

## بررسی تاثیر افزودنی آهن بر سنتز $Si_3N_4$ به روش کربوترمال و نیتريداسيون از پيش سازه MCM-48 و ساكاروز

علی قلمزن<sup>۱\*</sup>، امیر عباس نوربخش<sup>۲</sup>، مجتبی نصر اصفهانی<sup>۳</sup>، روزبه جواد کلباسی<sup>۴</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۲- دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۴- استادیار، دانشکده شیمی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

\*Ali.ghalamzan@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۸/۱۵، تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۰/۲۴)

### چکیده

در تحقیق حاضر نقش افزودنی آهن بر سنتز نیتريد سيليسیوم به روش کربوترمال و نیتريداسيون از پيش سازه سيليكاتي MCM-48 و عامل کربنی ساكاروز بررسی شد. ابتدا مزوحفره سيليكاتي سنتز گردید. سپس با استفاده از انحلال MCM-48 و ساكاروز در آب دو بار تقطير و خشک نمودن رسوب حاصله، مخلوط های دو تایی آماده شد. جهت بررسی نقش آهن، با افزودن آهن در محدوده یک، دو و سه درصد وزنی به مخلوط فوق، سیستم های سه تایی نیز آماده گردید. سپس عملیات نیتريداسيون در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد و تحت اتمسفر نیتروژن انجام شد. خواص فیزیکی و میکروساختاری پيش سازه سيليكاتي و نمونه های تولید شده به کمک تکنیک های گوناگون مانند الگوی پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، آزمون ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن و میکروسکوپ الکترونی عبوری مشخصه یابی شد. نتایج نشان می دهد با افزایش درصد وزنی آهن، میزان نیتريد سيليسیوم حاصله افزایش می یابد که بیانگر نقش کاتالستی این افزودنی می باشد. در واقع افزودنی آهن با تشکیل سيليسایدهای آهن، مکان های مناسبی را جهت جوانه زنی نیتريد سيليسیوم فراهم می آورد که سبب بهبود سینتیک و اکشن نیتريداسيون می گردد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز مورفولوژی متخلخل را برای نیتريد سيليسیوم نشان می دهد. مطالعات آزمون ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن نیز نشان می دهد، نمونه های نهایی دارای قطری کوچکتر نسبت به پيش سازه سيليكاتي است و خصوصیات یک ماده میکرو حفره را دارا می باشد.

### واژه های کلیدی:

نیتريد سيليسیوم، کربوترمال و نیتريداسيون، مزوپور.

### ۱- مقدمه

مناسبی همچون تافنس شکست بالا، استحکام مناسب در درجه حرارت بالا، مقاومت در برابر خوردگی و پایداری در

سرامیک های بر پایه نیتريد سيليسیوم ( $Si_3N_4$ ) کاندیدای مناسبی جهت کاربردهای مهندسی بوده و به دلیل خواص

سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) تا مواد درشت حفره (مزوپور) را به عنوان عوامل سیلیکاتی معرفی می نماید [۲-۷]. اخیراً استفاده از مواد مزوپور جهت سنتز نانو ساختارهای غیر اکسیدی، توجه محققین را به خود جلب نموده است. مواد مزوپور دسته ای از مواد نانو حفره با قطر (۵۰-۲) نانومتر می باشند که بر اساس مواد تشکیل دهنده حفرات به دو دسته سیلیکاتی و غیر سیلیکاتی تقسیم می شوند. از ترکیبات سیلیکاتی می توان به خانواده های FSM-n, MSU-n, SBA-n, M41S اشاره نمود. در این میان بیشترین مطالعه روی خانواده M41S صورت گرفته است. این گروه دارای اعضای MCM-41, MCM-48 و MCM-50 می باشد که MCM-48 نسبت به دیگر اعضا دارای خصوصیات برجسته ای مانند سطح ویژه بالا و قطر حفرات بزرگ تراست [۸-۹]. در جدول ۱ به مشخصات فیزیکی و شیمیایی مواد مزوپور اشاره شده است.

