

## بررسی تغییرات فازی سیلیس و سیلیسیوم به هنگام آسیاب کاری

مریم باباشاهی\*، محمدحسین عنایتی\*\*، مهدی صالحی\*\*\* و احمد منشی\*\*  
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۸۷/۵/۲۱ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۹/۱/۳۱)

چکیده -

(XRD) C  
C  
(SEM)  
O

واژگان کلیدی:

## Phase Transformation of Silicon and Silica During Ball Milling

M. Babashahi, M.H.Enayati, M. Salehi and A. Monshi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

**Abstract:** In the present study phase transformation of silicon and silica during milling in different atmospheres was investigated. The silicon powder was subjected to high energy ball milling in ammonia (25%) atmosphere. The milled powder was subsequently annealed at 1200 °C for 1 hour. In another test a mixture of AlN and amorphous silica (micro silica) was subjected to high energy ball milling. The milled powder mixture was subsequently annealed at 1200 °C for 2 hours. Phase analysis of the as milled and annealed powders was performed by X-ray diffractometry (XRD). Powder morphology was also examined using a scanning electron microscope (SEM). Results showed that ball milling of silicon in ammonia formed an amorphous phase which transformed to quartz on further milling. After annealing quartz, cristobalite and another oxide phase called O phases were developed on XRD patterns. Ball milling of AlN and amorphous silica led to the transformation of amorphous silica to stishovite phase. This process was completed after annealing..

**Keywords:** Mechanical milling, Stishovite, Silica, Silicon.

\*\*\* - استاد

\*\* - دانشیار

\* - کارشناس ارشد

دیگر پلی مورفهای سیلیس را به راحتی حل می‌کند، حل نشود [۹]. همان‌طور که گفته شد فازهای پایدار اکسید سیلیسیوم در فشارهای بالا و پایین متفاوت است و انجام عملیات مکانیکی می‌تواند منجر به تغییرات فازی سیلیسیوم حین آسیاب‌کاری شود. تغییرات فازی سیلیسیوم حین آسیاب‌کاری توسط تسیر و همکارانش [۴] نیز گزارش شده است. مقاله حاضر بخشی از نتایج حاصل از پژوهشی است که هدف از آن سنتز سیالون با فرایند آسیاب‌کاری پر انرژی بوده است. در این مقاله تنها نتایج مربوط به تغییرهای فازی سیلیس و سیلیسیوم به هنگام آسیاب‌کاری آورده شده است.

## ۲- مواد و روش انجام آزمایشها

در این پژوهش پودرهای سیلیسیوم، میکروسیلیس و نیتريد آلومینیوم به عنوان مواد اولیه به کار رفت. پودر سیلیسیوم خلوص ۹۹/۹۹٪، اندازه ذرات کمتر از  $50 \mu\text{m}$  داشت و ساخت شرکت MERCK بود. شکل ذرات پودر سیلیسیوم به شکل گوشه‌دار بود. نیتريد آلومینیوم مصرفی ساخت شرکت Aldrich با خلوص ۹۸٪ بود. ذرات نسبتاً کروی با اندازه ذرات زیر  $10 \mu\text{m}$  میکرون بود. سیلیس به صورت میکروسیلیس آمورف با اندازه ذراتی بین  $100 \text{nm}$  تا  $200 \text{nm}$  نانومتر، خلوص ۹۷٪ و کروی شکل بود. پودر سیلیسیوم در محلول آمونیاک ۲۵٪ به مدت زمانهای ۱۰ و ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری شد. آسیاب از نوع گلوله‌ای سیاره‌ای با محفظه فولادی و گلوله‌های مصرفی ۴ عدد با قطر  $2 \text{cm}$  و از جنس فولاد بلبرینگ بود. این آسیاب دو محفظه از جنس فولاد پرکربن با حجم حدود  $100 \text{cc}$  داشت. نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰ و سرعت چرخش دیسک  $330 \text{rpm}$  بود. مقدار آمونیاک برابر مقدار استوکیومتری (برای تولید نیتريد آلومینیوم) انتخاب شد و برای جلوگیری از نشت آمونیاک و اشرفای تغلونی برای آب‌بندی محفظه به کار رفت و آمونیاک نیز به تدریج و در دفعات مکرر به محفظه افزوده شد. پودر سیلیسیوم آسیاب‌کاری شده در دمای  $1200^\circ \text{C}$  و به مدت ۱ ساعت عملیات حرارتی شد.

