شناسایی فازهای نامطلوب و تخلیص نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربیدسیلیسیم تهیه شده به روش سنتز خود احتراقی فعال شده ی مکانیکی

حامد روغنی ممقانی[۱]، سیدعلی طیبی‌فرد*[۲]، اصغر کاظم‌زاده[۳] و لیلا نیکزاد[۴]

[۱] *کارشناس ارشد، نانو فناوری، پژوهشگاه مواد و انرژی*

[۲] *استادیار، پژوهشکده ی نیمه هادی ها، پژوهشگاه مواد و انرژی*

[۳] *دانشیار، پژوهشکده ی نیمه هادی ها، پژوهشگاه مواد و انرژی*

[۴] *استادیار، پژوهشکده ی سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی*

تاریخ ثبت اولیه: ۹۲/۸/۲۱، **تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده:** ۹۲/۱۲/۶، **تاریخ پذیرش قطعی:** ۹۲/۱۲/۱۱

چکیده کامپوزیت کاربید بور- کاربیدسیلیسیم به روش سنتز خود احتراقی فعال شده ی مکانیکی (MASHS) در این پژوهش تهیه شد. در این راستا ابتدا مواد اولیه شامل B_2O_3, Si, C, Mg توزین و در آسیای سیاره ای با اتمسفر تحت کنترل آرگون آسیا شدند. سپس بوسیله ی پرس تک محور سرد از پودر آسیا شده قرص تهیه شد و در کوره ی تیوبی اتمسفر کنترل فرایند سنتز طی شد. در مراحل مختلف برای بررسی فازهای موجود آنالیز XRD به عمل آمد. همچنین از تحلیل آنالیز XRD برای محاسبه میانگین اندازه ی بلورک ها و از آنالیز SEMو TEM برای بررسی مورفولوژی استفاده شد. محصول به دست آمده شامل MgO، B_4C و SiC است. همچنین آنالیز XRD احتمال وجود مقدار کمی، Mg_2SiO_4 و یا ترکیبات بوراتی منیزیوم و همچنین بور، کربن و سیلیسیم باقیمانده را می دهد. به منظور حذف و یا کاهش فازهای نامطلوب از اسید شویی بوسیله ی اسید کلریدریک و فعال سازی مکانیکی استفاده شد. در آنالیزهای پراش پرتو ایکس پس از اسید شویی، تاثیر بسزای اسید شویی بر حذف ناخالصی ها و بی تاثیر بودن آن بر کامپوزیت B_4C-SiC دیده شد. همچنین دیده شد که با افزایش انرژی فعال سازی، مواد باقیمانده به مقدار قابل توجهی کاهش یافتند. میانگین اندازه ی بلورک های محصول بهینه بوسیله ی معادله ی شرر ۱۱/۰۹ نانومتر برای B_4C و ۱۲/۶۶ نانومتر برای SiC محاسبه شد. همچنین آنالیزهای SEM و TEM نیز سنتز کامپوزیت کاربید بور-کاربیدسیلیسیم را در اندازه نانومتری تایید کردند. اندازه ی دانه های دیده شده بوسیله ی TEM حدود ۳۰ نانومتر بود.

کلمات کلیدی: خالص سازی، کاربید سیلیسیم، کاربید بور، سنتز خود احتراقی فعال شده ی مکانیکی، نانو کامپوزیت، اسید شویی

Identification of undesirable phases and purification boron carbide - silicon carbide nanocomposite prepared by mechanically activated SHS

H. Roghani-Mamaghani[1], S.A. Tayebifard[*1], A. Kazemzadeh[1] and L. Nikzad[2]

[1] *Semiconductor Department, Materials and Energy Research Center*
[2] *Ceramic Department, Materials and Energy Research Center*

Abstract Boron carbide - silicon carbide composite was produced by mechanically activated combustion synthesis (MASHS) method, in this study. Initially, raw materials powders containing B_2O_3, Si, C and Mg were weighed and were milled under Ar atmosphere by a planetary mill. For prepare pellets, the milled powders were pressed by uniaxial cold press and synthesis was occurred in atmosphere controlled tubal furnace. In the various steps, XRD analysis was taken to check the phases. XRD analysis used to calculate the average crystalline size and SEM and TEM analysis were taken to morphology studying. Resulting product is contains MgO, B4C and SiC. Also in the XRD analysis little chance existence of Mg_2SiO_4 or borate compounds of magnesium and remaining boron, carbon and silicon are outstanding. In order to remove or reduce undesired phases, acid leaching by hydrochloric and mechanical activation with different energies were performed. The study of X-ray diffraction analysis after acid leaching showed great influence of acid leaching by HCl to remove impurities. It was also seen that remaining substances significantly reduced by activation energy increases. Average crystalline sizes of optimal sample were calculated by Scherrer equation by 11.09 for B4C and 12.66 for SiC. The SEM and TEM analysis confirmed synthesis of nanoscale boron carbide - silicon carbide composite in nano scale. Grain size of about 30 nm was observed by TEM.

