

سنتر و شناسایی نانوپودر کاربید سیلیسیم به روش ترکیبی سل-ژل و سینترینگ پلاسمای جرقه‌ای

مریم شجاعی بهاباد*^۱، علیرضا چام^۲ و حمید هراتی‌زاده^۲

۱- دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

۲- دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۲/۰۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۴/۲۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۵/۱۰

چکیده

نانوذرات کاربید سیلیسیم به یک روش جدید با ترکیبی از روش سل-ژل و سینترینگ پلاسمای جرقه‌ای با استفاده از ترا ایتیل اورتوسیلیکات و رزین فنولیک به عنوان مواد اولیه سنتر شدند. بعد از پیرولیز در دمای 800°C ذرات سیلیکا پوشیده شده با کربن بدست آمدند. عملیات احیاء کربوترمی به کمک پلاسمای جرقه‌ای منجر به تشکیل سریع نانوذرات کاربید سیلیسیم در دمای نسبتاً پایین 1300°C شد. اثرات نسبت مولی C/Si در مواد اولیه و دمای عملیات حرارتی بر نانوپودرهای سنتر شده مورد بررسی قرار گرفت. نانوپودرهای کاربید سیلیسیم با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنج مادون قرمز (FT-IR)، جذب و واجذب نیتروژن (BET و BJH)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شدند. الگوهای XRD و نوار جذبی Si-C در طیف FT-IR نشان داد ذرات نانومتری کاربید سیلیسیم بعد از عملیات کربوترمی به کمک پلاسمای جرقه‌ای نمونه با نسبت مولی $\text{C/Si} = 3$ در دمای 1300°C به مدت ۱۵ دقیقه بدست آمدند. مطالعات ریزساختاری انجام شده بوسیله SEM/TEM و آنالیز جذب و واجذب نیتروژن نانوپودر سنتر شده نشان داد نانوذرات کاربید سیلیسیم با اندازه کمتر از ۴۵ nm با مورفولوژی شبه کروی و سطح ویژه $162 \text{ m}^2/\text{g}$ بدست آمدند.

واژه‌های کلیدی: کاربید سیلیسیم، نانوذرات، سل-ژل، احیاء کربوترمی، پلاسمای جرقه‌ای.

۱- مقدمه

نانوتکنولوژی توجه بسیاری از محققین دنیا را به خود جلب کرده بطوریکه گفته می‌شود این تکنولوژی انقلابی در علم ایجاد کرده و جایگزین بسیاری از فرآیندهای سنتی و رایج در علم مواد شده است. امروزه اهمیت تهیه محصولات کاربیدی نانو سائز بیش از گذشته آشکار شده است. دلایل این امر را می‌توان در آسان‌تر بودن سنتر نانوذرات کاربیدی،

امروزه در سال‌های اخیر نانوتکنولوژی با توجه به فعالیت‌های انجام شده توسط پژوهشگران مواد، شیمی، فیزیک و مهندسی در زمینه‌های پژوهشی و کاربردهای تکنولوژیکی پیشرفت زیادی کرده است. در دنیای پیشرفته امروزی،

* عهده‌دار مکاتبات: مریم شجاعی بهاباد

نشانی: شاهرود، دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده مهندسی شیمی و مواد

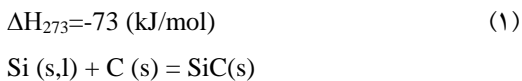
تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۰۰۲۵۷، دورنگار: ۰۲۳-۳۲۳۰۰۲۵۷، پست الکترونیکی: mshojaeb@shahroodut.ac.ir

عدم نیاز به دما و فشارهای بالا جهت سینتر، عدم نیاز به افزودنی‌های کمک سینتر، امکان سینترینگ در حالت جامد، کنترل بهتر مورفولوژی و ریزساختار و افزایش سطح مخصوص و قابلیت واکنش‌پذیری آنها در حالت نانوسایز دانست [۱].

کاربرد سیلیسیم (SiC) یکی از مهمترین سرامیک‌های غیر اکسیدی است که بدلیل برخورداری از خواص ویژه نظیر: نقطه ذوب بالا (۲۸۲۷ °C)، سختی بالا، استحکام بالا، مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی بالا، قابلیت انتقال حرارت بالا، ضریب انبساط حرارتی پایین، خواص الکتریکی دما بالا، ولتاژ شکست بالا، سیالیت الکترون بالا و کوانتاسی بالایی آن کاربرد وسیعی در صنایع مختلف پیدا کرده است. [۲]. کاربرد سیلیسیم در دو شکل بلوری مختلف وجود دارد. یکی کاربرد سیلیسیم مکعبی به نام β -SiC و دیگری کاربرد سیلیسیم هگزاگونال به نام α -SiC است. کاربرد سیلیسیم مکعبی تنها در زیر دمای ۲۱۰۰ °C تهیه می‌شود و ساختار آن FCC و شبیه ساختار بلند روی است. کاربرد سیلیسیم غیر مکعبی در بالاترین دمای تشکیل کاربرد سیلیسیم بوجود می‌آید و دارای ترکیبات مختلفی است. از جمله کاربردهای SiC می‌توان به کاربردهای سازه‌ای دما بالا، تقویت کننده در کامپوزیت‌ها، نیمه هادی‌ها و ادوات الکتریکی مورد استفاده در دمای بالا، توان بالا، فرکانس بالا، محیط‌های خشن، المنت‌های حرارتی، مواد دیرگداز ابزار کوره، مواد سایشی، خمیر پولیش، پایه کاتالیست، فیلتر مذاب فلزات و گازهای داغ و همچنین سازه‌های هوافضا و نازل موشک اشاره کرد [۲].