برابر شوک حرارتی در سال های گذشته مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱]. در زمینه سنتز  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ، روش های متفاوتی توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته که به طور خلاصه می توان به روش های زیر اشاره نمود. نیتزیده کردن پودر سیلیکون فلزی:



رسوب فاز گازی:



واکنش احیای کربوترمال  $\text{SiO}_2$  در اتمسفر نیتروژن:



در این میان روش احیای کربوترمال و نیتزیداسیون بیشتر مورد توجه بوده است. نگاهی گذرا در مواد اولیه مورد مصرف توسط پژوهشگران، تنوع بسیار زیاد سیلیسیوم (Si)،

جدول (۱): مشخصات فیزیکی و شیمیایی مواد مزوپور

نام ماده	قطر حفرات nm	حجم حفرات $\text{Cm}^3/\text{gr}$	سطح ویژه $\text{m}^2/\text{gr}$	ساختار شبکه
MCM-41	۲-۱۰	۱	۱۰۰۰ - ۱۳۰۰	هگزاگونال لانه زنبوری
MCM-48	۲-۵۰	۰/۹ - ۱/۳	۹۰۰ - ۱۳۰۰	مکعبی
MCM-50	۲-۵۰	—	—	ورقه ورقه

و تغییرات ساختاری محصول به دست آمده و تأثیر آن بر خواص مکانیکی بوده است [۱۰]. اما نقش آهن در نیتزیداسیون سیلیکون نیز توسط محققین زیادی مورد مطالعه قرار گرفته است که هر کدام به نتایج گوناگونی دست یافته اند. در حالی که توافق کلی اکثر مطالعات بر این است که آهن نقش مثبتی در فرآیند نیتزیداسیون ایفا می نماید. بررسی مطالعات کتابخانه ای نشان می دهد تحقیقات زیادی برای بررسی نقش افزودنی ها با استفاده از پیش سازه های سیلیکاتی مزوپور صورت پذیرفته است. در تحقیق حاضر

روش سنتز  $\text{Si}_3\text{N}_4$  هر چه باشد و مواد اولیه به هر صورت انتخاب شوند، تشکیل، مورفولوژی و خواص محصول حاصله شدیداً تحت تأثیر نوع افزودنی و دمای عملیات می باشد. محققین چندی در زمینه نقش افزودنی ها بر فرآیند سنتز  $\text{Si}_3\text{N}_4$  کار تحقیقاتی انجام داده و به نتایج گوناگونی دست یافته اند. در این میان به نظر می رسد نقش کاتالیستی افزودنی ها بسیار برجسته است.

باید گفت عمده فعالیت های تحقیقاتی در ارتباط با بررسی نقش افزودنی های اکسیدی و تمایل به تشکیل فاز مایع

## ۲- مواد و روش ها

مشخصات مواد اوليه مورد مصرف در پروژه تحقيقاتي حاضر در جدول ۲ آمده است.

نقش افزودنی آهن بر سنتز نیتريد سيليسیوم به روش احیای کربوترمال و نیتريداسيون با استفاده از پيش سازه سيليكاتي مزوپور MCM-48 و عامل کربنی ساكاروز مورد بررسی قرار گرفت.

جدول (۲): مشخصات مواد اوليه مورد مصرف در تحقيق حاضر

فرمول ملكولي	كد خلوص	شرکت سازنده	نام تركيب
C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN	۱۰۲۳۴۲	MERCK	ستيل تری متیل آمونیوم بروماید
C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si	۸۰۰۶۵۸	MERCK	تترا اتیل اورتو سيليكات
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	۱۰۰۹۸۳	MERCK	اتانول
NH <sub>3</sub>	۱۰۵۴۲۲	MERCK	آمونیاك
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	۱۰۷۶۵۱	MERCK	ساكاروز
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O		MERCK	نیترات آهن
NaNO <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O		MERCK	نیترات سدیم

این مخلوط ها تعیین گردید که برای تهیه هر کدام، ۰/۳۶ گرم از MCM-48 و ۰/۳۳ گرم از ساكاروز به همراه درصد وزنی مشخص در محدوده ی یک، دو و سه درصد وزنی از آهن یا سدیم در ۵۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر حل گردید. سپس رسوب به دست آمده در خشک کن (دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۲۴ ساعت)، خشک گردید. مخلوط های به دست آمده ابتدا در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۳ ساعت در اتمسفر گاز نیتروژن با نرخ ۱۰ میلی لیتر بر دقیقه پیشگرم گردید. سپس با ثابت ماندن فشار گاز نیتروژن، درجه حرارت کوره به ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد رسیده و عملیات نیتريداسيون به مدت سه ساعت در درجه حرارت ماکزیمم (۱۴۰۰ °C) انجام شد. در جدول ۳ مقادیر مواد اوليه در ترکیب مخلوط های دو و سه تایی آمده است. در این جدول تمامی مقادیر بر حسب گرم می باشد.

