شناسایی فازهای نامطلوب و تخلیص نانوکامپوزیت کاربید بور -کاربیدسیلیسیم تهیه شده به روش سنتز خود احتراقی فعال شده ی مکانیکی حامد روغنی ممقانی'، سیدعلی طیبیفرد^۳، اصغر کاظمزاده^۳ و لیلا نیکزاد^۲ ^۱ کارشناس ارشلہ، نانو فناوری، پژوهشگاه مواد و انرژی ^۲ استادیار، پژوهشکاه ی نیمه هادی ها، پژوهشگاه مواد و انرژی تاریخ ثبت اولیه: ۲۱/۲۱، باریز و مشکاه ی سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی تاریخ ثبت اولیه: ۲۱/۲۱۲، تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح شده: ۲۰/۲۱۶، تاریخ یذیرش قطعی: ۹۲/۱۲

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 B₂O₃, 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 محلیل آنالیز XRD برای محاسبه میانگین اندازه ی بلورک ها و از آنالیز MEQ MEXو MET برای بررسی مورفولوژی استفاده شد. محصول به دست آمده شامل MgO محلیل آنالیز XRD برای محاسبه میانگین اندازه ی بلورک ها و از آنالیز MEXو MEX برای بررسی مورفولوژی استفاده شد. محصول به دست آمده شامل MgO B₄C می Sin را کی محاسبه میانگین اندازه ی بلورک ها و از آنالیز Meg Mez 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 Sa-Si مکانیکی استفاده شد. در آنالیزهای پراش پرتو ایکس پس سازی، مواد باقیمانده به مقدار قابل توجهی کاهش یافتند. میانگین اندازه ی بلورک های محصول بهینه بوسیله ی معادله ی شری افرای سر تی مرزی فعال سازی، مواد باقیمانده به مقدار قابل توجهی کاهش یافتند. میانگین اندازه ی بلورک های محصول بهینه بوسیله ی معادله ی شرد که با افزایش انرژی فعال درازه مانومتر برای Sa محاسبه شد. همچنین آنالیزهای SEM و MET نیز سنتر کامپوزیت کاربید بور –کاربیدسیلیسیم را در اندازه نانومتر برای SA و یا تانومتر برای SA و محود بهینه بوسیله ی معادله ی شرد انومتری بود. در تاریز کانوری محود محود د تانومتر مود محود به در در در مراحل محود بهینه بوسیله ی معادله ی شرد در در داندازه نانومتر و د. در در اندازه مانومتر ی کاری در د. در در در در کامپوزیت کاربید بور –کاربیدسیلیسیم را در اندازه نانومتری تایید کردند. اندازه

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-Mamaghani¹, S.A. Tayebifard^{*1}, A. Kazemzadeh¹ and L. Nikzad²

¹Semiconductor Department, Materials and Energy Research Center ²Ceramic 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 تلفین - دورنگار: - ، پیام نگار:a_teyebifard@yahoo.com

۱ – مقدمه

SHS یا سنتز خود احتراقی، روشی پیشرفته برای انواع تركيبها مانند كاربيدها است. طى فرايند SHS، به دليل 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 اوليه سبب ايجاد عيوب مختلف و ريز شدن دانهها مي شود. در نتیجه انرژی سیستم افزایش مییابد و سبب کاهش دمای شروع واکنش، تکمیل واکنش، سرعت بیشتر واکنش و در نهایت سنتز نانو کامیوزیت می شود [۱–۳]. برخی کامیوزیتهای B₄C مانند B₄C-TiB₂ 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/cm³ ۲/۵۲)، جاذب نوترون بودن و پایداری شیمیایی بالا؛ در انواع ابزار برش، صنعت هستهای، ابزار جنگی و کاربردهای ترمودینامیک، بهکار برده می شود [۵, ۶]. از طرف دیگر، کاربید سیلیسیم به دلیل دارا بودن ویژگیهایی همچون دمای ذوب بالا (۳۰۰۰K-)، چگالی پایین (۳/۲۱ g/cm³)، 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 می شود [۷, ۸]. با این وجود، کاربید بور و کاربید سیلیسیم به علت زینتر پذیری دشوار، باید با مواد دیگر کامپوزیت شده تا آسان تر 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 ترکیکهای 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 ٪۲۳، ساخت شرکت Merck برای انجام این پژوهش به منظور آسیا کاری از دستگاه های آسیای سیاره ای PM100 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 Rhilps، میکروسکوپ منبع پرتوی مس ساخت شرکت 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.

