فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۹، شماره‌ی ۱، بهار ۱۳۹۹

بررسی تأثیر حجم نمونه بر سنتز درجای پودر نانوکامپوزیت کاربید بور/کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی حجمی فعال شده مکانیکی به کمک دستگاه جرقه پلاسما

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حامد روغنی ممقانی، سیدعلی طیبی فرد*

پژوهشکده نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

* a_tayebifard@yahoo.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۴ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۷ مرداد ۱۳۹۸

کلید واژه:

سنتز احتراقی؛ فعال سازی مکانیکی؛ کاربید بور، کاربید سیلیسیم؛ نانوکامپوزیت؛ دستگاه جرقه پلاسما

چکیده:

در این پژوهش، پودر نانوکامپوزیت کاربیدبور/کاربیدسیلیسیم (B_4C-SiC) با نسبت مولی یک به یک، به صورت کاملا درجا، با خلوص بالا و در دمای پایین به روش سنتز احتراقی فعال شده‌ی مکانیکی سنتز شد. ابتدا مواد اولیه شامل پودر اکسیدبور، منیزیم، گرافیت و سیلیسیم توزین و مخلوط شدند. مواد مخلوط شده به مدت ۹ ساعت بوسیله آسیای سیاره‌ای و تحت اتمسفر آرگن، تحت آسیاکاری قرار گرفتند. مواد آسیا شده در قالب‌های گرافیتی استوانه‌ای شکل، با قطر ۱/۵ و ۳ cm ریخته شدند. قالب‌ها در دستگاه جرقه پلاسما قرار گرفت. سنتز در خلاء، در دمای کمتر از ۳۰۰ °C و در زمان کمتر از ۳ دقیقه به وقوع پیوست. پس از سنتز، یک مرحله اسید شویی بوسیله اسید کلریدریک جهت زدودن اکسیدمنیزیم سنتز شده، انجام شد. از آنالیزهای XRD، SEM و EDS جهت بررسی نمونه‌ها در مراحل مختلف استفاده شد. نتایج آنالیز XRD و EDS نشان داد که نمونه سنتز شده در قالب با قطر ۳ cm (نمونه با حجم بیشتر) و سپس اسید شویی شده، خلوص به مراتب بالاتری (بیش از ۹۵٪) دارد. میانگین اندازه بلورک بوسیله معادله شرر برای هر یک از اجزای کاربید بور و کاربید سیلیسیم به ترتیب ۶۸ و ۵۷ nm محاسبه شد. ذرات نانوکامپوزیت کاربیدبور و کاربیدسیلیسیم با اندازه بین ۱۰۰ الی ۶۰۰ nm و مورفولوژی چند ضلعی در آنالیز SEM و TEM دیده شدند.

۱- مقدمه

کاربید بور (B_4C) و کاربید سیلیسیم (SiC) دارای ویژگی‌هایی برجسته‌ای مانند، دمای ذوب یا تجزیه بسیار بالا (به ترتیب ۲۴۷۰ و ۲۸۰۰ °C~)، چگالی نسبتاً پایین (به ترتیب ۲/۵۲ و ۳/۲۱ $g.cm^{-3}$) هستند و با سختی بیش از ۳۰GPa از سخت ترین ترکیبات شناخته شده به شمار می‌روند. این ویژگی‌های برجسته سبب شده که این دو ترکیب در صنعت مورد توجه ویژه قرار گیرند [۱ و ۲]. با این وجود این دو ترکیب، چقرمگی پایینی دارند. ایجاد

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.2.0]

کامپوزیت همگن از این دو ترکیب، سبب بهبود چقرمگی می‌شود [۳ و ۴].

روش اصلی ایجاد کامپوزیت و نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم، آسیاکاری ترکیب‌های از پیش سنتر شده‌ی کاربید بور و کاربید سیلیسیم به روش کربوترمال است. در روش کربوترمال، مواد اولیه شامل اکسید بور و منبع کربن و اکسید سیلیسیم و منبع کربن، چند ساعت در دمای بین ۱۳۰۰ تا ۲۳۰۰ °C حرارت می‌بینند. محصول این واکنش کلوخه‌های درشتی است که با آسیاکاری به اندازه مناسب جهت استفاده در می‌آید [۱ و ۵]. نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به روش‌های دیگری مانند سنتز مکانوشیمیایی [۶] و سنتز احتراقی حجمی[1] [۷] نیز سنتز می‌شود. در سنتز مکانوشیمیایی، نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم بوسیله آسیاکاری طولانی مدت (بیش از ۶۰ ساعت) مواد اولیه حاصل می‌شود [۶]. همچنین سنتز احتراقی تا به حال در دمای کمتر از ۹۰۰ °C به خوبی انجام نشده‌است [۷].

سنتز احتراقی[2] روشی پیشرفته برای سنتز مواد است که در آن مواد اولیه به دلیل گرمای آزاد شده‌ی واکنش حاصل از اشتعال مواد اولیه، خود به خود به محصولات تبدیل می‌شوند. این روش به دو صورت خود پیش‌رونده[3] و حجمی انجام می‌شود. برخی ترکیب‌ها برای سنتز خود به خودی نیاز به فعال‌سازی دارند. فعال سازی مکانیکی[4] روشی ساده و مناسب برای فعال سازی و نیز دستیابی به مقیاس نانو است. سرعت گرم و سرد شدن در این روش بالا است که سبب ایجاد عیوب مختلف می‌شود. از این رو دمای سینترینگ محصولات، کمتر از روش‌های معمول است. در روش سنتز احتراقی حجم نمونه تحت سنتز، نقش مهمی دارد. بدین‌ترتیب که با افزایش حجم نمونه، میزان گرمای تولیدی و یا مد انتشار واکنش تغییر کرده که سبب تغییر در مورفولوژی و یا خلوص محصول فرایند می‌شود [۸ و ۹].

