

شناسایی فازهای نامطلوب و تخلیص نانو کامپوزیت کاربید بور-کاربیدسیلیسیم تهیه شده به

روش سنتز خود احتراقی فعال شده ی مکانیکی

حامد روغنی ممقانی^۱، سیدعلی طیبی فرد^{۲*}، اصغر کاظم‌زاده^۲ و لیلا نیکزاد^۲

^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 نسخه اصلاح شده: 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 SEM و 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 منیزیم 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 11.09 نانومتر برای B_4C و 12.66 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 30 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-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 , B_4C 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 B_4C 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_tayebifard@yahoo.com

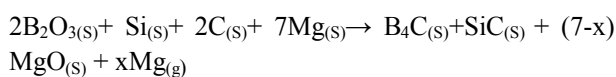
۱- مقدمه

پژوهش‌های بسیاری، از اسیدشویی بوسیله‌ی اسید کلریدریک با غلظت‌های مختلف و زمان‌های 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 نمونه‌های سنتز شده بررسی شد. در ادامه تاثیر اسید شویی و فعال سازی مکانیکی بر حذف و یا کاهش ناخالصی‌ها بررسی شد.

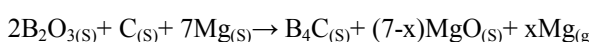
۲- نحوه آزمایش

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 دستگاه‌های آسیای سیاره‌ای PM100 ساخت شرکت Retsch و ظرف آسیای ۲۵۰ ml با اتمسفر آرگون تحت کنترل و گلوله‌های 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 دستگاه‌های 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.



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



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 می‌شود. از این رو دمای زینترینگ ترکیب‌های تولید شده به روش SHS کمتر است. همچنین دیده شده است که خلوص ترکیب‌های 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، فعال‌سازی 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 ($\sim 3000K$)، 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، به کار برده می‌شود [۵، ۶]. از طرف دیگر، کاربید سیلیسیم به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی همچون دمای ذوب بالا ($\sim 3000K$)، 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، المنت‌های 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 ویژگی‌های قطعه زینتر شده بشود [۹-۱۱].

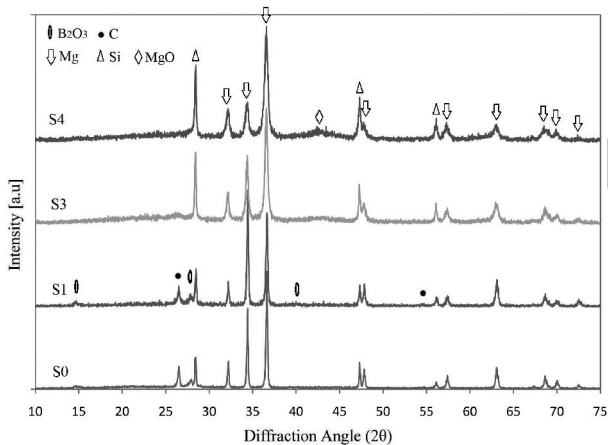
ممکن است برخی ناخالصی‌ها یا ترکیب‌های ناخواسته طی فرایند سنتز تولید شوند. برای زدودن ناخالصی‌ها و ترکیب‌های ناخواسته، از اسید شویی استفاده می‌شود. در

$$B \cos = \frac{k\lambda}{D} \quad (\text{معادله ۵})$$

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 نمونه‌ها پس از توزین و آماده سازی

با بررسی الگوهای پراش شکل (۱) در آنالیز نمونه‌ی 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 شده‌ی 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

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

جدول ۱. مشخصات استوکیومتری و آسیای نمونه‌ها

نام نمونه	استوکیومتری	زمان آسیاکاری (ساعت)	نسبت گلوله به پودر	سرعت آسیاکاری (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

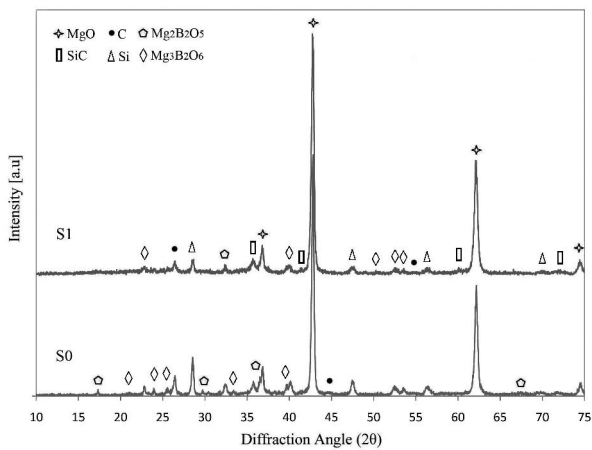
* سرعت گردش انتقالی و وضعی کاپ در دستگاه آسیای مورد استفاده یکسان است.

