

بررسی اثر عملیات آسیاب کاری مکانیکی و دمای واکنش بر تشکیل نیتريد سيليسيم

زهرا امیدی*، سعیدرضا بخشی و علی قاسمی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۰۱/۲۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۰۱/۱۴)

چکیده - نیتريد سيليسيم به دليل دارا بودن خواص منحصر به فرد و فوق العاده‌ای نظير استحکام دمای بالا، پایداری شیمیایی و گرمایی و همچنین مقاومت مناسب در مقابل شوک گرمایی، اکسیداسیون، ساییش و خوردگی در حضور بسیاری از اسیدها و بازها در میان سرامیک‌ها جایگاه ویژه‌ای یافته است. مطالعات علمی انجام شده نشان می‌دهند روش‌های مختلفی برای سنتز ترکیب نیتريد سيليسيم وجود دارد اما بیشتر روش‌ها هزینه‌برند و به دمای زیاد و زمان عملیات حرارتی طولانی نیاز دارند. به همین دلیل در پژوهش حاضر ترکیب نیتريد سيليسيم به روش آسیاب کاری مکانیکی تولید شده است. در این روش پودر سيليسيم با خلوص ۹۹٪ به مدت ۲۵ ساعت با استفاده از آسیاب گلوله‌ای تحت گاز نیتروژن آزمایشگاهی آسیاب شد، سپس بر روی آن عملیات حرارتی در دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه به مدت یک ساعت تحت جریان گاز نیتروژن با خلوص ۹۹٪ و سرعت شارش ۲۰۰ میلی‌لیتر در دقیقه انجام شد. همچنین پودر سيليسيم آسیاب کاری نشده نیز در دماهای یاد شده (۱۱۰۰ تا ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) و در حضور گاز نیتروژن به مدت ۱ ساعت عملیات حرارتی شد. برای بررسی خصوصیات فازی و ریزساختاری نمونه‌ها آزمون‌های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی با تفکیک انرژی انجام شد. از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری برای تعیین باندهای تشکیل شده در نمونه بهره گرفته شد. نتایج بدست آمده نشان داد که پودر نیتريد سيليسيم با دو نوع مورفولوژی شامل ذرات کروی شکل و سیم‌هایی با قطر ۳۰۰-۱۰۰ نانومتر و طول چند میکرون در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بدون هر گونه فاز ناخالصی یا ثانویه به طور کامل تشکیل شد. این امر توسط باندهای جذبی Si-N در نمودار طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری تایید شد. بر اساس نتایج حاصل از الگوهای پراش پرتو ایکس انجام ۲۵ ساعت آسیاب کاری پودر سيليسيم تحت گاز نیتروژن باعث کاهش قابل توجهی در دمای سنتز نیتريد سيليسيم نسبت به روش نیتراسیون مستقیم پودر سيليسيم بدون آسیاب کاری شده است. افزایش دما موجب تسریع استحاله فازی $\alpha \rightarrow \beta$ و تغییر مورفولوژی ذرات توسط مکانیسم گاز-مذاب-جامد شده است.

واژگان کلیدی: نیتريد سيليسيم، آسیاب کاری مکانیکی، دما، نیتراسیون مستقیم

Effect of Mechanical Milling Treatment and Reaction Temperature on the Fabrication of Silicon Nitride

Zahra Omid^{*}, Saeed Reza Bakhshi and Ali Ghasemi

Materials Engineering Department, Malek Ashtar University of Technology, Shahin shahr, Iran

Abstract: Silicon nitride has attracted a considerable attention because of its excellent properties such as high-temperature strength, good oxidation resistance, high corrosion resistance, good thermal shock resistance, high creep resistance and good thermal and chemical stability. There are several different fabrication methods for synthesizing Si_3N_4 particles. Such methods are mostly costly and kinetically slow and require lengthy heat treatment. In this study, Si_3N_4 compounds were synthesized by means

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: yasin_ztgf2002@yahoo.com

of mechanical milling. In the mechanical milling route, Si powder ($\geq 99.0\%$) was milled under nitrogen gas for 25 h and heated at various temperatures 1100-1200-1300 and 1400 °C for 1 h at the nitrogen atmosphere at a rate of 200 ml/min. Silicon powder was also annealed under a similar condition in order to evaluate the impact of milling process on the low temperature synthesizing of Si_3N_4 . Phase identification and microstructural characteristics of products were evaluated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis were used for characterization of the formed bands and thermal treatment of the sample, respectively. The obtained results exhibited that Si_3N_4 powder was fully formed with two kinds of morphologies including globular particles and wire with a width of 100-300 nm and length of several microns at sintering temperature of 1300 °C. This was confirmed by the Si-N absorption bonds in the FTIR trace. Based on XRD results, 25 h milling reduced temperature of reaction remarkably in comparison with direct nitridation of Si powders for 1 h. With an increase in the reaction temperature, the Si_3N_4 samples had a phase transformation $\alpha \rightarrow \beta$, and variation of the morphology followed the vapor-liquid-solid mechanism.