دستگاه جرقه پلاسما[5] نوعی کوره پرس داغ[6] است که بوسیله اعمال جریان برق مستقیم به نمونه، تولید گرما می‌کند. این روش معمولاً جهت سینترینگ قطعات با شکل و حجم محدود به کار برده می‌شود. به علت ایجاد گرما در خود نمونه، سرعت گرمایش در این روش بالا است و می‌توان از این روش به عنوان منبع گرمای روش سنتز احتراقی حجمی استفاده‌کرد. از این روش جهت سنتز و سینتر درجا استفاده شده‌است [۱۰].

در این پژوهش سنتز پودر نانو کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به صورت کاملا درجا و به روش سنتز احتراقی حجمی فعال شده مکانیکی (MAVCS) انجام شده است. از فعال سازی مکانیکی بوسیله آسیاکاری جهت فعال سازی مخلوط مواد اولیه و بهبود شرایط سنتز و نیز از دستگاه جرقه پلاسما به عنوان منبع ایجاد حرارت و اعمال فشار حین سنتز، استفاده شده است. در این مسیر تأثیر حجم نمونه سنتز شده در دستگاه جرقه پلاسما بر خلوص، ریزساختار و همگنی محصول نهایی مورد بررسی قرار گرفته‌است.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه‌ی مورد استفاده عبارت بودند از: پودر گرافیت

[1] Volume Combustion Synthesis (VCS)
[2] Combustion Synthesis
[3] Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS)
[4] Mechanical Activation (MA)
[5] Spark Plasma
[6] Hot Press

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.2.0]

(خلوص بیش از ۹۹٪ و اندازه ذره ۵۰~ mμ)، پودر سیلیسیم (خلوص بالای ۹۹٪ و اندازه ذره ۱۵۰~ mμ) ساخت شرکت Merck، پودر اکسید بور (خلوص بیش از ۸۵٪) ساخت شرکت DAEJUNG، پودر منیزیم (خلوص ۹۹٪) ساخت شرکت Riedel-de Haen و اسید کلریدریک ۳۷٪، ساخت شرکت Merck. به منظور آسیاکاری، دستگاه آسیای سیاره‌ای PM100، ظرف آسیای فولادی مقاوم به سایش ۲۵۰ ml و گلوله‌های فولادی مقاوم به سایش ساخت شرکت Retsch استفاده شد. مواد اولیه طبق معادله واکنش (۱) توزین شدند. در معادله‌ی ۱، منیزیم نقش احیا کننده‌ی اکسید بور را دارد. واکنش احیای اکسید بور بوسیله‌ی منیزیم، یک واکنش منیزیوترمی است که گرمای زیادی تولید می‌کند. این گرما عامل اصلی انجام واکنش تشکیل کاربید بور و کاربید سیلیسیم به صورت احتراقی خود پیش‌رو است. با توجه به پژوهش‌های پیشین [۷]، ۱ مول منیزیم اضافه در معادله واکنش (۱) جهت جبران تبخیر منیزیم در دمای بالای واکنش در نظر گرفته شده‌است. مواد اولیه پس از توزین، تحت آسیاکاری در اتمسفر کنترل شده‌ی آرگن قرار گرفتند.

(۱

$$7Mg_{(s)} + 2B_2O_{3(s)} + 2C_{(s)} + Si_{(s)} \rightarrow$$
$$xMg_{(g)} + (7\text{-}x)MgO_{(s)} + B_4C_{(s)} + SiC_{(s)},$$
$$\Delta H^0_r = -1207.922\ KJ/mol$$

دستگاه جرقه پلاسمای SPS-20T-10 ساخت شرکت Easy Fashion جهت انجام سنتز احتراقی به کار برده شد. به منظور سنتز در دستگاه جرقه پلاسما، از قالب‌های گرافیتی استوانه‌ای شکل با دو سنبه‌ی متحرک استفاده شد. جهت سنجش دما حین فرایند سنتز از ترموکوپل نوع K (نیکل/نیکل-کروم) استفاده شد. جریان الکتریکی پس از سنتز (مشاهده جابجایی قابل توجه در سنبه‌ها به دلیل انجام واکنش ۱) قطع شد. بدین ترتیب دمای اعمالی به کامپوزیت سنتز شده، از ۶۰۰ °C تجاوز نکرد و از سینتر محصول سنتز جلوگیری شد. پس از سنتز، به منظور حذف اکسید منیزیم و حصول پودر کامپوزیت کاربید بور/کاربید سیلیسیم، از اسید شویی بوسیله اسید کلریدریک استفاده شد. اسید شویی بوسیله اسید کلریدریک ۱ مولار، در دمای ۸۰°C و به مدت ۱ ساعت انجام شد [۱۱].

به منظور بررسی فازی از دستگاه پراش پرتوی ایکس PW3710 با منبع پرتوی مس ساخت شرکت Philips استفاده‌شد. همچنین از الگوهای XRD جهت اندازه‌گیری میانگین اندازه بلورک بوسیله معادله‌ی شرر [۱۱] استفاده شد. معادله (۲) معادله‌ی شرر را نشان می‌دهد. در این معادله B پهنای پیک در نصف ارتفاع (FWHM، بر حسب رادیان)، θ زاویه‌ی پراش، k ضریب شکست بلور، λ طول موج پرتوی ایکس (بر حسب نانومتر) و D میانگین اندازه بلورک (بر حسب نانومتر) است.

$$B\ Cos\ \theta = \frac{k\lambda}{D} \qquad (۲$$

جهت بررسی ریزساختاری و شیمیایی، میکروسکوپ الکترونی‌روبشی MIRA3 ساخت شرکت TESCAN مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، میکروسکوپ الکترونی عبوری CM30 ساخت شرکت Philips جهت بررسی دقیق‌تر ریزساختار نمونه با سنتز مطلوب، به کار برده‌شد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