از مواد اولیه پس از توزین و آماده سازی توسط پرس سرد تک محور تحت فشار ۲۰۰MPa قرص تهیه شد. قطر و ارتفاع قرص‌های تهیه شده به ترتیب حدود ۱ و ۰/۵ cm بود. این قرص‌ها 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 ۳۰ میلی لیتر اسید کلریدریک یک مولار، به مدت یک ساعت در دمای ۸۰°C اسیدشویی شد.

برای محاسبه‌ی میانگین اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌ها با سنتز مناسب از معادله‌ی شرر استفاده شد [۱۳]. ابتدا بوسیله‌ی معادله‌ی کالگپوتی [۱۴] (معادله‌ی ۳) پهنای پیک نمونه‌ی استاندارد Si در زوایای مد نظر محاسبه شد و سپس پهنای پیک به دست آمده از الگوی XRD نمونه‌ی پس از اسید شویی بوسیله‌ی پهنای پیک Si استاندارد تصحیح شد (معادله-۴) و در نهایت بوسیله‌ی معادله‌ی شرر (معادله ۵) میانگین اندازه بلورک‌ها محاسبه گردید.

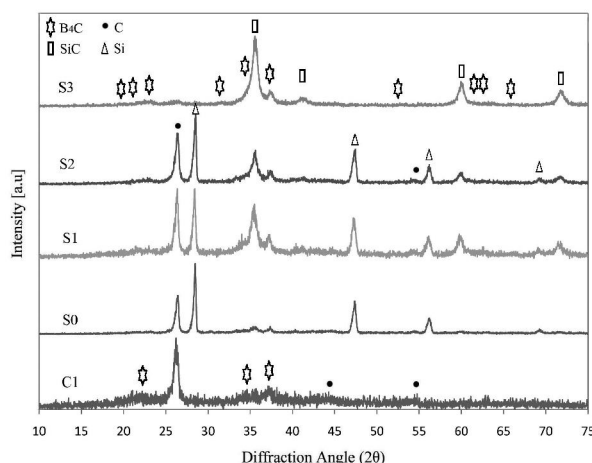
$$A \tan^2 \theta + C \tan \theta + E = FWHM^2 = B_{std}^2 \quad (\text{معادله ۳})$$

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



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها پس از سنتز

در الگوهای پس از سنتز نمونه‌ها، بجز پیک‌های ترکیب‌های یاد شده پیک‌های دیگری نیز دیده می‌شوند که با داشتن الگوی XRD پس از سنتز نمونه‌ها نمی‌توان ترکیبی که این پیک‌ها به آن تعلق دارد را مشخص کرد. زیرا این پیک‌ها با ترکیب‌های $Mg_3B_2O_6$ ، $Mg_2B_2O_5$ و Mg_2SiO_4 تطابق دارند. Mg_2SiO_4 می‌تواند با ترکیب اکسید سیلیسیم و اکسید منیزیم بوجود آید. وجود $Mg_3B_2O_6$ و $Mg_2B_2O_5$ در سیستم‌های حاوی اکسید بور و منیزیم بوسیله 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.



شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها پس از اسید شویی

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 قرارگیری 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) می‌باشد اما به دلیل جهت‌گیری مناسب صفحات هگزاگونال گرافیت، پیک اول آن به خوبی دیده می‌شود. 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 محاسبه‌ی دمای آدیاباتیک این واکنش ($T_{ad}=2750\text{K}$) مطابق معادله ۶ به مراتب از حداقل دمای آدیاباتیک مجاز جهت انجام پذیر بودن یک واکنش خود احتراقی ($T_{ad}=1800\text{K}$) بیشتر بوده و این خود مؤید یک واکنش خود به خودی احتراقی است [۱۹].

