

بررسی چگالش پودر نانوکامپوزیت SiC-B₄C حاصل از سنتز خود احتراقی فعال شده مکانیکی (MASHS) با استفاده از روش سینتر جرقه پلاسما (SPS)

حامد روغنی ممقانی^۱، سیدعلی طیبی فرد^۱، اصغر کاظم زاده^۱، لیلا نیکزاد^۲

^۱ پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده‌ی نیمه هادی‌ها
^۲ پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده‌ی سرامیک

a_tayebifard@yahoo.com

چکیده: پودر نانوکامپوزیت SiC-B₄C به صورت درجا و به روش سنتز خود احتراقی فعال شده‌ی مکانیکی (MASHS) با نسبت مولی ۱ به ۱ سنتز شد. مواد اولیه شامل سیلیسیم، گرافیت، اکسید بور و منیزیم بودند. از مواد اولیه پس از توزین و آسیا کاری، بوسیله پرس سرد تک محور نمونه تهیه شد. نمونه‌ها در کوره تیوبی با اتمسفر تحت کنترل آرگون و دمای ۹۰۰°C سنتز شدند. جهت حذف اکسید منیزیم از اسید شویی بوسیله اسید کلریدریک استفاده شد. آنالیز XRD از محصول سنتز و اسید شویی شده نشان دهنده موفقیت اسید شویی در تخلیص محصول واکنش احتراقی بود. با تحلیل الگوی پراش محصول اسید شویی شده، میانگین اندازه بلورک‌های کاربید سیلیسیم و کاربید بور زیر ۱۵nm محاسبه شدند. تصاویر SEM و TEM نشان دهنده تشکیل کامپوزیت سنتز شده از دانه‌ها و بلورک‌های نانومتری بودند. طبق آنالیز اندازه ذره از محصول اسید شویی شده، ۹۱/۵٪ از ذرات نانوکامپوزیت سنتز شده زیر ۵۰۰nm و ۴۲/۶٪ زیر ۱۰۰nm بودند. چگالش پودر نانوکامپوزیت SiC-B₄C سنتز شده با استفاده از روش سینتر جرقه پلاسما (SPS) در دمای ۱۷۰۰°C و اتمسفر کنترل شده آرگون انجام شد. قطعه به دست آمده دارای چگالی بالک ۷۳/۲۶٪ و چگالی ظاهری ۹۷/۸۳٪ نسبت به چگالی پودر کامپوزیت بود. میکروسختی و استحکام خمشی نمونه سینتر شده به ترتیب ۵ GPa و ۲۶۰ MPa اندازه گیری شد. نتایج آزمون میکرو سختی و استحکام خمشی نشان دهنده تاثیر بیشتر تخلخل‌ها بر کاهش مقدار سختی نسبت به کاهش استحکام خمشی بود. الگوی XRD تهیه شده از نمونه سینتر شده نشان دهنده پایداری کامپوزیت SiC-B₄C در دمای سینتر و خلوص مناسب نمونه بود.

کلید واژه: کاربید سیلیسیم، کاربید بور، نانوکامپوزیت، سنتز خود احتراقی فعال شده مکانیکی، سینتر جرقه پلاسما.

۱- مقدمه

کاربید سیلیسیم به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی همچون پایداری حرارتی بالا (<۳۰۰۰K)، چگالی پایین (۳/۲۱ g/cm^۳)، پایداری شیمیایی، سختی و مقاومت 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 [۱-۳]. کاربید بور به دلیل داشتن ترکیب مناسبی از ویژگی‌های

^۱ Mechanical Activated Self-propagating High-Temperature Synthesis

^۲ Spark Plasma Sintering

فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی، مانند، سختی، مقاومت به سایش و دمای ذوب بالا ($\sim 2743\text{K}$)، چگالی پایین (2.52 g/cm^3)، جاذب نوترون بودن و پایداری شیمیایی بالا؛ در انواع ابزار برش، صنعت هسته‌ای، ابزار جنگی و کاربردهای ترمودینامیک، به کار برده می‌شود [۴، ۶]. بر اساس پژوهش‌های انجام شده، تهیه کامپوزیت بر پایه کاربید سیلیسیم و یا کاربید بور، از این دو ترکیب می‌تواند سبب بهبود ویژگی‌های قطعه سینتر شده شود [۷، ۸].

سنتز خود احتراقی روشی است که در آن مواد اولیه به دلیل گرمای آزاد شده‌ی واکنش حاصل از اشتعال مواد اولیه، خود به خود به محصولات تبدیل می‌شوند. سنتز خود احتراقی، روشی پیشرفته برای تولید انواع ترکیب‌ها مانند کاربیدها است. طی فرایند سنتز خود احتراقی، سرعت گرم و سرد شدن زیاد سبب ایجاد عیوب ساختاری مختلف می‌شود. از این رو دمای سینتر ترکیب‌های تولید شده به روش سنتز خود احتراقی کمتر از روش‌های متداول است. برخی ترکیب‌ها برای سنتز خود به خودی نیاز به فعال سازی دارند، از جمله می‌توان به فعال سازی مکانیکی، اجاق شیمیایی^۱ و پیش گرمایش اشاره داشت. در این پژوهش از روش فعال سازی مکانیکی استفاده شده است [۹-۱۱]. فعال سازی مکانیکی روشی ساده و مناسب برای فعال سازی است. همچنین، فعال سازی مکانیکی برای دست یابی به نانوکریستال و نانوکامپوزیت نیاز است [۹-۱۱].