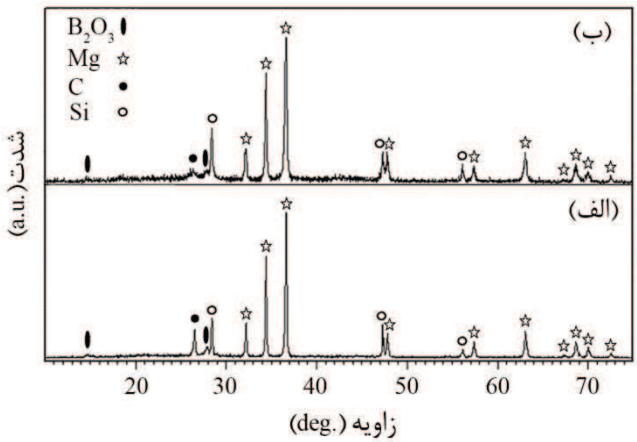
[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.2.0]

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی و مقایسه فازی

در ابتدا، پودر مواد اولیه طبق معادله واکنش (۱) توزین شدند. مواد توزین و مخلوط شده، تحت ۹ ساعت آسیاکاری در اتمسفر کنترل شده‌ی آرگن، با نسبت گلوله به پودر ۳۰ به ۱ و سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفتند. شکل (۱) الگوی XRD مخلوط پودر اولیه و آسیاکاری شده را نشان می‌دهد. در الگوی XRD نمونه توزین شده (شکل ۱-الف)، فازهای منیزیم، اکسید بور، سیلیسیم و کربن (به صورت گرافیت) شناسایی شدند اما هیچ گونه فاز دیگری مشاهده و شناسایی نشد. این امر نشان دهنده خلوص نسبی مواد اولیه مورد استفاده است. در الگوی XRD نمونه آسیا شده نیز (شکل ۱-ب)، تنها پیک‌های مواد اولیه شناسایی شد. از این امر می‌توان نتیجه‌گیری کرد که حین آسیاکاری واکنشی به صورت محسوس رخ نداده و فاز جدیدی تشکیل نشده‌است.

با مقایسه پیک XRD نمونه مخلوط شده و نمونه آسیا شده، مشخص شد که پهنای پیک پس از آسیاکاری بیشتر شده است. پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک‌های اول منیزیم (در $2\theta = ۳۶/۵۵^\circ$، شماره کارت الگوی مرجع ۰۸۲۱-۰۳۵-۰۰) و سیلیسیم (در $2\theta = ۲۸/۴۲^\circ$، شماره کارت الگوی مرجع ۰۵۶۵-۰۰۵-۰۰) به ترتیب از $۰/۱۱۵^\circ$ و $۰/۱۰۹^\circ$ به مقدار $۰/۲۱۶^\circ$ و $۰/۱۹۸^\circ$ رسیده‌اند. این امر به دلیل انجام آسیای پرانرژی و در نتیجه شکستن و ریزشدن ذرات و نیز انباشت کرنش در نمونه است. بوسیله معادله شرر (معادله ۲) میانگین اندازه بلورک برای فازهای منیزیم و سیلیسیم نمونه‌ی مخلوط شده، بیش از ۱۰۰ nm (به ترتیب حدود ۳۳۰ و ۴۳۰ nm) اندازه‌گیری شد. میانگین اندازه بلورک منیزیم و سیلیسیم پس از آسیاکاری به ۶۶ و ۷۶ nm کاهش یافت. لازم به ذکر است که معادله‌ی شرر در اندازه‌های بیش از ۱۰۰ nm معتبر نمی‌باشد. به همین دلیل در اینجا با عنوان بیش از ۱۰۰ nm بیان شده و ارایه اعداد به دست آمده از محاسبات، صرفا جهت مقایسه است.



شکل ۱- الگوی XRD از مخلوط پودر مواد اولیه توزین (الف) و سپس آسیا شده (ب) به مدت ۹ ساعت، با نسبت گلوله به پودر ۳۰ به ۱ و سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه جهت سنتز درجای کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی حجمی.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.2.0]

همان‌طور که گفته‌شد، آسیاکاری سبب اختلاط ذرات، کاهش اندازه ذرات و بلورک‌ها می‌شود. کاهش اندازه و اختلاط ذرات، سبب کوتاه شدن مسیر نفوذ اتم‌ها و واکنش می‌شود. همچنین ایجاد ساختارهای زیر ذره‌ای، سبب انباشت انرژی در ماده و ایجاد مسیرهایی برای نفوذ بهتر اتم‌ها می‌شود.