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

شکل (۲) نمودارهای XRD نمونه‌ها پس از سنتز را نشان می‌دهد. در این نمودارها، همان‌طور که از معادله‌ی (۱) برمی‌آید اکسید منیزیم سنتز شده و فاز غالب می‌باشد. در این شکل کاربرد سیلیسیم دیده می‌شود اما کاربرد بور به دلیل ضریب جذب پایین و همپوشانی با پیک‌های مواد با ضریب جذب بالاتر دیده نمی‌شود. در نمونه‌های S0 که بدون آسیا است و در نمونه‌ی S1 که آسیا شده است، مواد اولیه گرافیت و سیلیسیم دیده می‌شوند. که این نشان دهنده‌ی کافی نبودن انرژی سیستم و انجام نشدن کامل واکنش است. همچنین کربن و سیلیسیم در S1 نسبت به S0 کمتر شده‌اند. بنابراین برای تولید کامپوزیت B_4C-SiC ، مواد اولیه نیاز به آسیا کاری با انرژی بیشتر نسبت به S1 دارند.

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

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

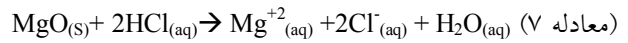
با وجود انجام حداکثر فعال سازی مکانیکی در نمونه‌ی S3، مقداری گرافیت آزاد وجود دارد که با توجه به کارهای انجام گرفته در گذشته [۶]، مهم ترین دلیل این مسئله، انفجاری بودن و آدیباتیک نبودن واکنش است که سبب تبخیر منیزیم و خارج شدن انرژی از سیستم می‌شود. در نتیجه مقداری از اکسید بور به صورت احیا نشده باقی می‌ماند. البته کاربردی 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 برطرف 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. بدین ترتیب 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

در شکل (۳) دیده می‌شود 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].



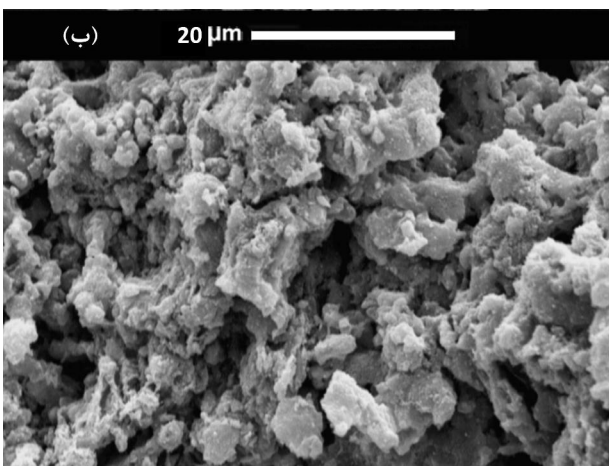
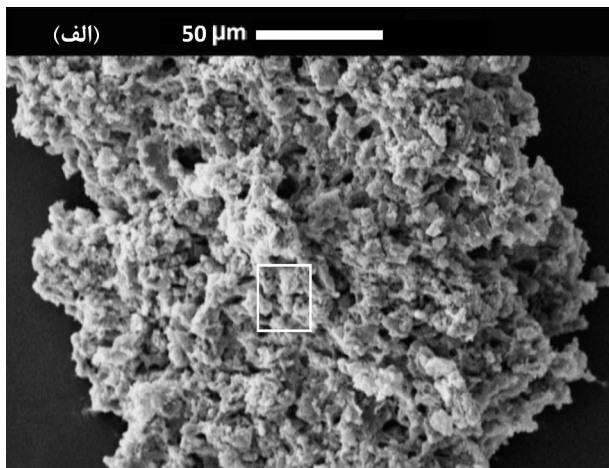
$$\Delta_r G^\circ = -122.998 \text{ KJ/mol}_{MgO}$$

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 SiC و B_4C 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، نمونه‌ی C1 آماده، سنتز و اسیدشویی شد (مطابق معادله ۲). الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه پس از اسیدشویی، مقدار زیادی کربن باقیمانده همراه با کاربرد 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 می‌شود 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 می‌باشد. همچنین با توجه به معادله‌ی انرژی جنبشی ذرات (معادله ۸) [۱۸]، افزایش سرعت نسبت به افزایش جرم در میزان انرژی جنبشی اجسام تاثیر بیشتری دارد.

بودن روش MASHS در سنتز نانوکامپوزیت B₄C-SiC با مورفولوژی مناسب می‌باشد.