کاربید سیلیسیم و کاربید بور به دلیل دشواری در سینتر پذیری نیاز به شرایط ویژه‌ای جهت سینتر دارند به طوری که سینتر بدون فشار این دو ترکیب با دشواری انجام شده و سینتر پرس گرم نیز نیاز به دمای و فشار بالا و زمان طولانی سینتر دارد به طوری که ریزساختار را تحت تاثیر قرار داده و سبب رشد دانه می‌شود [۱۲، ۱۳]. سینتر جرقه پلاسما روشی بر اساس اعمال جریان مستقیم الکتریسیته و فشار به مخلوط پودرهای قرار گرفته داخل یک قالب گرافیتی است. به دلیل انرژی بالای وارد شده و ایجاد یکنواخت گرما در درون پودرها سرعت گرم شدن نمونه‌ها زیاد بوده (می‌تواند به بیش از 300K/min برسد) و فرایند در زمان کوتاهی (معمولاً زیر ۱۰ دقیقه) انجام می‌شود. سرعت بالای گرم شدن، زمان کم گرما دیدن و دمای کمتر نسبت به روش‌های سینتر دیگر سبب جلوگیری از رشد دانه اضافی و به دست آمدن نمونه با ساختار مناسب می‌شود [۸، ۱۲-۱۴].

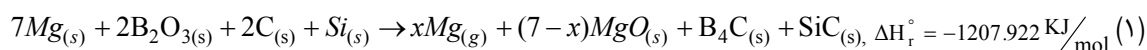
در این پژوهش ابتدا نانوکامپوزیت $\text{SiC-B}_4\text{C}$ به صورت درجا به روش سنتز خوداحتراقی فعال شده‌ی مکانیکی تولید شده و سپس چگالش و ساخت قطعه از نانوکامپوزیت تولید شده، به روش SPS بررسی شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه‌ی مورد استفاده عبارت بودند از: پودر سیلیسیم و پودر گرافیت (خلوص بالای ۹۹٪ و ساخت شرکت Merck)، پودر اکسید بور (خلوص بالای ۹۹٪ و ساخت شرکت SDFCL) و پودر آزمایشگاهی منیزیم (با خلوص بالای ۹۹٪ و میانگین اندازه ذره $>100\mu\text{m}$)، اسید کلریدریک ۳۷٪ (ساخت شرکت Merck). به منظور آسیا کاری از دستگاه آسیای سیاره‌ای PM100 و ظرف آسیای ۲۵۰ml با اتمسفر آرگون تحت کنترل و گلوله‌های فولادی مقاوم به سایش ساخت شرکت Retsch استفاده شد. به منظور احیای اکسید بور بوسیله‌ی منیزیم و سنتز کامپوزیت $\text{SiC-B}_4\text{C}$ معادله‌ی ۱ در نظر گرفته شد. به دلیل تبخیر منیزیم و ناقص انجام شدن واکنش، از یک مول منیزیم اضافی (نسبت به استوکیومتری) استفاده شد [۶]. مواد اولیه توزین شده تحت

¹ Chemical oven

اتمسفر آرگون به مدت ۹ ساعت با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ و سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه مورد آسیا کاری قرار گرفتند. سپس از پودرهای آسیا شده بوسیله‌ی پرس تک محور سرد نمونه تهیه شد. تمامی نمونه‌ها در کوره با دمای 900°C و اتمسفر کنترل شده‌ی آرگون قرار گرفتند [۱۵].



جهت حذف اکسید منیزیم از اسید شویی بوسیله‌ی اسید کلریدریک ۱ مولار در دمای 80°C و به مدت ۱ ساعت استفاده شد [۱۶، ۱۷].

چگالی پودر سنتز و اسید شویی شده بوسیله دستگاه AccuPyc 1330 (پیکنومتر گازی) ساخت شرکت micromeritics و اندازه ذرات بوسیله دستگاه Zetasizer-3000HSA ساخت شرکت Malvern اندازه‌گیری شد.

پودر کامپوزیت SiC-B₄C به دست آمده، بوسیله دستگاه SPS-20T-10 (ساخت شرکت Easy Fashioun) در قالب گرافیتی با قطر ۳cm به مدت ۵ دقیقه در دمای 1700°C ، تحت فشار ۳۰MPa و در اتمسفر کنترل شده آرگون، سینتر شدند. نمونه سینتر شده تا $1\mu\text{m}$ سنباده و پولیش و چگالی آن بوسیله روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. استحکام خمشی بوسیله تست استحکام سه نقطه‌ای توسط دستگاه SANTAM-STM20 اندازه‌گیری شد. نمونه‌های استحکام فشاری دارای طول ۲۰mm، عرض ۳mm و ضخامت ۲mm و فاصله تکیه‌گاه ۱۴mm بودند. میکرو سختی توسط دستگاه Akashi-MVK-H21 اندازه‌گیری شد.

