

# بررسی تاثیر افزودنی سدیم بر سنتز $Si_3N_4$ به روش کربوترمال و نیتريداسیون از پیش سازه MCM-48 و ساکاروز

علی قلمزن<sup>۱\*</sup>، امیر عباس نوربخش<sup>۲</sup>، فرشاد علاف قلمزن<sup>۳</sup>، اکبر چمی<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- کارشناس ارشد، دانشگاه یزد، دانشکده علوم، یزد، ایران

۴- کارشناسی ارشد، دانشکده مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

\*Ali.ghalamzan@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۳/۰۳/۱۲، تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۷/۰۸)

## چکیده

در تحقیق حاضر نقش افزودنی سدیم بر سنتز نیتريدسیلیسیوم به روش کربوترمال و نیتريداسیون از پیش سازه سیلیکاتی MCM-48 و عامل کربنی ساکاروز بررسی شد. ابتدا مزو حفره سیلیکاتی سنتز گردید. سپس با استفاده از انحلال MCM-48 و ساکاروز در آب دو بار تقطیر و خشک نمودن رسوب حاصله، مخلوط‌های دوتایی آماده شد. جهت بررسی نقش سدیم، با افزودن سدیم در محدوده یک، دو و سه درصد وزنی به مخلوط فوق، سیستم‌های سه تایی نیز آماده گردید. سپس عملیات نیتريداسیون در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد و تحت اتمسفر نیتروژن انجام شد. خواص فیزیکی و میکروساختاری پیش سازه سیلیکاتی و نمونه‌های تولید شده به کمک تکنیک‌های گوناگون مانند الگوی پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، آزمون ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن و میکروسکوپ الکترونی عبوری مشخصه‌یابی شد. نتایج نشان می‌دهد افزودن سدیم، سبب کاهش دمای تشکیل فازهای مایع و پوشانده شدن سطح MCM-48 با این فازها و متعاقباً مانع از تشکیل نیتريد سیلیسیوم خواهد شد. همچنین پر شدن حفره‌ها با فازهای مایع سبب جلوگیری از تشکیل ساختاری متخلخل شده است.

## واژه های کلیدی:

نیتريدسیلیسیوم، کربوترمال و نیتريداسیون، مزوپور.

## ۱- مقدمه

روش‌های متفاوتی توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته است که به طور خلاصه می‌توان به روش‌های زیر اشاره نمود.

۱- نیتريد کردن پودر سیلیکون فلزی



۲- رسوب فاز گازی

سرامیک‌های بر پایه نیتريد سیلیسیوم ( $Si_3N_4$ ) کاندیدای مناسبی جهت کاربردهای مهندسی بوده و به دلیل داشتن خواص مناسبی همچون تافنس شکست بالا، استحکام مناسب در درجه حرارت بالا، مقاومت در برابر خوردگی و پایداری در برابر شوک حرارتی در سال‌های گذشته مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱]. در زمینه سنتز  $Si_3N_4$

نموده است. مواد مزوپور دسته‌ای از مواد نانوحفره با قطر (۵۰-۲) نانومتر می‌باشند که بر اساس مواد تشکیل دهنده حفرات به دو دسته سیلیکاتی و غیر سیلیکاتی تقسیم می‌شوند. از ترکیبات سیلیکاتی می‌توان به M41S، SBA-n، FSM-n و MSU-n اشاره نمود. باید گفت که در این میان بیشترین مطالعه روی خانواده M41S صورت گرفته است. خانواده M41S دارای اعضای MCM-41، MCM-48 و MCM-50 می‌باشد. گفتنی است MCM-48 نسبت به دیگر اعضای در خانواده M41S دارای خصوصیات برجسته‌ای مانند سطح ویژه بالا و قطر حفرات بزرگ تراست [۸-۹]. در جدول ۱ به مشخصات فیزیکی و شیمیایی مواد مزوپور اشاره شده است.