Keywords: Silicon nitride, Mechanical milling, Temperature, Direct nitridation.

۱- مقدمه

در دهه اخیر نیاز به کاربرد سرامیک‌های مهندسی در تکنولوژی‌های پیشرفته بخصوص در دماهای بالا چون موتورهای جت، توربین‌های گاز یا بخار، شاتل‌های فضایی و دیگر سازه‌های هوا و فضا احساس شده است. به همین دلیل بواسطه نیاز تکنولوژی‌های جدید، تلاش زیادی برای توسعه مواد سرامیکی با عملکرد و کارایی بالا در محیط‌های مختلف شده است. نیتريد سيليسيم یکی از مهم‌ترین سرامیک‌های مهندسی است که به علت خواص فوق العاده‌ای که دارد در بسیاری از صنایع کاربرد یافته است [۱]. از جمله خواص آن می‌توان به استحکام دمای بالا در یک محدوده دمایی گسترده، تافنس و سختی بالا [۲]، مقاومت به سایش، خزش و خوردگی بسیار خوب، پایداری شیمیایی در محیط اسیدی و بازی اشاره کرد. اصطکاک کم، چگالی پایین، ضریب انبساط پایین، هدایت گرمایی خوب و مدول الاستیسیته متوسط باعث شده تا در مجموعه سرامیک‌ها، مقاومت به شوک گرمایی خوبی از خود نشان دهد [۳]. مقاومت به سایش این ماده سرامیکی باعث شده تا از آن در قسمت‌های تحت سایش مانند پیستون موتورهای دیزلی، یاتاقان‌های ساچمه‌ای و هم‌چنین ابزار برش بهره گرفته شود [۴]. بر اساس مطالعات انجام شده چندین روش برای تولید این پودر استفاده می‌شود. واکنش‌های فاز گازی که معمولاً به عنوان روش رسوب دهی شیمیایی بخار شناخته می‌شود [۵]، روش احیاء کربوترمیک و نیترووره کردن سیلیکا در

محیط گاز ازت [۶]، نیتراسیون مستقیم پودر سیلیسیم [۷]، رسوب دی آمید سیلیسیم و تجزیه گرمایی آن [۸] و سنتز خود احتراقی [۹] از جمله این روش‌ها هستند. روش‌های یاد شده نیاز به دما و زمان عملیات حرارتی طولانی دارند و برای تولید پودر در مقیاس زیاد مناسب نیستند. این روش‌ها نمی‌توانند پودرهایی با خلوص بالا تولید کنند و نیاز به کنترل دقیق دما و فشار دارند [۵ و ۱۰]. تسریع واکنش‌های شیمیایی، کاهش دما و زمان لازم برای عملیات حرارتی و تولید فازهای جدید مستلزم ریز شدن و افزایش فعالیت سطح ذرات است که این امر استفاده از روش آسیاب‌کاری مکانیکی را می‌طلبد [۱۱]. تنها نقش مهم آسیاب‌کاری، ریز کردن ذرات و افزایش سطح ویژه، تسهیل و تسریع در انجام واکنش‌ها و در نهایت تشکیل فاز نیتريد سيليسيم در دمای پایین‌تر است. در طول عملیات آسیاب‌کاری مکانیکی، جوش خوردن و شکست متناوب ذرات پودر اتفاق افتاده است که باعث افزایش سطح تماس اجزا می‌شود. در نتیجه سطوح تازه به طور مکرر در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، که باعث می‌شود واکنش‌های قابل انجام در فرایند عملیات حرارتی بعدی بدون احتیاج به زمان‌های طولانی و نفوذ از میان لایه‌های تشکیل شده از محصول انجام شود. به این ترتیب می‌توان با انجام عملیات حرارتی بر پودر سیلیسیم فعال شده توسط فرایند آسیاب‌کاری به محصول مورد نظر دست یافت. هم‌چنین به دلیل ذخیره شدن انرژی اضافی ناشی از ایجاد عیوب مختلف در طی آسیاب‌کاری دمای شروع واکنش نیز کاهش می‌یابد [۱۲]. در این مقاله پودر نیتريد سيليسيم با دو

نوع فاز کریستالی α و β به وسیله روش آسیاب کاری مکانیکی به طور موفقیت آمیزی تولید شد و تاثیر پارامترهایی مانند عملیات آسیاب کاری مکانیکی و دمای واکنش روی تشکیل فاز نیتريد سيليسيم مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش پژوهش