Keywords: purification, silicon carbide, boron carbide, mechanical activated combustion synthesis,, nanocomposites, acid leaching

***عهده دار مکاتبات**

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن:-، **دورنگار:**-، **پیام نگار:**a_teyebifard@yahoo.com

۱– مقدمه

SHS یا سنتز خود احتراقی، روشی پیشرفته برای انواع ترکیب‌ها مانند کاربیدها است. طی فرایند SHS، به دلیل سرعت گرم و سرد شدن زیاد سبب ایجاد عیوب مختلف می-شود. از این رو دمای زینترینگ ترکیب‌های تولید شده به روش SHS کمتر است. همچنین دیده شده است که خلوص ترکیب-های تولیدی به روش SHS بیشتر از مواد اولیه استفاده شده است. برخی ترکیب‌ها برای کامل سنتز شدن، پیش از فرایند سنتز نیاز به فعال‌سازی دارند. فعال‌سازی مکانیکی روشی ساده و مناسب برای فعال‌سازی است. همچنین، فعال سازی مکانیکی برای دست‌یابی به نانو کریستال و نانو کامپوزیت نیاز است. حین فعال‌سازی مکانیکی، برخورد گلوله‌ها به پودر مواد اولیه سبب ایجاد عیوب مختلف و ریز شدن دانه‌ها می‌شود. در نتیجه انرژی سیستم افزایش می‌یابد و سبب کاهش دمای شروع واکنش، تکمیل واکنش، سرعت بیشتر واکنش و در نهایت سنتز نانو کامپوزیت می‌شود [۱–۳]. برخی کامپوزیت‌های B_4C مانند B_4C-TiB_2 به روش MASHS سنتز شده اند [۴].

کاربید بور به دلیل داشتن ترکیب مناسبی از ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی، مانند، سختی بالا، مقاومت به سایش، دمای ذوب بالا(~۳۰۰۰K)، چگالی پایین (g/cm^3 ۲/۵۲)، جاذب نوترون بودن و پایداری شیمیایی بالا؛ در انواع ابزار برش، صنعت هسته‌ای، ابزار جنگی و کاربردهای ترمودینامیک، به‌کار برده می‌شود [۵, ۶]. از طرف دیگر، کاربید سیلیسیم به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی همچون دمای ذوب بالا (~۳۰۰۰K)، چگالی پایین (g/cm^3 ۳/۲۱)، پایداری شیمیایی، سختی بالا و مقاوت به خوردگی بالا، در صنعت مورد توجه است و در مواد ساینده و ابزار برش، وسایل الکترونیکی، المنت های حرارتی و صنعت هسته‌ای به کار برده می‌شود [۷, ۸]. با این وجود، کاربید بور و کاربید سیلیسیم به علت زینتر پذیری دشوار، باید با مواد دیگر کامپوزیت شده تا آسان‌تر به صورت چگال درآمده و قطعه تولید شود. در این راسته، ایجاد کامپوزیت این دو می‌تواند سبب بهبود زینتر پذیری و بهبود ویژگی های قطعه زینتر شده بشود [۹–۱۱].

ممکن است برخی ناخالصی‌ها یا ترکیب‌های ناخواسته طی فرایند سنتز تولید شوند. برای زدودن ناخالصی‌ها و ترکیب‌های ناخواسته، از اسید شویی استفاده می‌شود. در پژوهش‌های بسیاری، از اسیدشویی بوسیله‌ی اسید کلریدریک با غلظت‌های مختلف و زمان های متفاوت برای زدودن MgO و دیگر مواد نامطلوب استفاده شده است [۵, ۶, ۱۰, ۱۲].

در این پژوهش نانو کامپوزیت کاربید بور–کاربید سیلیسیم به روش سنتز خود احتراقی سنتز و وجود ناخالصی‌ها در نمونه های سنتز شده بررسی شد. در ادامه تاثیر اسید شویی و فعال سازی مکانیکی بر حذف و یا کاهش ناخالصی‌ها بررسی شد.

۲– نحوه آزمایش

مواد اولیه‌ی مورد استفاده عبارت بودند از: پودر گرافیت و پودر سیلیسیم با خلوص بالای ۹۹ درصد و ساخت شرکت Merck، پودر آزمایشگاهی منیزیم و اکسید بور با خلوص بالای ۹۹ درصد و اسید کلریدریک ٪۳۷، ساخت شرکت Merck. برای انجام این پژوهش به منظور آسیا کاری از دستگاه های آسیای سیاره ایPM100 ساخت شرکت Retsch و ظرف آسیای ۲۵۰ml با اتمسفر آرگون تحت کنترل و گلوله های فولادی مقاوم به سایش ساخت شرکت Retsch به کار گرفته شد. برای تهیه قرص از مواد آسیا شده، از پرس تک محور سرد و برای سنتز قرص‌ها از کوره ی تیوبی اتمسفر کنترل استفاده شد. برای بررسی فازهای تولید شده و اندازه دانه‌ها در محصول از دستگاه های آنالیز پراش پرتو ایکس PW3710 با منبع پرتوی مس ساخت شرکت Philips، میکروسکوپ الکترونی روبشی CambridgeS360 و نیز میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips-CM30 استفاده شد.