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



در این میان روش احیای کربوترمال و نیتريداسیون بیشتر مورد توجه بوده است. نگاهی گذرا در مواد اولیه مورد مصرف توسط پژوهشگران در تحقیقات انجام شده، تنوع بسیار زیاد سیلیسیوم (Si)، سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) تا موادی نوین به نام مواد درشت حفره (مزوپور) را به عنوان عوامل سیلیکاتی معرفی می‌نماید [۲-۷]. اخیراً استفاده از مواد مزوپور جهت بهبود فرآیند سنتز نانو-ساختارهای غیراکسیدی، توجه محققین را به خود جلب

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

اکثر مطالعات بر این است که سدیم نقش مثبتی در شکستن پیوندهای Si-O در پیش‌سازه سیلیکاتی و کاهش دمای فرآیند نیتريداسیون ایفا می‌نماید. بررسی مطالعات کتابخانه-ای نشان می‌دهد تحقیقات زیادی برای بررسی نقش افزودنی‌ها با استفاده از پیش‌سازه‌های سیلیکاتی مزوپور صورت پذیرفته است. در تحقیق حاضر نقش افزودنی سدیم بر سنتز نیتريد سیلیسیوم به روش احیای کربوترمال و نیتريداسیون و با استفاده از پیش‌سازه سیلیکاتی مزوپور MCM-48 و عامل کربنی ساکاروز مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

مشخصات مواد اولیه مورد مصرف در تحقیق حاضر در جدول ۲ آمده است.

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 می‌باشد. محققین چندی در زمینه نقش افزودنی‌ها بر فرآیند سنتز  $\text{Si}_3\text{N}_4$  کار تحقیقاتی انجام داده و به نتایج گوناگونی دست یافته‌اند. در این میان به نظر می‌رسد نقش کاتالیستی افزودنی‌ها بسیار برجسته است. باید گفت عمده فعالیت‌های تحقیقاتی در ارتباط با بررسی نقش افزودنی‌های اکسیدی و تمایل به تشکیل فازهای مایع و تغییرات ساختاری محصول به دست آمده و تأثیر آن بر خواص مکانیکی بوده است [۱۰]. نقش سدیم در نیتريداسیون سیلیکون نیز توسط محققین زیادی مورد مطالعه قرار گرفته است که هر کدام به نتایج گوناگونی دست یافته‌اند. در حالی که توافق کلی

جدول (۲): مشخصات مواد اولیه مورد مصرف در تحقیق حاضر

نام ترکیب	شرکت سازنده	کد خلوص	فرمول ملکولی
سیتیل تری متیل آمونیوم بروماید	MERCK	۱۰۲۳۴۲	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$
تترا اتیل اورتو سیلیکات	MERCK	۸۰۰۶۵۸	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$
اتانول	MERCK	۱۰۰۹۸۳	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
آمونیاک	MERCK	۱۰۵۴۲۲	$\text{NH}_3$
ساکاروز	MERCK	۱۰۷۶۵۱	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
نترات سدیم	MERCK		$\text{NaNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

گرم از MCM-48 و  $0/33$  گرم از ساکاروز به همراه درصد وزنی مشخص در محدوده‌ی یک، دو و سه درصد وزنی از سدیم در  $50$  میلی لیتر آب دوبار تقطیر حل و سپس رسوب به دست آمده در خشک کن (دمای  $60$  درجه سانتی گراد و به مدت  $24$  ساعت)، خشک شد. مخلوط‌های به دست آمده ابتدا در دمای  $200$  درجه سانتی گراد و به مدت سه ساعت در اتمسفر گاز نیتروژن با نرخ  $10$  میلی لیتر بر دقیقه پیشگرم گردید. سپس با ثابت ماندن فشار گاز نیتروژن، درجه حرارت کوره به  $1400$  درجه سانتی گراد رسیده و عملیات نیتريداسیون به مدت چهار ساعت در درجه حرارت ماکزیمم ( $1400^\circ\text{C}$ ) انجام شد. در جدول ۳ مقادیر مواد اولیه در ترکیب مخلوط‌های دو و سه تایی آمده است. در این جدول تمامی مقادیر بر حسب گرم می باشد.

