

بررسی و مقایسه احیای اکسید بور بوسیله سیلیسیم و منیزیم جهت سنتز نانوکامپوزیت SiC-B₄C به روش MASHS

حامد روغنی ممقانی^۱، سید علی طیبی فرد^{۱*}، اصغر کاظمزاده^۱ و لیلا نیکزاد^۲

- ۱- پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه هادی‌ها
- ۲- پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۰۲/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۰۴/۰۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۰۴/۳۰

چکیده

در این پژوهش احیای اکسید بور بوسیله سیلیسیم و منیزیم جهت سنتز درجای نانوکامپوزیت SiC-B₄C بررسی و مقایسه شد. ابتدا مواد اولیه در دو گروه یکی شامل سیلیسیم، کربن و اکسید بور و دیگری شامل منیزیم، اکسید بور، کربن و سیلیسیم توزین شدند. پودرهای توزین شده تحت آسیاکاری بوسیله آسیای سیاره‌ای با اتمسفر کنترل شده آرگون قرار گرفته و از پودرهای آسیا شده بوسیله پرس سرد نمونه تهیه شد. نمونه‌ها در کوره تیوبی با اتمسفر تحت کنترل آرگون و دمای ۱۰۰۰ °C قرار گرفتند. جهت آنالیز فازی و محاسبه میانگین اندازه بلورک‌ها، در هر مرحله از نمونه‌ها آنالیز XRD بعمل آمد. همچنین نمونه با شرایط سنتز مناسب تحت آنالیز SEM و TEM قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD نشان داد سیلیسیم تحت فرآیند انجام شده توانایی احیای اکسید بور را ندارد. همچنین این نتایج بیانگر موفقیت منیزیم در احیای اکسید بور و در نتیجه سنتز کامپوزیت کاربید سیلیسیم-کاربید بور بود. میانگین اندازه بلورک‌های SiC و B₄C برای نمونه با شرایط سنتز مناسب به ترتیب ۱۱ و ۱۰ nm محاسبه شد. در تصویر آنالیز SEM تشکیل کامپوزیت از ذره‌های با اندازه زیر میکرون دیده شد. همچنین تصویر آنالیز TEM نشان دهنده تشکیل نانوکامپوزیت از دانه‌های در مقیاس نانومتری و تایید کننده محاسبه میانگین اندازه بلورک بود.

واژه‌های کلیدی: سیلیسیم، منیزیم، نانوکامپوزیت، کاربید سیلیسیم، کاربید بور، MASHS.

۱- مقدمه

کاربید بور بدلیل داشتن ترکیب مناسبی از ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی، پایداری شیمیایی، سختی و دمای ذوب بالا (۲۷۴۳ K)، چگالی پایین (۲/۵۲ g.cm⁻³)، مقاومت به سایش و قدرت جذب نوترون، در ابزار برش، صنعت هسته‌ای، ابزار جنگی و در کاربردهای ترمودینامیک، بکار برده می‌شود [۴-۶]. با این وجود، کاربید بور و کاربید سیلیسیم به علت سینتریذیری دشوار، بهتر است با مواد دیگر کامپوزیت شده تا ایجاد

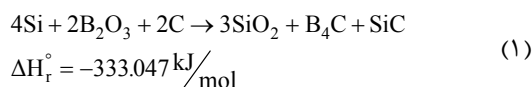
کاربید سیلیسیم بدلیل دارا بودن ویژگی‌هایی همچون دمای ذوب بالا (۳۱۰۰ K)، چگالی نسبتاً پایین (۳/۲۱ g.cm⁻³)، سختی بالا، پایداری شیمیایی و مقاومت به خوردگی بالا، در صنعت مورد توجه است و در مواد ساینده و ابزار برش، وسایل الکترونیکی، المنت‌های حرارتی و صنعت هسته‌ای کاربرد دارد [۱-۳]. همچنین

*عده‌دار مکاتبات: سید علی طیبی فرد

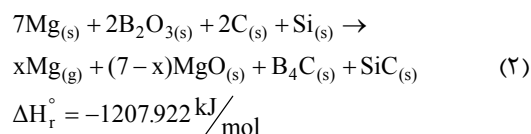
نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: ۰۲۶۳-۶۲۸۰۰۴۶، دورنگار: ۰۲۶۳-۶۲۸۰۰۴۶، پست الکترونیکی: a_tayebifard@yahoo.com