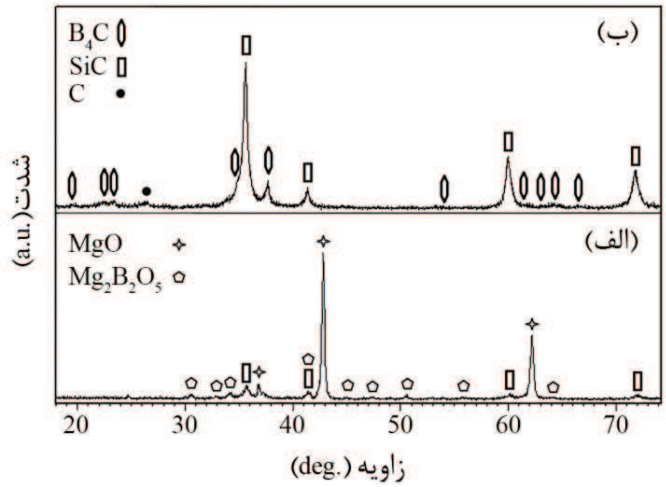
به منظور سنتز کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم در دستگاه جرقه پلاسما، g ۲/۲۲ از مخلوط پودر مواد اولیه‌ی آسیا شده در قالب گرافیتی با قطر cm ۱/۵ ریخته‌شد. با توجه به چگالی پودر آسیا شده ($۲/۱۹ g/cm^3$ [۱۱ و ۱۲]) این مقدار پودر، ارتفاعی برابر با mm ۵/۷۳۹ در پودر فشرده شده با چگالی نسبی ۱۰۰٪ ایجاد می‌کند. بنابراین حجم نمونه آسیا شده و آماده برای سنتز به صورت تئوری (قرص کاملاً چگال)، $۱/۰۱۳ cm^3$ بود. سنتز با اعمال جریان الکتریکی، تحت فشار MPa ۴۰ و اتمسفر خلاء (۰/۵ Torr) انجام شد. دمای بیرون قالب در زمان سنتز حدود °C ۲۵۰ اندازه گیری شد. با توجه به اینکه دمای بیرون و درون قالب حدود °C ۱۰۰ اختلاف دارند، دمای انجام سنتز را می‌توان حدود °C ۳۵۰ در نظر گرفت. این دما بسیار کمتر از دماهای سنتز به روش کربوترمال (بیش از °C۱۳۰۰) [۱] و سنتز احتراقی حجمی در کوره (بیش از °C۶۵۰) [۷] است. در حقیقت سنتز احتراقی حجمی بوسیله‌ی دستگاه جرقه‌ی پلاسما با رسیدن کل نمونه به دمایی مشخص، انجام نمی‌شود. بلکه با ایجاد گرمای کافی در نقطه‌ای از نمونه بواسطه‌ی برخورد جریان و جرقه‌های پلاسما به مواد اولیه، واکنش احتراقی در کسری از ثانیه در حجم نمونه منتشر می‌شود. بنابراین می‌توان دمای انجام واکنش احیای منیزیوترمی اکسید بور و ایجاد کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم (معادله واکنش ۱) در دستگاه جرقه پلاسما را در دمای محیط در نظر گرفت.

شکل (۲-الف) الگوی XRD نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد. در این الگو، فاز اکسید منیزیم، غالب است. همچنین پیک‌های کاربید سیلیسیم دیده می‌شوند. اما پیک‌های کاربید بور قابل شناسایی نیستند. این امر به علت بسیار کمتر بودن ضریب جذب جرمی کاربید بور ($۲/۷۵ cm^2/g$) نسبت به اکسید منیزیم ($۲۷/۸۸ cm^2/g$) و کاربید سیلیسیم ($۴۴/۷۶ cm^2/g$) است [۱۲]. در الگوی XRD نمونه سنتز شده (شکل ۲-الف)، در کنار پیک محصولات قابل پیش‌بینی از معادله واکنش (۱)، پیک ترکیب بورات منیزیم ($Mg_2B_2O_5$) نیز، دیده می‌شود. وجود این ترکیب در محصولات سنتز شده، نشانه‌ی کامل انجام نشدن واکنش و باقی‌ماندن مقداری اکسید بور در سیستم است.

شکل (۲-ب) تصویر الگوی XRD پس از اسید شویی بوسیله اسید کلریدریک نمونه آسیا و سپس سنتز شده را نشان می‌دهد. در این الگو، پیک‌های مربوط به اکسید منیزیم و بورات منیزیم دیده نمی‌شود. این امر نشان دهنده‌ی عملکرد مناسب فرایند اسید شویی اشاره شده در بخش تجربی، در حذف محصولات جانبی می‌باشد. در الگوی XRD پس از اسید شویی، پیک‌های کاربید سیلیسیم و کاربید بور به خوبی نمایان هستند. پیک اول کربن نیز قابل شناسایی است. وجود کربن به علت کامل واکنش نکردن اکسید بور با منیزیم و کربن و کامل سنتز نشدن کاربید بور است. اکسید بور باقیمانده که در نمونه سنتز شده

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.2.0]



شکل ۲- الگوی XRD پیش (الف) و پس‌از (ب) اسید شویی نمونه آسیا و سپس سنتز شده در دستگاه جرقه پلاسما با قالب به قطر ۱/۵cm به منظور ایجاد درجای کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم از مواد اولیه‌ی اکسید بور، گرافیت، سیلیسیم و منیزیم.

(شکل ۲-الف) به صورت بورات منیزیم شناسایی شد، با انجام اسید شویی و حذف اکسید منیزیم از سیستم، به صورت آمورف در کامپوزیت وجود دارد [۱۲]. سیلیسیم در الگوی XRD نمونه سنتز و سپس اسید شویی شده دیده نمی‌شود که نشان دهنده سنتز کامل کاربید سیلیسیم است.

بر طبق معیارهای سنتز احتراقی، واکنشی که دمای آدیاباتیک آن بیش از ۱۸۰۰ K باشد، قابل انجام به صورت احتراقی است [۹]. دمای آدیاباتیک معادله واکنش (۱)، K ۲۷۵۰ است [۱۲]. از این رو واکنش (۱) قابلیت انجام به‌روش سنتز احتراقی را دارد. نتایج الگوی XRD سنتز در قالب با قطر ۱/۵ cm نیز نشان داد، نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم، قابلیت ایجاد به روش سنتز احتراقی مطابق با واکنش (۱) را دارا است. گرمای تشکیل استاندارد کاربید بور و کاربید سیلیسیم به ترتیب ۷۱- و ۷۳kJ/mol- است. این مقادیر مشابه و نزدیک به هم است. با این وجود، طبق معادله واکنش (۱)، اکسید بور ابتدا باید احیا شود و سپس بور احیا شده با کربن واکنش دهد. این واکنش نسبت به واکنش بین سیلیسیم و کربن که یک واکنش مستقیم است، زمان بیشتری نیاز دارد. در زمان انجام واکنش، گرما از بدنه‌ی قالب خارج می‌شود و به علت اتلاف حرارت، واکنش تشکیل کاربید بور به صورت کامل انجام نمی‌شود. در صورتی که واکنش سنتز کاربیدسیلیسیم از عناصر کربن و سیلیسیم، به صورت کامل انجام می‌گیرد.

