

## تهیه نانوپودر نیتريد سيليسيم تحت دو مرحله آسیاب کاری مکانیکی و عملیات حرارتی

محمد خواجه لکزای\*، سعیدرضا بخشی و غلامحسین برهانی  
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۶/۱۹ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۱۰/۱۷)

**چکیده** - در این پژوهش اثر متغیرهای مهم مانند زمان آسیاب کاری، دمای عملیات حرارتی، مدت زمان اعمال گرما و سرعت گرمایش در تهیه پودر نیتريد سيليسيم به روش آسیاب کاری مکانیکی بررسی شد. از میکروپودر سيليسيم به عنوان پیش ماده و از نیتروژن به عنوان گاز اتمسفری و هم چنین ماده اولیه استفاده شد. در ابتدا پودر سيليسيم در محیط نیتروژن به مدت ۳۰ ساعت آسیاب کاری و در مرحله بعد در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد در جریان گاز نیتروژن عملیات حرارتی شد. فازهای تشکیل شده در این روش، توسط پراش پرتو ایکس و ریخت و اندازه ذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شدند. تحلیل فلورسانس پرتو ایکس برای بررسی میزان خلوص نیتريد سيليسيم تولید شده استفاده شد. تحلیل پراش پرتو ایکس، فازهای آلفا و بتا نیتريد سيليسيم را نشان داد و هم چنین میانگین اندازه ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی حدود ۷۰ نانومتر به دست آمد. نمونه بهینه در شرایط ۳۰ ساعت آسیاب کاری، عملیات حرارتی تا دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد و با سرعت اعمال گرمای ۲۲ درجه سانتی گراد در دقیقه تهیه شد. تحلیل فلورسانس پرتو ایکس نیز خلوص بیش از ۹۸ درصد را نشان داد.

**واژگان کلیدی:** نیتريد سيليسيم، آسیاب کاری مکانیکی، نانوپودر، مدت زمان آسیاب کاری، نیتراسیون

## Synthesis of Silicon Nitride by Mechanical Alloying and Heat Treatment

M. Khajelakzay\*, S. R. Bakhshi and G.H. Borhani

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

**Abstract:** In this study, synthesis of silicon nitride by mechanical alloying and the effects of important parameters of milling time and heat treatment temperature, time and rate are presented. Silicon micro powder and nitrogen gas were used as precursor materials. Synthesized phases, morphology and particle size were investigated by X-ray diffraction pattern (XRD) and Field

\* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: lakzay@mut-es.ac.ir

*emission scanning electron microscopy (FE-SEM), respectively. X-ray fluorescence analysis (XRF) was used for silicon nitride purity investigation. The optimum sample was produced at 30 h milling time, heat treatment at 1300 °C and 22 °C/min heating rate conditions. X-ray fluorescence analysis showed more than 98% purity.*

**Keywords:** Silicon nitride, Mechanical alloying, Nanopowder, Milling time, Nitration

## ۱- مقدمه

تا به حال پژوهش‌های بسیاری روی سرامیک‌های نیتريد سيليسيم انجام شده است و اين مواد در کاربردهای ساختاری متفاوتی هم مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از جمله اين کاربردها می‌توان به اجزای موتورهای، قالب‌های اکستروژن، ابزار برش و کاربردهای نظامی به علت خواص برتر فیزیکی و مکانیکی حاصل از آنها اشاره نمود [۱]. نیتريد سيليسيم در اواسط قرن نوزدهم شناخته شد. استوکیومتری و فازهای نیتريد سيليسيم در اوایل دهه ۱۹۵۰ توسط دانشمندان آلمانی مشخص شد. ساختار شیمیایی نیتريد سيليسيم به صورت  $Si_3N_4$  و به چهار شکل بلوری  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$  و  $\sigma$  وجود دارد. دو نوع  $\alpha$  و  $\beta$  از شناخته شده‌ترین و اصلی‌ترین پلی‌مورف‌های<sup>۱</sup> نیتريد سيليسيم به‌شمار می‌آیند که دارای ساختار بلوری شش وجهی‌اند.<sup>۲</sup> هم‌چنین نوع  $\gamma$  دارای ساختار مکعبی<sup>۳</sup> است و ساختار  $\sigma$  هنوز هم مبهم است [۲، ۳].

برای تهیه پودر نیتريد سيليسيم از روش‌های مختلفی استفاده شده است. از جمله اين روش‌ها می‌توان به رسوب‌دهی شیمیایی از فاز گازی، سنتز خود احتراقی، احیا کربوترمیک سیلیکا، سل-ژل، نیتراسیون مستقیم پودر سیلیکا و آسیاب‌کاری مکانیکی نام برد. در روش نیتراسیون مستقیم، پودر سيليسيم در دمای بین ۱۲۰۰ تا ۱۵۰۰ سانتی‌گراد تحت گاز نیتروژن با فشار بالا قرار می‌گیرد. پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد که پودر نیتريد سيليسيم با فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  در ابعاد میکرونی در حدود دمای ۱۳۰۰ سانتی‌گراد تشکیل می‌شود. پس از مخلوط کردن مواد اولیه و درگیر شدن مولکول‌های نیتروژن با ذرات سيليسيم و جذب آن‌ها بر روی اين ذرات، با افزایش دما طی عملیات حرارتی واکنش نیتراسیون سيليسيم رخ می‌دهد (واکنش ۱):