آسیاکاری از دستگاه آسیای سیاره‌ای PM100 و ظرف آسیای ۲۵۰ ml با اتمسفر آرگون تحت کنترل و گلوله‌های فولادی مقاوم به سایش ساخت شرکت Retsch استفاده شد. جهت تهیه قرص از مواد آسیا شده، از پرس تک محور سرد و به منظور سنتز قرص‌ها از کوره تیوبی با اتمسفر کنترل شده آرگون استفاده شد. در صورت نیاز، اجاق شیمیایی با فرمول $Mo+1.4Si+0.6Al$ مورد استفاده قرار گرفت. مواد اولیه اجاق شیمیایی ساخت شرکت Merck بودند. ابتدا جهت احیای اکسید بور بوسیله سیلیسیم و سنتز کامپوزیت SiC-B₄C، معادله ۱ در نظر گرفته شد. مواد اولیه طبق این معادله توزین و مطابق جدول ۱ تحت اتمسفر آرگون آسیا شدند.



سپس به منظور احیای اکسید بور بوسیله منیزیم و سنتز کامپوزیت SiC-B₄C معادله ۲ در نظر گرفته شد. بدلیل تبحیر منیزیم و ناقص انجام شدن واکنش، از یک مول منیزیم اضافی (نسبت به استوکیومتری) استفاده شد [۶]. مواد اولیه توزین شده طبق جدول ۱ و تحت اتمسفر آرگون مورد آسیاکاری قرار گرفتند.



جدول ۱: متغیرهای آسیاکاری برای نمونه‌های مورد آزمایش.

سرعت چرخش طرف آسیا (دور در دقیقه)	نسبت گلوله به پودر	زمان آسیاکاری (h)	شناسه نمونه
۳۰۰	۱ به ۱۵	۱۲	S (احیا با سیلیسیم)
۲۰۰	۱ به ۱۰	۱۲	M1 (احیا با منیزیم)
۳۰۰	۱ به ۱۵	۱۲	M2 (احیا با منیزیم)
۳۰۰	۱ به ۲۰	۱۲	M3 (احیا با منیزیم)

قطعه چگال از این ترکیب‌ها آسان‌تر صورت پذیرد. در این راستا، تهیه کامپوزیت از این دو ترکیب می‌تواند سبب بهبود سینترپذیری و نیز بهبود ویژگی‌های قطعه سینتر شده شود [۷،۸].

سنتز خود احتراقی روشی است که در آن مواد اولیه بدلیل گرمای آزاد شده واکنش حاصل از اشتعال مواد اولیه، خود به خود به محصولات تبدیل می‌شوند. سنتز خود احتراقی، روشی پیشرفته برای تولید انواع ترکیب‌ها مانند کاربیدها است.

طی فرآیند سنتز خود احتراقی، سرعت گرم و سرد شدن زیاد سبب ایجاد عیوب مختلف می‌شود. از این‌رو دمای سینترینگ ترکیب‌های تولید شده به روش سنتز خود احتراقی کمتر از روش‌های متداول است. برخی ترکیب‌ها برای سنتز خودبخودی نیاز به فعال‌سازی دارند، از جمله می‌توان به فعال‌سازی مکانیکی، اجاق شیمیایی و پیش گرمایش اشاره داشت. در این پژوهش از روش‌های فعال‌سازی مکانیکی و اجاق شیمیایی استفاده شده است [۹-۱۱]. فعال‌سازی مکانیکی روشی ساده و مناسب برای فعال‌سازی است. همچنین، فعال‌سازی مکانیکی برای دستیابی به نانوکریستال و نانوکامپوزیت نیاز است [۹-۱۱]. در صورت احیای اکسید بور بوسیله سیلیسیم، اکسید سیلیسیم و با احیای اکسید بور بوسیله منیزیم، اکسید منیزیم در محصولات تولید خواهد شد. برای حذف اکسید سیلیسیم و اکسید منیزیم به ترتیب از محلول اسید فلئوریدریک و اسید کلریدریک استفاده شده است [۶،۱۲]. در این پژوهش سعی شده است به روش خود احتراقی واکنش احیای اکسید بور انجام و در ادامه آن نانوکامپوزیت کاربید سیلیسیم-کاربید بور به صورت درجا سنتز شود. سیلیسیم و منیزیم به عنوان احیا کننده جهت احیای اکسید بور، بررسی شده‌اند.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه مورد استفاده عبارت بودند از: پودر گرافیت و پودر سیلیسیم (خلوص بالای ۹۹ درصد و ساخت شرکت Merck)، پودر آزمایشگاهی منیزیم و اکسید بور (خلوص بالای ۹۹ درصد)، اسید فلئوریدریک ۴۸٪ و اسید کلریدریک ۳۷٪ (ساخت شرکت Merck). به منظور

می‌یابند. بنابر مقایسه انجام شده، احیای اکسید بور بوسیله سیلیسیم و منیزیم به منظور سنتز نانوکامپوزیت SiC-B₄C بررسی و مقایسه شد.