 $\Delta G^{\circ} \cong -1232 K Jmol^{-1} \tag{1}$

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

(معادله

$$B \ Cos = \frac{k\lambda}{D} \tag{(a) all constraints} B \ Cos = \frac{k\lambda}{D}$$

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.



با بررسی الگوهای پراش شکل (۱) در آنالیز نمونه ی S4 پیک اول اکسید منیزیم دیده می شود، اما در سه نمودار دیگر هیچ فاز اضافهای دیده نمی شود. 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 نمی باشند. دیده نشدن ماده اضافی در الگوی سایر نمونهها موید صحت مواد اولیه مورد استفاده و تشکیل نشدن فاز حین آسیا کاری آنها می باشد.

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

$$\Delta G^{\circ} \cong -1161 K Jmol^{-1} \tag{7}$$

نمونه ها	و آسیای	استوكيومتري	۱. مشخصات	جدول
----------	---------	-------------	-----------	------

سرعت سرعت چرخش آسیا [*] (دور در دقیقه)	نسبت نسبت گلوله به پودر	زمان زمان آسیاکاری (ساعت)	استوکیومتری	نام نمونه
-	-	•	مطابق معادله ۱	S0
۲۰۰	۱.	١٢	//	S1
۲۰۰	۲.	11	//	S2
۳۰۰	۲.	١٢	//	S3
۳۰۰	۲.	10	//	S4
۲۰۰	<u></u> .	١٢	مطابق معادله ۲	C1
	ما آ ال		· titati à	*

سرعت کردش انتقالی و وضعی کاپ در دستکاه اسیای 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 cm ۵/۰ بود. این قرص ها در کوره تیوبی با اتمسفر تحت کنترل آرگون در دمای C[°]۰۰۰ سنتز شدند. پس از سنتز، به منظور اسید شویی، ۲۳. گرم از پودر سنتز شده بوسیله ی ۳۰ میلی لیتر اسید کلریدریک یک مولار، به مدت یک ساعت در دمای C[°]۰۰ 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.

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

 $B = \sqrt{(B_{obs}^2 - B_{std}^2)}$ (4 (4 Jac)

www.SID.ir

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 بـه خوبی دیده می شود. اما کربن نیز با افزایش انرژی آسیا کـاری پهن و کوتاهتر شده به صورتی که در S4 دیده نمی شود.

همان طور که اشاره شد، پس از مرحله آسیا کاری نوبت به سنتز نمونه های تهیه شده از مواد آسیا شده می رسد. انرژی آزاد گیبس معادله (۱) به خوبی نشان دهنده یا نجام پذیر بودن واکنش است. از طرفی دیگر محاسبه ی دمای آدیاباتیک ایس واکنش (۲۵۰۰K=Tad) مطابق معادله ۶ به مراتب از حداقل دمای آدیاباتیک مجاز جهت انجام پذیر بودن یک واکنش خود احتراقی(۲۰۰K=Tad) بیشتر بوده و ایس خود مؤید یک واکنش خود به خودی احتراقی است [۱۹۹].

 $\Delta H_r^{\circ} = \int_{200 \text{ k}}^{T_{ad}} \sum nC_P dT$ (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 SO که بدون آسیا است و در نمونه ی SI 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 SI نسبت به SO کمتر شده اند. بنابراین برای تولید کامپوزیت B4C-SiC، مواد اولیه نیاز به آسیا کاری با انرژی بیشتر نسبت به SI دارند.

www.SID.ir



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 یس از سنتز نمونه ها نمی توان ترکیبی که این ییک ها به آن تعلق دارد را مشخص کرد. زیرا این پیک ها با تركيب هاى Mg₂B₂O₅ ،Mg₃B₂O₆ و Mg₂SiO₄ تطابق دارنـد. Mg₂SiO₄ 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 توجـه به وجود سیلیسیم در سیستم، احتمال وجود Mg₂SiO₄ نیز وجود دارد. با توجه به مطالعات انجام شده Mg₂SiO₄ 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 Mg₃B₂O₆ و Mg₃B₂O₅ ایـن گونـه نیسـتند [۱۴]. بنابراین مقایسه الگوی پراش قبل و بعد از اسید شویی مي تواند به مشخص شدن تركيب مجهول كمك كند.