در آزمایش دوم پودر میکروسیلیس آمورف، همراه با نیتريد

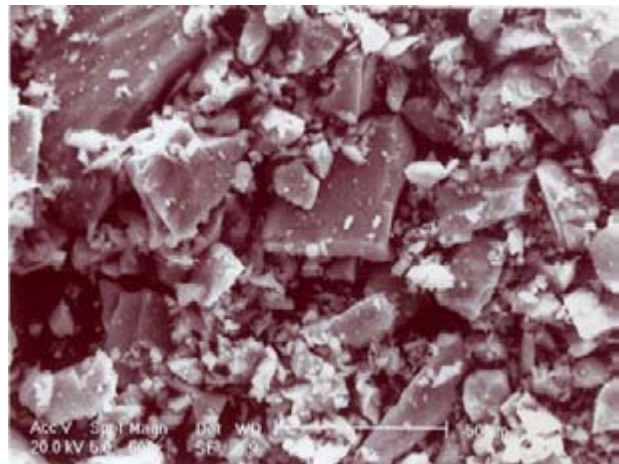
فرایند آسیاب‌کاری مکانیکی اولین بار در دهه هفتم قرن بیستم میلادی، توسط بنجامین و همکارانش [۱] و برای تولید ابرآلیاژهای ODS (آلیاژهای سخت‌شده با ذرات پراکنده اکسیدی) به کار رفت. به هنگام فرایند آسیاب‌کاری مکانیکی، ذرات پودر مواد اولیه تغییر شکل زیادی می‌دهند و چگالی نواقص کریستالی به ویژه نابه‌جاییها در ذرات پودر افزایش می‌یابد [۲]. پس از آن، این روش برای تولید آلیاژهای آمورف، مواد ابررسانا، مغناطیسهای دائمی، آلیاژهای ابرپلاستیک و ترکیبهای بین‌فلزی به کار رفت [۳].

دو عنصر فراوان در پوسته زمین سیلیسیوم و اکسیژن هستند و طبیعی است که مواد خام محصولات سرامیکی، بیشتر سیلیس و سیلیکات باشند [۴]. به خاطر اهمیت بالای این مواد در علم مواد و علوم زمین‌شناسی، ساختار، ویژگیها و رفتار فشار بالای سیلیس به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است [۵]. در ترکیبهای سیلیس ( $\text{SiO}_2$ )، سیلیسیوم با چهار اتم اکسیژن پیوند تشکیل می‌دهند و یک چهار وجهی ایجاد می‌کنند که ساختمان اصلی سیلیس است [۴]. برخلاف ترکیب شیمیایی ساده سیلیس این ماده پلی مورفهای زیادی دارد. در فشارهای پایین فازهایی مانند کوارتز، کریستوبالیت، تری‌دی‌میت، موگانیت، کتیت و کوئسیت پایدار هستند [۵] و در فشارهای بالا،  $8 \text{ GPa}$  تا  $10 \text{ GPa}$ ، به شکل استیشوویت بلورین می‌شود. ساختار استیشوویت همانند ساختار اکسید تیتانیوم، روتیل، است که در آن اتمهای اکسیژن یک ساختار شش گوش فشرده را تشکیل می‌دهند و اتمهای سیلیسیوم در موقعیت هشت وجهی قرار می‌گیرند [۵]. این فاز در فشارهای بالا و نه الزاماً دمای بالا، شکل می‌گیرد [۵ - ۸]. ساختار استیشوویت بسیار فشرده‌تر از کوارتز ( $2/65 \text{g/cm}^3$ ) است و چگالی آن در حدود  $4/3$  است (۲ مولکول در هر یکای شبکه<sup>۱</sup>). در استیشوویت عددهای هم‌آرایی برای اتم سیلیسیوم برابر ۶ و برای اتم اکسیژن برابر ۳ است در حالی که این مقادیر در کوارتز به ترتیب برابر ۴ و ۲ است [۹ و ۱۰]. این اختلاف در عددهای هم‌آرایی منجر به یک ویژگی سطحی جالب می‌شود که استیشوویت در محلول HF که