اکسی نیتريد سيليسيم و کریستوبالیت از جمله ناخالصی‌های موجود در پودرهای نیتريد سيليسيم به‌شمار می‌روند. اکسی نیتريد سيليسيم در طی مراحل ابتدایی عملیات حرارتی و در حضور اکسیژن تشکیل می‌شود. اگر فشار جزیی گاز اکسیژن بالاتر از  $10^{-17}$  اتمسفر باشد از نظر ترمودینامیکی فاز کریستوبالیت و در غیر این صورت فاز اکسی نیتريد سيليسيم پایدار است [۴-۶].

اکسی نیتريد سيليسيم با توجه به واکنش (۲) در حین فرایند تفجوشی شکل می‌گیرد و با توجه به سختی بالای آن قابل مقایسه با نیتريد سيليسيم است [۷].



وجود فاز ناخالصی آهن در ترکیب با تشکیل فاز مذاب سيليسيد آهن، باعث کاهش نقطه ذوب سيليسيم شده، بدین طریق تشکیل فاز بتا را سرعت می‌بخشد. از عوامل تأثیرگذار بر اين فرایند می‌توان به فشار گاز نیتروژن، ناخالصی‌های موجود در پودر مخصوصاً آهن، ناخالصی‌های گازی مانند هیدروژن و اکسیژن، دما و زمان فرایند اشاره نمود.

در پژوهشی دیگر از عناصری مانند کلسیم، ایتريم، منیزیم، سربوم، تریوم و لانتانیم به‌منظور افزایش سرعت نیتراسیون و تشکیل فاز نیتريد سيليسيم استفاده شده است [۴-۶]. با افزودن اين عناصر در بالاتر از ۷۰۰ سانتی‌گراد نیتراسیون سيليسيم افزایش می‌یابد. با توجه به نوع هر عنصر افزودنی نیز ریخت (مورفولوژی) محصول نیز متفاوت است.

روش آسیاب‌کاری مکانیکی که شامل مخلوط کردن و آلیاژسازی با استفاده از انرژی بالا است استفاده گسترده‌ای در زمینه متالورژی و هم‌چنین سرامیک پیدا کرده است. اولین گزارش‌ها از تشکیل ساختارهای بلوری نانومتری با

روش آسیاب‌کاری مکانیکی به حدود سال ۱۹۸۷ مربوط می‌شود [۸، ۹]. در طی فرایند آسیاب‌کاری فرایندهایی مانند تغییر شکل، تکه تکه شدن، شکست، جوش سرد، نفوذ، غیربلوری (آمورف) شدن و واکنش‌های گاز جامد پی‌درپی اتفاق می‌افتد. تمامی این فرایندها بر چگونگی و مقدار نیتروژن جذب‌شده در طی فرایند آسیاب‌کاری موثر است. تشکیل فاز سیلیسیم غیربلوری حاوی نیتروژن در طی آسیاب‌کاری شامل سه مرحله زیر است [۷، ۱۰]:

- واکنش بین نیتروژن و ذرات سیلیسیم از طریق جذب فیزیکی، جذب شیمیایی و تجزیه مولکول‌های گازروی سطح ذرات سیلیسیم،

- حرکت نیتروژن به سمت مرزخانه‌های سیلیسیم و یا نابه‌جایی‌ها و عیوب مختلف و

- غیربلوری شدن سیلیسیم به علت فشار بالای برخورد یا ریز شدن بلورها

با توجه به نیاز به پژوهش و بررسی انواع روش‌های ساخت به‌صرفه و پربازده، در این پژوهش سعی شده است با به‌کارگیری روشی مناسب، نانو پودر نیتريد سیلیسیم با استفاده از یک روش دو مرحله‌ای تولید شود. این دو مرحله شامل آسیاب‌کاری مکانیکی و سپس عملیات حرارتی پودر تحت گاز نیتروژن است. در مرحله اول سعی می‌شود که با فعال کردن ذرات سیلیسیم در محیط نیتروژن و درگیر نمودن ذرات سیلیسیم با نیتروژن، بتوان در مرحله عملیات حرارتی فاز نیتريد سیلیسیم را با خلوص مناسب تهیه نمود.

## ۲- مواد و روش پژوهش

در این پژوهش برای تهیه ترکیب نیتريد سیلیسیم از روش آسیاب‌کاری مکانیکی استفاده شده است. مواد مورد استفاده عبارت از پودر سیلیسیم تجاری (خلوص بیش از ۹۹ درصد وزنی، اندازه ذرات کمتر از ۶۵ میکرومتر تولید شرکت پودر خراسان)، اسید استئاریک، گاز نیتروژن و هیدروژن آزمایشگاهی است.