۳-۱- احیای اکسید بور بوسیله سیلیسیم

دمای آدیباتیک معادله احیای اکسید بور بوسیله سیلیسیم و تشکیل کامپوزیت SiC-B₄C (معادله ۱) توسط معادله ۴ [۱۵]، ۱۲۹۰ K محاسبه شد. این مقدار نشان دهنده شرایط نامناسب مخلوط مواد اولیه جهت انجام واکنش خودبخودی است. با این وجود انتظار می‌رود افزایش انرژی مواد اولیه بوسیله فعال‌سازی مکانیکی و استفاده از اجاق شیمیایی، سبب بهبود شرایط جهت انجام واکنش خودبخودی گردد [۱۱، ۱۵].

$$\Delta H_r^\circ = \int_{298K}^{T_{ad}} \sum n C_p \quad (۴)$$

فعال‌سازی مکانیکی تا جایی معتبر است که هیچگونه فازی حین آسیاکاری سنتز نشود [۱۶]. برای سنجش این مورد از مواد اولیه آسیا شده آنالیز پراش پرتوی ایکس بعمل آمد. در آنالیز پراش پرتوی ایکس نمونه آسیا شده (شکل ۱-الف) هیچگونه فاز اضافی دیده نمی‌شود که تایید کننده صحت نسبی مواد اولیه و سنتز نشدن هیچگونه فازی به مقدار محسوس حین آسیاکاری است. همچنین محاسبه میانگین اندازه بلورهای فاز احیا کننده Si پس از آسیاکاری، مقدار نانومتری ۷۸ nm را نشان می‌دهد. با توجه به موارد ذکر شده، مواد اولیه آسیا شده مناسب جهت استفاده در فرآیند سنتز می‌باشند.

با قرارگیری نمونه آماده شده در کوره و با نگهداری آن تا بیش از هم‌دمایی نمونه با دمای کوره، هیچگونه واکنشی در نمونه تهیه شده از پودر آسیا شده مشاهده نشد. به منظور افزایش انرژی پودرهای آسیا شده، اجاق شیمیایی در زیر نمونه قرار گرفت. با استفاده از اجاق شیمیایی، در ظاهر واکنش رخ داد. جهت بررسی فازی از این نمونه آنالیز XRD بعمل آمد. در الگوی پراش این نمونه (شکل ۱-ب) اکسید سیلیسیم دیده نمی‌شود و الگوی پراش حاوی پیک‌های مواد اولیه واکنش نکرده و مقدار کمی کاربید سیلیسیم و کاربید بور سنتز شده است.

از پودرهای آسیا شده بوسیله پرس تک محور سرد نمونه تهیه شد. تمامی نمونه‌ها در کوره با دمای ۱۰۰۰ °C و اتمسفر کنترل شده آرگون قرار گرفتند. در صورت نیاز به منظور حذف اکسید سیلیسیم از اسیدشویی بوسیله اسید فلئوئوریدریک غلیظ در دمای ۷۰ °C و به مدت ۱ ساعت و جهت حذف اکسید منیزیم از اسیدشویی بوسیله اسید کلریدریک ۱ مولار در دمای ۸۰ °C و به مدت ۱ ساعت استفاده شد. به منظور بررسی فازهای تولید شده از دستگاه‌های آنالیز پراش پرتو ایکس PW3710 با منبع پرتوی مس ساخت شرکت Philips استفاده شد. با استفاده از داده‌های آنالیز XRD، میانگین اندازه بلورک نمونه‌ها به روش ریتولد [۱۳]، توسط برنامه X'Pert HighScore Plus محاسبه گردید. روش ریتولد بر اساس معادله زیر می‌باشد:

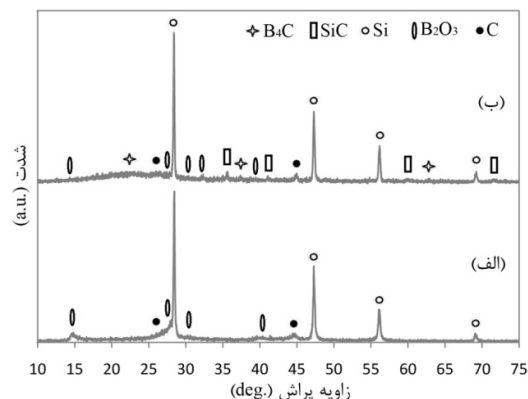
$$Y_{ic} = Y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_1}^{k_2} G_{ik}^p I_k \quad (۳)$$