به منظور تهیه مزوحفره سيليكاتي MCM-48 ابتدا ۲/۴ گرم (۶/۶ میلی مول) ستيل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) در ۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل شد و سپس ۵۰ میلی لیتر (۰/۸۷ مول) اتانول به این محلول اضافه شد. به منظور تنظیم pH و ایجاد محیط بازی از ۱۲ میلی لیتر (۰/۲۰ میلی مول) آمونیاك ۳۲ درصد وزنی، استفاده شد. محلول به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی به هم زده شد. سپس ۳/۴ گرم (۱۶ میلی مول) تترا اتیل اورتو سيليكات (TEOS) به آن اضافه شد و محلول به مدت ۲ ساعت در دمای محیط به هم زده شد. بعد از صاف کردن و شستن محلول با آب دو بار تقطیر، رسوب به دست آمده در دمای محیط خشک شد. به منظور جدایش ملكولهای آلي قالب دهنده (CTAB) عمل کلسینه شدن در دمای ۵۵۰ °C و به مدت ۵ ساعت انجام گرفت. در گام بعدی جهت تهیه مخلوط های دو و سه تایی، ابتدا با استفاده از واکنش کربوترمال و نیتريداسيون که جهت سنتز Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> مورد استفاده قرار خواهد گرفت و با توجه به نسبت های استوکیومتری آن، مقادیر مورد نیاز از مواد اوليه برای تولید

2011 استفاده شد. سطح ویژه و حجم حفرات نیز توسط دستگاه BET مدل Sorptometer Kelvin 1042 اندازه گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آزمون های مشخصه یابی پیش سازه سیلیکاتی (MCM-48)

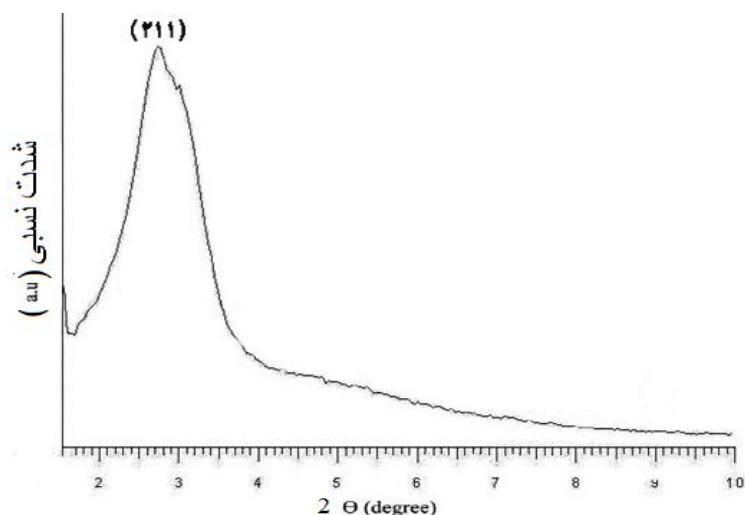
##### الف: آزمون پراش اشعه ایکس

ساختار فازی پودر سنتز شده پس از عملیات حرارتی در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد به کمک تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه سیلیکاتی MCM-48 در زاویه پایین می باشد که بیان کننده ساختار منظم مربوط به گروه فضایی کریستالوگرافی مکعبی Ia3d برای (MCM-48) می باشد. این الگو شامل یک پیک قوی مربوط به صفحه (۲۱۱) در  $2\theta = 2.35^\circ$  می باشد. الگوی تفرق اشعه ایکس حاصل بر روی نمونه MCM-48 نشان دهنده شکل گیری ساختار مزوحفره مکعبی می باشد که موافق با نتایج گزارش شده از تحقیقات انجام شده می باشد [۱۱].

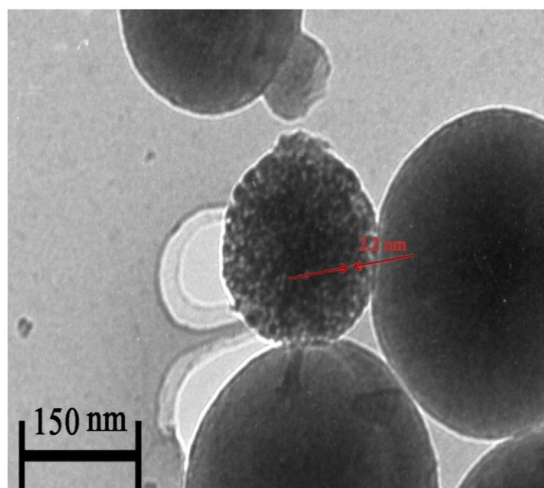
جدول (۳): مقادیر مواد اولیه در ترکیب مخلوط های دو و سه تایی