یکی از مرسوم‌ترین روش‌های تولید SiC روش اچسون است که بر اساس احیاء حرارتی SiO_2 بوسیله C گسترش یافته است [۳]. در این روش مخلوط کوارتر و کک به عنوان منبع سیلیس و کربن در کوره‌های الکتریکی در دمای بالای ۲۰۰۰ °C چندین ساعت حرارت داده می‌شود. بدلیل بالا بودن دما و زمان در روش اچسون محصول واکنش کریستال‌های درشت α -SiC خواهد بود. بنابراین برای تبدیل

محصول سنتز شده به پودر قابل سینتر با محدوده اندازه ذرات از چندین میکرون تا زیر میکرون نیاز به فرآیند آسیاب کاری است. در نتیجه برای رسیدن به پودر مورد نظر در این روش مصرف انرژی بالا و خلوص پودر پایین است. از جمله روش‌های مورد استفاده برای سنتز نانوپودرهای SiC می‌توان به رسوب بخارات شیمیایی [۴]، پلاسما حرارتی [۵-۷]، آسیاب کاری مخلوط Si و C [۸]، حرارت‌دهی به روش ماکروویو [۹-۱۱]، حرارت‌دهی بوسیله امواج رادیویی [۱۲]، واکنش تحت فشار درجا در دمای بالا RAPET (Reaction under Autogenic Pressure at Elevated Temp.) [۱۳]، سنتز احتراقی [۱۴] و روش مذاب [۱۵، ۱۶] اشاره کرد. اغلب روش‌های بیان شده در بالا برای تولید نانوذرات SiC شامل فرآیندهای پیچیده‌ای است که نیاز به عملیات حرارتی طولانی دارد. سنتز پودر SiC در حالت جامد با استفاده از عناصر Si و C بدون تشکیل فاز گازی مطابق واکنش زیر انجام می‌شود:



آنتالپی متوسط تشکیل SiC و دمای احتراق آدیباتیک نسبتاً پایین ($T_{ad} = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$) سبب شده تا تشکیل SiC در این سیستم به آسانی انجام نشود. روش‌های متعددی برای افزایش واکنش‌پذیری در سیستم Si-C بکار گرفته شده است. از جمله این روش‌ها شامل پیش گرم کردن محیط واکنش، اعمال میدان الکتریکی در محیط واکنش، استفاده از افزودنی‌های شیمیایی برای فعالسازی مخلوط Si و C به منظور انجام واکنش در فاز گازی، انجام واکنش در اتمسفری تحت گاز واکنشی نظیر نیتروژن و استفاده از روش‌های شیمیایی نظیر سل-ژل می‌باشند [۱۷].

در مقایسه با سایر روش‌های تولید نانوذرات SiC، استفاده از روش سل-ژل اهمیت بسیاری یافته است. از مزایای این روش می‌توان به خلوص بالا، افزایش اکتیویته شیمیایی پودر، عدم نیاز به امکانات پیچیده، افزایش قابلیت سینتر مواد، قابلیت

کروی به کمک کاهش دما و کوتاه کردن زمان نگهداری طی واکنش احیاء کربوترمی از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. سینترینگ پلاسمای جرقه‌ای SPS (Spark Plasma Sintering) یک روش جدید تکنولوژی سینترینگ سریع است. SPS در مقایسه با روش‌های مرسوم بدلیل سرعت گرمایش و سرمایش بالا، دمای سنتر پایین و زمان کم مورد نیاز برای واکنش، روشی مناسب برای سنتر نانوپودرها است. جریان عبوری از نمونه طی فرآیند SPS سرعت تشکیل ترکیبات را افزایش داده و زمان مورد نیاز برای جوانه‌زنی فازهای جدید را کاهش می‌دهد. در این روش پلاسمای بوجود آمده سبب حذف اکسیدهای سطحی (عامل رشد دانه در دمای پایین) از سطح ذرات می‌شود. همچنین فشار اعمال شده در روش SPS سبب تماس بیشتر ذرات با یکدیگر و کاهش مسیر دیفوزیون اتم‌ها شده که در نتیجه آن زمان و دمای مورد نیاز برای سنتر نانوپودر SiC کاهش می‌یابد [۲۴-۲۶].

تاکنون سنتر نانوپودرها با احیاء کربوترمی بوسیله پلاسمای جرقه‌ای (Reaction SPCR: Spark Plasma Carbothermal) خیلی مورد توجه پژوهشگران نبوده است. اخیرا نانوپودرهای سرامیکی فوق دما بالا (Temperature UHTC: Ultra High Ceramics) شامل پودرهای TaC [۲۷، ۲۸]، HfC [۲۹]، ZrC [۳۰، ۳۱]، ZrB₂-SiC [۳۳] با خلوص بالا به روش SPS تهیه شده‌اند. Wang و همکارانش با استفاده از پودر کوارتز و کربن به روش SPS در دمای ۱۸۰۰ °C به مدت ۵ min ذرات β-SiC با مورفولوژی کروی و توزیع اندازه ذره باریک در حدود ۱/۱-۱/۳ μm تهیه کردند [۳۴]. در تحقیق حاضر، برای نخستین بار ترکیب جدیدی از روش سل-ژل و SPCR برای سنتر نانوپودر SiC با استفاده از TEOS و رزین فنولیک به ترتیب به عنوان منبع Si و C پیشنهاد می‌شود. در ادامه اثرات نسبت C/Si در مواد اولیه و دمای عملیات حرارتی بر پودر مورد بررسی قرار گرفت.

