت، انرژی و محیط زیست- پژوهشگاه مواد و انرژی- خرداد (۱۳۸۷).

Archive of SID