Sample	MCM-48	Saccharose	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O
۱	۰.۳۶	۰.۳۳	۰
۲	۰.۳۶	۰.۳۳	۰.۰۳
۳	۰.۳۶	۰.۳۳	۰.۰۶
۴	۰.۳۶	۰.۳۳	۰.۱۰

محصول تولید شده برای فازیابی و همچنین تعیین مورفولوژی تحت آزمون های الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و آزمون ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن (BET) قرار گرفت. اکنون به بیان مشخصات تجهیزات مورد استفاده پرداخته خواهد شد. در تحقیق حاضر به منظور بررسی ساختار کریستالی پیش سازه از پراش اشعه ایکس در زوایای کم (Low angle XRD)، از  $2\theta$  از  $0.5^\circ$  تا  $5^\circ$ ، مدل BRUKER D8 ADVANCE و دستگاه پراش اشعه ایکس، مدل Philips-PW 3040،  $2\theta$  از  $10^\circ$  تا  $90^\circ$  استفاده شده است. به منظور بررسی ریزساختاری محصولات نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO و میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Jeol model jem



شکل (۱): الگوی پراش اشعه ایکس در زوایای پایین برای MCM-48

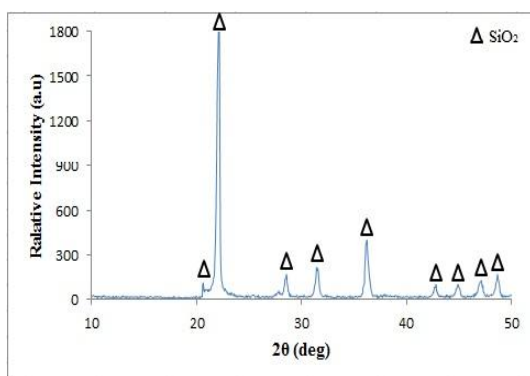


شکل (۳): تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای نمونه-MCM-48

### ۳-۲- آزمون های مشخصه یابی برای نمونه های $\text{Si}_3\text{N}_4$ سنتز شده

#### الف: آزمون الگوی پراش اشعه ایکس

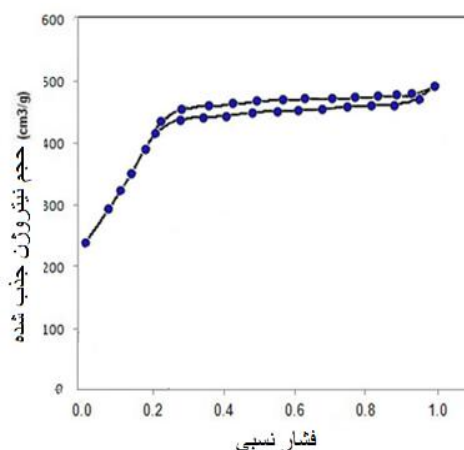
ابتدا نمونه فاقد افزودنی آهن تحت آزمون پراش اشعه ایکس قرار گرفت. الگوی پراش برای این نمونه در شکل ۴ آمده است. این نمونه به مدت چهار ساعت در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد تحت عملیات نیتريداسیون قرار گرفت. در این الگو، پیک های آشکار کننده نیتريد سیلیسیوم ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) مشاهده نمی گردد و ترکیب فازی نهایی به طور عمد شامل سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) می باشد. این مهم نشان می دهد زمان به کار رفته برای انجام عملیات نیتريداسیون کافی نبوده و مانع از تشکیل نیتريد سیلیسیوم گردیده است.



شکل (۴): الگوی پراش اشعه X برای نمونه فاقد افزودنی

### ب: آزمون ایزوترم جذب - واجذب نیتروژن

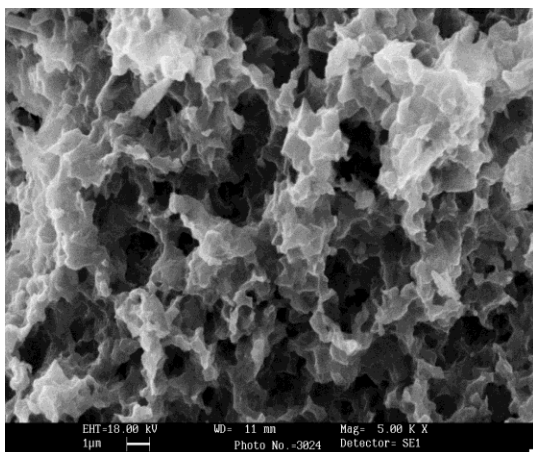
نمودار آزمون ایزوترم جذب - واجذب نیتروژن (BET) برای نمونه MCM-48 در شکل ۲ آمده است. وجود هیستریزیس در این منحنی بیانگر مزوحفره بودن ترکیب می باشد [۱۲-۱۳]. سطح ویژه حدود ۱۸۹۷ متر مربع بر گرم برای MCM-48 اندازه گیری شده است. قطر حفرات نیز برابر با ۲/۱ نانومتر گزارش شده است. همچنین حجم حفرات برای نمونه مزوحفره سیلیکاتی حدود ۰/۸۵ سانتی متر مکعب بر گرم معرفی شده است.