دستیابی به مقادیر بالای تولید، قابلیت کنترل خواص و مورفولوژی، امکان مخلوط‌سازی در ابعاد مولکولی، امکان تولید نانو ذرات با قطر یکسان، امکان تهیه ذرات با سطح مخصوص بالا، قابلیت کنترل و کاهش مواد اولیه واکنش نکرده در محصول نهایی و عدم نیاز به درجه حرارت بالا برای سنتر مواد نام برد. با این وجود گزارشات مربوط به سنتر نانوپودر SiC به روش سل-ژل و احیاء کربوترمی اندک است [۱۸]. در این روش پیش زمینه‌های ترکیبات آلی حاوی Si و C محلول در آب بعد از فرآیند چگالش یک ژل را تشکیل می‌دهند. برای سنتر نانوپودر SiC به روش سل-ژل معمولاً از الکوکسید تترا اتیل اورتوسیلیکات TEOS (Tetra ethylorthosilicate) بعنوان منبع Si و ترکیبات آلی مختلف نظیر اوره، رزین فنولیک، پلی کربونیت و ساکارز بعنوان منبع C استفاده می‌شود [۱۸].

Omidi و همکارانش نانوپودر کروی β-SiC با اندازه ذره در محدوده ۱۰۰-۳۰۰ nm را به روش سل-ژل و عملیات حرارتی در دمای ۱۴۵۰ °C سنتر کردند [۱۹]. Babic و همکارانش با احیاء کربوترمی ژل حاصل از سیستم خشک کن انجمادی و عملیات حرارتی در دمای ۱۴۰۰ °C پودر β-SiC با اندازه ذرات حدود ۴۰۰ nm را سنتر کردند [۲۰]. Meenakshi و همکارانش توانستند نانوپودر 3C-SiC با اندازه ۵۰-۳۰۰ nm به روش سل-ژل و با استفاده از دوده به عنوان منبع کربن بعد از عملیات حرارتی در ۱۵۸۰ °C بدست آوردند [۲۱]. Najafi و همکارانش نیز توانستند نانوپودر β-SiC با مورفولوژی کروی و میانگین اندازه ذره حدود ۵۰ nm به روش سل-ژل با عملیات حرارتی ژل SiO₂ در دمای ۱۵۰۰ °C به مدت یک ساعت بدست آوردند. این پژوهشگران دریافتند که با افزایش زمان عملیات حرارتی از یک ساعت به ۳ ساعت مورفولوژی کروی ذرات تغییر کرده و نانو ویسکرهای β-SiC رشد می‌کنند [۲۲، ۲۳].

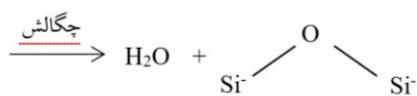
بنابراین سنتر نانوپودر SiC با توزیع اندازه ذره باریک و شکل

۲- فعالیت‌های تجربی

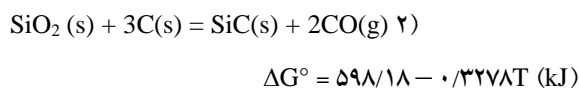
در این تحقیق تترا اتوکسی سیلان (TEOS, Merck) و رزین فنولیک به عنوان مواد اولیه انتخاب شدند. از الکل اتانول (EtOH, Merck)، استون (Merck) و اسید کلریدریک (HCl, Merck) به ترتیب به عنوان حلال پیش سازنده‌ها و کاتالیزور استفاده شد. ابتدا ۲۰ mL تترا اتیل اورتوسیلیکات به همراه ۱۲ mL آب و ۱۰ mL اتانول تهیه شد. سپس رزین فنولیک که در ۵۰ mL استون رقیق شده بود به محلول فوق اضافه شد. محلول بوسیله یک همزن مغناطیسی در دمای 80°C به مدت لازم کاملاً یکنواخت شد. ژل‌ها بعد از ۵ ساعت تشکیل شدند و سپس در دمای 120°C به مدت ۱ ساعت خشک شدند. چهار ترکیب با نسبت‌های مولی مختلف ۳، ۲/۵، ۲ و ۱ C/Si تهیه شدند. پیش ساخته‌های خشک شده ابتدا در یک هاون آسیاب شده و سپس در کوره تحت اتمسفر آرگون در دمای 800°C به مدت ۱ ساعت با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ پیرولیز شدند. در نهایت محصولات پیرولیز شده به طور مستقیم در یک قالب گرافیت برای انجام واکنش احیا کربوترمی در سیستم SPS قرار داده شدند. عملیات احیا کربوترمی تحت اتمسفر آرگون با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در محدوده حرارتی $1000-1300^{\circ}\text{C}$ به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. به منظور بررسی و تشخیص نوع پیوندهای موجود بین اجزاء در نمونه‌ها از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز (دستگاه PerkinElmer Spectrum مدل Nicolet670) در محدوده عدد موج $400-5000\text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. برای تعیین نوع فازها در دماهای سنتز موردنظر از روش پراش اشعه ایکس (دستگاه XRD مدل Bruker، D8-Advanced) استفاده شد. اشعه ایکس تولید شده توسط این دستگاه $\text{CuK}\alpha$ با طول موج 1.54 \AA است. منحنی جذب و واجذب نیتروژن به کمک دستگاه جذب و دفع Micrometric tristar2 تهیه و آنالیز شد. به منظور بررسی اندازه و شکل نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (دستگاه FE-SEM مدل VEGA\TESCAN) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (دستگاه TEM مدل Philips CM30) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