با توجه به تحلیل الگوی XRD شکل ۲(ب)، کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم سنتز شده در قالب با قطر ۱/۵ cm و سپس اسید شویی شده، دارای ناخالصی‌های کربن و اکسیدبور باقیمانده است. خلوص کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم سنتز شده در قالب با قطر ۱/۵ cm و سپس اسید شویی شده، با تحلیل الگوی XRD شکل ۲(ب) بوسیله برنامه‌ی X,Pert High Score Plus حدود ۸۵٪ و

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.2.0]

میانگین اندازه بلورک کاربید بور و کاربید سیلیسیم به ترتیب ۱۹ و ۲۱ nm محاسبه شد. ریز شدن ذرات مواد اولیه بواسطه‌ی انجام آسیاکاری و سرعت بالای واکنش احتراقی (انجام واکنش در کمتر از ۳ دقیقه از شروع گرمادهی) سبب سنتز کامپوزیت با اجزای نانومتری شد. قابل توجه است که میانگین اندازه بلورک کاربید سیلیسیم سنتز شده، کمتر از سیلیسیم آسیا شده‌است. این امر به دلیل بسیار ریز دانه بودن کربن آسیا شده است. میانگین اندازه بلورک‌های کربن در نمونه آسیا شده، با تحلیل الگوی XRD شکل (۲-ب) ۱۰ nm محاسبه شد. اندازه ذرات کربن، کمتر از اندازه ذرات سیلیسیم است. ذرات کربن حول هر ذره سیلیسیم شروع به نفوذ به درون ذره سیلیسیم کرده و جداگانه، تشکیل بلورکی از کاربید سیلیسیم می‌دهند.

به منظور برطرف کردن تأثیر منفی اتلاف حرارت، حجم نمونه افزایش داده شد تا گرمای بیشتری ایجاد شود. بدین منظور ۱۳/۰۹g مخلوط مواد اولیه آسیا شده در قالب با قطر ۳cm ریخته شد. با این مقدار پودر، ارتفاع نمونه از مواد اولیه با چگالی ۱۰۰٪، ۸/۴۶۰mm محاسبه شد. همچنین، حجم نمونه نسبت به نمونه سنتز شده در قالب ۱/۵ cm، حدود ۶ برابر افزایش یافت. سنتز این نمونه، پس از ۲ دقیقه و ۳۰ ثانیه از اعمال جریان به قالب، پایان یافت. حداکثر دمای اندازه‌گیری شده بوسیله ترموکوپل حدود ۲۱۰°C بود. به دلیل اندازه‌گیری دمای پوسته بیرونی قالب توسط ترموکوپل، دمای درون قالب را می‌توان تا ۳۰۰°C در نظر گرفت.

شکل (۳)، نمودار جریان-زمان را برای مواد اولیه نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم، آسیا شده به مدت ۹ ساعت و سپس سنتز شده در دستگاه جرقه پلاسما با قالب به قطر ۱/۵ و ۳ cm را نشان می‌دهد. افزایش گرما در هر دو قالب حدود ۸۵ °C/min بود. در نمودارهای شکل (۳) مشاهده می‌شود که با وجود تفاوت ۴ برابری در مساحت سطح، سنتز در هر دو قالب در آمپر یکسان و در حدود ۰/۷ kA رخ می‌دهد. این امر نشان می‌دهد که سنتز وابسته به شدت جریان الکتریکی (آمپر) است و به چگالی جریان الکتریکی (آمپر بر سطح) وابسته نمی‌باشد. بنابراین با تأمین جریانی ثابت، می‌توان سنتز را در قالب با قطرهای متفاوت انجام داد. بر اساس معادله‌ی (۳) در جریان الکتریکی ثابت، با توجه به تفاوت مساحت سطح دو قالب استفاده شده و نیز تفاوت ارتفاع دو نمونه، مقاومت الکتریکی نمونه در قالب به قطر ۱/۵ cmحدود ۲/۷ برابر بیشتر از نمونه در قالب به قطر ۳ cm بود. در نتیجه دمای سنتز بیشتری برای نمونه سنتز شده در قالب ۱/۵ cm انتظار می‌رود. این امر منطبق بر داده‌های تجربی به دست آمده و ارایه شده در این مقاله است.

$$R = \frac{\rho L}{A} \qquad (۳$$

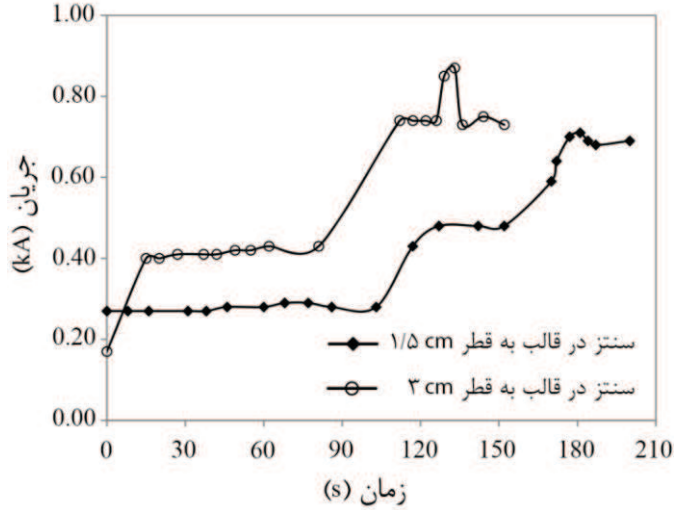
در معادله‌ی (۳)، R مقاومت الکتریکی (بر حسب Ω)، مقاومت ویژه (بر حسب Ω.m)، L طول (بر حسب m) و A مساحت سطح (بر حسب m^2) می‌باشد.