شکل (۲): نمودار آزمون ایزوترم جذب - واجذب نیتروژن برای نمونه MCM-48

### ج: آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری

جهت بررسی دقیق تر اندازه ذرات و قطر حفرات پیش سازه سیلیکاتی (MCM-48) از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۳ آمده است. همان گونه که در تصویر مشخص شده است، قطر حفرات موجود برابر با ۲/۲ نانومتر است که در گستره قطر حفرات مواد مزوپور می باشد. نکته قابل توجه تطابق تقریبی قطر حفرات در اندازه گیری های BET و بررسی های مربوط به میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) می باشد.



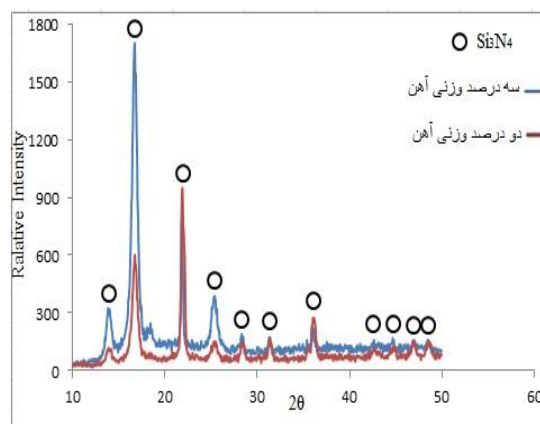
شکل (۶): تصویر SEM برای نمونه حاوی دو درصد وزنی افزودنی

تصویر فوق نشان می دهد نمونه سنتز شده، متخلخل می باشد. با توجه به خط - اندازه موجود بر روی تصویر فوق، اندازه تخلخل های موجود بر روی سطح  $\text{Si}_3\text{N}_4$  نسبت به قطر حفره های موجود در پیش سازه سیلیکاتی به کار رفته افزایش چشم گیری داشته است. به طور کلی وجود تخلخل ها در تصاویر SEM را می توان ناشی از عوامل زیر دانست.

- ۱- نوع پیش سازه سیلیکاتی مورد استفاده در این تحقیق (MCM-48) که یک پیش سازه مزوپور است.
- ۲- خروج گاز CO.
- ۳- تشکیل فاز مذاب و انقباض آن در حین فرآیند سرد شدن.

جهت بررسی تاثیر مقادیر بیشتری از آهن بر روی مورفولوژی، نمونه حاوی سه درصد وزنی آهن نیز تحت آزمون SEM قرار گرفت. در این تصویر نیز مشاهده می گردد بر روی سطح  $\text{Si}_3\text{N}_4$  تخلخل هایی با قطر بزرگ تر نسبت به پیش سازه سیلیکاتی به وجود آمده است. همچنین الگوی پراکندگی انرژی اشعه ایکس نیز برای نمونه حاوی سه درصد وزنی آهن در شکل ۷ آمده است که بیان گر وجود عناصر سیلیسیم و نیتروژن در نمونه سنتز شده می باشد که اثبات کننده وجود  $\text{Si}_3\text{N}_4$  در این نمونه است.

به منظور بررسی نقش افزودنی آهن، نمونه های حاوی دو و سه درصد وزنی آهن تحت آزمون الگوی پراش اشعه ایکس قرار گرفت. الگوی پراش این نمونه ها در شکل ۵ آمده است.



شکل (۵): الگوی پراش اشعه X برای نمونه های حاوی دو و سه درصد وزنی آهن

این الگو نشان می دهد افزودن آهن، تاثیر مثبتی بر فرآیند نیتريداسیون داشته و سبب گردیده تا در مدت زمان کم تر (سه ساعت) مقدار بیش تری از  $\text{Si}_3\text{N}_4$  سنتز گردد. زیرا این الگوها نشان می دهد افزایش درصد وزنی آهن از دو به سه درصد وزنی سبب افزایش شدت پیک های آشکار کننده  $\text{Si}_3\text{N}_4$  در زوایای پایین شده است. افزایش شدت پیک ها دلیل بر افزایش میزان  $\text{Si}_3\text{N}_4$  می باشد.