در معادله‌های (۱) و (۲) واکنش‌های مورد نظر برای تشکیل کامپوزیت کاربید بور–کاربید سیلیسیم و کاربید بور نشان داده شده است. با توجه به پژوهش انجام گرفته توسط نیکزاد و همکاران [۶] یک مول منیزیم اضافی برای احیای اکسید بور در نظر گرفته شد. مطابق جدول (۱) مواد اولیه توزین و آسیا کاری شدند.

$$2B_2O_{3(S)} + Si_{(S)} + 2C_{(S)} + 7Mg_{(S)} \rightarrow B_4C_{(S)} + SiC_{(S)} + (7-x)MgO_{(S)} + xMg_{(g)}$$

$$\Delta G^{\circ} \cong -1232 KJmol^{-1} \quad \text{(معادله ۱)}$$

$$2B_2O_{3(S)} + C_{(S)} + 7Mg_{(S)} \rightarrow B_4C_{(S)} + (7-x)MgO_{(S)} + xMg_{(g}$$

$$\Delta G^{\circ} \cong -1161 KJmol^{-1}$$ (معادله ۲)

جدول ۱. مشخصات استوکیومتری و آسیای نمونه ها

نام نمونه	استوکیومتری	زمان زمان آسیاکاری (ساعت)	نسبت نسبت گلوله به پودر	سرعت سرعت چرخش آسیا* (دور در دقیقه)
S0	مطابق معادله ۱	۰	–	–
S1	//	۱۲	۱۰	۲۰۰
S2	//	۱۲	۲۰	۲۰۰
S3	//	۱۲	۲۰	۳۰۰
S4	//	۱۵	۲۰	۳۰۰
C1	مطابق معادله ۲	۱۲	۱۰	۲۰۰

*سرعت گردش انتقالی و وضعی کاپ در دستگاه آسیای مورد استفاده یکسان است.

از مواد اولیه پس از توزین و آماده سازی توسط پرس سرد تک محور تحت فشار ۲۰۰MPa قرص تهیه شد. قطر و ارتفاع قرص های تهیه شده به ترتیب حدود ۱ و ۰/۵ cm بود. این قرص ها در کوره تیوبی با اتمسفر تحت کنترل آرگون در دمای ۱۰۰۰°C سنتز شدند. پس از سنتز، به منظور اسید شویی، ۳/. گرم از پودر سنتز شده بوسیله ی ۳۰ میلی لیتر اسید کلریدریک یک مولار، به مدت یک ساعت در دمای ۸۰°C اسیدشویی شد.

برای محاسبه‌ی میانگین اندازه‌ی بلورک های نمونه با سنتز مناسب از معادله ی شرر استفاده شد [۱۳]. ابتدا بوسیله ی معادله ی کاگلیوتی [۱۴] (معادله‌ی ۳) پهنای پیک نمونه ی استاندارد Si در زوایای مد نظر محاسبه شد و سپس پهنای پیک به دست آمده از الگوی XRD نمونه ی پس از اسید شویی بوسیله ی پهنای پیک Si استاندارد تصحیح شد (معادله-ی ۴) و در نهایت بوسیله ی معادله ی شرر (معادله ۵) میانگین اندازه بلورک ها محاسبه گردید.

$$A\tan^2\theta + C\tan\theta + E = FWHM^2 = B_{std}^2$$ (معادله ۳)

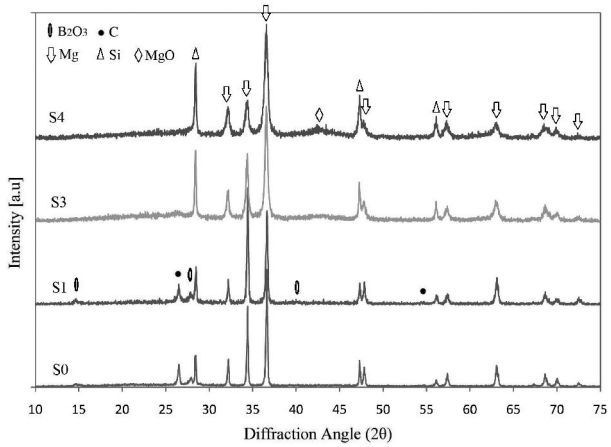
$$B = \sqrt{(B_{obs}^2 - B_{std}^2)}$$ (معادله ۴)

$$B\ Cos = \frac{k\lambda}{D}$$ (معادله ۵)

در معادلات بالا ***FWHM*** پهنای پیک در نصف ارتفاع، B_{std} پهنای پیک استاندارد در نصف ارتفاع، B_{obs} پهنای پیک مشاهده شده در نصف ارتفاع، D اندازه‌ی بلورک، K ضریب شکل، λ طول موج پرتو استفاده شده، θ زاویه انعکاس پرتو و A,C,E ثوابت معادله می‌باشند.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

در فرآیند MASHS افزایش انرژی آسیاب تا جایی مطلوب است که در حین فرآیند آسیا هیچ فازی سنتز نشود [۳] برای بررسی این موضوع، از پودر مواد اولیه آماده‌سازی شده، قبل از سنتز آنالیز پراش اشعه ایکس به عمل آمد. در شکل (۱) نتایج آنالیزهای انجام شده نشان داده شده است.