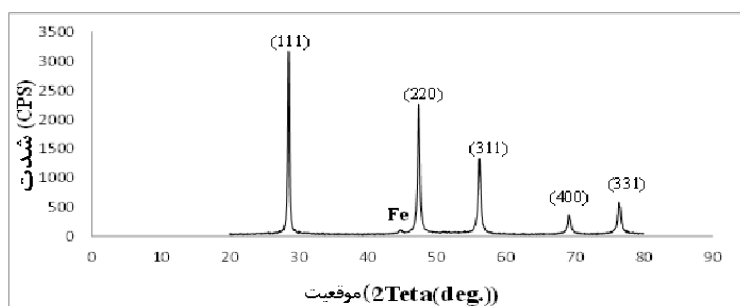
در این روش پودر سيليسيم تجاری با خلوص $\geq 99\%$ محصول کشور اکراین و اندازه ذرات نزدیک به ۸ میکرومتر، گلوله‌های فولادی با قطر یک سانتی‌متر و سختی ۱۰۰۳ ویکرز با نسبت وزنی ۱ به ۲۰ و اسید استتاریک به عنوان عامل کنترل کننده فرایند، آسیاب گلوله‌ای^۱ و گاز نیتروژن آزمایشگاهی با خلوص ۹۹/۹۹٪ مورد استفاده قرار گرفت. در این روش پودر سيليسيم به مدت ۲۵ ساعت تحت گاز نیتروژن آسیاب شد [۱۳]. افزایش زمان آسیاب کاری بیش‌تر از ۲۵ ساعت، باعث ورود میزان زیادی آلودگی و ناخالصی از محفظه و وسایل آسیاب کاری می‌شود و این امر منجر به تغییر در ساختار و ترکیب شیمیایی پودر و در نتیجه محصولی با خلوص پایین و ناپایدار می‌شود [۱۴]. از آنجایی که در طول آسیاب کاری گلوله‌ای انواع تنش‌ها اتفاق می‌افتد یکی از مسائلی که باید مورد توجه قرار گیرد تحول گرمایی ایجاد شده در محفظه آسیاب است. دما در حین آسیاب به دو دلیل افزایش می‌یابد؛ انرژی اضافه شده از طریق سیستم مکانیکی و گرمایی که از طریق فرایندهای گرمازا در حین عملیات آسیاب ایجاد می‌شود. این دما می‌تواند موجب تجزیه اسید استتاریک شود یا سرعت واکنش‌های سیستم را زیاد کند. برای بررسی اثر عملیات آسیاب کاری و دما بر تشکیل فاز نیتريد سيليسيم، عملیات حرارتی به ترتیب بر روی نمونه‌های آسیاب کاری شده به مدت ۲۵ ساعت تحت گاز نیتروژن و نمونه‌های بدون آسیاب کاری در دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه به مدت یک ساعت تحت جریان گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ و سرعت شارش ۲۰۰ میلی‌لیتر در دقیقه انجام شد. برای حذف ناخالصی آهن که در طول آسیاب

کاری وارد نمونه‌ها شده بود، عملیات اسید شویی توسط اسید هیدروکلریدریک به مدت ۷۲ ساعت بر روی نمونه‌های نیترووره شده صورت گرفت. انتخاب دماهای عملیات حرارتی بر اساس پژوهش‌های صورت گرفته در سایر روش‌های تولید پودر نیتريد سيليسيم بود. برای تعیین نوع فازهای کریستالی تشکیل شده در پودرهای تهیه شده در دماهای مختلف از آزمون پراش پرتو ایکس^۲ استفاده شد. این آزمون توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Philips با سرعت روبش دو درجه بر دقیقه در گستره $10^\circ - 100^\circ 2\theta$ و با منبع تابش CuK α ، ولتاژ ۴۰ کیلوولت، شدت جریان ۳۰ میلی‌آمپر و طول موج ۰/۱۵۴ نانومتر انجام شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ مدل AIS۲۱۰۰ برای بررسی مورفولوژی ذرات نمونه‌ها استفاده شد. ولتاژ به کار گرفته شده ۲۰ کیلوولت و شدت جریان ۱۵ آمپر بود. قبل از رؤیت زیر میکروسکوپ، نمونه‌ها توسط دستگاه پراکنش، پوشش طلا داده شدند. برای تعیین عناصر موجود در پودرهای نیترووره شده از دستگاه طیف سنجی با تفکیک انرژی^۴ مدل VEGA\ TESCAN استفاده شد. پیوندهای موجود در مولکول‌ها توسط طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۵ مدل PLUS۶۸۰ ساخت شرکت جسکو (JSCO) با وضوح 4 cm^{-1} در محدوده $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ مشخص شد.

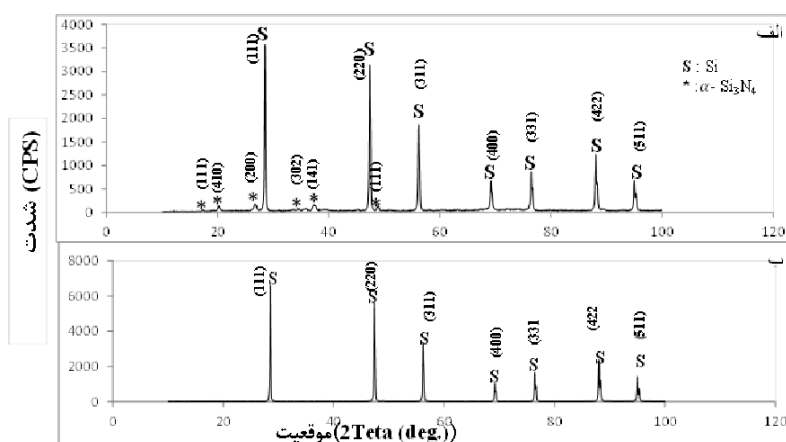
۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی فازی