در معادله بالا Y_{ic} شدت شبکه محاسبه شده در نقطه i در الگو، Y_{ib} شدت زمینه، G_{ik} تابع پروفایل پیک نرماله شده، I_k شدت k امین بازتاب براگ و k_1 و k_2 شدت همبخشی بازتاب‌ها در نقطه i هستند. همچنین جهت بررسی ریزساختار نمونه‌های سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی CambridgeS360 و نیز میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips-CM30 استفاده شد.

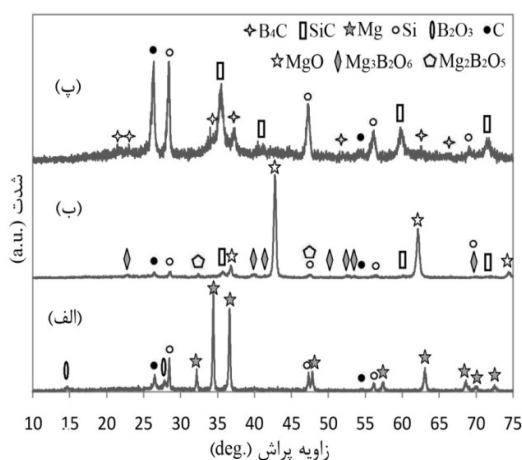
۳- نتایج و بحث

واکنش احیای اکسید بور بوسیله منیزیم و تولید کامپوزیت SiC-B₄C (معادله ۲) گرمای بالایی تولید می‌کند ($\Delta H_r^\circ = -1207.922 \text{ kJ/mol}$) [۱۴] بطوریکه این گرما چند برابر گرمای واکنش احیای اکسید بور بوسیله سیلیسیم و تشکیل کامپوزیت SiC-B₄C است (معادله ۱، $\Delta H_r^\circ = -333.047 \text{ kJ/mol}$) [۱۴]. در نتیجه احتمال خود پیش‌روندگی واکنش احیای اکسید بور بوسیله منیزیم و تشکیل کامپوزیت SiC-B₄C بیشتر خواهد بود. با این وجود استفاده از سیلیسیم به عنوان احیا کننده اکسید بور، سبب کاهش تعداد فازهای مواد اولیه از ۴ به ۳ شده و بدین ترتیب احتمال تشکیل فازهای ناخواسته کاهش

شده مناسب استفاده در فرآیند سنتز می‌باشند. با قرار دادن نمونه در کوره واکنش به صورت انفجاری رخ داد. همانطور که در معادله واکنش ۲ دیده می‌شود، حین واکنش، اکسید منیزیم سنتز شده و در الگوی پراش نمونه سنتز شده (شکل ۲-ب) فاز اصلی می‌باشد. الگوی پراش نمونه سنتز شده حاوی مواد اولیه، اکسید منیزیم، کاربید سیلیسیم و ترکیب‌های ناخواسته بورات‌های منیزیم ($Mg_2B_2O_5$ و $Mg_3B_2O_6$) سنتز شده است. بورات‌های منیزیم می‌توانند از ترکیب اکسید بور و اکسید منیزیم ایجاد شوند [۶، ۱۷].



شکل ۱: الگوی پراش پس از، الف) آسیاکاری و ب) سنتز نمونه S.



شکل ۲: الگوی پراش پس از، الف) آسیاکاری، ب) سنتز و پ) اسیدشویی نمونه MI.

در الگوی پراش نمونه سنتز شده (شکل ۲-ب) منیزیم فلزی دیده نمی‌شود. این امر بدلیل تبخیر منیزیم حین واکنش است. با توجه به رخ دادن واکنش در کوره و دیده شدن پیک‌های کاربید سیلیسیم، کاربید بور نیز باید سنتز شده باشد، اما پیک‌های کاربید بور در این الگوها دیده نمی‌شود. این امر می‌تواند بدلیل همپوشانی پیک‌های کاربید بور با ترکیب‌های دیگر که دارای ضریب جذب گرمی بالاتر می‌باشند و نیز شدت کم پیک‌های کاربید بور بدلیل ضریب جذب گرمی کمتر نسبت به دیگر فازهای موجود رخ داده باشد.

موارد همپوشانی پیک‌های اول، دوم و سوم کاربید بور همراه با ضریب جذب گرمی کاربید بور و فازهای همپوشانی کننده در جدول ۲ آورده شده است.