به منظور استفاده از محصول واکنش سیلیسیوم و آمونیاک جهت سنتز سیالون در مراحل بعدی پودر سیلیسیوم در محلول آمونیاک آسیاب کاری شد. الگوهای پراش پرتو ایکس از ذرات پودر سیلیسیوم پس از زمانهای گوناگون آسیاب کاری در محلول آمونیاک در شکل (۲) نشان داده شده است. پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری، پودر سیلیسیوم کاملاً آمورف شده و با افزایش زمان آسیاب کاری تا ۲۰ ساعت پیکهای فاز کوارتز ظاهر شده است. بلوری شدن فازهای آمورف به هنگام آسیاب کاری کمتر گزارش شده است. علت بلوری شدن فاز سیلیس را می توان به افزایش دمای موضعی و آبی، ناشی از برخورد گلوله ها بهم و به بدنه محفظه، نسبت داد [۱۱].

به منظور بررسی تاثیر آسیاب کاری بر روی بلوری شدن فاز آمورف تشکیل شده، هر دو نمونه پودر عملیات حرارتی شد. عملیات حرارتی در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  و به مدت زمان یک ساعت انجام شد. شکل (۳) الگوهای پراش پرتو ایکس از ذرات پودر سیلیسیوم پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری در محلول آمونیاک و پس از عملیات حرارتی را نشان می دهد. عملیات حرارتی در هوا انجام شد. همان گونه که دیده می شود سیلیس هم به صورت کریستوبالیت و هم به صورت کوارتز بلوری شده است. الگوهای پراش پرتو ایکس ذرات پودر پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری در محلول آمونیاک و پس از عملیات حرارتی در شکل (۴) نشان داده شده است. دیده می شود که سیلیس به صورت کریستوبالیت و یک فاز اکسیدی دیگر به شماره کارت  $35063\text{ASTM}$  بلوری شده است. فاز یاد شده ساختار اورترومبیک دارد و به علت ترکیب نامشخص و رابطه ضعیف بین پراشها و واحد شبکه به فاز O موسوم است [۱۲].

در نمونه دوم پودر سیلیس آمورف به صورت میکرو سیلیس، همراه با نیتريد آلومینیوم در یک آسیاب گلوله ای سیاره ای با محفظه زیرکونیایی به مدت زمانهای ۱۰ و ۲۰ ساعت آسیاب کاری شد. شکل (۵) شکل ذرات پودر میکروسیلیس پیش از آسیاب کاری را نشان می دهد. همان گونه که دیده می شود ذرات کروی شکل و با اندازه ذرات ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر هستند.