در این پژوهش از آسیاب سایشی مستقر در آزمایشگاه متالورژی پودر دانشگاه صنعتی مالک اشتر (ساخته شده در محل آزمایشگاه) استفاده شد. محفظه این آسیاب از جنس فولاد زنگ نزن است.

در پروسه آسیاب‌کاری ابتدا پودر سیلیسیم و گلوله‌های فولادی با نسبت وزنی ۱ به ۲۰ درون محفظه آسیاب قرار داده شده، مقدار ۵/۰ درصد وزنی اسید استئاریک به‌عنوان عامل کنترل‌کننده فرایند اضافه شد. ترکیب مورد نظر در مدت زمان‌های ۲۰ و ۳۰ ساعت با سرعت ۳۶۵ دور در دقیقه در دمای اتاق و تحت گاز نیتروژن با شارش ۲۰۰ میلی‌لیتر در دقیقه، آسیاب‌کاری شد. پودر آسیاب‌کاری شده به‌منظور حذف گازها و رطوبت جذب سطحی، قبل از عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و تحت خلاء گاززدایی شد.

در مرحله بعد، پودر حاصل از فرایند آسیاب‌کاری به‌منظور تشکیل فاز نیتريد سیلیسیم، تحت عملیات حرارتی قرار داده شد. پودر آسیاب شده به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تحت جریان گاز نیتروژن و یا نیتروژن/هیدروژن، عملیات حرارتی شد. برای عملیات حرارتی و انجام فرایند نیتراسیون پودر سیلیسیم آسیاب‌کاری شده و هم‌چنین جلوگیری از نفوذ اکسیژن به سیستم، از کوره تحت گاز نیتروژن استفاده شد. کوره مورد استفاده از نوع لوله‌ای با بیشینه دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد است که از گاز نیتروژن نیز با سرعت ۲۰۰ میلی‌لیتر در دقیقه به‌عنوان گاز محافظ استفاده شد. هم‌چنین از گاز هیدروژن به‌همراه گاز نیتروژن برای واکنش با اکسیژن ناخالصی گاز نیتروژن یا حاصل از واکنش‌های احتمالی استفاده شده است. پودر حاصل از عملیات حرارتی توسط هاون به‌خوبی نرم شد تا کلوخه‌های حاصل از عملیات حرارتی نرم شوند.

برای افزایش میزان خلوص گاز مورد استفاده (قبل از ورود گاز به کوره) و جلوگیری از تشکیل فازهای اکسیدی از یک سیستم تصفیه دو جزئی شامل پودر مس (جاذب اکسیژن در دمای حدود ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) و سیلیکا ژل (جاذب

جدول ۱- شرایط آزمایش‌های مختلف انجام شده برای تولید پودر  $\text{Si}_3\text{N}_4$

| کد نمونه | زمان آسیاب‌کاری (h) | دمای عملیات حرارتی ( $^{\circ}\text{C}$ ) | مدت زمان در دمای بیشینه (min) | سرعت اعمال گرما ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) | گاز آتمسفر کوره                    |
|----------|---------------------|-------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------|
| SN1      | ۲۰                  | ۱۳۰۰                                      | ۶۰                            | ۱۴                                                | $\text{N}_2$                       |
| SN2      | ۲۰                  | ۱۳۰۰                                      | ۱۲۰                           | ۱۴                                                | $\text{N}_2$                       |
| SN3      | ۲۰                  | ۱۳۰۰                                      | ۶۰                            | ۱۰/۶                                              | $\text{N}_2$                       |
| SN4      | ۲۰                  | ۱۳۰۰                                      | ۶۰                            | ۲۲                                                | 75% $\text{N}_2$ +25% $\text{H}_2$ |
| SN5      | ۳۰                  | ۱۳۰۰                                      | ۶۰                            | ۲۲                                                | 50% $\text{N}_2$ +50% $\text{H}_2$ |
| SN6      | ۳۰                  | ۱۳۰۰                                      | ۶۰                            | ۲۲                                                | 75% $\text{N}_2$ +25% $\text{H}_2$ |
| SN7      | ۳۰                  | ۱۳۰۰                                      | ۶۰                            | ۲۲                                                | 75% $\text{N}_2$ +25% $\text{H}_2$ |

رطوبت) استفاده شد. شرایط مختلف نمونه‌های پودری تولید شده در جدول ۱ آمده است.

الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD) فیلپس مدل CIII Rigaku D-Max با استفاده از پرتو نگاری ( $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ) فیلتر شده با Ni، با ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۴۰ میلی آمپر، زاویه پراش  $2\theta$  از ۱۰ تا ۸۰ درجه و نرخ روبش ۰/۰۶ درجه در دقیقه به منظور تشخیص ساختارهای بلوری مختلف ثبت شد. فازشناسی الگوهای پراش سنجی پرتو ایکس توسط نرم افزار X'Pert HighScore انجام شد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی برای بررسی مورفولوژی نمونه‌ها با تشکیل تصاویر الکترون ثانویه<sup>۵</sup>، توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۶</sup> TESCANA (FESEM, TESCANA- MIRAS) و ZIESS (S-4160) به ترتیب با ولتاژهای شتاب‌دهنده ۱۵ و ۲۰ کیلوولت تهیه شد. از آنجا که پودرهای نیتريد سيليسيم رسانایی الکتریکی ندارند، پوشش‌دهی طلا (قبل از رویت زیر میکروسکوپ) به وسیله دستگاه لایه‌گذاری انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای پرتو ایکس پودر سيليسيم عملیات حرارتی نشده و عملیات حرارتی شده در شرایط مختلف را نشان می‌دهد. شکل ۱- الف مربوط به ماده اولیه سيليسيم استفاده