پیش سازه سیلیکاتی و محصول تولید شده به منظور فازیابی و همچنین تعیین مورفولوژی تحت آزمون‌های 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 در تحقیق حاضر پرداخته خواهد شد. در تحقیق حاضر به منظور بررسی ساختار کریستالی پیش سازه سیلیکاتی از آزمون پراش اشعه ایکس در زوایای کم ( $2\theta$  از  $0/5$  تا  $5^\circ$ )، مدل BRUKERD ADVANCE 8 و دستگاه پراش اشعه ایکس، مدل Philips

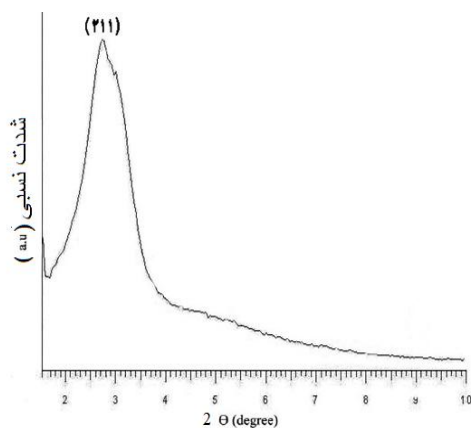
به منظور تهیه مزوحفره سیلیکاتی MCM-48 ابتدا  $2/4$  گرم ( $6/6$  میلی مول) سیتیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) در  $50$  میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل و سپس  $50$  میلی لیتر ( $0/87$  مول) اتانول به این محلول اضافه شد. به منظور تنظیم pH بایستی برابر با  $12$  باشد) و ایجاد محیط بازی از  $12$  pH میلی لیتر ( $0/20$  میلی مول) آمونیاک  $32$  درصد وزنی، استفاده گردید. محلول به دست آمده به مدت  $30$  دقیقه بر روی همزن مغناطیسی به هم زده شد. سپس  $3/4$  گرم ( $16$  میلی مول) تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به آن اضافه و محلول به مدت  $2$  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 گردید. در ادامه به منظور جدایش ملکول‌های آلی قالب‌دهنده (CTAB) عمل کلسینه شدن در دمای  $550^\circ\text{C}$  و به مدت  $5$  ساعت انجام گرفت. گفتنی است دلیل انتخاب مزوحفره سیلیکاتی MCM-48 به عنوان پیش سازه سیلیکاتی در تحقیق حاضر، خصوصیات برجسته آن از جمله داشتن سطح ویژه بالا و قطر حفرات بزرگ تر نسبت به دیگر عوامل سیلیکاتی است. در گام بعدی جهت تهیه مخلوط‌های دو و سه تایی، ابتدا با استفاده از واکنش کربوترمال و نیتريداسیون که جهت سنتز  $\text{Si}_3\text{N}_4$  مورد استفاده قرار خواهد گرفت و با توجه به نسبت‌های استوکیومتری آن، مقادیر مورد نیاز از مواد اولیه برای تولید این مخلوط‌ها تعیین گردید که برای تهیه هر کدام  $0/36$

نیز توسط دستگاه BET مدل Sorptometer Kelvin تعیین گردید.

PW3040 و ۲۰ از ۱۰ تا ۹۰° استفاده گردید. به منظور بررسی ریزساختاری محصولات، میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO و میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Jeol مورد استفاده قرار گرفت. سطح ویژه و حجم حفرات

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

Sample	MCM-48	Saccharose	Na(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O
1	0.36	0.33	0.0
2	0.36	0.33	0.05
3	0.36	0.33	0.11
4	0.36	0.33	0.17



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

### ب) آزمون ایزوترم جذب - واجذب نیتروژن

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

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آزمون‌های مشخصه یابی پیش‌سازه سیلیکاتی

##### (MCM-48)

##### الف) آزمون پراش اشعه ایکس

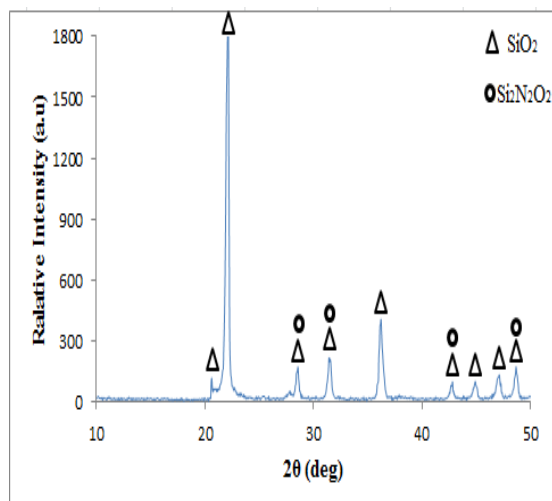
ساختار فازی پودر سنتز شده پس از عملیات حرارتی (کلسینه شدن) در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به کمک تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) در زاویه کم مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس برای پیش‌سازه سیلیکاتی در زاویه پایین است. این الگو نشان‌دهنده یک ساختار منظم مربوط به گروه فضایی کریستالوگرافی مکعبی Ia3d برای این پیش‌سازه است. مطالعه این الگو به کمک نرم‌افزار تحلیل آزمون پراش اشعه X نشان‌دهنده یک پیک قوی مربوط به صفحه (۲۱۱) در  $2\theta = 2/35$  است. در واقع الگوی تفرق اشعه ایکس، نشان‌دهنده شکل‌گیری ساختار مزوحفره مکعبی است که کاملاً موافق با نتایج گزارش شده از تحقیقات انجام شده می‌باشد [۱۱].