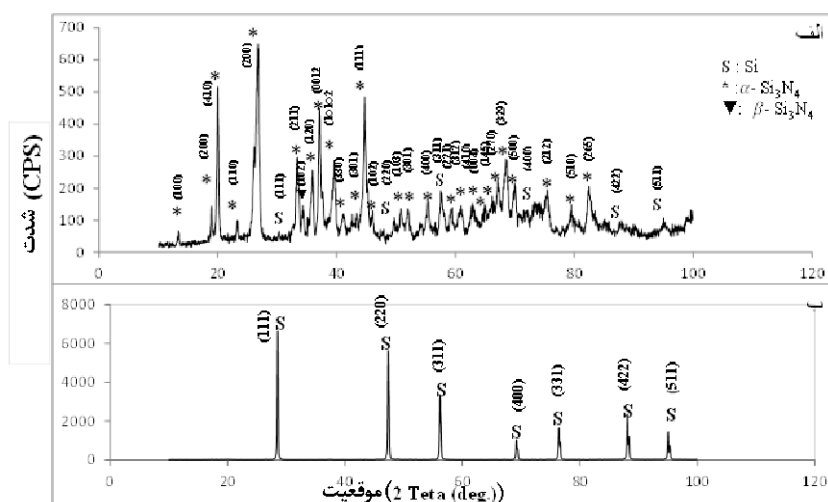
الگوی پراش پرتو ایکس پودر سيليسيم ۲۵ ساعت آسیاب‌کاری شده تحت گاز نیتروژن در شکل (۱) نشان دهنده پیک کوچکی مربوط به فاز آهن می‌باشد که در طول عملیات آسیاب کاری وارد پودر شده است. مطالعات انجام شده نشان می‌دهند ناخالصی آهن نقش مهمی در نیتراسیون پودر سيليسيم دارد که در طول عملیات حرارتی در دماهای بالا به عنوان کاتالیست عمل کرده و نیتراسیون را افزایش می‌دهد. در شکل‌های (۲) تا (۵) الگوهای پراش پرتو ایکس پودر سيليسيم آسیاب کاری شده به مدت ۲۵ ساعت تحت گاز نیتروژن و گرما دهی در



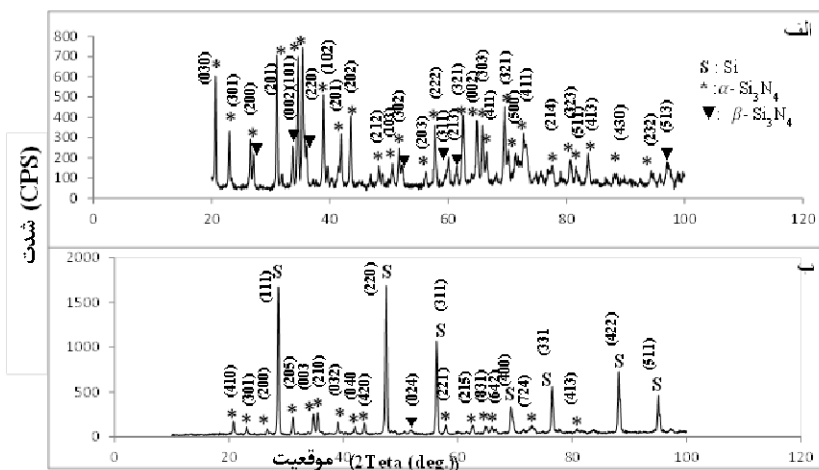
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس پودر سیلیسیم آسیاب کاری شده به مدت ۲۵ ساعت تحت گاز نیتروژن



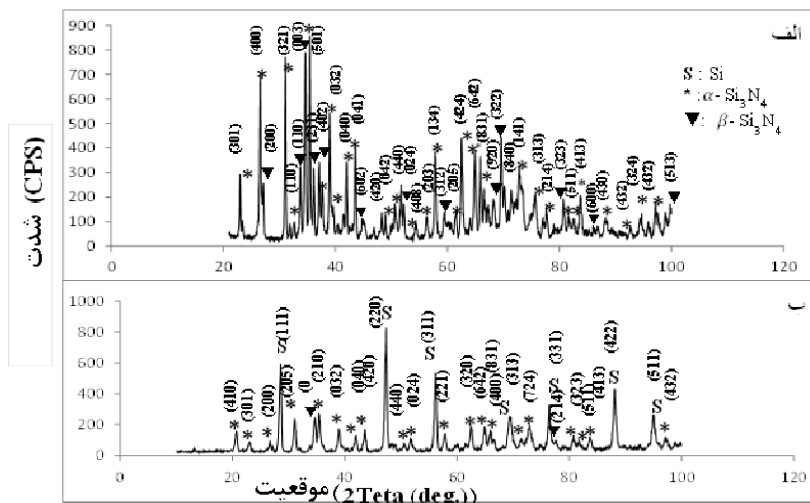
شکل ۲ - الگوهای پراش پرتو ایکس پودرهای حاصل از نیتراسیون در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد (الف) پودر سیلیسیم ۲۵ ساعت آسیاب کاری شده تحت گاز نیتروژن و (ب) پودر سیلیسیم بدون آسیاب کاری