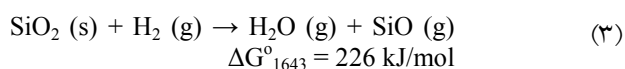
شده است. همان‌طور که مشخص است پودر مورد استفاده هیچ پیک ناخالصی از خود نشان نمی‌دهد. شکل ۱- ب مربوط به نمونه SN1 است که در شرایط مدت زمان آسیاب‌کاری ۲۰ ساعت، با سرعت اعمال گرمای ۱۴ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ماندگاری ۶۰ دقیقه در این دما و محیط نیتروژن تولید شده است. همان‌طور که مشخص است مقدار زیادی از سيليسيم به صورت واکنش نکرده باقی‌مانده است، و فقط مقدار کمی از آن به  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  تبدیل شده است. فاز اکسیدی  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  نیز به مقدار قابل توجهی تشکیل شده است. اکسی نیتريد سيليسيم یک ترکیب در سیستم  $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  است که دارای خواصی جالبی همچون مقاومت به اکسایش عالی، استحکام بالا و چگالی پایین است. اکسی نیتريد سيليسيم می‌تواند از طریق تف‌جوشی واکنشی فاز مایع از یک مخلوط دارای غلظت مولکولی مساوی  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{+SiO}_2$  و یا هم‌چنین از طریق نیتراسیون فاز گازی مخلوط Si و  $\text{SiO}_2$  ساخته شود [۱۱].

اما فاز  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  که فاز اصلی و محصول مورد نظر این پژوهش است به مقدار بسیار کمی تشکیل شده است. در نمونه SN2 سعی شد که با افزایش مدت زمان عملیات حرارتی در دمای بیشینه، مقدار بیش‌تری از سيليسيم نیتريد شده شود. همان‌طور که در شکل ۱- ب نیز دیده می‌شود، مقدار بیش‌تری از سيليسيم به علت افزایش مدت زمان عملیات حرارتی تا

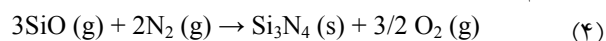
افزایش یابد [۱۲]. از سوی دیگر با افزودن گاز هیدروژن به گاز نیتروژن، مقدار اکسیژن ناخالصی این گاز در سیستم تصفیه جذب شده، بدین صورت فاز  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  کاهش یافته است.

گزارش شده که افزودن هیدروژن به اتمسفر نیتروژن می تواند باعث افزایش نیتراسیون کلی شود [۱۳]. در گزارش هایی دیگر بیان شده است که احتمال افزایش خواص مکانیکی به واسطه حضور هیدروژن در اتمسفر نمونه های نیتريد سیلیسیم وجود دارد [۱۴-۱۶].

پژوهش بر روی عملکرد هیدروژن تایید می کند که به احتمال قوی، هیدروژن به حذف لایه سیلیکای محافظ از سطح ذرات سیلیسیم شتاب می دهد و واکنش به صورت رابطه ۳ است [۱۳، ۱۷].



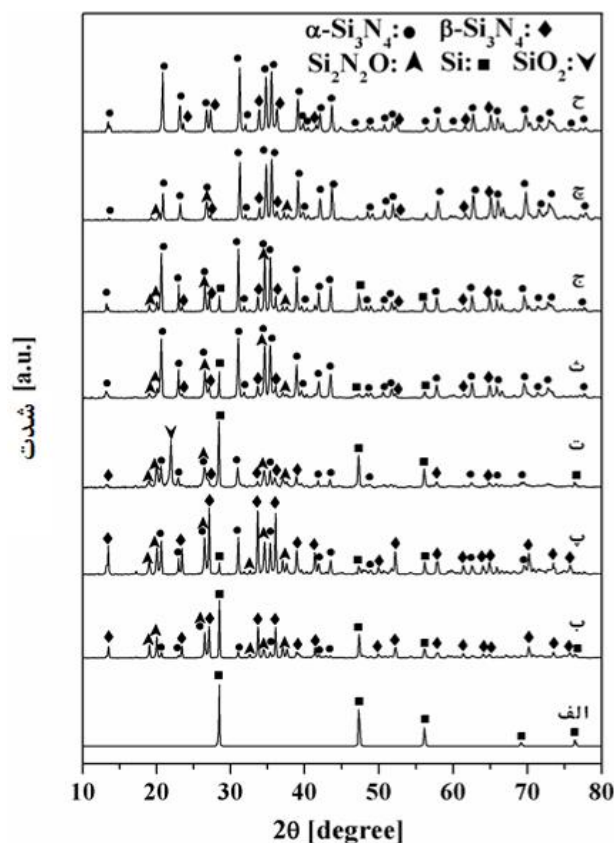
در کنار واکنش ۳، یک واکنش نیتراسیون کمکی از بخار نیتريد سیلیسیم وجود دارد (رابطه ۴).