به منظور بررسی فازهای تولید شده از دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس PW3710 ساخت شرکت Philips استفاده شد. با استفاده از داده‌های آنالیز XRD، میانگین اندازه بلورک نمونه‌ها به روش ریتولد، توسط برنامه X'Pert HighScore Plus محاسبه گردید. همچنین جهت بررسی ریز ساختار نمونه‌های سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی Cambridge-S360 و نیز میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips-CM30 استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز پودر نانو کامپوزیت SiC-B₄C

شکل ۱- (الف) و (ب) به ترتیب الگوی پراش مخلوط پودرهای توزین شده بر اساس معادله واکنش ۱، پیش و پس از آسیا کاری را نشان می‌دهد. آسیا کاری بر اساس بهینه متغیرهای آسیا کاری به دست آمده توسط روغنی و همکاران انجام شد [۱۵]. در الگوی پراش پودرهای مخلوط و آسیا شده تنها پیک‌های مواد اولیه دیده می‌شود و هیچ گونه فاز اضافه و سنتز شده‌ای مشاهده نمی‌شود که این موید سنتز نشدن هیچ گونه فازی به مقدار محسوس حین آسیا کاری می‌باشد.

در مقایسه الگوهای پراش شکل ۱- (الف) و (ب)، پهن شدگی پیک‌ها به دلیل آسیا کاری و در نتیجه ریز شدن دانه‌ها و ایجاد کرنش در پودرها مشهود است [۶]. به عنوان نمونه میانگین اندازه بلورک و میکروکرنش فاز منیزیم پیش و پس از آسیا کاری با استفاده از روش ریتولد محاسبه شد [۱۸]. ریتولد نوعی روش تحلیل الگوهای XRD است که با مقایسه الگوی تحت بررسی با الگوی مشابه فازهای موجود، اطلاعاتی از قبیل میانگین اندازه بلورک، میکروکرنش، میزان نسبی فازهای موجود و غیره را در

اختیار می‌گذارد. روش ریتولد بر اساس معادله زیر است:

$$Y_{ic} = Y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_1}^{k_2} G_{ik}^p I_k \quad (2)$$

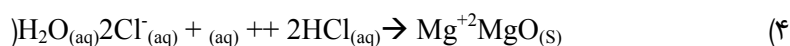
در معادله بالا Y_{ic} شدت شبکه‌ی محاسبه شده در نقطه i در الگو، Y_{ib} شدت زمینه، G_{ik} تابع پروفایل پیک نرماله شده، I_k شدت k امین بازتاب براگ و K_1 و K_2 شدت هم‌بخشی بازتاب‌ها در نقطه i هستند.

با مقایسه نتایج محاسبه میانگین اندازه بلورک و میکرو کرنش، دیده شد که میانگین اندازه بلورک و میکرو کرنش به واسطه آسیا کاری به ترتیب از 67nm و 0.20% به 27nm و 0.13% تغییر یافته است. کاهش اندازه بلورک و افزایش کرنش نشان دهنده فعال تر شدن مواد اولیه و مناسب شدن آن‌ها جهت سنتز خود احتراقی می‌باشد [۱۶، ۱۹].

گرمای استاندارد واکنش معادله ۱ ($1207/922\text{KJ/mol}$ - $[20]$) نشان دهنده‌ی انجام پذیر بودن واکنش احیای اکسید بور بوسیله منیزیم و سنتز درجای کاربید سیلیسیم-کاربید بور است. از طرفی دیگر محاسبه‌ی دمای آدیباتیک این واکنش ($T_{ad}=2750\text{K}$) بوسیله معادله ۳ [۲۱، ۲۲] مقدار مناسبی را نسبت به حداقل دمای آدیباتیک مجاز جهت انجام پذیر بودن یک واکنش خود احتراقی ($T_{ad}=1800\text{K}$) نشان می‌دهد [۲۱] و این تاییدی بر انجام پذیر بودن واکنش معادله ۱ به صورت خود احتراقی است.

$$\Delta H_r^\circ = \int_{298K}^{T_{ad}} \sum n C_p dT \quad (3)$$

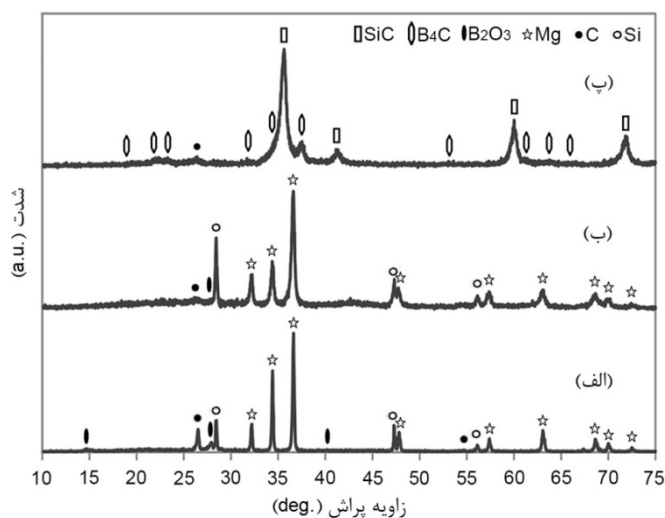
واکنش احتراقی حدود ۲۰ ثانیه پس از قرار دادن نمونه در کوره انجام شد. بر طبق معادله واکنش ۱، اکسید منیزیم (MgO) یکی از محصولات اصلی واکنش است. جهت حذف اکسید منیزیم از اسید شویی بوسیله اسید کلریدریک استفاده شد. معادله واکنش ۴ برای واکنش محلول اسید کلریدریک با اکسید منیزیم پیشنهاد می‌شود [۱۶، ۱۷].