### ۲-۳- آزمون‌های مشخصه‌یابی برای نمونه‌های $\text{Si}_3\text{N}_4$

#### سنتز شده

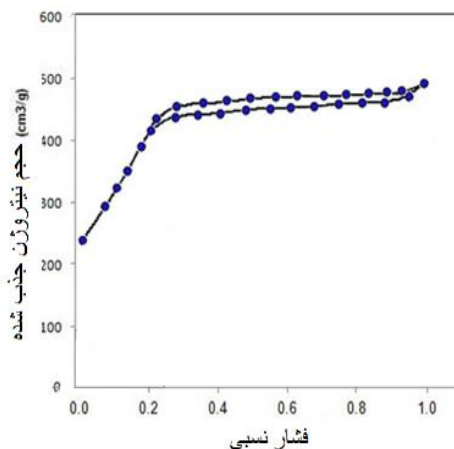
#### الف) آزمون الگوی پراش اشعه ایکس

ابتدا نمونه فاقد افزودنی سدیم تحت آزمون پراش اشعه ایکس قرار گرفت. الگوی پراش برای این نمونه در شکل ۴ آمده است. این نمونه به مدت چهار ساعت در درجه حرارت ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و در اتمسفر نیتروژن تحت عملیات نیتريداسيون قرار گرفت. در این الگو، پیک‌های آشکارکننده نیتريدسیلیسیوم ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) مشاهده نمی‌گردد و ترکیب فازی نهایی به طور عمده شامل سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) می‌باشد. علاوه بر این، در این الگو، پیک‌های آشکارکننده یک فاز نیتريدی به نام اکسی‌نیتريدسیلیسیوم ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ) نیز دیده می‌شود. این مهم نشان می‌دهد زمان به کار رفته برای انجام عملیات نیتريداسيون به حد کافی نبوده و مانع از تشکیل نیتريدسیلیسیوم ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) گردیده است.



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

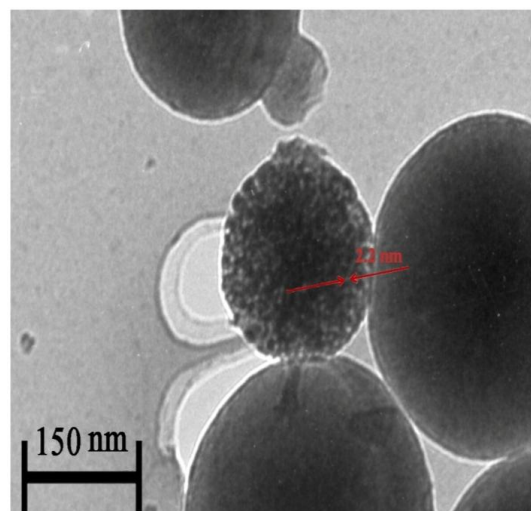
جهت تعیین میکروساختار نمونه فاقد افزودنی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. تصویر SEM این نمونه در شکل ۵، الف آمده است. در این تصویر سطح نمونه توسط یک لایه پوشیده شده