شکل (۴) الگوی XRD نمونه سنتز شده در قالب ۳ cm و سپس اسید شویی شده را نشان می‌دهد. در این الگو، هیچ گونه ماده باقیمانده‌ای دیده نمی‌شود. این آنالیز نشان می‌دهد که سنتز در قالب ۳ cm به صورت کامل انجام شده‌است. در الگوی XRD شکل (۴)، افزایش پیک‌های کاربید بور و کاهش پهنای پیک‌های کاربید بور و کاربید سیلیسیم در مقایسه‌ی الگوی XRD پس از اسید شویی

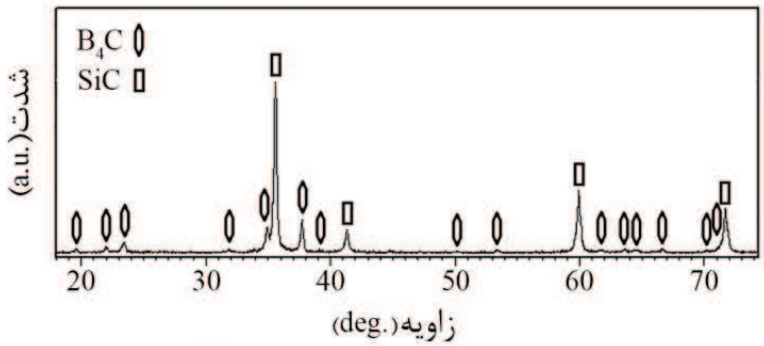
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.2.0]

نمونه سنتز شده در قالب ۱/۵ (شکل ۲-ب) مشهود است. افزایش پیک‌های کاربید بور ناشی از سنتز کامل‌تر این ترکیب است. کاهش پهنای پیک به دلیل ایجاد حجم بیشتر گرما در نمونه است. میانگین اندازه بلورک‌های کاربید بور و کاربید سیلیسیم برای این نمونه به ترتیب ۶۸ و ۵۷ nm اندازه گیری شد. این مقادیر، رشد بلور چشم‌گیری را (حدود ۳ برابر) نسبت به نمونه سنتز شده در قالب ۱/۵ cm نشان می‌دهند. همان طور که بیان شد، افزایش حجم گرمای تولید شده سبب رشد بلور در نمونه شده‌است. افزایش میانگین اندازه بلورک برای کاربید بور به علت کامل‌تر شدن سنتز، بیشتر است. بدین ترتیب، افزایش حجم نمونه سبب کاهش تأثیر اتلاف حرارت از دیواره‌های قالب و سنتز کامل نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم شد.



شکل ۳- نمودار جریان در برابر زمان برای نمونه‌های آسیا شده به مدت ۹ ساعت و سپس سنتز شده در دستگاه جرقه پلاسما با قالب به قطر ۱/۵ و ۳ cm، به منظور سنتز درجای کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی حجمی.



شکل ۴- الگوی XRD پس از اسید شویی نمونه آسیا شده (به مدت ۹ ساعت) و سپس سنتز شده در دستگاه جرقه پلاسما با قالب به قطر ۳ cm، به منظور سنتز درجای کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی حجمی.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.2.0]

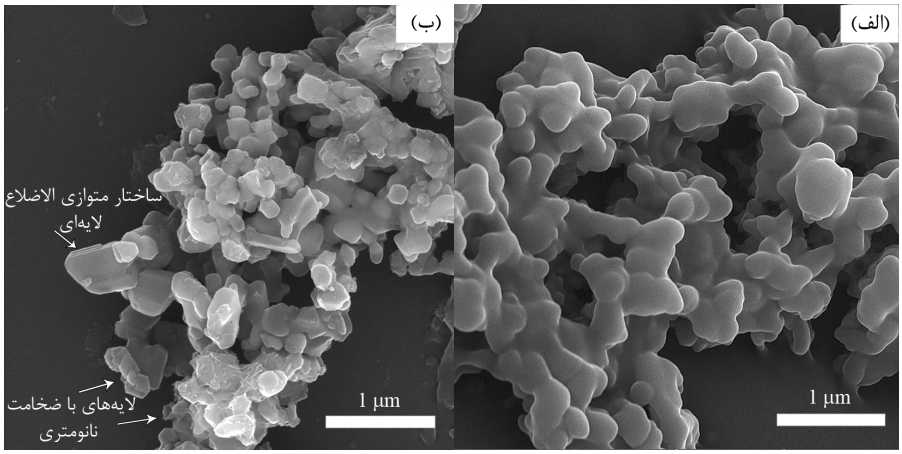
۳-۲- بررسی و مقایسه ریزساختار

شکل (۵) تصویر SEM پس از اسید شویی نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم سنتز شده در قالب به قطر ۱/۵ و ۳ cm را نشان می‌دهد. در تصویر SEM نانوکامپوزیت سنتز شده در قالب ۱/۵ cm (نمونه با حجم کمتر) دیده می‌شود که نمونه از ذرات ۱۰۰ تا ۴۰۰ nm آگلومره شده تشکیل شده است. شکل ذرات به دلیل احاطه شدن بوسیله‌ی ماده‌ای آمورف قابل تشخیص نیست. با توجه به نتایج آنالیز XRD (شکل ۲) این ماده آمورف، اکسید بور است که از واکنش ناقص احیای اکسید بور بوسیله منیزیم، باقی مانده است. تصویر SEM پس از اسید شویی نمونه سنتز شده در قالب ۳ cm (نمونه با حجم بیشتر) نیز دارای ساختاری مشابه اما با تفاوت‌های قابل توجه است. در این نمونه که آنالیز XRD آن (شکل ۴) هیچ گونه ماده باقیمانده و ناخالصی شناسایی نشد، لایه آمورف در سطح ذرات وجود ندارد. به همین دلیل آگلومراسیون ذرات کمتر بوده و ذرات قابل تشخیص از هم هستند. در این نمونه ذرات نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم، در شکل‌های چند ضلعی، شش ضلعی و متوازی‌الاضلاع با ابعاد ۱۰۰ تا ۶۰۰nm دیده می‌شوند. حذف لایه آمورف و رشد ذرات در شکل‌های مشخص چند ضلعی، به دلیل سنتز بلوری و کامل‌تر اجزای نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم است. ضخامت این ذرات کم بوده و به شکل لایه‌ای و نانوپلیت از ضخامت ۱۰ تا ۱۰۰ nm در تصویر SEM قابل شناسایی هستند. دو دلیل برای ایجاد ذرات با ضخامت نانومتری می‌توان در نظر گرفت. یکی از دلایل این امر، ترجیح رشد بلورها در جهت‌های مرجح بلوری است. دلیل دیگر این امر، ایجاد محدودیت فضایی بواسطه‌ی سنتز در زمینه اکسید منیزیم می‌باشد. زیرا با توجه به معادله‌ی (۱)، ابتدا اکسید منیزیم بواسطه‌ی احیای اکسید بور بوسیله‌ی منیزیم ایجاد می‌شود و در ادامه با گرمای ایجاد شده، ترکیب‌های کاربید بور و کاربید سیلیسیم شکل می‌گیرند. با شکل گیری این محدودیت فضایی، رشد محدود در صفحه‌ای خاص بر رشد حجمی اولویت می‌یابد.