سنتز کاربید سیلیسیم و کاربید بور می‌تواند بدلیل گرمای کوره و اجاق شیمیایی باشد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که در شرایط واکنش انجام شده، سیلیسیم قادر نیست اکسید بور را احیا کند. در شکل ۱ دیده می‌شود که از پهنای پیک‌های سیلیسیم در نمونه سنتز شده کاسته شده است که این نشانگر کاسته شدن کرنش و همچنین رشد بلور به علت قرارگیری در کوره و گرمای ناشی از اجاق شیمیایی است. در حدود ۲۰-۲۵ درجه تپه‌ای دیده می‌شود که بدلیل وجود کربن و اکسید بور آمورف در سیستم است.

۳-۲- احیای اکسید بور بوسیله منیزیم

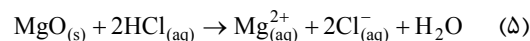
واکنش احیای اکسید بور بوسیله منیزیم و تشکیل کامپوزیت $SiC-B_4C$ (معادله ۲) شرایط ترمودینامیکی مناسبی دارد ($\Delta H_f^\circ = -1207.922 \text{ kJ/mol}$) و نیز دمای آدیاباتیک این معادله (۲۷۵۰ K)، محاسبه شده توسط معادله (۴) نشان دهنده شرایط مناسب جهت انجام یک واکنش خودبخودی است. از این رو ابتدا مخلوط و فعال‌سازی پودرهای اولیه با انرژی پایین انجام شد (نمونه MI). در الگوی پراش نمونه آسیا شده با انرژی کم (شکل ۲-الف) فاز اضافی مشاهده نمی‌شود که تایید کننده صحت نسبی مواد اولیه و سنتز نشدن هیچگونه فازی به میزان محسوس حین آسیاکاری است.

همچنین محاسبه میانگین اندازه بلورک فاز سیلیسیم و فاز احیا کننده منیزیم به ترتیب مقادیر ۱۰۵ و ۵۰ nm را نشان می‌دهد. با توجه به موارد ذکر شده، مواد اولیه آسیا

جدول ۲: فازهای همپوشانی کننده با کاربرد بور همراه با ضریب جذب جرمی آنها و زاویه پیکها.

شماره پیک B ₄ C	حدود زاویه (درجه)	ضریب جذب جرمی (cm ² /g) B ₄ C	فاز همپوشانی کننده	ضریب جذب جرمی (cm ² /g)
۱	۳۷/۳	۲/۷۵	MgO	۲۷/۸۸
۲	۳۴/۵	۲/۷۵	SiC	۴۴/۷۶
۳	۲۳/۳	۲/۷۵	Mg ₃ B ₂ O ₆	۲۰/۷۱

در الگوی پراش پرتو ایکس پس از اسیدشویی نمونه آسیا شده با انرژی پایین (شکل ۲-ب)، اکسید منیزیم و بورات‌های منیزیم دیده نمی‌شوند و این تایید کننده موفقیت اسیدشویی در حذف ناخالصی‌ها است. برای حذف اکسید منیزیم واکنش ۵ در نظر گرفته شد [۶].



در رابطه با بورات‌های منیزیم به نظر می‌رسد این ترکیب‌ها در محلول اسیدی به اکسید منیزیم و اکسید بور تجزیه شده و در ادامه اکسید منیزیم بوسیله محلول اسیدی حذف و اکسید بور به صورت آمورف در نمونه باقیمانده است [۱۷]. در الگوی نمونه اسیدشویی شده (شکل ۲-پ) دیده می‌شود که با حذف اکسید منیزیم و ترکیب‌های ناخواسته، پیک‌های مربوط به کاربرد بور و کاربرد سیلیسیم مشخص تر شده‌اند. همچنین دیده می‌شود مقدار زیادی مواد باقیمانده در سیستم وجود دارد. بنابر داده‌های ترمودینامیکی، واکنش ۲ گرمای تشکیل و دمای آدیباتیک مناسبی جهت سنتز کامپوزیت کاربرد سیلیسیم-کاربید بور دارد و در ظاهر واکنش رخ داد اما دیده شدن مقدار قابل توجهی مواد اولیه واکنش نکرده نشان می‌دهد سیستم شرایط مناسبی برای سنتز کامل کامپوزیت SiC-B₄C ندارد و با وجود مقدار زیادی مواد اولیه باقیمانده، به نظر می‌رسد این میزان فعال‌سازی مکانیکی کافی نبوده و به آسیاکاری با قدرت بیشتری نیاز است. جهت فعال‌سازی بیشتر، قدرت آسیاکاری بوسیله افزایش سرعت چرخش دستگاه و نسبت گلوله به پودر افزایش یافت (نمونه‌های M2 و M3). نسبت به نمونه‌های پیشین ثابت در نظر گرفته شد. در الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه آسیا شده به مدت ۱۲ ساعت با نسبت گلوله