$\Delta G^0$  مربوط به این واکنش مقداری بزرگ و مثبت است (۵۴۵ کیلو ژول بر مول در دمای ۱۷۰۰ کلوین) و به عنوان حداقل نیاز لازم، فشارهای اولیه اکسیژن باید کم باشد ( $\sim 10^{-16}$  اتمسفر) تا این واکنش به صورت منبع قوی تری از نیتريد سیلیسیم عمل کند [۱۳].

حضور مونواکسید سیلیسیم به همراه پودر سیلیسیم نیتريد اجتناب ناپذیر است، چرا که برای تامین این گاز سه منبع وجود دارد که شامل احیاء اولیه لایه سیلیکا، واکنش سیلیسیم با اکسیژن موجود در گاز فرایند نیتراسیون و واکنش با بخار آب موجود در گاز فرایند نیتراسیون می شود.

مولسن و همکارانش [۱۱]، سهم احتمالی واکنش ۴ را به طور ویژه بررسی نموده اند. آن ها سعی کردند که اهمیت عدم حضور شار مناسبی از اکسیژن را از سطح نیتراسیون بررسی کنند. بیان شده است که در فشارهای جزئی تعادلی، هیدروژن بسیار موثرتر می تواند در فرایند نیتراسیون نقش داشته باشد. در غیاب هیدروژن، به احتمال قوی واکنش ۴ نقش خیلی کمی در



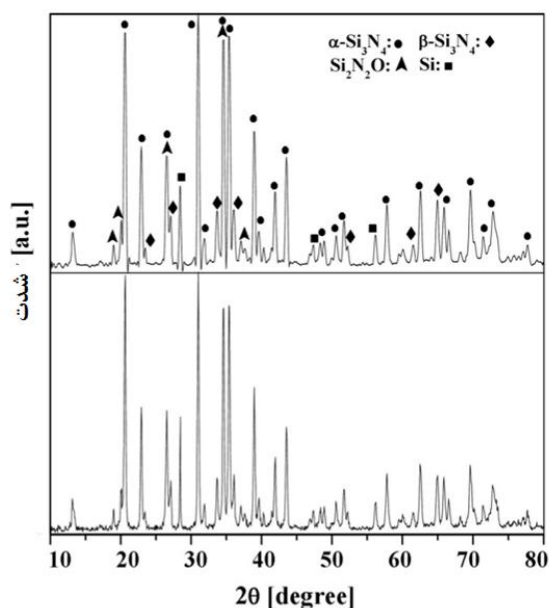
شکل ۱- الگوهای پرتو ایکس پودرهای الف) ماده اولیه

سیلیسیم، ب) SN1، پ) SN2، ت) SN3،

ث) SN4، ج) SN5، چ) SN6 و ح) SN7

۱۲۰ دقیقه به  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  تبدیل شده است، اما هم چنان مقدار فاز  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  کم بوده، مقدار فاز  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  نیز افزایش یافته است.

کاهش سرعت گرمادهی تا ۱۰/۶ درجه سانتی گراد در دقیقه در نمونه SN3 نشان داد که مقدار قابل توجهی از سیلیسیم به صورت واکنش نکرده باقی مانده، فاز جدید  $\text{SiO}_2$  (کریستوبالیت) در نمونه تشکیل شده است. این رفتار احتمالاً به علت ایجاد زمان کافی برای واکنش اکسایش سیلیسیم در دماهای کمتر از ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد بوده است. فاز کریستوبالیت در دماهای کمتر از ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد به صورت شبه پایدار است. شرایط تولید نمونه SN4 طوری در نظر گرفته شد که با افزایش سرعت گرمادهی تا ۲۲ درجه سانتی گراد در دقیقه از تشکیل فاز کریستوبالیت جلوگیری شود و هم چنین با افزایش دمای عملیات حرارتی میزان فاز  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