آنالیز XRD پس از اسیدشویی، از نمونه سنتز شده با حجم بیشتر (قالب با قطر ۳ cm- شکل ۴) نشان داد که نمونه کاملاً خالص است. به منظور تأیید این آنالیز، آنالیز عنصری EDS از این نمونه به عمل آمد. به منظور کاستن از تأثیر بستر پودر بر روی نتیجه آنالیز و نیز به دست آوردن نتیجه جامع‌تر و قابل استنادتر، نمونه بالک با ابعاد حدود ۰/۵ cm از پودر نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم سنتز و سپس اسید شویی شده جهت آنالیز EDS تهیه شد. شکل (۶) نتیجه آنالیز EDS را نشان می‌دهد. در این آنالیز علاوه بر عناصر تشکیل دهنده نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم، عناصر آهن، اکسیژن و منیزیم نیز دیده می‌شوند. منشأ آهن می‌تواند ناخالصی مواد اولیه و یا آسیاکاری بوسیله کاپ و گلوله فولادی باشد. اکسیژن و منیزیم می‌توانند از اسید شویی محصول واکنش احتراقی، باقی مانده‌باشند. در آنالیز EDS پیک‌های قالب مربوط به بور، کربن و سیلیسیم است. مجموع عناصر ناخالصی آهن، اکسیژن و منیزیم، کمتر از ۲٪ جرمی است. این مقدار قابل شناسایی توسط XRD نبوده و در نتیجه، خلوص ۹۸٪ جرمی به‌دست آمده از آنالیز EDS، خلوص آنالیز XRD را تأیید می‌کند.

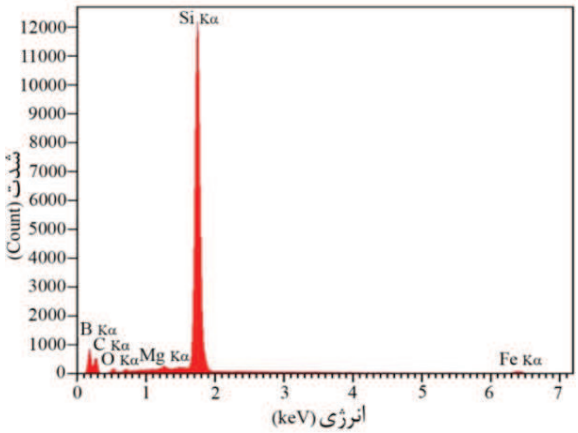
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.2.0]



شکل ۵- تصویر SEM پس از اسید شویی از نمونه‌های آسیا (به مدت ۹ ساعت) و سپس سنتز شده در دستگاه جرقه پلاسما با قالب به قطر ۱/۵ (الف) و cm ۳ (ب) به منظور ایجاد درجای کامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی حجمی.

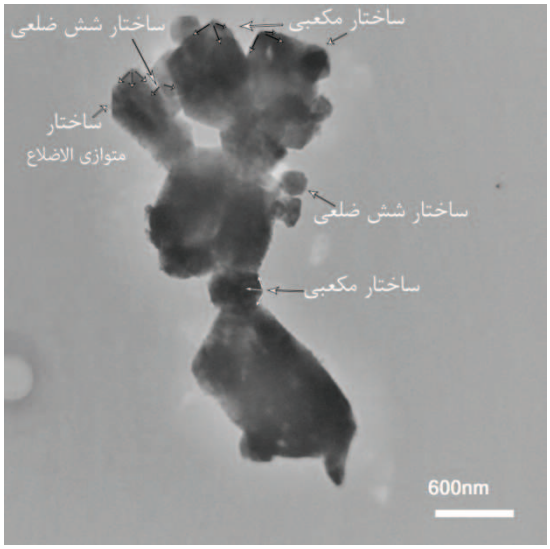
به منظور بررسی دقیق‌تر ریزساختار، از نانوکامپوریت کاربید بور-کاربید سیلیسیم سنتز شده در حجم بیشتر (سنتز شده در قالب با قطر cm ۳) و سپس اسید شویی شده، آنالیز TEM به عمل آمد. شکل (۷) تصویر آنالیز TEM را نشان می‌دهد. در این تصویر نیز همانند آنالیز SEM دیده می‌شود که، نانو کامپوزیت از ذرات بین ۱۰۰ تا nm ۶۰۰ تشکیل شده‌است. هیچ‌گونه فاز آمورفی دیده نمی‌شود. در تصویر TEM شکل (۷) و تصویر SEM شکل (۵-ب) ذرات سنتز شده به صورت شش ضلعی، متواضی الاضلاع، مکعبی و چند ضلعی می باشند. با توجه به بررسی‌های انجام شده بر روی الگوی XRD شکل (۴)، کاربید بور سنتز شده دارای شبکه رومبوهدرال با زوایای ۹۰، ۹۰ و °۱۲۰ و اضلاع ۵/۶، ۵/۶ و ۱۲/۱ A است. بنابراین ذرات شش ضلعی و متواضی الاضلاع شکل را می‌توان به کاربید بور نسبت داد. همچنین با توجه به الگوی XRD شکل (۴)، کاربید سیلیسیم سنتز شده دارای شبکه‌ی مکعبی با زوایای °۹۰ و طول اضلاع ۴/۳۶A است. بنابراین شکل‌های مکعبی و چندضلعی را می‌توان به کاربید سیلیسیم نسبت‌داد.