شکل ۳ - الگوهای پراش پرتو ایکس پودرهای حاصل از نیتراسیون در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد (الف) پودر سیلیسیم ۲۵ ساعت آسیاب کاری شده تحت گاز نیتروژن و (ب) پودر سیلیسیم بدون آسیاب کاری



شکل ۴ - الگوهای پراش پرتو ایکس پودرهای حاصل از نیتراسیون در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد (الف) پودر سیلیسیم ۲۵ ساعت آسیاب کاری شده تحت گاز نیتروژن و (ب) پودر سیلیسیم بدون آسیاب کاری



شکل ۵ - الگوهای پراش پرتو ایکس پودرهای حاصل از نیتراسیون در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد (الف) پودر سیلیسیم ۲۵ ساعت آسیاب کاری شده تحت گاز نیتروژن و (ب) پودر سیلیسیم بدون آسیاب کاری

شده است. این در حالی است که در سیلیسیم بدون آسیاب کاری، هیچ گونه فاز نیتريدی مشاهده نمی شود. مشاهدات پراش پرتو ایکس در شکل (۳) حاکی از افزایش بسیار زیاد مقدار نیتريد سیلیسیم تشکیل شده در نمونه آسیاب کاری شده تحت گاز نیتروژن در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد است

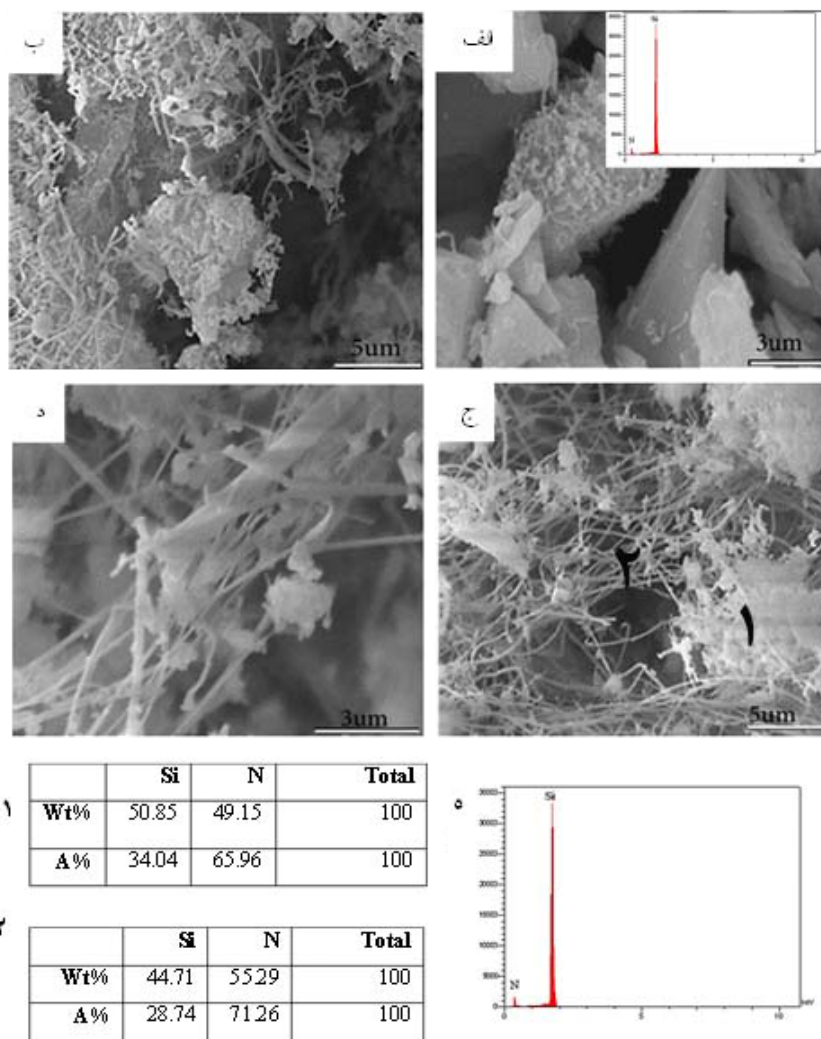
دهمهای ۱۱۰۰ تا ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد با اختلاف دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در گاز نیتروژن، نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود، در طی عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد در نمونه آسیاب کاری شده تحت گاز نیتروژن مقداری فاز نیتريد سیلیسیم تشکیل شده است که به صورت چند پیک کوچک در الگوی پراش پرتو ایکس نمایان