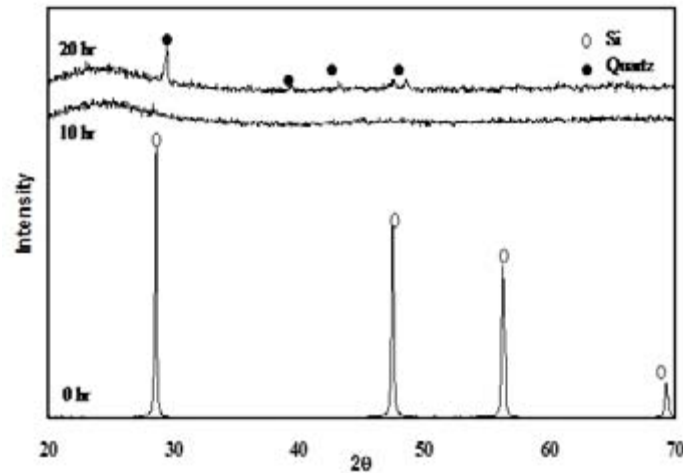
شکل ۱- شکل و اندازه ذرات پودر سیلیسیوم

آلومینیوم در یک آسیاب گلوله ای سیاره ای با محفظه زیرکونیایی به مدت زمانهای ۱۰ و ۲۰ ساعت آسیاب کاری شد. جنس محفظه و گلوله ها در این آسیاب زیرکونیا ( $\text{ZrO}_2$ ) و سرعت چرخش دیسک  $250\text{rpm}$  بود. حجم هر محفظه  $500\text{cc}$  بود. در این حالت نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰ و تعداد گلوله ها ۱۲ عدد به قطر  $2\text{cm}$  انتخاب شد. نسبت به کار گرفته شده برای مخلوط پودرهای  $\text{AlN}$  و  $\text{SiO}_2$  نسبت استوکیومتری ۲ به ۱ بود. پودر سیلیس آسیاب شده در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان ۲ ساعت عملیات حرارتی شد.

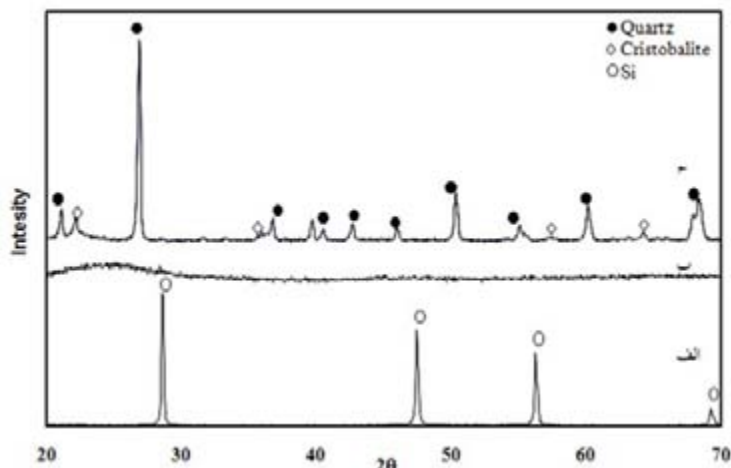
تحلیل فازی پودرها با روش پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) و با دستگاه پراش سنج پرتو ایکس Philips مدل XPERT-MPD انجام گرفت. در آزمونهای XRD از پرتو  $\text{Cu K}\alpha$  با طول موج  $1.542\text{\AA}$  انگسترم به کار رفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای مطالعه شکل و اندازه پودر به کار رفت. برای انجام فرایندهای عملیات حرارتی از یک کوره لوله ای آزمایشگاهی مدل HERAEUS با بیشینه دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  و دقت  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

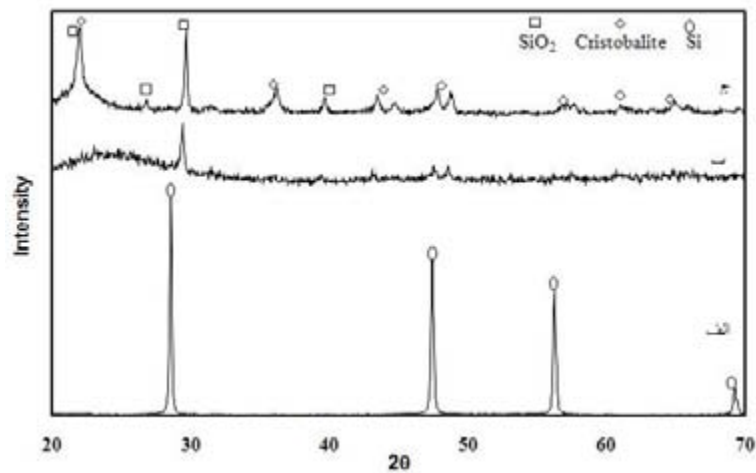
شکل (۱) شکل و اندازه ذرات پودر سیلیسیوم مورد استفاده را نشان می دهد. همان گونه که دیده می شود ذرات پودر سیلیسیوم به شکل گوشه داراند.