شکل ۶- الگوی آنالیز EDS پس از اسید شویی نمونه آسیا و سپس سنتز شده در دستگاه جرقه پلاسما با قالب به قطر cm ۳.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.2.0]



شکل ۷- تصویر TEM از نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم سنتز شده در حجم بیشتر (سنتز شده در قالب با قطر cm ۳) و سپس اسید شویی شده

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به صورت نانوساختار و ذرات زیر میکرون و با ترکیبی همگن، به صورت کاملا درجا سنتز شدند. این پژوهش نشان داد که روش سنتز احتراقی حجمی روشی کارآمد و مناسب جهت سنتز نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم است. بر طبق نتایج آنالیز XRD، افزایش حجم نمونه (افزایش هم‌زمان قطر و ارتفاع نمونه)، سبب کاهش هدر رفت انرژی و سنتز کامل‌تر نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به روش سنتز احتراقی شد. بنابر داده‌های آنالیز XRD و EDS، نمونه از مواد اولیه آسیا شده با وزن g ۱۳ (حجم $۵/۹۷۷g/cm^3$) سنتز شده در قالب با قطر cm ۳ خلوص بیش از ۹۸٪ جرمی داشت. بنابر آنالیز SEM و TEM پس از اسید شویی از نمونه سنتز شده در قالب با قطر cm ۳، ذرات نانوکامپوزیت کاربید بور-کاربید سیلیسیم به شکل ذرات چند ضلعی و صفحه‌ای با اندازه ۱۰۰ الی ۶۰۰ nm سنتز شدند.

مراجع

[1] T. Kobayashi, K. Yoshida, T. Yano, "Effects of addition of seed grains on morphology and yield of boron carbide powder synthesized by carbothermal reduction", Ceramics International, Vol. 39, pp. 3849-3856, 2013.

[2] P. Rai, J.-S. Park, G.-G. Park, W.-M. Lee, Y.-T. Yu, S.-K. Kang, S.-Y. Moon, B.-G. Hong, "Influence of carbon precursors on thermal plasma assisted synthesis of SiC nanoparticles", Advanced Powder Technology, Vol. 25, pp. 640-646, 2014.

[3] X. Zhang, Z. Zhang, W. Wang, H. Che, X. Zhang, Y. Bai, L. Zhang, Z. Fu,

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.2.0]

"Densification behaviour and mechanical properties of B4C–SiC intergranular/ intragranular nanocomposites fabricated through spark plasma sintering assisted by mechanochemistry", Ceramics International, Vol. 43, pp. 1904-1910, 2017.

[4] Q. Wen, Y. Tan, Z. Zhong, H .Zhang, X. Zhou, "High toughness and electrical discharge machinable B4C-TiB2-SiC composites fabricated at low sintering temperature", Materials Science and Engineering: A, Vol. 701, pp. 338-343, 2017.

[5] Lin, Y.-J. and C.-M. Chuang, "The effects of transition metals on carbothermal synthesis of β-SiC powder", Ceramics International, Vol. 33, pp. 779-784, 2007.

[6] Zhang, Z., et al., "Synthesis and structural evolution of B4C–SiC nanocomposite powders by mechanochemical processing and subsequent heat treatment", Powder Technology, Vol. 254, pp. 131-136, 2014.

[7] H. Roghani, S. A. Tayebifard, A. Kazemzadeh, L. Nikzad, "Effect of Mg/B2O3 molar ratio and furnace temperature on the phase evaluation and morphology of SiC–B4C nanocomposite prepared by MASHS method", Materials Chemistry and Physics, Vol. 161, pp. 162-169, 2015.

[8] A. Varma, A. Mukasyan, "Combustion synthesis of advanced materials: Fundamentals and applications", Korean J. Chem. Eng., Vol. 21, pp. 527-536, 2004.

[9] J. J. Moore, H. J. Feng, "Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters", Progress in Materials Science, Vol. 39, pp. 243-273, 1995.

[10] S. M. Emami, E. Salahi, M. Zakeri, S. A. Tayebifard, "Effect of composition on spark plasma sintering of ZrB2–SiC–ZrC nanocomposite synthesized by MASPSyn", Ceramics International, Vol. 43, pp. 111-115, 2017.

[۱۱] حامد روغنی ممقانی، سیدعلی طیبی فرد، اصغر کاظم زاده، لیلا نیکزاد، "شناسایی فازهای نامطلوب و تخلیص نانوکامپوزیت کاربید بور –کاربیدسیلیسیم تهیه شده به روش سنتز خود احتراقی فعال شده‌ی

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.2.0]

مکانیکی"، مجله مواد و فناوری‌های پیـشرفته، جلـد ۳، صفحه ۱۹-۲۵، ۱۳۹۳.

[12] H. Roghani, S. A. Tayebifard, A. Kazemzadeh, L. Nikzad, "Phase and morphology studies of B4C–SiC nanocomposite powder synthesized by MASHS method in B2O3, Mg, C and Si system", Advanced Powder Technology, Vol. 26, pp. 1116-1122, 2015.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.2.0]