که به صورت افزایش تعداد پیک‌های مربوط به این فاز در الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده می‌شود. عدم حضور ترکیب نیتريد سيليسيم در نتايج الگوی پراش شکل (۳-ب) را می‌توان به عدم نفوذ نیتروژن به دلیل پایین بودن دما و عدم وجود عيوب ساختاری که پیشین اشاره شد، نسبت داد. با افزایش دمای عملیات حرارتی به دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل (۴)) فاز نیتريد سيليسيم بدون حضور هر گونه فاز ثانویه و ناخالصی در نمونه آسیاب کاری شده تحت گاز نیتروژن تشکیل شده است. اما وجود تعدادی پیک Si_3N_4 با شدت پایین در الگوی پراش پودر سيليسيم بدون آسیاب کاری، بیانگر تشکیل مقدار کمی فاز نیتريد سيليسيم در این نمونه است. تشکیل فاز نیتريد سيليسيم مستلزم نفوذ نیتروژن به داخل ذرات سيليسيم است و فرایند نفوذ نیز فرایندی وابسته به دما و بسیار آهسته است. انجام عملیات آسیاب کاری مکانیکی تحت گاز نیتروژن با افزایش نرخ انجام واکنش‌های نفوذی باعث تشکیل فاز نیتريد سيليسيم در دمای پایین‌تر شده است [۱۴]. شکل (۵) نشان دهنده الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های نیتروژن شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد است. با توجه به این شکل، مشخص است که در نمونه آسیاب کاری شده تحت گاز نیتروژن، با افزایش دمای نیتراسیون به ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد هیچ گونه فاز جدیدی در نمونه مشاهده نشده، تنها نسبت فازی α/β تغییر کرده است. در واقع با افزایش دما، خمیری شدن یا ذوب سطحی سيليسيم و انجام استحاله $\alpha \rightarrow \beta$ سبب تغییر شدت پیک‌ها نسبت به دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد شده است. تبدیل فازی $\alpha \rightarrow \beta$ نیاز به بازسازی شبکه کریستالی دارد که از طریق رسوب‌گذاری مجدد محلول اتفاق می‌افتد. بر اساس مطالعات انجام شده وجود فاز ناخالصی آهن در پودر سيليسيم آسیاب کاری شده تحت گاز نیتروژن به انجام این استحاله فازی کمک می‌کند [۱۵]. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس در شکل (۵) نشان می‌دهد در نمونه بدون آسیاب کاری، گرچه افزایش دما به ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل نزدیک شدن به نقطه ذوب سيليسيم نیتراسیون به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد اما برای

تبدیل کامل سيليسيم به فاز نیتريد سيليسيم کافی نیست. با آسیاب کاری مکانیکی، جوش خوردن و شکست متناوب ذرات پودر اتفاق افتاده است که باعث افزایش سطح تماس اجزا می‌شود. در نتیجه سطوح تازه به طور مکرر در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، که باعث می‌شود واکنش‌های قابل انجام در فرایند عملیات حرارتی بعدی بدون احتیاج به زمان‌های طولانی و نفوذ از میان لایه‌های تشکیل شده از محصول انجام شود. به این ترتیب می‌توان با انجام عملیات حرارتی بر پودر سيليسيم فعال شده توسط فرایند آسیاب کاری به محصول مورد نظر دست یافت. هم‌چنین به دلیل ذخیره شدن انرژی اضافی ناشی از ایجاد عيوب مختلف در طی آسیاب کاری دمای شروع واکنش نیز کاهش می‌یابد [۱۲].

۳-۲- ارزیابی‌های میکروسکوپی

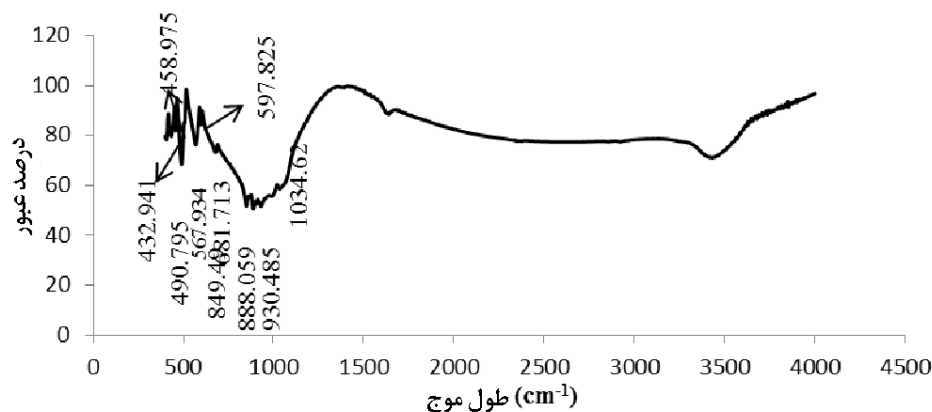
شکل‌های (۶) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌های حاصل از نیتراسیون پودر سيليسيم آسیاب کاری شده تحت گاز نیتروژن به مدت ۲۵ ساعت و حرارت دهی شده در دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهند. شکل (۶-الف) نشان می‌دهد که پودر سيليسيم آسیاب کاری شده تحت گاز نیتروژن و حرارت دهی شده در ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حاوی مقدار اندکی فاز ثانویه روی سطح ذرات سيليسيم است. نمودار طیف سنجی تفکیک انرژی حاصل از این نمونه نشان دهنده حضور عناصر نیتروژن و سيليسيم در فاز ثانویه و عنصر سيليسيم در ذرات درشت است که حاکی از تشکیل ذرات Si_3N_4 است. مشاهدات میکروسکوپی نمونه حاصل از نیتراسیون پودر آسیاب کاری شده تحت گاز نیتروژن در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۶-ب)، نشان دهنده تشکیل مقدار زیادی فاز ثانویه روی سطح ذرات سيليسيم است. سطوح آزاد به عنوان یکی از عيوب کریستالی و مراکز پراش انرژی در نمونه به شمار می‌روند که از طریق کاهش انرژی فعال‌سازی به تشکیل هسته‌های فاز ثانویه روی سطوح آزاد کمک می‌کند. علاوه بر این باندهای Si-N-Si که در اثر