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 Mg₃B₂O₆ و Mg₂B₂O₅ می-باشند. برای حذف اکسید منیزیم معادلهی (۷) در نظر گرفته شده است [۱۲].

 $MgO_{(S)}$ + 2HCl_(aq) \rightarrow $Mg^{+2}_{(aq)}$ +2Cl⁻_(aq) + H₂O_(aq) (V معادله)

 $\Delta_r G^\circ = -122.998 \, \text{KJ/mol}_{\text{Mg0}}$

در مورد حذف Mg₃B₂O₆ به نظر میرسد این ترکیب در محلول اسیدی به اکسید بور و اکسیو منیزیم تجزیـه شـده و اکسید منیزیم طبق معادله (۷) در محلول اسیدی حـل شـده و اکسید بور در زمینه الگـوی پـراش بـه صـورت آمـورف قـرار گرفته است.

در شکل (۳) دیده میشود که با انجام آسیا کاری، تشکیل ترکیبهای B₄C و SiC شدت گرفته است. در الگوی پس از اسیدشویی نمونهی SI 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 17 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 چنبشی ذرات (معادله ۸) [۱۸]، افزایش سرعت نشری بیشتری دارد.

(معادله ۸)

 $K=\,1/2\,mV^2$

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 می شود. 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 (H₃BO₃(H₆B₂O₆) 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 بيشتري كربن اضافي وارد سيستم می شود. البته کمتر بودن بور نسبت به مقدار استوکیومتری در سيستم سبب باقيماندن منيزيم نمى شود زيرا منيزيم اضافى هنگام واکنش تبخير مي شود.

برای برطرف کردن مشکل تبخیر منیزیم پیشنهاد می شود 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 می شود 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 B₄C-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 B₄C ۱۱/۰۹ نانومتر و ۱۲/۶۶ SiC نانومتر محاسبه شد.

در تصویر SEM نمونهی S3 پس از سنتز (شکل ۴-الف) دیده می شود که کامپوزیت سنتز شده حاوی

(معادله ۹)

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-B₄C-MgO سنتز شده (چگالی ذاتی)، بوسیلهی معادله (۹) [۲۰] به ترتیب ۲/۱۹g/cm³ و ۳/۳۱g/cm⁷ محاسبه شد. بیشتر بودن چگالی ذاتی محصولها نسبت به مواد اولیه و درنتیجه ایجاد انقباض در نمونه نیز سبب بوجود آمدن حفرهها می شود.

$$d_T = \frac{\sum M_i}{\sum (M_i / d_i)}$$

در معادلـه بـالا، d_T چگالی ذاتـی مخلـوط چنـد مـاده، Miنسبت جرمی و d_i چگالی ذاتی هـر جـزء تشـکیل دهنـده 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-B₄C را نشان میدهد. در تصویر TEM گرفته شده از نمونه ی 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. اندازه ی دانههای دیده شده نزدیک به میانگین اندازه ی بلورکهای محاسبه شده بوسیلهی معادلهی شرر است. یکنواختی اندازه و شکل دانهها به خوبی در تصاویر TEM دیده می شود که این موید موفق www.SID.ir

بودن روش MASHS در سنتز نانوکامپوزیت B₄C-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- نتیجه گیری

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 ۲۰۰۱، سرعت چرخش آسیا به ۳۰۰۳pm 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 B₄C و ۲/۶۶ 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.

- 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.
- F. Deng, H.Y. Xie, L. Wang, Synthesis of submicron B4C by mechanochemical method, Materials Letters, 60 (2006) 1771-1773.
- L. Nikzad, T. Ebadzadeh, M.R. Vaezi, A. Tayebifard, Effect of milling on the combustion synthesis of ternary system B₂O₃, Mg and C, Micro & Nano Letters, IET, 7 (2012) 366-369.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- U. Demircan, B. Derin, O. Yücel, Effect of HCl concentration on TiB2 separation from a selfpropagating high-temperature synthesis (SHS) product, Materials Research Bulletin, 42 (2007) 312-318.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- David Halliday, Robert Resnick, J. Walker, FUNDAMENTALS OF PHYSICS, John Wiley & Sons, Inc, 2011.

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.





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

- 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.
- L. Takacs, Self-sustaining reactions induced by ball milling, Progress in Materials Science, 47 (2002) 355-414.