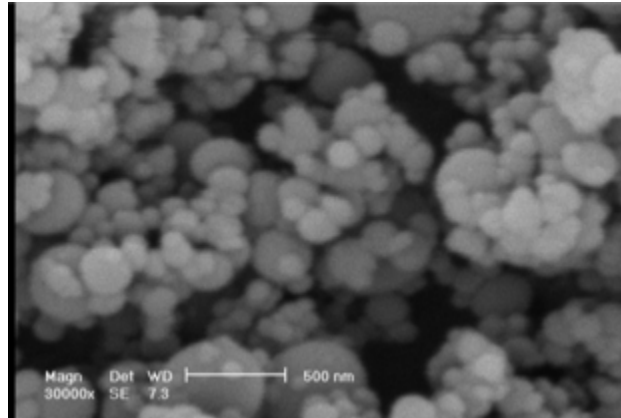
شکل ۲- الگوهای پراش پرتو ایکس از ذرات پودر سیلیسیوم پس از زمانهای گوناگون آسیاب کاری در محلول آمونیاک.



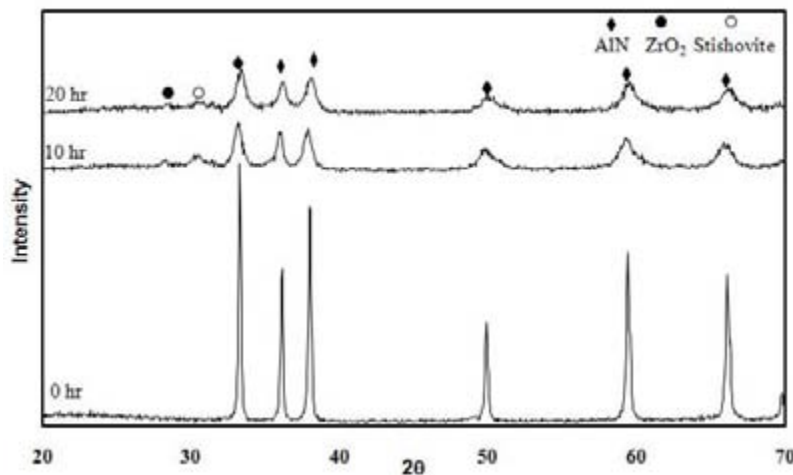
شکل ۳- الگوهای پراش پرتو ایکس از ذرات پودر سیلیسیوم (الف) پیش از آسیاب کاری (ب) پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری در محلول آمونیاک و (ج) پودر آسیاب کاری شده پس از عملیات حرارتی در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  و به مدت یک ساعت.



شکل ۴- الگوهای پراش پرتو ایکس از ذرات پودر سیلیسیوم (الف) قبل از آسیاب کاری (ب) پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری در محلول آمونیاک و (ج) پودر آسیاب کاری شده بعد از عملیات حرارتی در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  و به مدت یک ساعت.



شکل ۵- شکل و اندازه ذرات پودر میکروسیلیس پیش از آسیاب کاری.



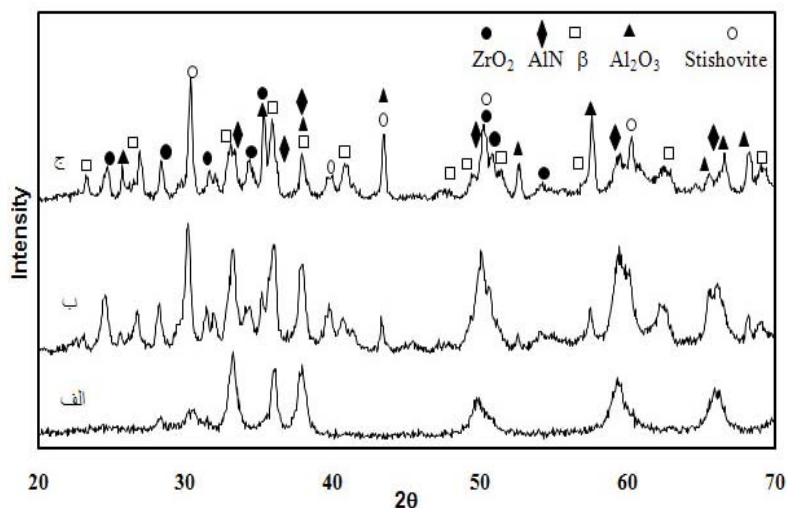
شکل ۶. الگوهای پراش پرتو ایکس از ذرات پودر اولیه پس از زمانهای گوناگون آسیاب کاری.