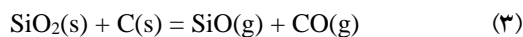
شکل ۱ طیف‌های XRD حاصل از نانوپودرها با نسبت‌های مولی مختلف C/Si عملیات حرارتی شده در دمای 1300°C را نشان می‌دهد. در طیف XRD نمونه با نسبت مولی $\text{C/Si} = 1$ یک پیک SiC با شدت ضعیف وجود دارد. با افزایش نسبت مولی C/Si شدت پیک SiC افزایش یافته اما نانوپودر سنتز شده هنوز آمورف بوده و بطور کامل فاز SiC کریستاله نشده است. شکل ۲ طیف‌های XRD حاصل از نانوپودر با نسبت مولی $\text{C/Si} = 3$ عملیات حرارتی شده در دماهای 800 ، 1100 ، 1200 و 1300°C را نشان می‌دهد. پیرولیز پیش ماده ژلی خشک شده در دمای 800°C تحت اتمسفر آرگون به مدت ۱ ساعت سبب تشکیل نوعی ساختار آمورف سیلیسی حاوی ذرات پراکنده کربن می‌شود که این پودر شیشه آلی کاربردی نام دارد [۲۲]. بدین ترتیب نانوپودر بدست آمده شامل ترکیبات C و SiO_2 است. بدین ترتیب عملیات کربوترمی در دمای بالاتر برای تشکیل نانوپودر SiC کریستالی لازم است. طیف‌های اشعه ایکس پودرهای سنتز شده در دماهای مختلف طی واکنش SPCR با زمان ماندگاری ۱۵ دقیقه نشان می‌دهد با افزایش دما از شدت پیک SiO_2 کاسته شده و به شدت پیک SiC افزوده می‌شود. در دمای 1200°C هنوز پیک SiO_2 مشاهده می‌شود. بنابراین مواد اولیه در این دما بطور کامل با یکدیگر واکنش نکرده‌اند. با افزایش دما تا 1300°C فاز SiO_2 به طور کامل از بین رفته و تنها فاز SiC تشکیل می‌شود. قابل ذکر است که این دما (1300°C) در مقایسه با دمای بدست آمده در سایر روش‌های سنتز نانوپودر SiC (حداقل 1450°C) پایین‌تر است. به نظر می‌رسد دمای نسبتاً پایین کریستاله شدن نانوپودر SiC در نتیجه مخلوط شدن SiO_2 و C در حد مولکولی طی فرآیند سل-ژل است. در روش سل-ژل مسیر دیفوزیون اتم‌ها در مقایسه با واکنش‌های حالت جامد که در آن اتم‌های Si و C باید از طریق لایه SiC بوجود آمده بر روی سطح ذرات SiO_2 و C نفوذ کنند خیلی کوتاهتر است. پیک‌های پراش شارپ SiC با شدت بالا اشاره به سنتز پودر SiC با



در ادامه با عملیات حرارتی شبکه ژل حاصل در دمای 800°C مخلوط اولیه شامل SiO_2 و C بدست آمد. اساسا واکنش زیر در سنتز نانوپودر SiC بین SiO_2 و C طی واکنش احیاء کربوترمی در دمای بالاتر رخ می‌دهد [۳۵]:

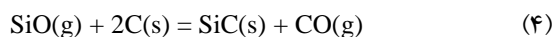


واکنش بالا به شدت گرماگیر بوده ($\Delta H^\circ_{298} = 618/5 \text{ kJ/mol}$) و از نظر سینتیکی با سرعت بسیار کمی پیشرفت می‌کند. بنابراین در عمل واکنش (۲) در دو مرحله جداگانه اتفاق می‌افتد. در مرحله اول مطابق واکنش زیر SiO گازی تولید می‌شود [۳۶]:



$$\Delta G^\circ = 668/07 - 0/3288T \text{ (kJ)}$$

واکنش (۳) نیز گرماگیر بوده و اغلب نیاز به درجه حرارت بالا دارد. مرحله دوم واکنش جامد-گاز است که مطابق معادله واکنش زیر اتفاق می‌افتد:



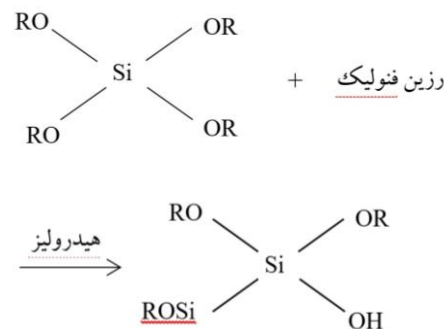
$$\Delta G^\circ = -78/89 - 0/0010T \text{ (kJ)}$$

این واکنش گرمازا بوده و مهمترین واکنش برای تشکیل نانوپودر $\beta\text{-SiC}$ است. انرژی آزاد واکنش (۴) منفی است. بنابراین تمام واکنش تشکیل $\beta\text{-SiC}$ بوسیله واکنش تشکیل

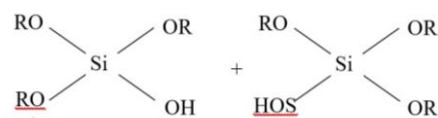
بلورنیگی بالا در ابعاد نانومتری دارد. پیک‌های پراش اصلی نانوپودر SiC سنتز شده در زاویه‌های $35/62^\circ$ ، $41/35^\circ$ ، $59/97^\circ$ ، $70/72^\circ$ و $75/5^\circ$ درجه به ترتیب با صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) فاز $\beta\text{-SiC}$ با ساختار مکعبی منطبق است [۲۲].

بدین ترتیب نانوپودر سنتز شده اساسا شامل فاز $\beta\text{-SiC}$ است. علاوه بر این مشاهده نانوپودر سبز رنگ بدست آمده در دماهای مختلف واکنش نشان داد که با افزایش دمای واکنش SPCR رنگ پودر حاصل تیره تر شده است. بدین ترتیب در تحقیق حاضر در مقایسه با روش احیاء کربوترمی در روش SPCR بطور مشخص زمان و دمای واکنش کاهش یافته است. یکی از دلایل اصلی این موضوع مکانیزم واکنش احیاء کربوترمی در سیستم SPS است.