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

#### ج) آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری

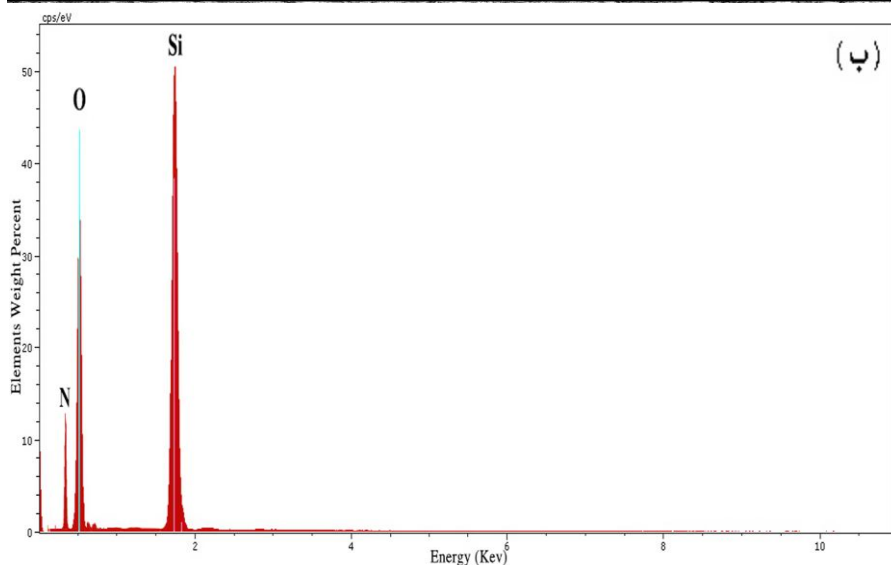
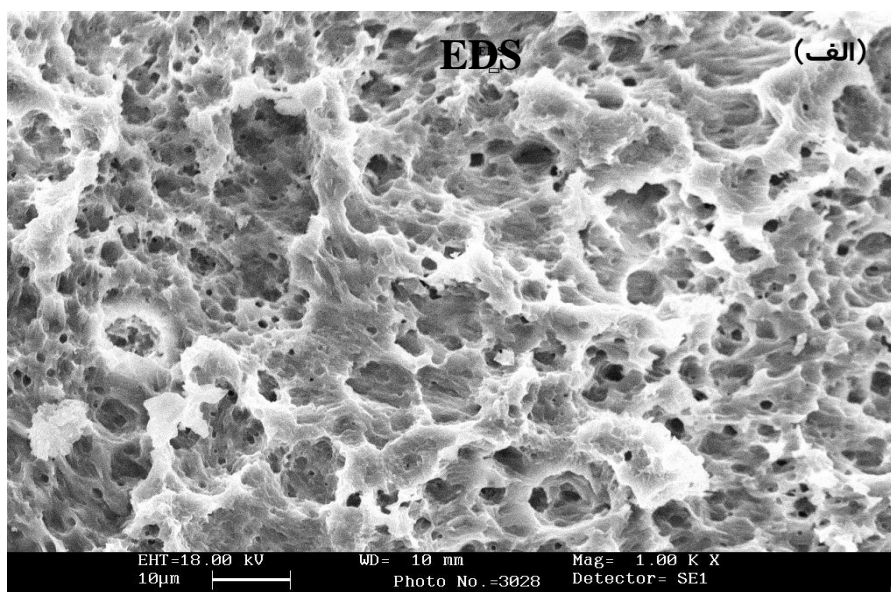
جهت بررسی دقیق‌تر اندازه ذرات و قطر حفرات پیش‌سازه سیلیکاتی از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۳ آمده است. در این تصویر، قطر حفرات موجود برابر با ۲/۲ نانومتر گزارش شده است که در گستره قطر حفرات مواد مزوپور می‌باشد.



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

اشعه ایکس (EDS) استفاده گردید. در تصویر SEM، محل انجام آزمون EDS با علامت مشخص گردیده است. الگوی پراکندگی انرژی اشعه ایکس، وجود عناصر سیلیسیوم، اکسیژن و نیتروژن را تایید می کند که با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس و عدم وجود پیک‌های آشکار کننده  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ، بیانگر وجود  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  می باشد.

است. به نظر می رسد وجود این لایه احتمالاً ناشی از تشکیل اکسی نیتريدسیلیسیوم ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ) باشد که در اثر عدم زمان کافی برای نفوذ کامل نیتروژن و متعاقباً نیتريداسیون ناقص  $\text{SiO}_2$  به وجود آمده است. در ادامه پوشانده شدن سطح  $\text{SiO}_2$  توسط این لایه، مانع از نفوذ نیتروژن به درون آن و تشکیل  $\text{Si}_3\text{N}_4$  گردیده است. می توان ادعا نمود افزایش زمان نیتريداسیون، احتمال تشکیل  $\text{Si}_3\text{N}_4$  را افزایش خواهد داد. جهت انجام آنالیز عنصری لایه تشکیل شده از تکنیک پراکندگی انرژی