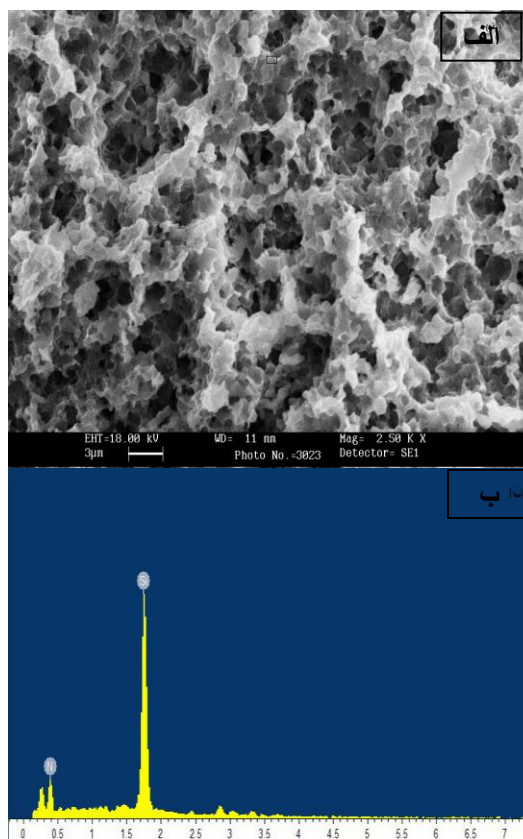
### ب: آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

جهت بررسی تاثیر آهن بر روی مورفولوژی محصول نهایی، نمونه ای که حاوی دو درصد وزنی آهن می باشد تحت آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) قرار گرفت. در شکل ۶ تصویر SEM برای نمونه حاوی دو درصد وزنی آهن آمده است.

بهبود سینتیک واکنش احیا و نیتريداسیون می گردد. همچنین افزودنی آهن با تشکیل سیلیساید های آهن ( $\text{Fe}_2\text{Si}$ ) که ناشی از واکنش میان عنصر آهن و سیلیکا می باشد، مکان های مناسبی را جهت جوانه زنی  $\text{Si}_3\text{N}_4$  فراهم می نماید. این امر نیز سبب بهبود سینتیک فرآیند سنتز  $\text{Si}_3\text{N}_4$  می گردد. بنابراین می توان ادعا نمود در کار تحقیقاتی حاضر، افزودنی آهن تاثیر مثبتی بر فرآیند سنتز  $\text{Si}_3\text{N}_4$  داشته است. لازم به توضیح است که در کارهای تحقیقاتی دیگری نیز نقش افزودن مقادیر گوناگونی از آهن با استفاده از منابع مختلف حاوی آهن بررسی شده است. به عنوان مثال کای چن و همکاران تاثیر مقادیر مختلفی از  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  را بر سنتز  $\text{Si}_3\text{N}_4$  با استفاده از پیش سازه سیلیکاتی کوارتز بررسی کرده و در تصاویر SEM مورفولوژی ذرات میله ای شکل را مشاهده نمودند که بیانگر وجود فاز بتا می باشد [۱۴]. در حالی که در تصاویر SEM در تحقیق حاضر، یک ساختار متخلخل رویت شده است. همچنین در کار تحقیقاتی کای چن معین گردید افزایش درصد وزنی آهن، سبب افزایش میزان فاز بتا خواهد شد که اثبات کننده نقش کاتالیستی این عنصر می باشد که با نتایج حاصل از تحقیق حاضر مبنی بر نقش کاتالیستی آهن کاملاً منطبق است.

### ج: آزمون ایزوترم جذب - واجذب نیتروژن

در تحقیق حاضر نمونه حاوی سه درصد وزنی آهن جهت تعیین سطح ویژه، قطر حفرات و نوع تخلخل های موجود تحت آزمون BET قرار گرفت. به منظور مقایسه مقادیر پارامتر های فوق برای MCM-48 و  $\text{Si}_3\text{N}_4$  نتایج به دست آمده برای این نمونه ها در جدول ۴ نشان داده شده است.