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

۴- نتیجه‌گیری

کامپوزیت کاربید سیلیسیم- کربید 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 ۳۰۰ rpm 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 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.

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 $2/19 \text{ g/cm}^3$ و $3/31 \text{ g/cm}^3$ محاسبه شد. بیشتر بودن چگالی ذاتی محصول‌ها نسبت به مواد اولیه و در نتیجه ایجاد انقباض در نمونه نیز سبب بوجود آمدن حفره‌ها می‌شود.

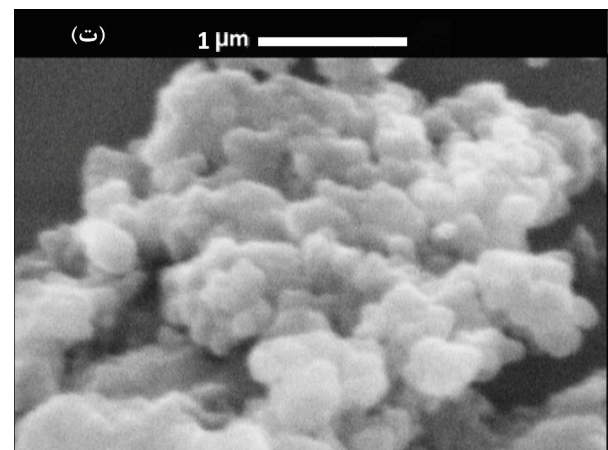
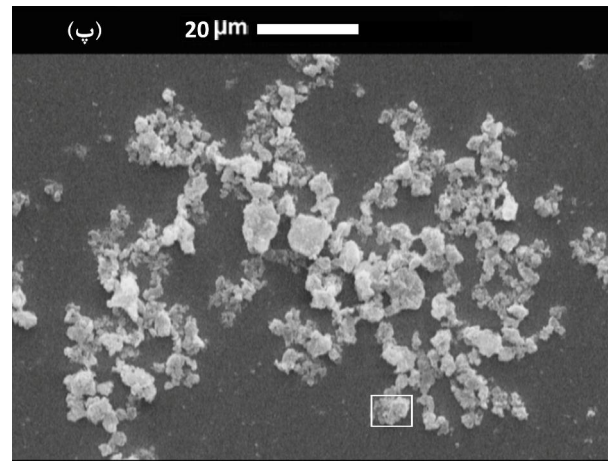
$$d_T = \frac{\sum M_i}{\sum (M_i / d_i)} \quad (\text{معادله ۹})$$

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

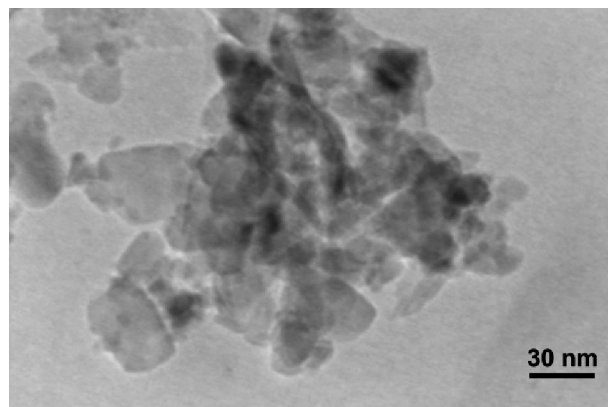
در بزرگ‌نمایی بیشتر شکل (۴-الف) و (۴-ب) مشخص است که ذرات بزرگ از آگلومره شدن دانه‌هایی با ابعاد زیر میکرون تا حداکثر ۱۰ میکرومتر بوجود آمده‌اند. ذره‌های چند میکرومتری شکلی خشن داشته و صفحه‌ای شکل هستند. در تصویر پس از اسیدشویی این نمونه (شکل ۴-پ) دیده می‌شود که زمینه‌ی اکسید منیزیم کاملاً بوسیله‌ی اسیدشویی، حذف شده است و طبق آنالیز XRD ارایه شده در شکل (۳-ب) فازهای غالب، کربید بور و کاربید سیلیسیم 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 بوسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی عبوری از کامپوزیت SiC-B₄C 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 اندازه‌ی ۶۰ نانومتر (اغلب زیر ۳۰ نانومتر) تشکیل شده‌اند. 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

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 B₂O₃, 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. XPert 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.



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 نمونه‌ی 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.