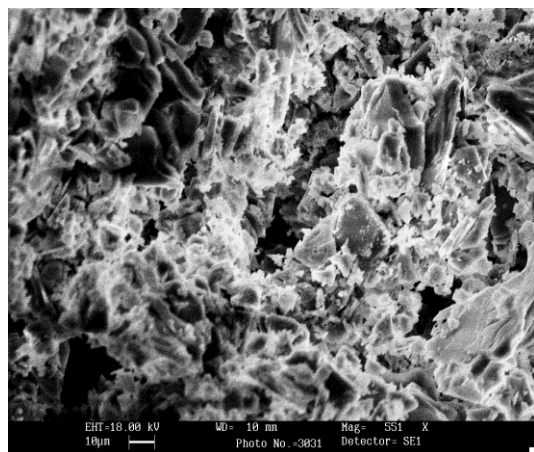


شکل (۵): (الف): تصویر SEM، (ب): الگوی EDS برای نمونه فاقد افزودنی

از تشکیل  $\text{Si}_3\text{N}_4$  جلوگیری می نماید. شایان ذکر است نمونه حاوی سه درصد وزنی سدیم (نمونه شماره ۴)، به طور کامل به صورت مذاب دیده شد، به گونه ای که حتی امکان انجام آزمون الگوی پراش اشعه ایکس برای آن وجود نداشت. این مهم نشان می دهد با افزایش میزان سدیم از یک به دو و سه درصد وزنی، دمای تشکیل فازهای مایع به شدت کاهش می یابد. در واقع افزودنی سدیم به عنوان یک عنصر گداز-آور عمل می کند و سبب می شود تا پیوندهای موجود در  $\text{SiO}_2$  (پیوندهای Si-O-Si) با تبدیل شدن هر اکسیژن پل-ساز به دو اکسیژن غیر پل ساز، شکسته شده و متعاقباً دمای ذوب  $\text{SiO}_2$  به دمای نقطه یوتکتیک در دیاگرام- $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$  کاهش یابد، این امر نیز سبب ذوب زودرس خواهد شد.

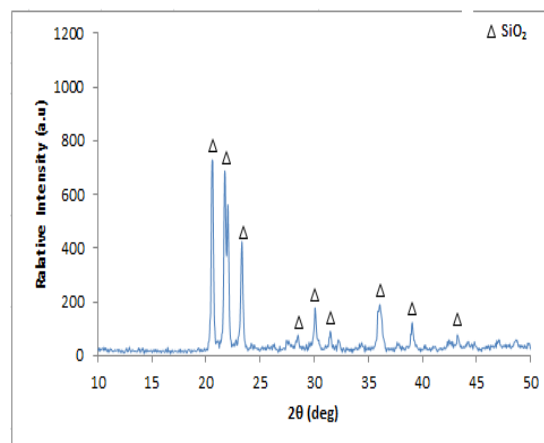
### ب) بررسی ساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی

جهت بررسی تاثیر سدیم بر روی مورفولوژی محصول نهایی، نمونه ای که حاوی یک درصد وزنی سدیم می باشد، تحت بررسی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) قرار گرفت. در شکل ۷ تصویر SEM برای نمونه فوق آمده است.



شکل (۷): تصویر SEM برای نمونه حاوی یک درصد وزنی افزودنی سدیم

در گام بعدی به منظور بررسی نقش افزودنی سدیم، نمونه حاوی یک درصد وزنی سدیم (نمونه شماره ۲)، تحت آزمون الگوی پراش اشعه ایکس قرار گرفت. الگوی پراش این نمونه در شکل ۶ آمده است.



شکل (۶): الگوی پراش اشعه X برای نمونه حاوی یک درصد وزنی افزودنی سدیم

تمامی پیک های موجود در این الگو نشان دهنده فازهای  $\text{SiO}_2$  می باشند. این مهم نشان می دهد افزودن سدیم، تاثیر مثبتی بر فرآیند نیتريداسیون نداشته و مانع از تشکیل نیتريد-سیلیسیوم گردیده است. به طور کلی در فرآیند احیای کربوترمال و نیتريداسیون به منظور سنتز  $(\text{Si}_3\text{N}_4)$ ، ابتدا عامل کربنی (در تحقیق حاضر عامل کربنی، ساکاروز می باشد) سبب احیای سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) 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. باید به این نکته اشاره نمود که در این میان احتمال احیای  $\text{SiO}_2$  به Si نیز توسط عامل کربنی وجود دارد که نیتريد شدن Si نیز خود می تواند سبب تولید  $\text{Si}_3\text{N}_4$  گردد.