شکل (۷): (الف): تصویر SEM، (ب): الگوی EDS برای نمونه حاوی سه درصد وزنی افزودنی آهن

به طور کلی در فرآیند احیای کربوترمال و نیتريداسیون، ابتدا عامل کربنی سبب احیای  $\text{SiO}_2$  و تولید  $\text{SiO}$  گازی می گردد. سپس با نیتريد شدن این گاز در اتمسفر نیتروژن،  $\text{Si}_3\text{N}_4$  سنتز خواهد شد. در این میان احتمال احیای  $\text{SiO}_2$  به Si نیز وجود دارد که نیتريد شدن Si نیز خود می تواند سبب تولید  $\text{Si}_3\text{N}_4$  گردد. در این میان آهن نقش کاتالیستی ایفا می نماید. به طور کلی با توجه به مطالب ارایه شده می توان نقش آهن را به صورت زیر خلاصه نمود.

۱- نقش کاتالیستی در حذف لایه سطحی  $\text{SiO}_2$  و تولید  $\text{SiO}$  گازی

۲- افزایش تمایل به تشکیل  $\text{Si}_3\text{N}_4$  در واقع همواره بر روی سطح  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ، یک لایه  $\text{SiO}_2$  وجود دارد. این لایه فرآیند نیتريداسیون را به تعویق می اندازد. افزودن آهن با حذف اکسیژن و تولید  $\text{SiO}$  سبب

گردیده تا این محصول ویژگی های یک ماده میکرو حفره را دارا باشد. با توجه به مطالب ارایه شده می توان ادعا نمود که در نمونه سنتز شده دو دسته حفره موجود می باشد. در بخش ۳-۲، ب اشاره شد که در تصاویر SEM بر روی سطح  $Si_3N_4$  حفره های بزرگی دیده می شود. قطر این حفرات در محدوده مواد نانو متخلخل نیست. این حفره ها ناشی از خروج گاز مونوکسید کربن (CO) می باشد. بخش دیگری از حفره های موجود در این نمونه، حفره های میکروپور می باشد که در اثر پر شدن تخلخل ها با فاز مایع و کاهش قطر آن ها تا محدوده های میکروپور به وجود آمده است. لازم به توضیح است تشکیل فازهای مایع ناشی از واکنش میان افزودنی آهن و اکسیدهای سطحی موجود روی سطح  $Si_3N_4$  در دمای بالا (۱۴۰۰ درجه سانتی گراد) می باشد.

#### ۴- نتیجه گیری

۱- نقش برجسته افزودنی آهن، تاثیر کاتالستی آن می باشد. افزودن آهن به مخلوط واکنش، سبب بهبود سینتیک فرآیند نیتريداسیون و سنتز  $Si_3N_4$  در یک مدت زمان کم تر می گردد که با نتایج به دست آمده از تحقیقات دیگران کاملا منطبق است.

۲- تصاویر SEM برای نمونه های حاوی افزودنی آهن نشان می دهد، مورفولوژی به دست آمده برای  $Si_3N_4$  متخلخل می باشد. تخلخل های موجود را می توان ناشی از نوع پیش سازه سیلیکاتی به کار رفته (MCM-48) که یک پیش سازه مزوپور است و خروج گاز CO دانست.

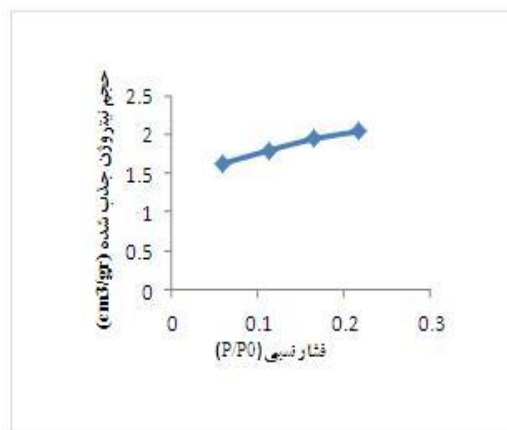
۳- مطالعات BET نشان می دهد با وجود استفاده از پیش سازه سیلیکاتی مزوپور (MCM-48) در تحقیق حاضر، محصول نهایی دارای خصوصیات مواد مزوپور (سطح ویژه و قطر حفرات بزرگ تر نسبت به دیگر منابع سیلیسی استفاده شده در تحقیقات دیگران) نمی باشد. در واقع فرآیند

جدول (۴): نتایج حاصل از آنالیز ایزوترم جذب-واحد نیتروژن برای

نمونه های MCM-48 و  $Si_3N_4$

نمونه ها	$S_{BET} (m^2/g)$	$V_p (cm^3/g)$
MCM-48	۱۸۹۷	۰/۸۵
$Si_3N_4$	۷/۱۳	۰/۶۳۰

این آزمون کاهش شدید سطح ویژه و قطر حفرات را نشان می دهد. به طوری که سطح ویژه از ۱۸۹۷ مترمربع بر گرم برای MCM-48 به مقدار ۷/۱۳ مترمربع بر گرم برای  $Si_3N_4$  تولید شده کاهش یافته است. نمودار جذب-واحد نیتروژن برای نمونه حاوی سه درصد وزنی آهن در شکل ۸ آمده است.