شکل ۱. نمودار آنالیز XRD نمونه ها پس از توزین و آماده سازی

با بررسی الگوهای پراش شکل (۱) در آنالیز نمونه ی S4 پیک اول اکسید منیزیم دیده می‌شود، اما در سه نمودار دیگر هیچ فاز اضافه‌ای دیده نمی‌شود. وجود اکسید منیزیم در S4 نشانگر مناسب نبودن ۱۵ ساعت آسیا کاری برای مواد اولیه با شرایط نمونه‌ی S4 است. همچنین، مواد آسیا شده ی این نمونه برای سنتز مناسب نمی‌باشند. دیده نشدن ماده اضافی در الگوی سایر نمونه‌ها موید صحت مواد اولیه مورد استفاده و تشکیل نشدن فاز حین آسیا کاری آن‌ها می‌باشد.

در شکل (۱) مشاهده می‌شود که با انجام آسیا کاری پیک‌ها پهن‌تر شده‌اند که این به دلیل کوچکتر شدن بلورک‌های مواد حین آسیا کاری می‌باشد. در نمونه‌های آسیا شده

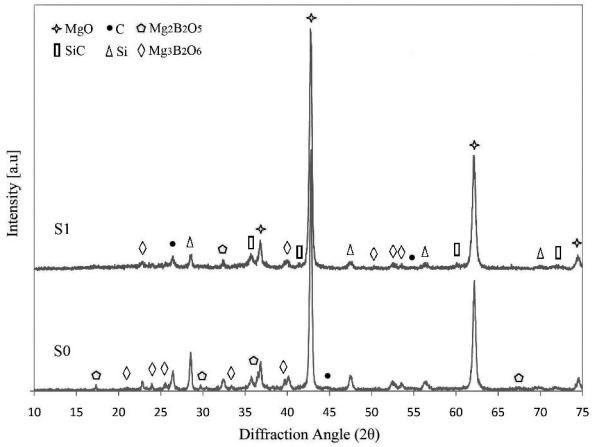
۳۸/۵۱۹۳ درصد وزنی اکسید بور وجود دارد اما پیک‌هایی با ارتفاع بسیار کم از این ماده دیده می‌شود که این مورد به دلیل ضریب جذب جرمی پایین اکسید بور نسبت به سایر مواد اولیه می‌باشد [۱۵]. در نمودار شکل (۱) در نمونه‌ی S3 تنها پیک اول اکسید بور قابل شناسایی است که در مقایسه با نمونه‌ی S1 این امر به دلیل قدرت بیشتر آسیا کاری و قرار گیری اکسید بور به صورت آمورف در پس زمینه الگوی پراش می‌باشد.

ضریب جذب جرمی کربن نیز پایین و درصد جرمی این عنصر در مواد اولیه کم (۶/۶۴۵۲) می باشد اما به دلیل جهت-گیری مناسب صفحات هگزاگونال گرافیت، پیک اول آن به خوبی دیده می شود. اما کربن نیز با افزایش انرژی آسیا کاری پهن و کوتاهتر شده به صورتی که در S4 دیده نمی‌شود.

همان‌طور که اشاره شد، پس از مرحله آسیا کاری نوبت به سنتز نمونه‌های تهیه شده از مواد آسیا شده می‌رسد. انرژی آزاد گیبس معادله (۱) به خوبی نشان دهنده‌ی انجام پذیر بودن واکنش است. از طرفی دیگر محاسبه ی دمای آدیاباتیک این واکنش (T_{ad}=۲۷۵۰K) مطابق معادله ۶ به مراتب از حداقل دمای آدیاباتیک مجاز جهت انجام پذیر بودن یک واکنش خود احتراقی(T_{ad}=۱۸۰۰K) بیشتر بوده و این خود مؤید یک واکنش خود به خودی احتراقی است [۱و۱۹].

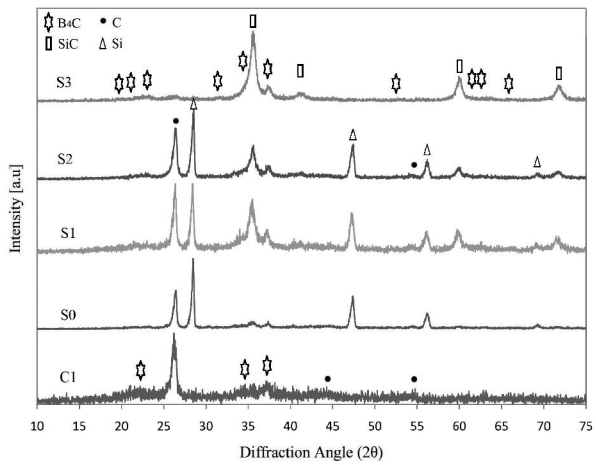
$$\Delta H_r^{\circ} = \int_{298K}^{T_{ad}} \sum nC_P dT \qquad \text{(معادله ۶)}$$

شکل (۲) نمودارهای XRD نمونه‌ها پس از سنتز را نشان می‌دهد. در این نمودارها، همان طور که از معادله‌ی (۱) برمی آید اکسید منیزیم سنتز شده و فاز غالب می‌باشد. در این شکل کاربیدسیلیسیم دیده می‌شود اما کاربید بور به دلیل ضریب جذب پایین و همپوشانی با پیک‌های مواد با ضریب جذب بالاتر دیده نمی شود. در نمونه های S0 که بدون آسیا است و در نمونه ی S1 که آسیا شده است، مواد اولیه گرافیت و سیلیسیم دیده می شوند. که این نشان دهنده ی کافی نبودن انرژی سیستم و انجام نشدن کامل واکنش است. همچنین کربن و سیلیسیم در S1 نسبت به S0 کمتر شده اند. بنابراین برای تولید کامپوزیت B_4C-SiC، مواد اولیه نیاز به آسیا کاری با انرژی بیشتر نسبت به S1 دارند.