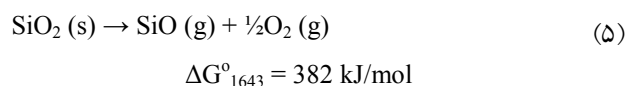


شکل ۲- اثر فرایند گاززدایی قبل از عملیات حرارتی مربوط به نمونه SN4

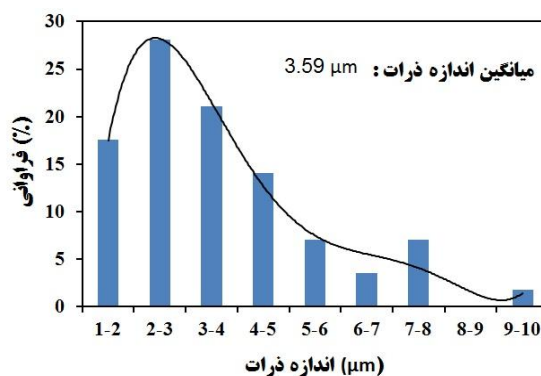
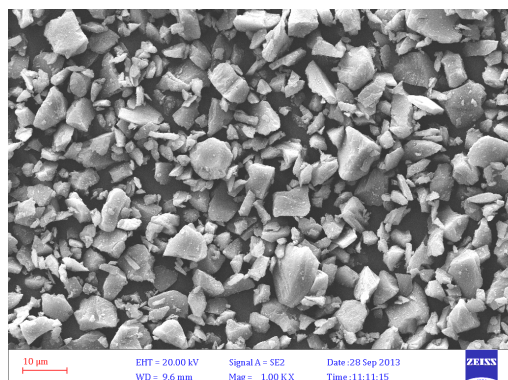
در شکل ۳ پودر سیلیسیم مورد استفاده در فرایند آسیابکاری نشان داده شده است. همانطور که مشخص شده است پودر مورد استفاده دارای میانگین اندازه ذرات  $3/6$  میکرومتر است. همانطور که در شکل ۴ دیده می‌شود، نمونه SN4 با آسیابکاری به مدت ۲۰ ساعت و عملیات حرارتی در  $1300^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد دارای ذراتی ریزتر با میانگین اندازه ذرات  $208/4$  نانومتر اما متصل به هم است. با افزایش مدت زمان آسیابکاری به ۳۰ ساعت دیده می‌شود (شکل ۵) که ذرات دارای میانگین اندازه ذرات ریزتر و همچنین اتصال کمتری بین ذرات هستند. وجود هر دو فاز  $\alpha$  و  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  کاملاً مشخص است به‌طوری‌که ذرات میله‌ای شکل به  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  و ذرات شبه کروی به  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  نسبت داده می‌شود. این تصاویر با الگوهای پراش پرتو ایکس نیز هم‌خوانی دارد که نشان دهنده فاز اصلی  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  هستند. در شکل ۶ توزیع اندازه ذرات فاز آلفا و هم‌چنین توزیع اندازه قطره‌های فاز بتا نیتريد سیلیسیم نشان داده شده است. میانگین اندازه ذرات فاز آلفا  $122/9$  نانومتر و میانگین قطر میله‌های فاز بتا  $112/14$  نانومتر به‌دست آمد. همان‌طور که دیده می‌شود میانگین قطرها دارای توزیع

فرایند نیتراسیون دارد و این‌که نیتراسیون بخار سیلیسیم تشکیل‌دهنده فاز آلفا نیتريد سیلیسیم است. از آنجایی که هدف این پژوهش تهیه قطعه‌های نیتريد سیلیسیم است بنابراین تهیه پودر با بیشترین درصد فاز آلفا مطلوب‌تر است.

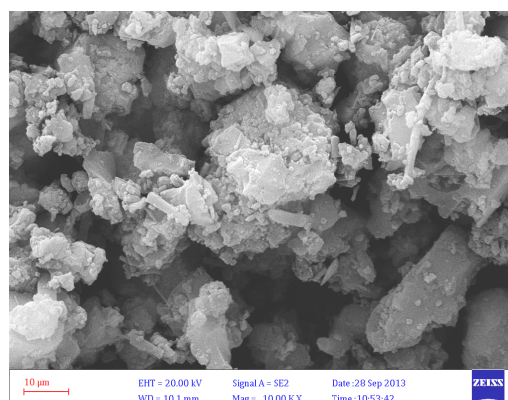
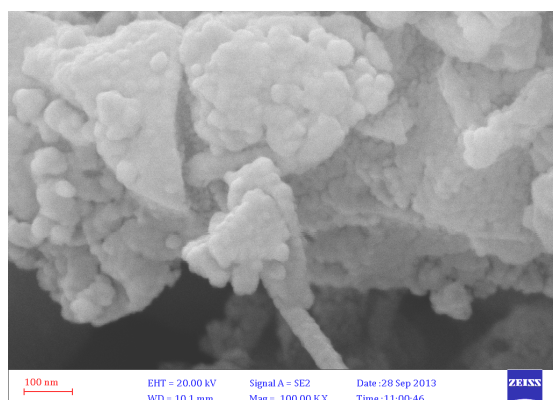
همان‌طور که در شکل ۱- ج نشان داده شده است (نمونه SN5)، با افزایش مدت زمان آسیابکاری تا ۳۰ ساعت شدت پیک‌های فاز  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  افزایش و هم‌چنین شدت پیک‌های سیلیسیم باقی مانده کاهش یافته است. در نمونه SN6 با افزایش مقدار گاز نیتروژن از ۵۰٪ به ۷۵٪ کاهش فاز اکسیدی  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  و افزایش نسبی فاز  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  مشاهده می‌شود. برای تهیه نمونه پودری SN7، در مسیر عبور گاز  $75\%\text{N}_2 + 25\%\text{H}_2$  قبل از کوره عملیات حرارتی، یک سیستم تصفیه دو جزئی تعبیه شد. بدین‌صورت که ابتدا گاز از یک تونل دارای پودر مس در دمای  $400^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد عبور کرد که باعث جذب اکسیژن موجود توسط مس شد. در ادامه گاز از یک تونل دارای سیلیکاژل عبور می‌کند که در این قسمت مقادیر ناچیز بخار آب موجود نیز جذب می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱- ح مشاهده می‌شود استفاده از این سیستم باعث حذف پیک‌های  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  شده است. هر فرایند عملیاتی که به حذف لایه سیلیکایی از سطح سیلیسیم- نیتروژن سرعت دهد، به مرحله اول نیتراسیون شتاب می‌دهد [۱۳]. پیش گرمایش در خلاء و یا در یک گاز خنثی در بازه  $1000^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد را می‌توان در این دسته‌بندی قرار داد. به‌طوری‌که تبخیر مستقیم توسط تجزیه تحت فشارهای کم اکسیژن محتمل‌تر است (واکنش ۵).