شکل (۸): نمودار آزمون ایزوترم جذب-واحد نیتروژن برای نمونه حاوی سه درصد وزنی آهن

همان گونه که اشاره گردید پیش سازه سیلیکاتی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی، یک پیش سازه مزوپور است. در حالی که نمونه  $Si_3N_4$  سنتز شده خصوصیات یک ماده مزوپور را دارا نیست. نمودار ایزوترم جذب-واحد رسم شده برای این محصول با نمودار مربوط به مواد میکرو حفره (در تعاریف آیوپاک) منطبق می باشد. می توان گفت کاهش سطح ویژه و قطر حفرات محصول نهایی سبب



- and Interface Science, Vol. 328, pp. 338-343, 2008.
- [9] X. Zhao, S. Lu & G. Q, "Nanoporous materials-science and engineering", Imperial College Press, london, Vol. 4, pp. 6-11, 2004.
- [10] K. H. Jack, "The Fabrication of Dense Nitrogen Ceramics. In Hayne-Palmour IV: Processing of Crystalline Ceramics", Materials Science Research, Plenum, Vol. 11, p. 561, 1978.
- [11] R. K. Iler, "The chemistry of silica: solubility, polymerization colloid and surface properties biochemistry", John Wiley & Sons, 1979.
- [12] W. D. B. I. Parsons & D. S. Montgomery, Mine Branch Technical Survey, TB26, 1961.
- [13] S. J. Gregg & K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London, 1982.
- [14] K. Chen, Z. Huang, Y. G. Liu, M. Fang & J. Huang, "Synthesis of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder from quartz via carbothermal reduction nitridation", powder technology, Vol. 235, pp. 728-734, 2013.
- کربوترمال و نیتريداسيون يك فرآيند دما بالا می باشد. به همین دليل در نمونه های حاوی افزودنی آهن، واکنش میان افزودنی آهن و اکسيد های سطحی موجود بر سطح Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> سبب تشكيل فاز مایع و پر شدن تخلخل ها با این فاز می گردد. این مهم نیز باعث کاهش قطر حفرات و جلوگیری از تشكيل ساختاری مزوپور و متعاقبا سبب تشكيل محصولی میکروپور شده است.
- ### ۵- مراجع
- [1] K. H. Jack & W. I. Wilson., "Ceramics based on the Si-Al-ON and related systems", Nature, Vol. 28, pp. 281-239, 1972.
- [2] F. Wang, F. Qin, G. Qiang Jin, W. Yong & X. Yun Guo, "synthesis and characterization of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin nanobelts via direct nitridation of Si powder", physica E41, pp.120-123, 2008.
- [3] M. V. Vlasova, T. S. bartnitskaya, L. L. Sukhikh, L. A. Tomila & T. V. Krushinskaya, "mechanism of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nucleation during carbothermal reduction of silica", journal of materials science, Vol. 30, pp. 5263-5271, 1995.
- [4] Q. Yong-Xin, L. Mu-Sen, W. Cheng-Gao, B. Yu-Jin, B. Zhu & W. Yan-Xiang, "low-temperature preparation of silicon nitride via chemical metathesis route", materials letters, Vol. 58, pp. 3345-3347, 2004.
- [5] Y. Zhao, Q. Liu & H. Zhou, "synthesis of pure rod-like  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder with in situ C/SBA-15 composite", ceramics international, Vol. 38, pp. 6059-6062, 2012.
- [6] A. K. waterw, A. Sawka & D. K. watera, "amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers synthesized on cemented carbide tools using an atmospheric pressure CVD method,surface and coatings technology", Vol. 88, pp. 12-16, 1996.
- [7] T. Kawahito & T. Iwai, "Poroceding of the International Symposium on Ceramic Components for Engines", p. 333, 1983.
- [8] D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, Y. Zhang, F. Wu, Z. Deng, Y. Zhang, L. Tu & B. Zhao, "teardown method to create large mesotunnels on the pore walls of ordered mesoporous silica", J. Colloid