شکل۲. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ها پس از سنتز

در الگوهای پس از سنتز نمونه ها، بجز پیک های ترکیب های یاد شده پیک های دیگری نیز دیده می شوند که با داشتن الگوی XRD پس از سنتز نمونه ها نمی توان ترکیبی که این پیک ها به آن تعلق دارد را مشخص کرد. زیرا این پیک ها با ترکیب های $Mg_3B_2O_6$، $Mg_2B_2O_5$ و Mg_2SiO_4 تطابق دارند. Mg_2SiO_4 می تواند با ترکیب اکسید سیلیسیم و اکسید منیزیم بوجود آید. وجود $Mg_3B_2O_6$ و $Mg_2B_2O_5$ در سیستم های حاوی اکسید بور و منیزیم بوسیله ی Alkan و همکاران [۱۶] و همچنین نیکزاد [۶] و همکاران تایید شده است اما با توجه به وجود سیلیسیم در سیستم، احتمال وجود Mg_2SiO_4 نیز وجود دارد. با توجه به مطالعات انجام شده Mg_2SiO_4 نسبت به اسید شویی که برای حذف اکسید منیزیم انجام شده، پایدار است و نباید به طور محسوسی با این اسید شویی حذف شود [۱۷] اما $Mg_3B_2O_6$ و $Mg_2B_2O_5$ این گونه نیستند [۱۶]. بنابراین مقایسه الگوی پراش قبل و بعد از اسید شویی می‌تواند به مشخص شدن ترکیب مجهول کمک کند.



شکل۳. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ها پس از اسید شویی

در شکل (۳) دیده می شود که اسید شویی انجام شده کاملاً در حذف اکسید منیزیم موثر بوده و پیک‌های مجهول مورد بحث نیز پس از اسید شویی حذف شده‌اند که این تایید کننده‌ی تعلق پیک‌های مذکور به $Mg_3B_2O_6$ و $Mg_2B_2O_5$ می‌باشند. برای حذف اکسید منیزیم معادله‌ی (۷) در نظر گرفته شده است [۱۲].

$$MgO_{(S)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow Mg^{+2}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)} + H_2O_{(aq)} \quad \text{(معادله ۷)}$$

$$\Delta_r G^{\circ} = -122.998\ KJ/mol_{MgO}$$

در مورد حذف $Mg_3B_2O_6$ به نظر می‌رسد این ترکیب در محلول اسیدی به اکسید بور و اکسیو منیزیم تجزیه شده و اکسید منیزیم طبق معادله (۷) در محلول اسیدی حل شده و اکسید بور در زمینه الگوی پراش به صورت آمورف قرار گرفته است.

در شکل (۳) دیده می‌شود که با انجام آسیا کاری، تشکیل ترکیب‌های B_4C و SiC شدت گرفته است. در الگوی پس از اسیدشویی نمونه‌ی S1 مقدار زیادی سیلیسیم و کربن واکنش نداده دیده می‌شوند اما اکسید بور دیده نمی‌شود. به همین دلیل، برای اینکه مشخص شود در این شدت آسیا کاری کربن باقیمانده ناشی از تشکیل نشدن کامل کدام ماده است، نمونه ی C1 آماده، سنتز و اسیدشویی شد (مطابق معادله ی ۲). الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه پس از اسیدشویی، مقدار زیادی کربن باقیمانده همراه با کاربید بور تولید شده را نشان می‌دهد. همچنین این الگو دارای زمینه‌ی زیادی است که نشانگر وجود اکسید بور باقیمانده می‌باشد.

با مقایسه‌ی الگوهای XRD شکل (۳) مشاهده می شود که با افزایش انرژی آسیاکاری مقدار مواد اولیه باقیمانده کم شده و در نمونه‌ی S3 به حداقل رسیده است. همچنین در مقایسه‌ی نمونه‌های S2 و S3 به نظر می‌رسد که در فعال‌سازی مکانیکی انجام شده، تاثیر افزایش سرعت گردش ظرف آسیاکاری بیشتر از افزایش نسبت گلوله به پودر بوده است. این امر به دلیل تاثیر افزایش سرعت دستگاه بر دو سرعت گردش انتقالی و وضعی می باشد. همچنین با توجه به معادله ی انرژی جنبشی ذرات (معادله ۸) [۱۸]، افزایش سرعت نسبت به افزایش جرم در میزان انرژی جنبشی اجسام تاثیر بیشتری دارد.

$$K = 1/2mV^2 \quad \text{(معادله ۸)}$$

در معادله بالا، m جرم، V سرعت و K انرژی جنبشی می‌باشند.