به پودر ۲۰ به ۱ و سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه (نمونه M3، شکل ۳-الف) تنها پیک‌های مواد اولیه مشاهده می‌شوند. همچنین میانگین اندازه بلورک فازهای سیلیسیم و منیزیم برای این نمونه به ترتیب ۵۵ و ۲۳ nm محاسبه شد. این مقادیر کاهش قابل توجه میانگین اندازه بلورک با افزایش انرژی آسیاکاری نسبت به نمونه آسیا شده با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه و نسبت گلوله به پودر ۱۰ به ۱ را نشان می‌دهد. دیده نشدن پیک‌های اضافه در این الگو نشانه مناسب بودن پودرهای با این میزان آسیاکاری و با انرژی کمتر از آن، جهت فرآیند سنتز است. در الگوی پراش پس از اسیدشویی نمونه M2 (شکل ۳-ب) دیده می‌شود که بر خلاف نمونه توزین شده جهت احیای اکسید بور بوسیله سیلیسیم و آسیا شده با همین شرایط، ترکیب‌های کاربرد سیلیسیم و کاربرد بور به صورت تقریباً کامل سنتز شده‌اند و تنها مقدار کمی کربن واکنش نکرده در این الگو وجود دارد. همچنین در مقایسه با الگوی پراش پس از اسیدشویی نمونه M1 (شکل ۲-پ) مشاهده می‌شود انجام آسیاکاری با شدت بیشتر سبب شده مقدار مواد باقیمانده به شدت کاهش و سنتز ترکیب‌های مورد نظر (کاربید سیلیسیم و کاربرد بور) افزایش یابند. در مقایسه الگوی پس از اسیدشویی نمونه‌های M2 و M3 (آسیا شده با زمان و سرعت چرخش یکسان و به ترتیب با نسبت گلوله به پودر ۱۵ و ۲۰ به ۱، شکل ۳-ب و پ) تنها تفاوت دیده شده، شدت بیشتر پیک کربن در نمونه M2 است. کمتر بودن شدت پیک کربن در نمونه M3 می‌تواند بدلیل آسیاکاری با شدت بیشتر و در نتیجه ایجاد عیوب بیشتر و ریزتر شدن کربن در این نمونه باشد.

میانگین اندازه بلورک کاربرد سیلیسیم و کاربرد بور دو نمونه M2 و M3 به روش ریتولد محاسبه و نتایج آن در جدول ۳ درج شده است. نتایج محاسبات نشان می‌دهند میانگین اندازه بلورک نمونه M3 (آسیا شده با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱) چند نانومتر کمتر از نمونه M2 (آسیا شده با نسبت گلوله به پودر ۱۵ به ۱) است با این وجود میانگین اندازه بلورک هر دو نمونه در مقیاس نانومتری و کمتر از ۱۵ nm هستند. با توجه به اینکه شرایط مشابهی از نظر سنتز در الگوی پراش این دو نمونه وجود داشت،

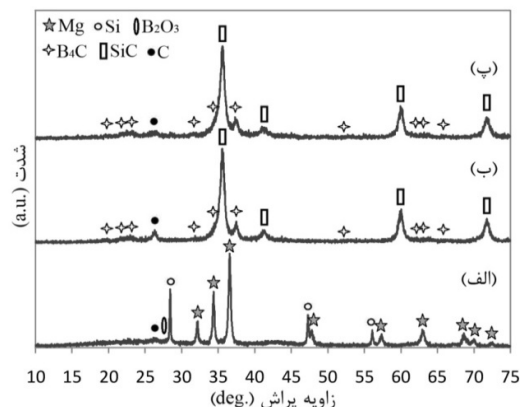
پراش پرتوی ایکس دیده نمی‌شود می‌توان نتیجه گرفت که مقدار فاز سیلیسیم واکنش نکرده کم می‌باشد.

در تصویر SEM پس از اسیدشویی نمونه آسیا شده با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ (شکل ۴-ب) دیده می‌شود که این نمونه از ذره‌های مستقل و آگلومره شده زیر میکرومتر تشکیل شده است. همچنین در اطراف ذره‌ها و دانه‌های این نمونه فاز مذاب دیده نمی‌شود.