شکل ۱-پ) الگوی پراش پس از فرایند اسید شویی را نشان می‌دهد. با توجه به دیده نشدن اکسید منیزیم در این الگوی پراش، می‌توان برداشت کرد که اسید شویی در حذف اکسید منیزیم در حد حساسیت XRD موفق بوده است. به غیر از پیک ترکیبات مطلوب سنتز شده، تنها پیک اول کربن قابل شناسایی است. وجود کربن باقیمانده با توجه به کاربیدی بودن هر دو ترکیب سنتز شده طبیعی بوده و پیک کربن با این شدت قابل مقایسه با نمونه های تجاری می‌باشد [۸، ۲۳].

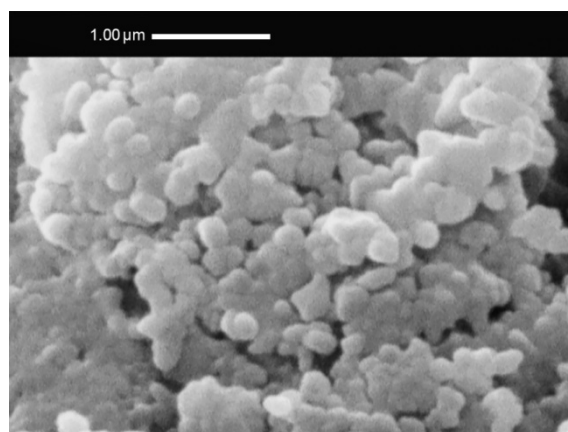
در این الگو، پیک های کاربید سیلیسیم و کاربید بور قابل تشخیص هستند اما با وجود نسبت مولی ۱ به ۱ این دو ترکیب و حتی بیشتر بودن جرم مولی کاربید بور ($55/22\text{g/mol}$) نسبت به کاربید سیلیسیم ($40/10\text{g/mol}$)، شدت پیک های کاربید بور بسیار کمتر از پیک های کاربید سیلیسیم است. این امر به دلیل ضریب جذب جرمی بیشتر کاربید سیلیسیم ($44/76\text{cm}^2/\text{g}$)، با استفاده از منبع پرتوی مسی) نسبت به کاربید بور ($2/75\text{cm}^2/\text{g}$)، با استفاده از منبع پرتوی مسی) می‌باشد [۱۸].

میانگین اندازه بلورک های کاربید سیلیسیم و کاربید بور به روش ریتولد به ترتیب $10/5$ و $8/2\text{nm}$ محاسبه شد. این مقادیر نشان دهنده تشکیل کامپوزیت نانوساختار $\text{SiC-B}_4\text{C}$ می‌باشند. تشکیل نمونه از بلورک های نانومتری می‌تواند به دلیل سرعت بالای واکنش و نیز همگنی قابل توجه نمونه به دلیل آسیا کاری باشد. همگنی بالای ایجاد شده بواسطه آسیا کاری می‌تواند سبب جلوگیری از رشد بلورک های کاربید بور بوسیله بلورک های کاربید سیلیسیم شکل گرفته و بالعکس شود.



شکل ۱- الگوی پراش پرتوی ایکس تهیه شده با منبع پرتوی مس از مخلوط پودر آسیا نشده (الف)، مخلوط پودر آسیا شده (ب)، نمونه اسید شویی شده پس از سنتز در 900°C و اتمسفر آرگون از مخلوط پودر آسیا شده (پ)