با وجود انجام حداکثر فعال سازی مکانیکی در نمونه‌ی S3، مقداری گرافیت آزاد وجود دارد که با توجه به کارهای انجام گرفته در گذشته [۶]، مهم ترین دلیل این مسئله، انفجاری بودن و آدیاباتیک نبودن واکنش است که سبب تبخیر منیزیم و خارج شدن انرژی از سیستم می‌شود. در نتیجه مقداری از اکسید بور به صورت احیا نشده باقی می‌ماند. البته کاربیدی بودن هردو ترکیب موجود در کامپوزیت، سبب شده تا حتی در صورت مقدار کمی سیلیسیم و اکسید بور باقیمانده، پیک کربن آزاد بیشتر دیده شود. همچنین اکسید بور به سرعت رطوبت را جذب می‌کند. اکسید بور که رطوبت جذب کرده یا اسید بوریک با فرمول $H_3BO_3(H_6B_2O_6)$، وزن بیشتری نسبت به اکسید بور دارد به همین دلیل هنگام توزین، استوکیومتری به هم خورده و کربن باقیمانده در سیستم وجود خواهد داشت. به هر میزان که اکسید بور قبل از توزین بیشتر در معرض هوا و رطوبت باشد درصد بیشتری کربن اضافی وارد سیستم می‌شود. البته کمتر بودن بور نسبت به مقدار استوکیومتری در سیستم سبب باقیماندن منیزیم نمی‌شود زیرا منیزیم اضافی هنگام واکنش تبخیر می‌شود.

برای برطرف کردن مشکل تبخیر منیزیم پیشنهاد می‌شود واکنش در راکتور با فشار بالای گاز خنثی صورت گیرد و یا برای سنتز در کوره تیوبی، به میزان منیزیم استفاده شده در این پژوهش اضافه گردد. برای بر طرف کردن مشکل جذب رطوبت پیشنهاد می‌شود که اکسید بور در دسیکاتور نگه‌داری شده و فاصله خارج کردن ماده از محفظه دسیکاتور تا توزین کوتاه شده یا در صورت نگه‌داری نامناسب، ابتدا اکسید بور کلسینه شود و بعد بلافاصله توزین گردد.

نمونه‌ی S3 از نظر سنتز کامپوزیت B_4C-SiC و مقدار ناخالصی‌ها بهترین نمونه در نمونه‌های سنتز شده است. برای اندازه‌گیری میانگین اندازه بلورک‌های این نمونه از معادله‌ی شرر استفاده شد. بدین‌ترتیب میانگین اندازه بلورک‌های B_4C ۱۱/۰۹ نانومتر و SiC ۱۲/۶۶ نانومتر محاسبه شد.

در تصویر SEM نمونه‌ی S3 پس از سنتز (شکل ۴–الف) دیده می‌شود که کامپوزیت سنتز شده حاوی

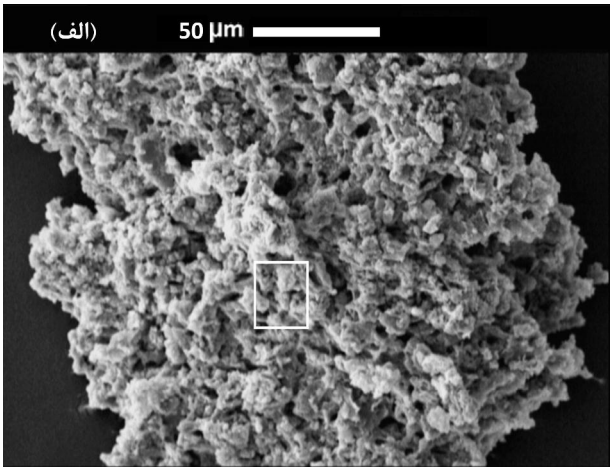
ذره‌های متخلخل بزرگ با ابعاد بیش از ۱۰۰ میکرومتر هستند. برای وجود این تخلخل‌ها سه دلیل می‌توان برشمرد [۱۹]: ۱) به دلیل وجود گاز بین ذرات پرس شده، ۲) و نیز تبخیر منیزیم در کوره و انبساط و خروج گازها حین بالارفتن دمای نمونه به وجود آمده‌اند. ۳) همچنین چگالی مخلوط مواد اولیه و کامپوزیت $SiC-B_4C-MgO$ سنتز شده (چگالی ذاتی)، بوسیله‌ی معادله (۹) [۲۰] به ترتیب $۲/۱۹g/cm^3$ و $۳/۳۱g/cm^3$ محاسبه شد. بیشتر بودن چگالی ذاتی محصول‌ها نسبت به مواد اولیه و درنتیجه ایجاد انقباض در نمونه نیز سبب بوجود آمدن حفره‌ها می‌شود.

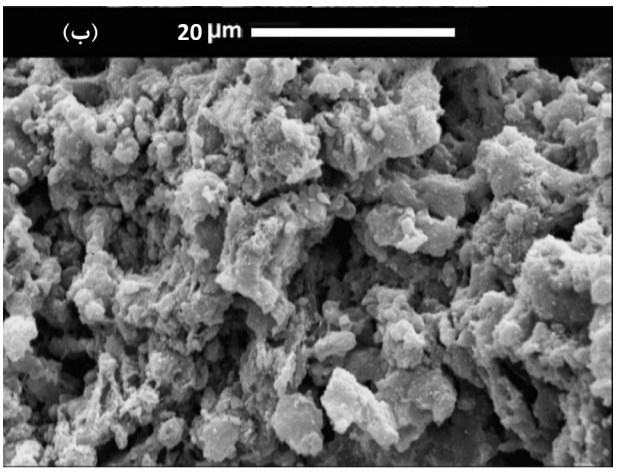
$$d_T = \frac{\sum M_i}{\sum (M_i / d_i)} \qquad \text{(معادله ۹)}$$

در معادله بالا، d_T چگالی ذاتی مخلوط چند ماده، M_i نسبت جرمی و d_i چگالی ذاتی هر جزء تشکیل دهنده می‌باشد.