در مقایسه تصویرهای SEM پس از اسیدشویی نمونه‌های M2 و M3 دیده می‌شود که ذره‌های تشکیل دهنده نمونه M3 کوچکتر هستند. همچنین آگلومراسیون و چسبندگی کمتری دارند.

از این‌رو این نمونه از شرایط سنتز بهتری برخوردار بوده بنابراین نمونه M3 با شرایط آسیاکاری سرعت چرخش ۳۰۰ دور در دقیقه، نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ و ۱۲ ساعت آسیاکاری به عنوان نمونه با سنتز مناسب برگزیده شد.

برای انتخاب نمونه با شرایط سنتز مناسب از آنالیز تکمیلی SEM استفاده شد.



شکل ۳: الگوی پراش، الف) پس از آسیاکاری نمونه M3.

ب) پس از سنتز و اسیدشویی نمونه M2 و ب) نمونه M3.

جدول ۳: میانگین اندازه بلورک پس از سنتز و

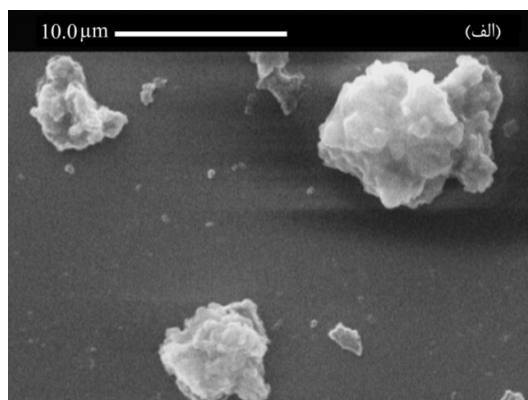
اسیدشویی نمونه‌های M2 و M3.

B ₄ C	SiC	نسبت گلوله به پودر
۱۱	۱۳	M2
۱۰	۱۱	M3

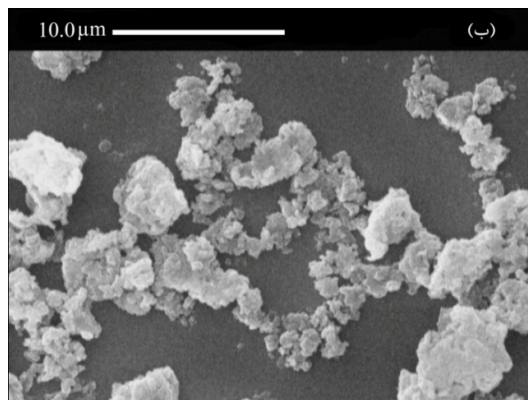
در تصویر SEM پس از اسیدشویی نمونه M2 (شکل ۴-الف) دیده می‌شود که این نمونه از ذره‌هایی بزرگ با اندازه بیش از ۵ μm تشکیل شده است. همچنین مشاهده می‌شود که این ذره‌ها، از بهم پیوستن ذره‌هایی کوچکتر تشکیل شده‌اند. به نظر می‌رسد فاز مایعی اطراف این ذره‌ها و دانه‌های تشکیل دهنده‌شان را گرفته و سبب چسبندگی بیشتر آنها شده است.

با توجه به دمای آدیاباتیک واکنش تشکیل کامپوزیت کاربید سیلیسیم-کاربید بور (۲۷۵۰ K، محاسبه شده بوسیله معادله ۴)، در نظر گرفتن مواد اولیه و همچنین شدت کربن باقیمانده بیشتر این نمونه نسبت به نمونه M3، فاز مایع می‌تواند سیلیسیم (دمای ذوب ۱۶۸۵ K) یا اکسید بور (دمای ذوب ۷۲۳ K [۱۴]) باشد.

با توجه به اینکه اکسید بور باقیمانده در سیستم با اکسید منیزیم تشکیل ترکیب‌های بورات منیزیم می‌دهد، اکسید بور فاز مایع نبوده و در نتیجه فاز مایع سیلیسیم است. با در نظر گرفتن اینکه سیلیسیم واکنش نکرده در الگوی



(الف)



(ب)

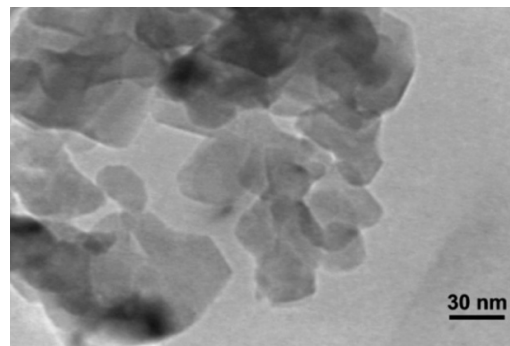
شکل ۴: تصاویر SEM از نمونه، الف) M2 و ب) M3.