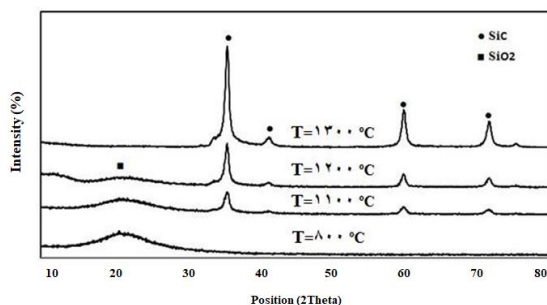
تمام مراحل فرآیند سل-ژل و بدنال آن احیاء کربوترمی را مطابق واکنش‌های زیر می‌توان بیان کرد. ابتدا طی واکنش زیر الکوکسید سیلیکون هیدرولیز شده و گروه‌های OR توسط یون‌های OH جایگزین می‌شوند [۳]:



در مرحله بعد طی واکنش چگالش یک شبکه ژل شامل SiO_2 و C تشکیل می‌شود [۳]:



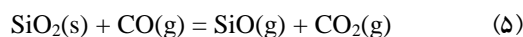
پودر تاثیرات سودمند بر واکنش حالت گاز-جامد بوجود می آورد [۳۴].



شکل ۲: طیف‌های XRD نانوپودر سنتز شده با نسبت مولی C/Si=۳ در دماهای مختلف به مدت ۱۵ دقیقه.

بدین ترتیب با عبور جریان از قالب گرافیتی و پودر کربن انرژی گرمایی زیادی تولید می‌شود. به همین دلیل می‌توان پودر اولیه را با سرعت گرمایش بالا حرارت داده و در نتیجه انتقال حرارت بالا و خود گرمایش ناشی از دشارژ جرقه در میان ذرات پودر ضریب دیفیوژیون افزایش یافته و در نهایت دیفیوژیون اتم‌ها تسریع می‌شود. علاوه بر این میدان‌های الکتریکی تماسی و غیر تماسی تاثیر بسزایی بر انرژی فعال‌سازی تشکیل فازهای جدید داشته که با افزایش جریان، انرژی لازم برای تشکیل این فازها کاهش می‌یابد. همچنین علاوه بر مکانیزم واکنش در حین فرآیند SPCR، کربوره شدن رزین فنولیک نیز در این پدیده موثر است [۲۲]. در فرآیند SPCR در اثر کربوره شدن رزین فنولیک کربن آمورف تشکیل می‌شود. واکنش احیا کربوترمی ابتدا در فصل مشترک بین منبع کربن و SiO₂ رخ می‌دهد. کربوره کردن رزین فنولیک نقش مهمی در سنتز نانوپودر SiC بازی می‌کند. در اثر کربوره کردن رزین فنولیک زنجیره‌ای از ذرات بیشمار کربن به ذرات Si بطور محکم متصل می‌شوند. در نتیجه تشکیل و رشد ذرات SiC حین واکنش احیا کربوترمی بهبود یافته و سنتز نانوپودر SiC با راندمان بالایی انجام می‌شود. در کار حاضر بدلیل یکنواختی بالای روش سل-ژل و حل شدن مواد در حد مولکولی سطح تماس واکنش دهنده‌ها افزایش یافته و بدلیل فشار و جریان بالای

SiO کنترل می‌شود. البته بایستی توجه داشت که گاز CO تولید شده طی واکنش (۳) و (۴) می‌تواند SiO₂ را احیاء کرده و مطابق معادله واکنش (۵) گاز SiO تولید کند. این واکنش به عنوان منبع دیگر تولید SiO گازی در نظر گرفته می‌شود:

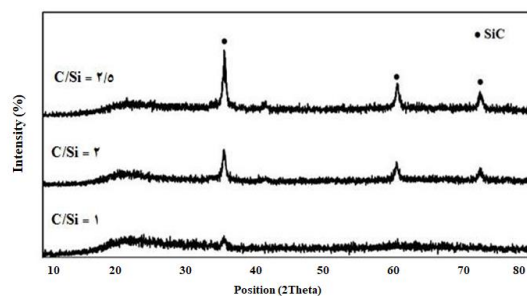


گاز تولید شده در واکنش (۵) با کربن آزاد موجود در سیستم واکنش کرده و مطابق واکنش (۶)، CO گازی را تولید می‌کند:



$$\Delta G^\circ = 170.700 - 174.5T \text{ (kJ)}$$

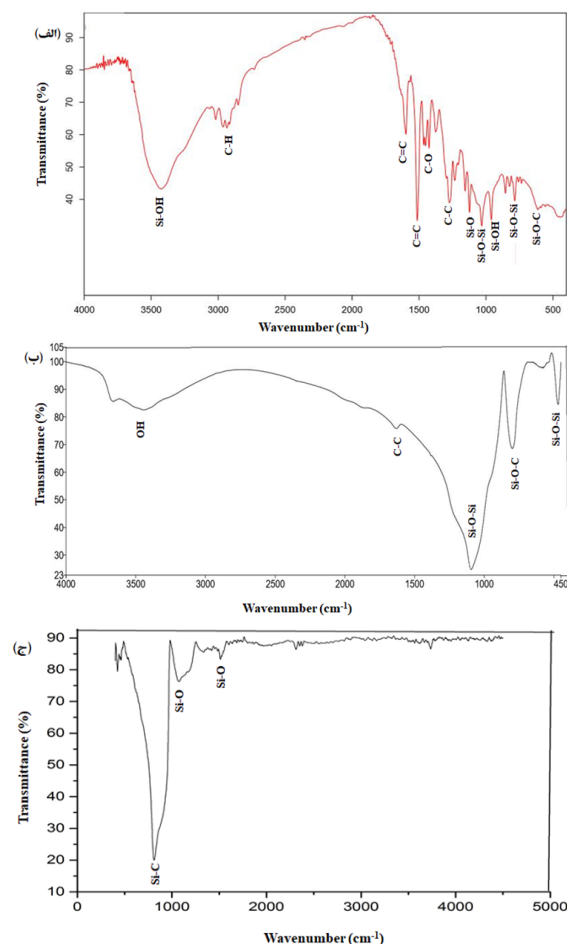
انرژی آزاد این واکنش منفی بوده و نشان می‌دهد واکنش (۶) بطور خودبخود رخ می‌دهد. در این واکنش یک مول C یک مول گاز CO₂ را مصرف می‌کند تا دو مول CO برای احیاء SiO₂ در سیستم تولید کند. در ادامه مطابق واکنش (۴) به کمک مکانیزم جامد-گاز ذرات نانوپودر β-SiC بر روی سطح کربن بصورت هتروژن جوانه می‌زنند [۳۷].