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر سیلیسیم آسیاب کاری شده تحت گاز نیتروژن و حرارتی دهی شده در دماهای الف) ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد، ب) ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد، ج) ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد، د) ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد و ه) نمودار طیف سنجی تفکیک انرژی از نقاط نشان داده شده

سانتی گراد حاکی از تشکیل کامل فاز ثانویه با دو نوع مورفولوژی میله‌ای و کروی شکل است. افزایش دمای عملیات حرارتی موجب نیتروژن شدن کامل سیلیسیم و ایجاد میله‌هایی با قطر ۱۰۰-۳۰۰nm و طول چندین میکرون شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود در این حالت اثری از ذرات درشت سیلیسیم در تصاویر مشاهده نمی‌شود. عدم حضور پیک اضافی مربوط به ناخالصی و ترکیب ثانویه در نمودارهای طیف سنجی تفکیک انرژی در شکل (۶-ه) نشانه خلوص بالای فاز نیتريد

جذب سطحی نیتروژن در طول آسیاب کاری بر روی سطح ذرات سیلیسیم تشکیل شده‌اند، در طول عملیات حرارتی به عنوان جوانه‌های اولیه نیتريد سیلیسیم عمل و به نیتروژن شدن سریع‌تر سیلیسیم در این دما کمک می‌کنند. حضور ذرات بسیار ریز با انرژی سطحی بسیار بالا و وجود مقدار اندکی آهن در نمونه که به عنوان کاتالیست ایفای نقش می‌کند، می‌تواند دلیل دیگری بر تشکیل بیشتر فاز نیتريد سیلیسیم باشد. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه در دمای ۱۳۰۰ درجه



شکل ۷ - نمودار طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه پودر سیلیسیم آسیاب کاری شده تحت گاز نیتروژن و حرارت دهی شده در ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد

[۱۶]. همچنین باندهای جذبی در $682,713 \text{ cm}^{-1}$ و $1034,62 \text{ cm}^{-1}$ بیانگر وجود باندهای Si-N در Si_3N_4 است [۱۷]. بر اساس این نتایج نمونه مذکور ترکیبی از فازهای $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ و $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ است که منطبق بر داده‌های حاصل از پراش پرتو ایکس و تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی انجام شده از این نمونه است (شکل‌های (۴) و (۶-ج)). همچنین این طیف نشانه آن است که ذرات با مورفولوژی نانو تسمه نیز در نمونه وجود دارند.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش پودر نیتريد سیلیسیم با خلوص بالا با استفاده از روش آسیاب کاری مکانیکی و عملیات حرارتی پودر سیلیسیم در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت به طور موفقیت آمیز ساخته شد. دمای کریستالیزاسیون اولیه پودر نیتريد سیلیسیم دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد است و بلوری شدن کامل فاز یاد شده در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. در این دما نمونه عمدتاً شامل میله‌هایی با قطر $100\text{-}300$ نانومتر و طول چندین میکرومتر است. افزایش دما به 1400 درجه سانتی‌گراد موجب انجام استحاله فازی $\alpha \rightarrow \beta$ و تغییر مورفولوژی ذرات از کروی شکل به میله‌ای شده است. وجود ناخالصی آهن در روش آسیاب کاری مکانیکی از طریق تشکیل فاز مذاب در نمونه، سبب تشکیل فاز $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ و رشد میله‌ای شکل آن می‌شود.

سیلیسیم تشکیل شده است. با افزایش دمای عملیات حرارتی به 1400 درجه سانتی‌گراد، به مقدار فازهای میله‌ای شکل افزوده شده است. افزایش دما سبب رشد کریستال‌های نیتريد سیلیسیم و انجام استحاله فازی $\alpha \rightarrow \beta$ شده است. تبدیل α به β نیاز به بازسازی شبکه کریستالی دارد که از طریق رسوب گذاری مجدد محلول اتفاق می‌افتد.