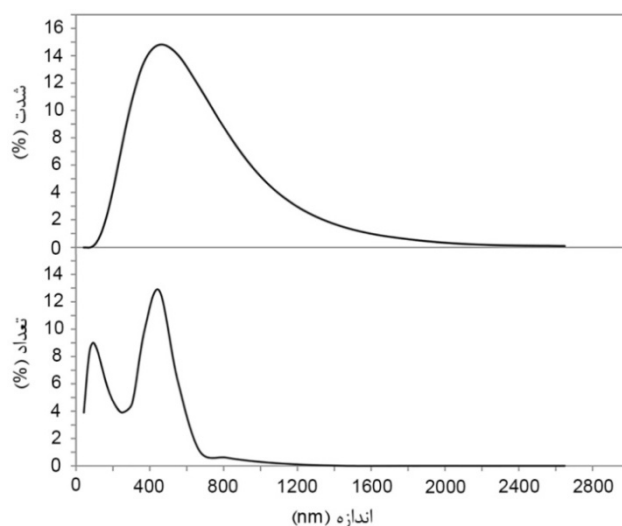
شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ی اسید شویی شده را نشان می‌دهد. در این تصویر مشاهده می‌شود که نمونه از ذرات آگلومره شده (دانه‌های) با اندازه زیر میکرون تشکیل شده است. اغلب اندازه این دانه‌ها زیر 200nm اندازه گیری شد. این تصویر تایید کننده موفقیت روش سنتز خود احتراقی مکانیکی در سنتز کامپوزیت با اجزای نانومتری می باشد. در معادله واکنش ۱، ابتدا منیزیم اکسید بور را احیا می‌کند و سپس واکنش تشکیل کاربید سیلیسیم و کاربید بور بر اثر گرمای واکنش احیا رخ می‌دهد. همچنین حدود 72% از وزن محصول احتراق به اکسید منیزیم تعلق دارد. به نظر می‌رسد تشکیل ترکیب‌های کاربید سیلیسیم و کاربید بور در شبکه‌ای از اکسید منیزیم و سرعت بالای واکنش، سبب افزایش تاثیر جوانه زنی و جلوگیری از رشد دانه‌ها شده است.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ی اسید شویی شده

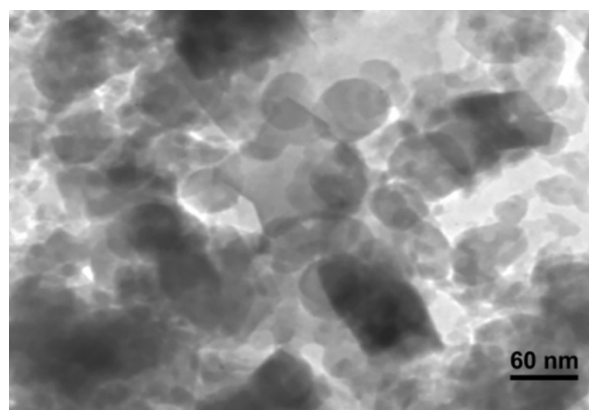
شکل ۳ نمودارهای حاصل از آزمون اندازه ذره‌ی نمونه اسید شویی شده را نشان می‌دهد. نمودار اندازه ذره بر اساس تعداد ذرات دارای ۲ پیک با میانه‌های $113/6$ و $429/4\text{nm}$ است. بر اساس این نمودار، $42/6\%$ از کل ذرات اندازه‌ای حدود 100nm و کمتر

از آن دارند. همچنین ذرات زیر ۵۰۰ و ۱۰۰۰nm به ترتیب ۹۱/۵ و ۹۹/۸٪ از کل ذرات را شامل می‌شوند. نمودار اندازه ذره بر اساس شدت دارای یک پیک با میانه ۵۳۴/nm می‌باشد. در این نمودار شدت ذرات با اندازه زیر ۱ میکرون ۹۴/۸٪ از شدت کل ذرات را تشکیل می‌دهند. تفاوت این نمودار با نمودار اندازه ذره بر اساس تعداد به دلیل بیشتر شدن شدت ذرات با بزرگ شدن اندازه آن‌ها است. وجود ذرات با اندازه‌های متفاوت زیر میکرون سبب بهبود سینتر پذیری می‌شود. بدین ترتیب نانوکامپوزیت سنتز شده گزینه مناسبی جهت استفاده برای تولید قطعه می‌باشد [۲۴].



شکل ۳- نمودارهای اندازه ذره نمونه اسید شویی شده بر حسب تعداد و شدت

شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه‌ی اسید شویی شده را نشان می‌دهد. در این تصویر مشاهده می‌شود که نمونه از دانه‌های در مقیاس نانومتری تشکیل شده است. حداکثر اندازه دانه مشاهده شده حدود ۷۰nm و اغلب زیر ۳۰nm است. همچنین همگنی مناسبی در شکل دانه‌ها دیده می‌شود.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه اسید شویی شده

نتایج فازي آنالیز XRD و محاسبه میانگین اندازه بلورک‌ها بوسیله تحلیل پیک‌های الگوی پراش از نمونه اسید شویی شده پس از سنتز، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری و نیز نتایج آنالیز اندازه ذره از این نمونه نشانگر سنتز موفقیت آمیز

کامپوزیت SiC-B₄C در مقیاس نانومتری و مناسب جهت استفاده در فرایند چگالش و تولید قطعه می‌باشد.

۳-۲- بررسی چگالش نانوکامپوزیت SiC-B₄C به روش SPS

چگالش پودر نانوکامپوزیت با شرایط ذکر شده در بخش تجربی انجام شد. حداکثر دما در فرایند چگالش (۱۷۰۰°C) تقریباً مطابق با حداقل دمای آزمون‌های موفق صورت گرفته با کاربید سیلیسیم و کاربید بور تجاری بود. به دلیل سنجش توانایی چگالش پودر نانوکامپوزیت سنتز شده در فشار کمتر از فشار اعمال شده در پژوهش‌های مرتبط (۴۰ الی ۷۵ MPa) و محدودیت دستگاه SPS مورد استفاده، فشار ۳۰ MPa جهت اعمال به نمونه در نظر گرفته شد [۸، ۱۳، ۱۴]. چگالش با کاهش ارتفاع پودرهای تحت فشار در قالب گرافیتی استوانه‌ای شکل در دمای ۱۳۳۰°C شروع شد.