شکل ۱: طیف‌های XRD نانوپودر سنتز شده در دمای ۱۳۰۰ °C به مدت ۱۵ دقیقه با نسبت‌های مولی مختلف C/Si.

روش حرارت دهی در فرآیند SPCR در مقایسه با روش مرسوم احیاء کربوترمی متفاوت است. در روش SPCR مواد اولیه با عبور جریان مستقیم حرارت داده می‌شوند. جریان عبوری از پودر اولیه با ایجاد پلاسمای ضعیف و اثر دشارژ در

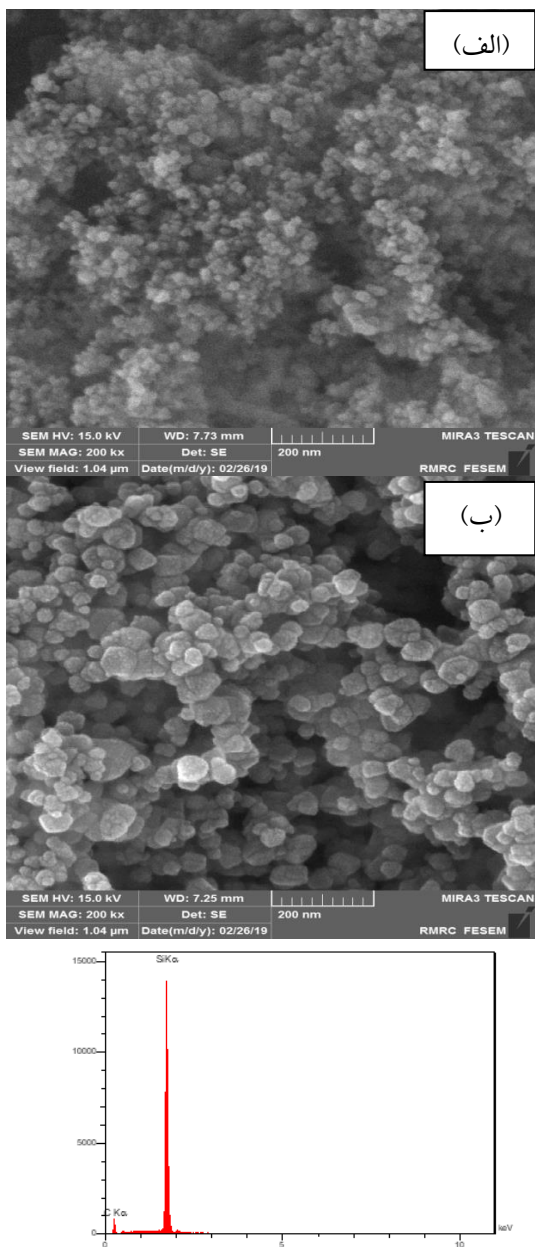
شکل ۴-الف منحنی BET نانوپودر SiC سنتز شده در دمای 1300°C را نشان می‌دهد. با توجه به شکل می‌توان گفت سطح نانوپودر SiC سنتز شده مشخصه یک ماده مزو متخلخل را دارد. فشردگی موینگی در سطح ذرات از فشارنسبی ۰/۱ شروع شده و تا ۰/۹۵ افزایش می‌یابد. این نشان می‌دهد اندازه تخلخل در نمونه مورد بررسی در یک محدوده معین قرار گرفته است. نمودار BJH نانوپودر SiC سنتز شده در شکل ۴-ب بیانگر دو نکته است. ابتدا اینکه اندازه تخلخل در محدوده باریکی تغییر کرده و دیگر آنکه متوسط اندازه تخلخل حدود 2 nm است. همچنین نتایج آنالیز BET نشان می‌دهد نانوپودر SiC سنتز شده دارای سطح ویژه بالا حدود $162\text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد.



شکل ۳: طیف FT-IR نانوپودر SiC سنتز شده با نسبت مولی $\text{C/Si} = 3$ در دمای الف) 120°C به مدت ۱ ساعت، ب) 800°C به مدت ۱ ساعت و ج) 1300°C به مدت ۱۵ دقیقه.

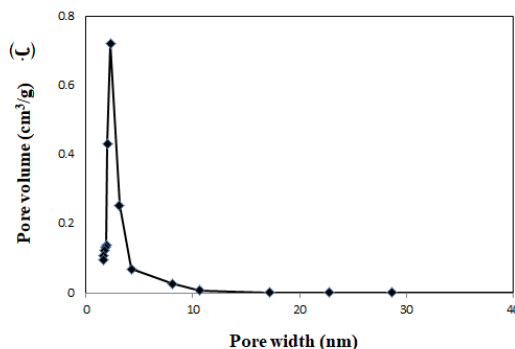
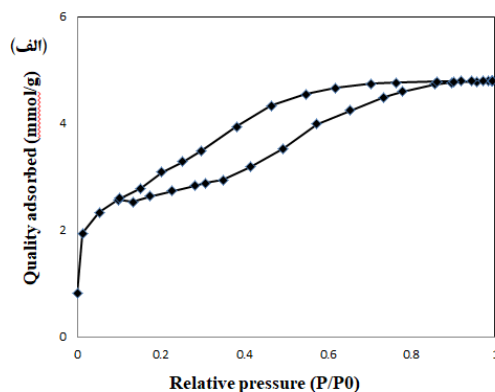
موجود در سیستم SPS دیفوزیون اتم‌ها تسریع شده و در نهایت نانوپودر SiC در دمای نسبتاً پایین و با سرعت بالا سنتز شد.