نظر می‌رسد افزایش دمای موضعی ناشی از برخورد گلوله‌ها با یکدیگر، انرژی لازم برای بلوری شدن را فراهم کرده است [۱۱]. بلوری شدن اکسید سیلیسیوم آمورف توسط تسیر و همکارانش [۴] نیز گزارش شده است. در الگوهای پراش پرتو ایکس پیک زیرکونیا نیز دیده می‌شود که ناشی از سایش گلوله‌ها و محفظه آسیاب است. زیرکونیای شناسایی شده به شکل فاز بادلایت<sup>۲</sup> است. بادلایت محلول جامد اکسید سیلیسیوم در زیرکونیاست که با توجه به حضور اکسید سیلیسیوم، تشکیل بادلایت قابل انتظار است [۱۵].

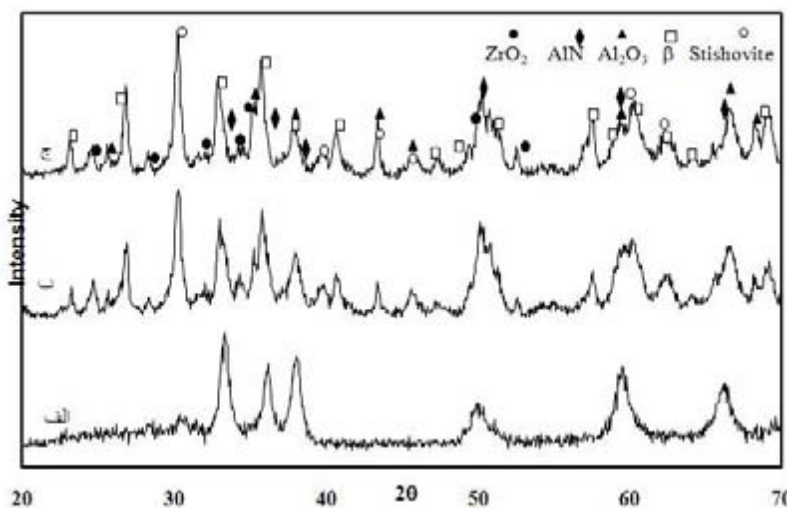
مخلوطهای پودری آسیاب کاری شده، در دمای ۱۲۰۰°C عملیات حرارتی شدند. شکلهای (۷) و (۸) الگوهای پراش

شکل (۶) الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط پودر اکسید سیلیسیوم با نیتريد آلومینیوم را پس از زمانهای گوناگون آسیاب کاری نشان می‌دهد. چون اکسید سیلیسیوم مورد استفاده آمورف بوده است، هیچ پیکی از آن در الگوی پراش پرتو ایکس مخلوط پودر اولیه دیده نمی‌شود و پیکهای الگوی پراش پرتو ایکس همگی مربوط به نیتريد آلومینیوم است.

پس از آسیاب کاری شدت پیکهای نیتريد آلومینیم کاهش و پهنای آن افزایش پیدا کرده است که این تغییرات از بالا رفتن سطح کرنش داخلی و ریز شدن دانه‌ها ناشی می‌شود [۱۳] و [۱۴]. پس از آسیاب کاری ذرات پودر، پیکهای اکسید سیلیسیوم (سیلیس) بلورین در الگوی پراش پرتو ایکس پدیدار شده‌اند. به



شکل ۷. الگوهای پراش پرتو ایکس از مخلوط پودر اکسید سیلیسیوم با نیتريد آلومينيوم (الف) پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری و (ب) همان پودر بعد از ۲ ساعت عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰۰°C.