عدم موفقیت در سنتز  $\text{Si}_3\text{N}_4$  با تشکیل فازهای مایع توجیه پذیراست. در واقع سدیم سبب کاهش دمای تشکیل فازهای مایع خواهد شد. فازهای مایع نیز لایه ای را روی سطح  $\text{SiO}_2$  تشکیل داده و مانع از نفوذ نیتروژن به درون آن شده و متعاقباً

- Vol. 28, pp. 281–239, 1972.
- [2] F. Wang, F. Qin, G. Qiang Jin, W. Yong & X. Yun Guo, “synthesis and characterization of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin nanobelts via direct nitridation of Si powder”, Vol. 41, pp. 120-123, 2008.
- [3] M. V. Vlasova, T. S. bartnitskaya, L. L. Sukhikh, L. A. Tomila & T. V. Krushinskaya, “mechanism of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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”, pp. 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 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 Processing of Crystalline Ceramics”, Materials Science Research, Plenum, Vol. 11, pp. 561, 1978.
- [11] R. K. Iler, “The chemistry of silica: solubility, polymerizatio colloid and surface properties biochemistry”, John Wiley & Sons, 1979.

تحلیل تصویر فوق نشان می‌دهد نمونه سنتز شده، متخلخل نمی‌باشد. در واقع با وجود استفاده از پیش‌سازه مزوپور سیلیکاتی (MCM-48) به عنوان یک پیش‌سازه متخلخل، ساختار نمونه سنتز شده به هیچ عنوان از ساختار پیش-سازه تبعیت نمی‌کند که دلیل آن کاهش دمای تشکیل فازهای مایع توسط سدیم و به دنبال آن پر شدن تخلخل‌های موجود با فازهای مایع است.

در تحقیقات دیگری نیز نقش سدیم در فرآیند سنتز  $\text{Si}_3\text{N}_4$  بررسی شده است. به عنوان مثال کائو و همکاران معتقدند افزودنی سدیم آزید به عنوان یک کاتالیست عمل نموده و زمان فرآیند نیتريداسیون را به مقدار قابل توجهی کاهش خواهد داد [۱۴].

#### ۴- نتیجه گیری

۱- در غیاب افزودنی سدیم، نیتريداسیون جزئی سبب تشکیل لایه‌ای از  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  بر روی سطح  $\text{SiO}_2$  می‌گردد. پوشانده شدن سطح با این فاز، مانع از نفوذ نیتروژن به درون  $\text{SiO}_2$ ، انجام عملیات نیتريداسیون و متعاقباً مانع از تشکیل  $\text{Si}_3\text{N}_4$  شده است.

۲- سدیم تاثیر مثبتی بر فرآیند نیتريداسیون ندارد. در واقع سدیم سبب کاهش دمای تشکیل فازهای مایع می‌گردد. فازهای مایع نیز سطح  $\text{SiO}_2$  را پوشانده و مانع از نفوذ نیتروژن به آن، انجام عملیات نیتريداسیون و به دنبال آن مانع از تشکیل نیتريد سیلیسیوم می‌گردد.

۳- در حضور افزودنی سدیم، با وجود استفاده از پیش‌سازه مزوحفره سیلیکاتی، نمی‌توان در نمونه سنتز شده یک ساختار متخلخل را مشاهده نمود که دلیل آن کاهش دمای تشکیل فازهای مایع توسط سدیم و پر شدن تخلخل‌های موجود با فازهای مایع می‌باشد.

#### ۵- مراجع

- [1] K. H. Jack & W. I. Wilson, “Ceramics based on the Si-Al-ON and related systems”, Nature,



- [12] W. D. B. I. Parsons and 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] Y. G. Cao, H. Chen, G. T. Li, C. C. Ge, S. Y. Tang, J. X. Tang & X. Chen, "formation of  $\alpha$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers with addition of  $\text{NaN}_3$  as catalyst", journal of crystal growth, Vol. 234, pp. 9-11, 2002.