چگالی نمونه سینتر شده به روش ارشمیدوس (معادله ۵ [۲۵])، بر اساس استاندارد ASTM C 373 - 88 (۱/۸۹ g/cm³) اندازه‌گیری شد. این مقدار برابر با ۷۳/۲۶٪ چگالی پودر نانوکامپوزیت SiC-B₄C (۲/۵۸ g/cm³)، محاسبه شده به روش پیکنومتر گازی می‌باشد. چگالی ظاهری نمونه بوسیله معادله ۶ [۲۵] (بر اساس استاندارد ASTM C 373 - 88)، ۹۷/۸۳٪ چگالی کامپوزیت SiC-B₄C محاسبه شد. با مقایسه این اعداد می‌توان دریافت که شرایط سینتر کردن مناسب ایجاد قطعه با چگالی نزدیک به چگالی پودر کامپوزیت نبوده است و نیز قطعه ایجاد شده دارای مقدار زیادی تخلخل باز است.

$$\text{چگالی حجمی نمونه} = \frac{\text{وزن خشک}}{(\text{وزن غوطه‌وری} - \text{وزن اشباع})} \quad (۵)$$

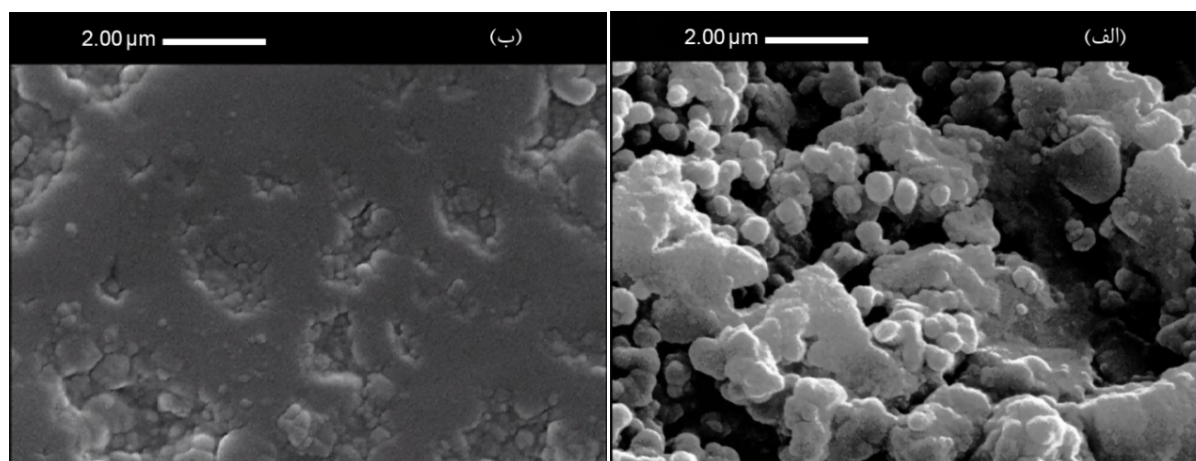
$$\text{چگالی ظاهری نمونه} = \frac{\text{وزن خشک}}{(\text{وزن غوطه‌وری} - \text{وزن خشک})} \quad (۶)$$

اندازه‌گیری میکروسختی و استحکام خمشی این نمونه نشان می‌دهد تخلخل‌ها تاثیر بیشتری بر کاهش میکروسختی نسبت به استحکام خمشی داشته‌اند به طوری که میکرو سختی اندازه‌گیری شده (۵ GPa) حدود ۰/۱۷ سختی به دست آمده در پژوهش‌های مشابه (۳۰ GPa) و استحکام خمشی اندازه‌گیری شده (۲۶۰ MPa) حدود ۰/۶۰ استحکام خمشی به دست آمده در پژوهش‌های مشابه (۴۳۰ MPa) است [۷، ۸، ۱۴].

اندازه حفرات دیده شده کمتر از ۱۰ μm و اندازه حفره هرمی شکل ایجاد شده توسط هرم سنجش سختی بیش از ۲۰ μm است. هنگام آزمون سختی هرم سنجش سختی به نواحی برخورد می‌کند که به علت وجود حفره‌ها و پیوسته نبودن، استحکام کمتری در برابر فشار هرم سختی سنجی و کشش ایجاد شده در سطح نمونه در زمان سخت سنجی، نسبت به نمونه کاملاً چگال از همین کامپوزیت دارند. وجود تخلخل‌ها و پیوسته نبودن حجم ماده سبب کاهش استحکام خمشی نمونه نیز می‌شود اما از طرفی دیگر وجود تخلخل‌ها در نمونه سبب جلوگیری از رشد ترک‌های ایجاد شده بواسطه فشار خمشی اعمال شده به نمونه نیز می‌شود. این امر سبب کاهش کمتر استحکام خمشی نسبت به نمونه کاملاً چگال از همین کامپوزیت در مقایسه با سختی نمونه می‌شود [۷، ۸، ۲۶، ۲۷].