در بزرگ نمایی بیشتر شکل (۴–الف) و (۴–ب) مشخص است که ذرات بزرگ از آگلومره شدن دانه‌هایی با ابعاد زیر میکرون تا حداکثر ۱۰ میکرومتر بوجود آمده‌اند. ذره‌های چند میکرومتری شکلی خشن داشته و صفحه‌ای شکل هستند. در تصویر پس از اسیدشویی این نمونه (شکل ۴–پ) دیده می‌شود که زمینه‌ی اکسید منیزیم کاملاً بوسیله‌ی اسیدشویی، حذف شده است و طبق آنالیز XRD ارایه شده در شکل (۳–ب) فازهای غالب، کاربید بور و کاربیدسیلیسیم می‌باشند. در شکل (۴–پ) ذره‌هایی با حداکثر اندازه‌ی ۵ میکرومتر دیده می‌شوند. در بزرگنمایی بیشتر (شکل ۴–ت) به خوبی دیده می‌شود که ذره‌های شکل (۴–پ) خود از آگلومره شدن دانه‌های ۹۰ تا ۲۰۰ نانومتری تشکیل شده‌اند.

شکل (۵) تصویر تهیه شده بوسیله ی میکروسکوپ الکترونی عبوری از کامپوزیت $SiC-B_4C$ را نشان می‌دهد. در تصویر TEM گرفته شده از نمونه‌ی S3 به خوبی مشخص است که دانه‌های با ابعاد بین ۹۰ تا ۲۰۰ نانومتری اشاره شده، در تصویر SEM خود از دانه‌هایی با حداکثر اندازه ی ۶۰ نانو متر (اغلب زیر ۳۰ نانومتر) تشکیل شده اند. اندازه‌ی دانه‌های دیده شده نزدیک به میانگین اندازه‌ی بلورک‌های محاسبه شده بوسیله‌ی معادله‌ی شرر است. یکنواختی اندازه و شکل دانه‌ها به خوبی در تصاویر TEM دیده می‌شود که این موید موفق بودن روش MASHS در سنتز نانوکامپوزیت B_4C-SiC با مورفولوژی مناسب می‌باشد.

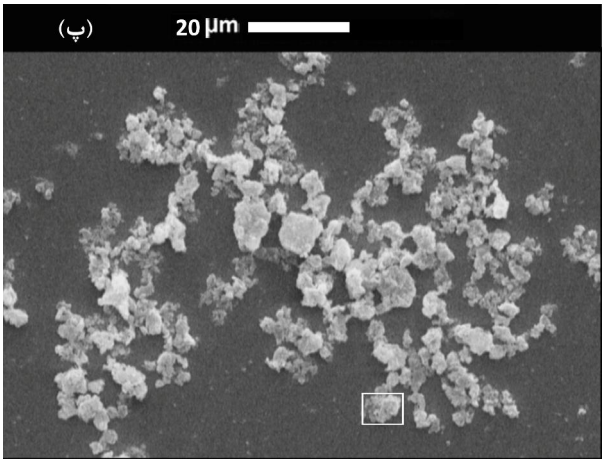


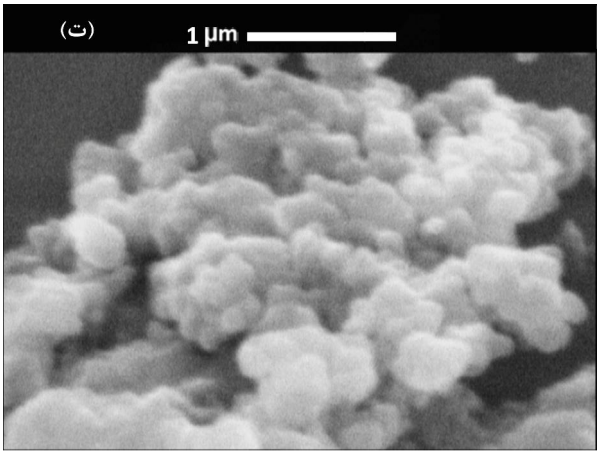


شکل ۴. تصویر SEM از الف) نمونه‌ی S3 پس از سنتز، ب) بزرگ نمایی بیشتر از قسمت مشخص شده در تصویر الف