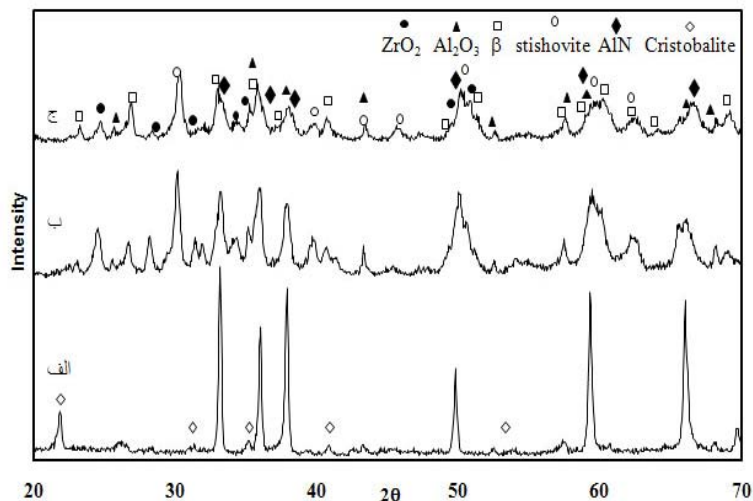


شکل ۸ - الگوهای پراش پرتو ایکس از مخلوط پودر اکسید سیلیسیوم با نیتريد آلومينيوم (الف) پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری و (ب) همان پودر بعد از ۲ ساعت عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰۰°C.

بلوری شدن استیشوویت شده است.

شکل (۹) الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط پودر اکسید سیلیسیوم با نیتريد آلومينيوم آسیاب کاری شده و نشده را پس از ۲ ساعت عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰۰°C نشان می دهد. نکته قابل توجه این است که در هر دو نمونه ۱۰ و ۲۰ ساعت آسیاب کاری شده، سیلیس تشکیل شده پس از عملیات حرارتی به صورت فاز استیشوویت است در حالی که در نمونه

پرتو ایکس از مخلوط پودر اکسید سیلیسیوم با نیتريد آلومينيوم به ترتیب پس از ۱۰ و ۲۰ ساعت آسیاب کاری و پس از ۲ ساعت عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰۰°C را نشان می دهد. در الگوی مربوط به پودر عملیات حرارتی نشده پیکهای ضعیف استیشوویت و زیرکونیا دیده می شود، از هر فاز فقط یک پیک پدیدار شده است که پس از عملیات حرارتی، سایر پیکها نیز پدیدار شده اند. عملیات حرارتی مخلوط پودر منجر به افزایش



شکل ۹. الگوهای پراش پرتو ایکس از مخلوط پودر اکسید سیلیسیوم با نیتريد آلومینیوم پس از عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۲ ساعت، الف) بدون آسیاب کاری، ب) پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری و ج) پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری.

#### ۴- نتیجه گیری

آسیاب کاری سیلیسیوم در محلول آمونیاک ابتدا منجر به آمورف شدن پودر شد که پس از افزایش زمان آسیاب کاری پودر آمورف به شکل کوارتز بلوری شده است. پس از عملیات حرارتی در الگوی پراش پرتو ایکس پودر علاوه بر پیکهای کوارتز، پیکهای کریستوبالیت نیز دیده می شود. آسیاب کاری میکروسیلیس آمورف با پودر نیتريد آلومینیوم نیز منجر به بلوری شدن سیلیس آمورف به شکل فاز استیشوویت شد. همان طور که مشاهده می شود افزایش موضعی دما، ناشی از برخورد گلوله ها بهم و به بدنه محفظه، منجر به بلوری شدن فاز سیلیس حین عملیات آسیاب کاری شده است. علاوه بر این، عملیات مکانیکی شدید بر روی پودر منجر به بلوری شدن سیلیس به شکل یک فاز با ساختار نامنظم و فشرده شده است.