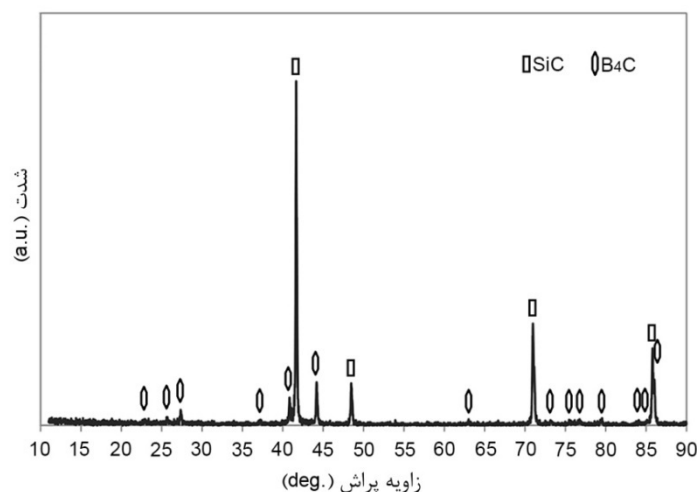
شکل ۵، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست (شکل ۵-الف) و سطح پولیش شده (شکل ۵-ب) نمونه را نشان می‌دهد. در این دو تصویر تخلخل‌های باز نمونه به وضوح مشخص هستند. همچنین دیده می‌شود که دانه‌های کامپوزیت

SiC-B₄C نسبت به پیش از سینتر (شکل ۲) به طور قابل توجهی رشد داشته‌اند. در تصویر سطح پولیش شده دیده می‌شود که بخش‌های زیادی قابل توجهی از نمونه تخلخل نداشته و پیوستگی خوبی را نشان می‌دهند. با توجه به رشد دانه دیده شده بواسطه سینتر کردن و نیز دیده شدن نواحی کاملاً چگال در نمونه، این گونه برداشت می‌شود که دمای ۱۷۰۰°C جهت سینتر مناسب بوده است اما فشار اعمال شده کافی نبوده و می‌توان با اعمال فشار بیشتر به نمونه با ثابت نگاه داشتن دیگر شرایط سینتر به نمونه با چگالی بالا دست یافت.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست (الف) و سطح پولیش شده (ب) نمونه سینتر شده

شکل ۶ الگوی پراش پرتوی ایکس از سطح پولیش شده‌ی نمونه‌ی سینتر شده را نشان می‌دهد. در این الگو تنها پیک‌های فازهای کاربید سیلیسیم و کاربید بور دیده می‌شوند. این الگو نشان می‌دهد که ترکیب‌های مطلوب سنتز شده به روش سنتز خود احتراقی (کاربید سیلیسیم و کاربید بور) در دمای سینتر (۱۷۰۰°C) پایدار بوده و نمونه سینتر شده از خلوص نسبی مناسبی برخوردار است. با توجه به دیده نشدن کربن باقیمانده، به نظر می‌رسد کربن باقیمانده با اکسید بور باقیمانده واکنش داده و تشکیل کاربید بور داده‌اند و یا بر اثر دمای بالا از نمونه خارج شده‌اند [۲۸-۳۰].



شکل ۶- الگوی پراش پرتوی ایکس تهیه شده با منبع پرتوی کبالت از سطح پولیش شده‌ی نمونه‌ی سینتر شده

۴- نتیجه گیری

نانوکامپوزیت SiC-B₄C با موفقیت به صورت درجا و به روش سنتز خود احتراقی فعال شده‌ی مکانیکی سنتز شد. آنالیز XRD از محصول سنتز و اسید شویی شده نشان دهنده موفقیت اسید شویی در تخلیص محصول واکنش احتراقی بود. با تحلیل الگوی پراش نمونه اسید شویی شده، میانگین اندازه بلورک‌های کاربید سیلیسیم و کاربید بور زیر ۱۵nm محاسبه شدند. تصاویر SEM و TEM نشان دهنده تشکیل کامپوزیت سنتز شده از دانه‌ها و بلورک‌های نانومتری بودند. طبق آنالیز اندازه ذره از نمونه اسید شویی شده، ۹۱/۵٪ از ذرات نانوکامپوزیت سنتز شده زیر ۵۰۰nm و ۴۲/۶٪ زیر ۱۰۰nm بودند. مجموع آنالیزهای انجام شده از پودر نانوکامپوزیت SiC-B₄C سنتز شده، نشان دهنده قابلیت استفاده از پودر نانوکامپوزیت سنتز شده جهت چگالش و ساخت قطعه بودند.