به‌منظور حذف گازهای جذب شده همانند اکسیژن از ذرات پودر آسیابکاری شده، قبل از عملیات حرارتی نمونه پودری با استفاده از سیستم خلاء گاززدایی شد که الگوی پراش پرتو ایکس آن در شکل ۲ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود فرایند گاززدایی اثری بر روی پیک‌های پرتو ایکس نداشته است.

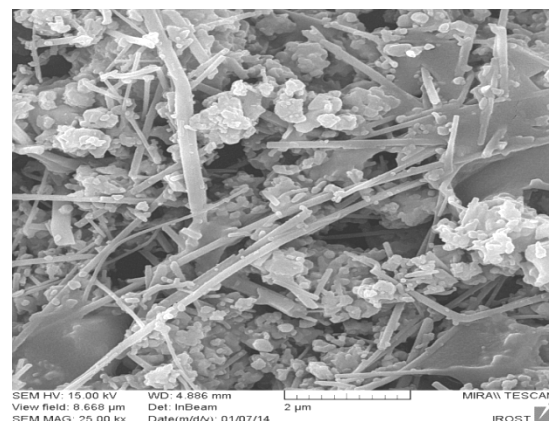


شکل ۳- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ماده اولیه سیلیسیم مورد استفاده و منحنی توزیع اندازه ذرات آن



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه SN4 در دو بزرگنمایی متفاوت

افزایش داشته است که این امر توسط الگوهای پرش پرتو ایکس نیز تایید می شود (شکل های ۱- چ و ح). علاوه بر افزایش مشخص فاز آلفا در نمونه SN7 نسبت به نمونه SN6، میانگین قطر ذرات میله ای فاز بتا نیز کاهش یافته است و به حدود ۶۹/۱۳ نانومتر رسیده است. هم چنین مقدار فاز آلفا افزایش یافته است. درحالی که فاز آلفا با توجه به یکنواخت نبودن اندازه ذرات آن، میانگین اندازه ذرات آن به مقدار ۱۳۷/۱۰ نانومتر افزایش یافته است. تحلیل طیف سنجی تفکیک انرژی عناصر سیلیسیم، اکسیژن و نیتروژن را نشان می دهد. فلز آهن نیز به عنوان ناخالصی وارد شده از فرایند آسیاب کاری مشاهده می شود. در پژوهش های گذشته، به منظور تسریع واکنش نیتراسیون و به ویژه برای تجزیه لایه اکسیدی روی ذرات سیلیسیم از افزودنی های فلزی و یا فلوریدهای فلزی بهره جسته اند [۱۳]. به نظر می رسد که بسیاری از این کاتالیزورها (فلزات) با پوشش سیلیکایی واکنش می دهند، احتمالاً توسط



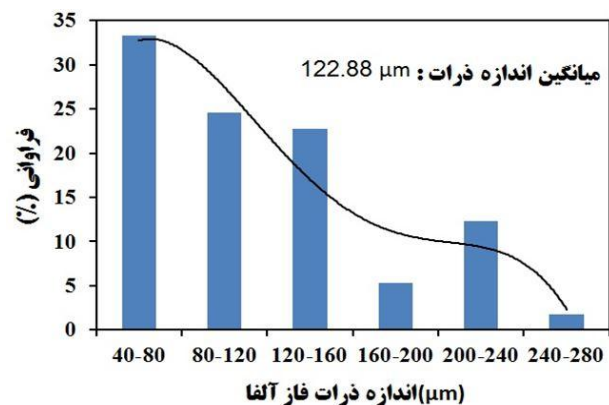
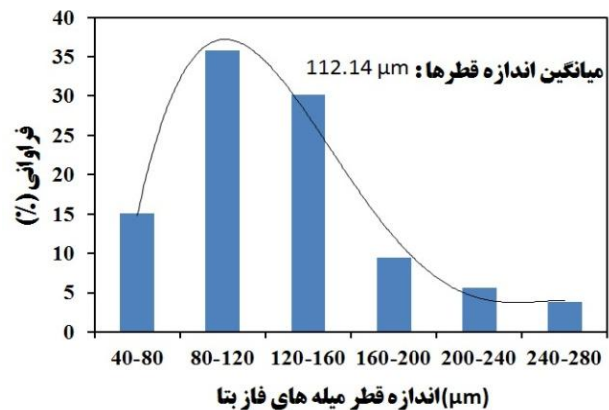
شکل ۵- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه SN6