آسیاب کاری نشده، سیلیس به صورت فاز کریستوبالیت بلوری شده است. استیشوویت از پلی مورفهای گروه کوارتز است بدین معنی که ترکیب شیمیایی آنها همانند، اما ساختار متفاوت دارند و در فشارهای بالاتر از ۹ GPa به وجود می آید. ساختار استیشوویت همانند ساختار اکسید تیتانیوم، روتیل، است. این فاز در فشارهای بالا و نه الزاماً دمای بالا، شکل می گیرد. واحد شبکه استیشوویت یک اکتاهدرال  $SiO_6$  است. این ساختار بسیار فشرده تر از شبکه تتراهدرال  $SiO_4$  است که در کوارتز دیده می شود و چگالی ای حدود ۴/۳ دارد (۲ مولکول در هر واحد شبکه) [۱۵]. از آنجا که این فاز در فشارهای بالا تشکیل می شود [۱۶]، به نظر می رسد بلوری شدن سیلیس به شکل یک فاز با ساختار نامنظم و فشرده به خاطر کار مکانیکی شدید بر روی پودر باشد.

#### واژه نامه

1. unit cell
2. baddeleyite

#### مراجع

1. Benjamin, J. S., "Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying," *Metals Transactions.*, Vol. 1, pp. 2943-2951, 1970.
2. Tjong, S.C., and Chen, H., "Nanocrystalline Materials and Coatings R," *Materials Science and Engineering*, Vol. 45, pp. 1-88, 2004.

3. Balaza, P., Godocikova, E., Krilova, L., Lobotka, P., and Gock, E., "Preparation of Nanocrystalline Materials by High-Energy Milling," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 386, pp. 442–446, 2004.
4. منشی، ا، سرامیک‌ها و مواد نسوز، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، اصفهان، ۱۳۷۵.
5. Dubrovinsky, L.S., Dubrovinskaia, N.A., Prakapenka, V., Seifert, F., Langenhorst, F., Dmitriev, V., Weber, H. P., Bihan, and Le, T., "A Class of New High-Pressure Silica Polymorphs," *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, Vol. 143–144, pp. 231–240, 2004.
6. Ono, S., Hirose, K., Murakami, M., and Isshiki, M., "Post-Stishovite Phase Boundary in SiO<sub>2</sub> Determined by In Situ X-ray Observations," *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 197, pp. 187–92, 2002.
7. Liu, J., Zhang, J., Flesch, L., Li, B., Donald, J., Weidner, R., and Liebermann, C., "Thermal Equation of State of Stishovite," *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, Vol. 112, pp. 257–266, 1999.
8. Muscenti, T., "Density Functional Theory Study of Rutile SiO<sub>2</sub> Stishovite: An Electron Pair Description of Bulk and Surface Properties, MS Thesis, "Virginia Polytechnic Institute, Virginia, 2004.
9. Thomas, M., Muscenti, G.V., Gibbs, D., and Cox, F., "A Simple Chemical View of Relaxations at Stoichiometry (110) Surfaces of Rutile-Structure Type Oxides: A First-Principles Study of Stishovite, SiO<sub>2</sub>," *Surface Science*, Vol. 594, pp. 70–82, 2005.
10. Jose, R., Rez, A., and Rez, P., "Electronic Structure of Stishovite," *Solid State Communications*, Vol. 108, No. 1, pp. 37–42, 1998.
11. Murty, B. S., and Ranaganathan, S., "Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying/Milling," *International Materials Reviews*, Vol.43, No.31, pp. 101-141, 1998.
12. JCPDS card, No.350063
13. Williamson, G. K., and Hall, W. H., "X-Ray Line Broadening from Filed Aluminum and Wolfram," *Acta Metallurgy*, Vol. 1, pp. 22, 1953.
14. Cullity, D. B., Elements of X-Ray Diffraction, 2<sup>nd</sup> ed., Addison-Wesley Publishing Company, London, 1956.
15. Handbook of Binary Alloy Phases Diagrams, ASTM International Materials Park, OH, 1990.
16. JCPDS card, No.451374.