چگالش پودر نانوکامپوزیت SiC-B₄C سنتز شده با روش SPS انجام شد. قطعه به دست آمده دارای چگالی حجمی ۷۳/۲۶٪ و چگالی ظاهری ۹۷/۸۳٪ نسبت به چگالی پودر کامپوزیت بود. کم بودن چگالی حجمی و نزدیک بودن چگالی ظاهری به چگالی پودر کامپوزیت نشان دهنده باز بودن بیشتر تخلخل‌های نمونه سینتر شده است. نتایج آزمون میکرو سختی و استحکام خمشی نشان دهنده تاثیر بیشتر تخلخل‌ها بر کاهش مقدار سختی نسبت به کاهش استحکام خمشی بود. با بررسی‌های انجام شده دمای سینتر مناسب عملیات چگالش بود و با اعمال فشار بیشتر می‌توان به نمونه با چگالی نزدیک به چگالی پودر کامپوزیت دست یافت. الگوی پراش سطح نمونه سینتر شده نشان دهنده پایداری کامپوزیت SiC-B₄C در دمای سینتر و خلوص مناسب نمونه بود.

مراجع

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] F. Deng, H. Y. Xie, L. Wang, Synthesis of submicron B₄C by mechanochemical method, Materials letters, 60 (2006) 1771-1773.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] J. J. Moore, H. J. Feng, Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters, Progress in materials science, 39 (1995) 243-273.
- [10] S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, Current opinion in solid state and materials science, 12 (2008) 44-50.
- [11] L. Takacs, Self-sustaining reactions induced by ball milling, Progress in materials science, 47 (2002) 355-414.
- [12] X. Li, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, Z. Chen, Z. Huang, Densification behavior and related phenomena of spark plasma sintered boron carbide, Ceramics international, 40 (2014) 4359-4366.
- [13] B. M. Moshtaghioun, F. L. Cumbrera-Hernández, D. Gómez-García, S. de Bernardi-Martín, A. Domínguez-Rodríguez, A. Monshi, M.H. Abbasi, Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B₄C), Journal of the european ceramic society, 33 (2013) 361-369.
- [14] B. M. Moshtaghioun, A. L. Ortiz, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, Toughening of super-hard ultra-fine grained B₄C densified by spark-plasma sintering via SiC addition, Journal of the european ceramic society, 33 (2013) 1395-1401.
- [15] حامد روغنی ممقانی، سیدعلی طیبی فرد، اصغر کاظم زاده، لیلا نیکزاد، تهیه نانو کامپوزیت SiC-B₄C به روش SHS با تلفیق فرآیندهای فعال سازی مکانیکی و منیزوترمی، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد-نانومواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۹۳.
- [16] حامد روغنی ممقانی، سیدعلی طیبی فرد، اصغر کاظم زاده، لیلا نیکزاد، شناسایی فازهای نامطلوب و تخلیص نانو کامپوزیت کاربید بور-کاربیدسیلیسیم تهیه شده به روش سنتز خود احتراقی فعال شده مکانیکی، مجله مواد و فناوریهای پیشرفته، ۳ (۱۳۹۳) ۱۹-۲۵.
- [17] 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.
- [18] X'Pert HighScore Plus, PANalytical B.V, 2006.
- [19] E. Mohammad Sharifi, F. Karimzadeh, M. H. Enayati, Mechanochemical assisted synthesis of B₄C nanoparticles, Advanced powder technology, 22 (2011) 354-358.
- [20] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances 3ed., VCH, Weinheim, Germany, 1995.
- [21] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, Materials science reports, 3 (1989) 277-365.
- [۲۲] حامد روغنی ممقانی، سیدعلی طیبی فرد، اصغر کاظمزاده، لیلا نیکزاد، بررسی و مقایسه احیای اکسید بور بوسیله سیلیسیم و منیزیم جهت سنتز نانوکامپوزیت SiC-B₄C به روش MASHS، نانومواد، ۶ (۱۳۹۳) ۱۳۳-۱۳۹.
- [23] Robert F. Speyer, Zhihao Bao, Namtae Cho, Density and hardness pressureless sintered and post-hiped B₄C, United states patent, 2007, US 2007/0182073 A1.
- [24] L. L. Hench, G. Y. Onoda, Ceramic Processing before Firing, 1 ed., Wiley-Interscience 1978.
- [25] ASTM, Glass; Ceramic Whitewares, Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products, ASTM C 373 - 88, 2006.
- [۲۶] احمد رزاقیان، آرمان صدقی، خواص مکانیکی مواد: فلزات، سرامیک‌ها، نگارش علوم، تهران، ۱۳۸۴.
- [27] S. G. Huang, K. Vanmeensel, O. J. A. Malek, O. Van der Biest, J. Vleugels, Microstructure and mechanical properties of pulsed electric current sintered B₄C-TiB₂ composites, Materials science and engineering: A, 528 (2011) 1302-1309.
- [28] C.-H. Jung, M.-J. Lee, C.-J. Kim, Preparation of carbon-free B₄C powder from B₂O₃ oxide by carbothermal reduction process, Materials letters, 58 (2004) 609-614.
- [29] M. Kakiage, Y. Tominaga, I. Yanase, H. Kobayashi, Synthesis of boron carbide powder in relation to composition and structural homogeneity of precursor using condensed boric acid-polyol product, Powder technology, 221 (2012) 257-263.
- [30] A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, N. Ehsani, Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method, Journal of the european ceramic society, 24 (2004) 3227-3234.