باقیمانده و شرایط مناسب سنتز، ۱۲ ساعت آسیاکاری با سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه و نسبت گلوله پودر ۲۰ به ۱ بدست آمد. تصویر SEM نشان داد که این نمونه از ذره‌هایی با اندازه زیر میکرون تشکیل شده است. همچنین میانگین اندازه بلورک‌های SiC و B₄C در این نمونه به ترتیب ۱۱ و ۱۰ nm محاسبه شدند. تصویر TEM محاسبات میانگین اندازه بلورک و تشکیل کامپوزیت از دانه‌های در مقیاس نانومتری را تایید کرد.

مراجع

- [1] H.B. Jin, J.T. Li, M.S. Cao, S. Agathopoulos, *Powder Technology*, **196**, 2009, 229.
- [2] A. Morancais, F. Louvet, D.S. Smith, J.P. Bonnet, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 2003, 1949.
- [3] G. Liu, J. Li, J. Xu, *Scripta Materialia*, **67**, 2012, 416.
- [4] L. Nikzad, R. Licheri, M.R. Vaezi, R. Orru, G. Cao, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **35**, 2012, 41.
- [5] F. Deng, H.Y. Xie, L. Wang, *Materials Letters*, **60**, 2006, 1771.
- [6] L. Nikzad, T. Ebadzadeh, M.R. Vaezi, A. Tayebifard, *Micro and Nano-Letters*, **7**, 2012, 366.
- [7] Z. Zhang, X. Du, W. Wang, Z. Fu, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **41**, 2013, 270.
- [8] F.C. Sahin, B. Apak, I. Akin, H.E. Kanbur, D.H. Genckan, A. Turan, G. Goller, O. Yucel, *Solid State Sciences*, **14**, 2012, 1660.
- [9] J.J. Moore, H.J. Feng, *Progress in Materials Science*, **39**, 1995, 243.
- [10] S.T. Aruna, A.S. Mukasyan, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **12**, 2008, 44.
- [11] L. Takacs, *Progress in Materials Science*, **47**, 2002, 355.
- [12] P. Rai, J.S. Park, G.G. Park, W.M. Lee, Y.T. Yu, S.K. Kang, S.Y. Moon, B.G. Hong, *Advanced Powder Technology*, **25**, 2014, 640.
- [13] H.M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 1969, 64.
- [14] I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", VCH, Weinheim, Germany, 1995.
- [15] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, *Materials Science Reports*, **3**, 1989, 277.
- [16] F. Bernard, S. Paris, E. Gaffet, *Advances in Science and Technology*, **45**, 2006, 10.
- [۱۷] حامد روغنی ممقانی، "تهیه نانوکامپوزیت SiC-B₄C به روش SHS با تلفیق فرآیندهای فعال‌سازی مکانیکی و منیزوترمی"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ۱۳۹۳.

در تصویر TEM پس از سنتز و اسیدشویی نمونه M3 (شکل ۵) دیده می‌شود این نمونه از دانه‌هایی چند ضلعی و نسبتاً همگن با حداکثر اندازه ۷۰ nm و اغلب در حدود ۳۰ nm تشکیل شده است. نتایج بدست آمده از تصویر TEM تایید کننده نتایج محاسبه میانگین اندازه بلورک و تشکیل شدن کامپوزیت از اجزای نانومتری و در نتیجه تشکیل نانوکامپوزیت است.



شکل ۵: تصویر TEM پس از سنتز و اسیدشویی نمونه M3.

۴- نتیجه‌گیری

سیلیسیم با وجود فعال‌سازی مکانیکی و استفاده از اجاق شیمیایی قادر به انجام واکنش خود احتراقی و احیای اکسید بور نبود. منیزیم با انجام فعال‌سازی مکانیکی با انرژی پایین قادر به انجام واکنش خود احتراقی و احیای اکسید بور بود. با این وجود به علت کم بودن انرژی سیستم، کامپوزیت کاربید سیلیسیم-کاربید بور به صورت ناقص انجام شد. با افزایش انرژی فعال‌سازی مکانیکی بوسیله افزایش سرعت چرخش آسیا و نسبت گلوله به پودر، مواد باقیمانده در محصول اسیدشویی شده به شدت کاهش یافت. شرایط آسیاکاری برای نمونه‌ها با حداقل مواد