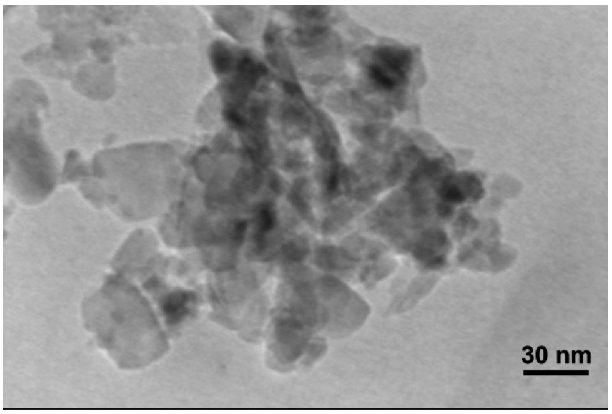
۴- نتیجه‌گیری

کامپوزیت کاربید سیلیسیم- کاربید بور به روش سنتز خود احتراقی تولید شد. اسیدشویی بوسیله‌ی اسید کلریدریک در حذف فازهای نامطلوب موفق بود. با انجام آسیاکاری تولید فازهای مطلوب شدت گرفت و نیز با افزایش انرژی آسیاکاری از طریق افزایش نسبت گلوله به پودر به ۲۰:۱، سرعت چرخش آسیا به ۳۰۰rpm و زمان آسیا کاری به ۱۲ ساعت، مواد باقیمانده و فازهای ناخواسته، در نمونه‌ی S3 به حداقل رسیدند. میانگین اندازه‌ی بلورک‌های محصول بهینه بوسیله‌ی معادله‌ی شرر ۱۱/۰۹ برای B_4C و ۱۲/۶۶ برای SiC محاسبه شد که تصاویر تهیه شده بوسیله‌ی میکروسکپ الکترونی عبوری نیز این نتایج و در نتیجه سنتز کامپوزیت در مقیاس نانومتری را تایید می‌کند.





شکل ۴. تصویر SEM از پ) نمونه‌ی S3 پس از سنتز و اسید شویی، ت) بزرگ‌نمایی بیشتر از قسمت مشخص شده در تصویر



شکل ۵. تصویر TEM از نمونه ی S3 پس از سنتز و اسید شویی

مراجع

1. J.J. Moore, H.J. Feng, Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters, Progress in Materials Science, 39 (1995) 243-273. S.T. Aruna, A.S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 12 (2008) 44-50.
2. L. Takacs, Self-sustaining reactions induced by ball milling, Progress in Materials Science, 47 (2002) 355-414.
3. L. Nikzad, R. Licheri, M.R. Vaezi, R. Orrù, G. Cao, Chemically and mechanically activated combustion synthesis of B4C–TiB2 composites, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 35 (2012) 41-48.
4. F. Deng, H.Y. Xie, L. Wang, Synthesis of submicron B4C by mechanochemical method, Materials Letters, 60 (2006) 1771-1773.
5. L. Nikzad, T. Ebadzadeh, M.R. Vaezi, A. Tayebifard, Effect of milling on the combustion synthesis of ternary system B_2O_3, Mg and C, Micro & Nano Letters, IET, 7 (2012) 366-369.
6. H.-B. Jin, J.-T. Li, M.-S. Cao, S. Agathopoulos, Influence of mechanical activation on combustion synthesis of fine silicon carbide (SiC) powder, Powder Technology, 196 (2009) 229-232.
7. A. Morancais, F. Louvet, D.S. Smith, J.-P. Bonnet, High porosity SiC ceramics prepared via a process involving an SHS stage, Journal of the European Ceramic Society, 23 (2003) 1949-1956.
8. G. Liu, J. Li, Y. Shan, J. Xu, Highly dense β-SiC ceramics with submicron grains prepared by sintering of nanocrystalline powders, Scripta Materialia, 67 (2012) 416-419.
9. Z. Zhang, X. Du, W. Wang, Z. Fu, H. Wang, Preparation of B4C–SiC composite ceramics through hot pressing assisted by mechanical alloying, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 41 (2013) 270-275.
10. F.C. Sahin, B. Apak, I. Akin, H.E. Kanbur, D.H. Genckan, A. Turan, G. Goller, O. Yucel, Spark plasma sintering of B4C–SiC composites, Solid State Sciences, 14 (2012) 1660-1663.
11. U. Demircan, B. Derin, O. Yücel, Effect of HCl concentration on TiB2 separation from a self-propagating high-temperature synthesis (SHS) product, Materials Research Bulletin, 42 (2007) 312-318.
12. N.S. Gonçalves, J.A. Carvalho, Z.M. Lima, J.M. Sasaki, Size–strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening, Materials Letters, 72 (2012) 36-38.
13. J.P. Cline, C.E. Crowder, J.A. Kaduk, S.B. Robie, D.K. Smith, R.A. Young, Recommendations for Calculated Reference Powder Diffraction Patterns, in, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1996.
14. X'Pert HighScore Plus, in, PANalytical B.V, 2006.
15. M. Alkan, M.S. Sonmez, B. Derin, O. Yücel, Effect of initial composition on boron carbide production by SHS process followed by acid leaching, Solid State Sciences, 14 (2012) 1688-1691.
16. O.S. Pokrovsky, J. Schott, Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12, Geochimica et Cosmochimica Acta, 64 (2000) 3313-3325.
17. David Halliday, Robert Resnick, J. Walker, FUNDAMENTALS OF PHYSICS, John Wiley & Sons, Inc, 2011.
۱۸.س.ع. طیبی فرد ,بررسی پارامترهای موثر بر سنتز مولیبدن دی سیلیساید پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۷۷.
19. H. Wu, M. Gao, D. Zhu, S. Zhang, Y. Pan, H. Pan, Y. Liu, F.J. Oliveira, J.M. Vieira, SiC whisker reinforced multi-carbides composites prepared from B4C and pyrolyzed rice husks via reactive infiltration, Ceramics International, 38 (2012) 3519-3527.