شکل ۳-الف طیف FT-IR از ماده پودر ژل خشک شده در دمای 120°C را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود در عدد موج‌های 850 cm^{-1} و 1026 cm^{-1} اتصالات (Si-O-Si) مشاهده می‌شود [۱۸]. که این پیوندها از واکنش آبکافت و چگالش کامل الکوکسید سیلیسیم بدست آمده است. نوار جذبی در عدد موج‌های 960 cm^{-1} و 3424 cm^{-1} مربوط به تشکیل پیوندهای Si-OH است [۱۹]. پیوندهای مربوط به رزین فنولیک شامل پیوند C-H مربوط به باند اتیلن در عدد موج 2935 cm^{-1} [۲۷]، پیوندهای C-C و C-O در عدد موج‌های 1229 cm^{-1} و 1454 cm^{-1} پیوند دوگانه C=C در عدد موج‌های 1514 cm^{-1} و 1602 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۱۹]. اتصال Si-O-C در عدد موج 784 cm^{-1} [۲۷] بیانگر اتصال اتم‌های کربن موجود رزین فنولیک با پیوندهای Si-O موجود در الکوکسید سیلیسیم در عدد موج 1157 cm^{-1} است [۱۹]. شکل ۳-ب نشان می‌دهد تقریباً مواد فرار در حین عملیات حرارتی پیرولیز از رزین فنولیک خارج شده و تنها فاز کربن باقیمانده است (اتصال C-C موجود در عدد موج 1630 cm^{-1}) [۲۲]. همچنین گروه‌های OH نیز تقریباً خارج شده و یک پیک ضعیف در عدد موج 3441 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۲۳]. پیک‌های مربوط به اتصالات Si-O-Si در عدد موج‌های $470/93\text{ cm}^{-1}$ و 1094 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۲۳]. در عدد موج 799 cm^{-1} پیک مربوط به اتصالات Si-O-C در نمودار مشاهده می‌شود [۲۳]. پیوندهای موجود در نانوپودر SiC سنتز شده بعد از عملیات حرارتی در شکل ۳-ج نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود یک پیک قوی مربوط به اتصالات Si-C در عدد موج 830 cm^{-1} وجود دارد که مربوط به $\beta\text{-SiC}$ است [۲۲]. در این نمودار پیک‌های ضعیف در محدوده عدد موج‌های بین 1000 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} مربوط به اتصالات Si-O است که می‌تواند ناشی از اکسیداسیون جزئی نانوذر SiC باشد [۲۲].



عنصر	درصد وزنی (wt.%)	درصد اتمی (at.%)
C	۴۰/۰۶	۴۷/۶۵
Si	۵۹/۹۴	۵۲/۳۵

شکل ۵: تصویر FE-SEM (الف) نانو پودر SiC با نسبت مولی C/Si = ۳ حرارت داده شده در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۱ ساعت و (ب) پودر سنتز شده در دمای ۱۳۰۰ °C به مدت ۱۵ دقیقه.



شکل ۴: الف) منحنی BET و ب) آنالیز BJH نانو پودر SiC سنتز شده با نسبت مولی C/Si = ۳ در دمای ۱۳۰۰ °C به مدت ۱۵ دقیقه.

شکل ۵ تصویر FESEM نانو پودر SiC عملیات حرارتی شده در درجه حرارت‌های مختلف را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۵-الف مشاهده می‌شود در دمای ۸۰۰ °C بعد از پیرولیز نانو پودر سنتز شده عمدتاً شامل ذرات کروی شکل SiO₂ است. چنانچه در شکل ۵-ب مشاهده می‌شود با افزایش دما و تکمیل فرآیند SPCR نانو ذرات SiC با شکل مقطع یکسان و یک توزیع باریک ذرات سنتز شده‌اند. همچنین اندازه آگلومره‌های تشکیل شده کمتر از ۱۰۰ nm است. طیف EDX نانو پودر SiC سنتز شده در دمای ۱۳۰۰ °C (شکل ۵-ب) نشان می‌دهد که نانو ذرات سنتز شده اساساً شامل عناصر کربن و سیلیسیم با نسبت اتمی حدوداً ۱:۱ می‌باشند.

ساختار مکعبی است که در توافق با نتایج حاصل از آنالیز XRD است.

Johnson و همکارانش در بررسی سینتیک دیفوزیون سنتز SiC به روش احیاء کربوترمی نشان دادند که محض آنکه SiC بر روی سطح ذرات اولیه کربن تشکیل می‌شود این ذرات شروع به رشد می‌کنند [۳۸]. بدین ترتیب بدنبال کاهش دما و زمان سنتز پودر SiC به کمک ترکیب دو روش سل-ژل و SPS اندازه ذرات کاهش یافته و یک توزیع باریک ذرات بدست آمد.