۳-۳- تحلیل FT-IR

برای شناسایی پیوندهای موجود در مولکول‌ها و ارتعاشات وابسته به ساختار آن‌ها از روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه که بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد، بهره گرفته شد. شکل (۷) طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه آسیاب کاری شده تحت گاز نیتروژن و گرمادهی شده در دمای 1300 درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد که بیانگر وجود باندهای Si-N بدون حضور هر گونه باند اضافی در نمونه است. پیک‌های جذبی در $458,975$ ، $888,059$ ، $930,485$ و $1034,62 \text{ cm}^{-1}$ متناظر با باندهای Si-N در نانو تسمه‌های نیتريد سیلیسیم است [۱۶ و ۱۷]. پیک‌های جذبی در $849,481 \text{ cm}^{-1}$ و $567,934 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به باندهای Si-N در فاز $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ است [۱۶ و ۱۷]. علاوه بر آن، باندهای جذبی در $432,941 \text{ cm}^{-1}$ و $490,795 \text{ cm}^{-1}$ نیز نشان دهنده باند Si-N در فاز $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ است

- | | | |
|----------------------------|---|-------------------------------|
| 1. attritor mill | 3. scanning electron microscope | 5. Fourier transform infrared |
| 2. X-ray diffraction (XRD) | 4. energy dispersive X-ray spectroscopy | spectroscopy |

مراجع

- Genova, S. A., Izhevskiy, A. and Bressiani, C., "Effect of Processing Variables on Synthesis of α - Si_3N_4 Particles", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 295–301, 2008.
- Yongfeng, X., Yu-Ping, Z. and Dongliang, J., "Dielectric and Mechanical Properties of Porous Si_3N_4 Ceramics Prepared via Low Temperature Sintering", *Ceramic International*, Vol. 35, pp. 1699–1703, 2009.
- Ljiljana, S. C., Slobodan, K. and Bahloul-Hourlier, D., "Surface Properties of Silicon Nitride Powders", *Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 197, pp. 147–156, 2002.
- Schioler, L. J., "Heat Engine Ceramics", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 3, pp. 265-294, 1985.
- Zhang, T., Kumari, L., Du, G. H., Wang, Q. W., Balani, K. and Agarwal, A., "Mechanical Properties of Carbon Nanotube–Alumina Nano Composites Synthesized by Chemical Vapor Deposition and Spark Plasma Sintering", *Composites*, Vol. 40, pp. 86–93, 2009.
- Hwa Young, K., Jeunghee, P. and Hyunik, Y., "Synthesis of Silicon Nitride Nanowires Directly from the Silicon Substrates", *Chemical Physics Letters*, Vol. 372, pp. 269–274, 2003.
- Yu-Jun, B., Cheng-Guo, W., Yong-Xin, Q., Bohu, Z. and Yan-Xiang, W., "Rapid Synthesis of Si_3N_4 Dendritic Crystals", *Scripta Materialia*, Vol. 54, pp. 447–451, 2006.
- Nuray, K., Osman, A. and zkan Toplan, H., "Synthesizing High α -Phase Si_3N_4 Powders Containing Sintering Additives", *Ceramics International*, Vol. 5, pp. 2381–2385, 2009.
- Guo-Qiang, J. and Xiang-Yun, G., "Synthesis and Characterization of Mesoporous Silicon Carbide", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 60, pp. 207-212, 2003.
- Hai-Bo, J., Mao-Sheng, C., Yi-Xiang, Ch. and Simeon, A., "The Influence of Mechanochemical Activation on Combustion Synthesis of Si_3N_4 ", *Ceramics International*, Vol. 34, pp. 1267–1271, 2008.
- Patricia, A., Alberto, S. and Enrique, P., "Secondary Phases in Nitrided Si Powders", *Materials Letters*, Vol. 11, pp. 8-9, 2004.
- Zhenguo, Y., Ruiming, R. and Shaw, L., "On Nitrogen Sorption during High Energy Milling of Silicon Powders in Ammonia and Nitrogen", *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 30, pp. 11-17, 1999.
۱۳. امید، ز.، بخشی، س.ر.، قاسمی، ع.، "بهینه سازی ترکیب Si_3N_4 به دوروش آسیاب کاری مکانیکی و سل - ژل"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد، ۱۳۹۰.
۱۴. سوریانا، ر.، اکبری، غ. و تقیان دهقانی، م.، "آلیازسازی مکانیکی و آسیاب کاری"، انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۱۳۸۸.
- Siddiqi, S. A. and Hendry, A., "The Influence of Iron on the Preparation of Silicon Nitride from Silica", *Journal of Materials Science*, Vol. 20, pp. 3230-3238, 1985.
- Feng, W., Xiao, F., Guo-Qian, J.G. and Ying-Yong, W., "Synthesis and Characterization of Si_3N_4 Thin Nanobelts via Direct Nitridation of Si Powders", *Physica European*, Vol. 41, pp. 120–123, 2008.
- Ghosh Chaudhuri, M., Dey, R., Mitra, M. K., Das, G. and Mukherjee, S., "A Novel Method for Synthesis of α - Si_3N_4 Nanowires by Sol-Gel Route", *Science Technology Advanced Materials*, Vol. 9, pp. 1-6, 2008.