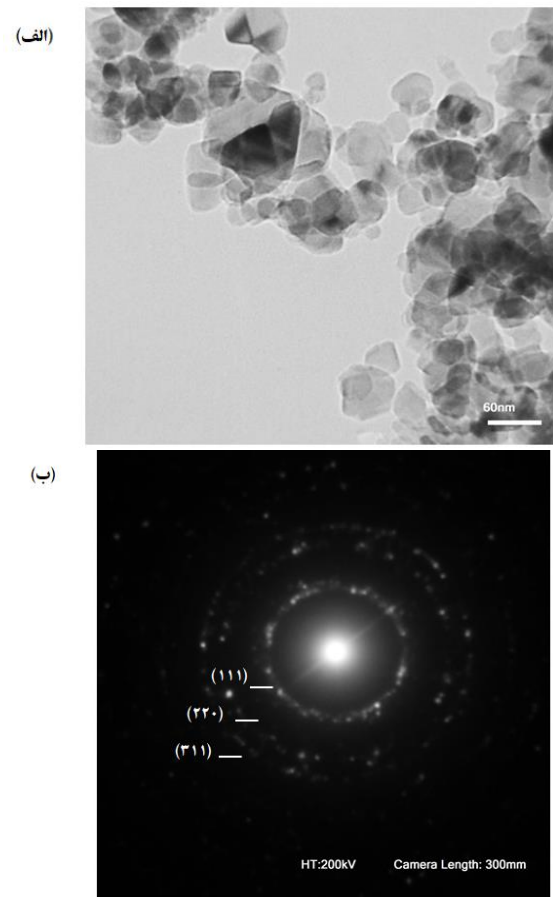
۴- نتیجه گیری

نانوپودر SiC به روشی جدید با استفاده از روش سل-ژل و احیاء کربوترمی به کمک SPS برای نخستین بار سنتز شد. در مقایسه با روش مرسوم احیاء کربوترمی، در این روش نانوپودر SiC در دما و زمان واکنش کوتاهتری بدست آمد. نسبت مولی بهینه C/Si در مواد اولیه و دمای مناسب برای عملیات حرارتی به منظور سنتز نانوپودر SiC به ترتیب ۳ و 1300°C تعیین شد. آنالیز FT-IR اتصالات Si-C مربوط به نانوذرات β -SiC در پودر سنتز شده را نشان داد. نانوذرات SiC با اندازه کمتر از ۴۵ nm با مورفولوژی شبه کره‌ای و سطح ویژه $162\text{ m}^2/\text{g}$ بدست آمدند.

مراجع

- [1] S. Yamada, S. Sakaguchi, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **22**, 2001, 215.
- [2] T. Jiang, Z.H. Jin, J.F. Yang, G.J. Qiao, *Advanced Materials Research*, **105**, 2001, 133.
- [3] H. Jin, Y.F. Li, Z.Q. Shi, H.Y. Xia, G.J. Qiao, *Materials Science Forum*, **848**, 2016, 28.
- [4] T. Jiang, Z. Jin, J. Yang, G. Qiao, *Materials Science and Engineering*, **494**, 2008, 203.
- [5] T. Jiang, Z. Jin, J. Yang, G. Qiao, *Materials Letters*, **62**, 2008, 4559.
- [6] J. Kim, B.C. Lee, Y.R. Uhm, W.H. Miller, *Journal of Nuclear Materials*, **453**, 2014, 48.
- [7] T. Jiang, Z. Jin, J. Yang, G. Qiao, *Materials Letters*, **62**, 2008, 4559.
- [8] X. Li, Y. Gao, Q. Yang, W. Pan, Y. Li, Z. Zhong, L. Song, *Ceramics International*, **41**, 2015, 7387.
- [9] X. Li, Y. Gao, W. Pan, Z. Zhong, L. Song, W. Chen, Q. Yang, *Ceramics International*, **41**, 2015, 3918.
- [10] X. Li, Y. Gao, W. Pan, X. Wang, L. Song, Z. Zhong, S. Wu, *Ceramics International*, **41**, 2015, 27.

شکل ۶ تصویر TEM و در عین حال طیف پراش نانوپودر SiC سنتز شده در دمای 1300°C به مدت ۱۵ دقیقه را نشان می‌دهد. در شکل ۶-الف نانوذرات β -SiC با متوسط اندازه ذره کمتر از ۴۵ nm و مورفولوژی شبه کره‌ای مشاهده می‌شوند.



شکل ۶: تصویر TEM نانوپودر SiC سنتز شده در دمای 1300°C به مدت ۱۵ دقیقه (الف) نانوذرات و (ب) طیف پراش.

شکل ۶-ب طیف پراش (SAED) نانوذرات را نشان می‌دهد. چنانچه در طیف پراش مشاهده می‌شود نانوذرات SiC سنتز شده کاملاً کریستاله شده و شامل ذرات بسیار ریز در ابعاد نانومتری هستند. همچنین طیف SAED پودر بالا تایید می‌کند که نانوپودر SiC سنتز شده پلی کریستالی بوده و حلقه‌های به هم پیوسته با لکه‌های روشن داخلی بیانگر ساختار نانومتری بلورک‌ها هستند. علاوه بر این سه حلقه طیف کامل مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱) در نانوپودر SiC با

- [15] H. Lee, R.F. Speyer, *Pressureless Sintering of Boron Carbide*, **86**, 1468.
- [16] T.K. Roy, C. Subramanian, A.K. Suri, *Pressureless sintering of boron carbide*, **32**, 2006, 227.
- [17] F. Thevenot, *Nucl. Mater.*, **152**, 1988, 154.
- [18] U.A. Tamburini, Z.A. Munir, *Experimental and Modeling Studies*, **88**, 2005, 1382.
- [11] T. Jiang, Z. Jin, J. Yang, G. Qiao, *Journal of Materials Processing Technology*, **209**, 2009, 561.
- [12] M. Inagaki, F. Kang, "Materials Science and Engineering of Carbon", Fundamentals, Second Edition, 2014.
- [13] M. Minakshi, *Mater. Chemistry and Physics*, **123**, 2010, 700.
- [14] O. Popov, S. Chornobuk, V. Vishnyakov, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **64**, 2017, 106.