یکنواختی است در صورتی که در مورد فاز آلفا این گونه نیست. در شکل ۷ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مربوط به نمونه SN7 نشان داده شده است. همان طور که از تصاویر مشخص است، با توجه با ریخت (موفولوژی) متفاوت فازهای آلفا (شبه کروی) و بتا (میله ای)، مقدار فاز آلفا نسبت به بتا



جدول ۲- میزان عناصر موجود در نمونه SN7

| حاصل از روش فلورسانس پرتو ایکس |             |
|--------------------------------|-------------|
| نوع عنصر                       | غلظت (%W/W) |
| Si                             | ۹۸٫۵۵       |
| Fe                             | ۰٫۶۳        |
| Ca                             | ۰٫۲۵۷       |
| Al                             | ۰٫۱۷۰       |
| Cr                             | ۰٫۰۶۵       |
| K                              | ۰٫۰۶۲       |
| Ni                             | ۰٫۰۶۴       |
| Cu                             | ۰٫۰۵۴       |
| Mg                             | ۰٫۰۵۰       |
| S                              | ۰٫۰۲۰       |
| Zn                             | ۰٫۰۱۱       |
| LOI                            | ۰٫۰۰۰       |
| جمع کل                         | ۹۹٫۹۳       |



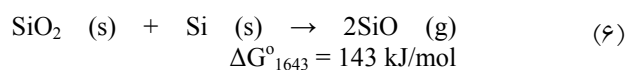
شکل ۶- توزیع اندازه ذرات فاز آلفا و قطره های فاز بتا

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوپودر نیتريد سيليسيم به روش آسياب‌کاري سايشي تهيه شد. با توجه به ارزيابي هاي ساختاري و ريزساختاري که روی نمونه‌ها انجام شد، نمونه بهينه توليد شده (با خلوص بيش از ۹۵٪)، با ۳۰ ساعت آسياب‌کاري، عمليات حرارتي تا دماي ۱۳۰۰ درجه سانتي گراد و با سرعت اعمال گرماي ۲۲ درجه سانتي گراد در دقيقه به دست آمد. نمونه بهينه داراي متوسط اندازه ذرات ۷۰ نانومتر و با ريخت نزديک به کروي در مورد فاز آلفا و ميله‌اي شکل در مورد فاز بتا است. از آنجايي که کاربرد اصلي اين پودر تهيه قطعات تفجوشي شده نيتريد سيليسيم است، اين شرايط به عنوان حالت بهينه در نظر گرفته شد.

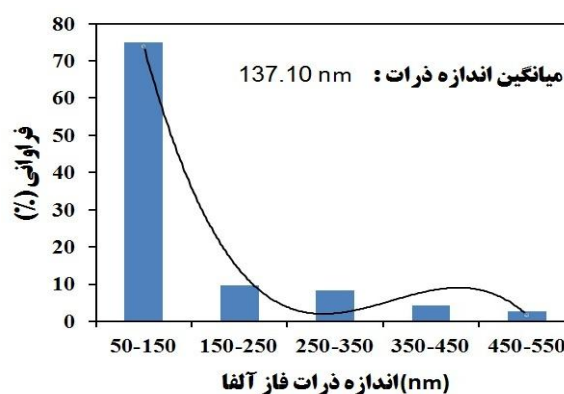
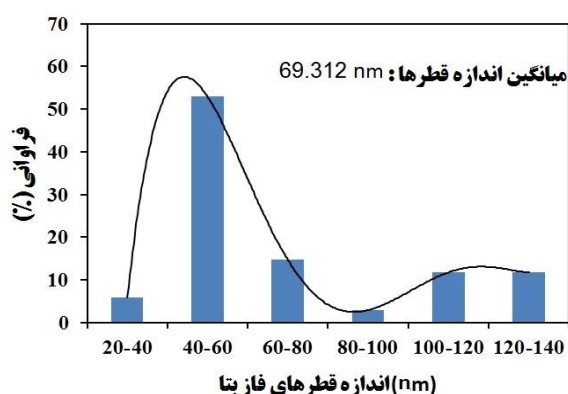
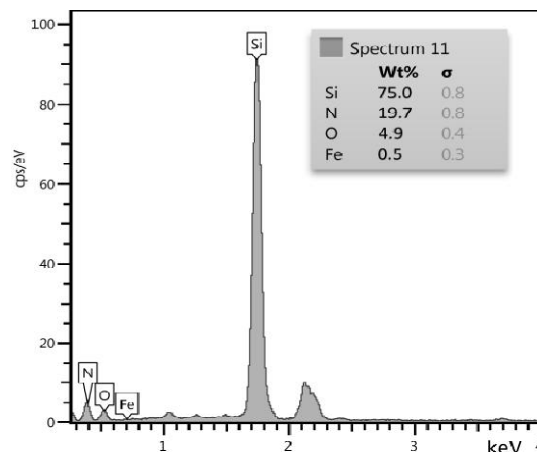
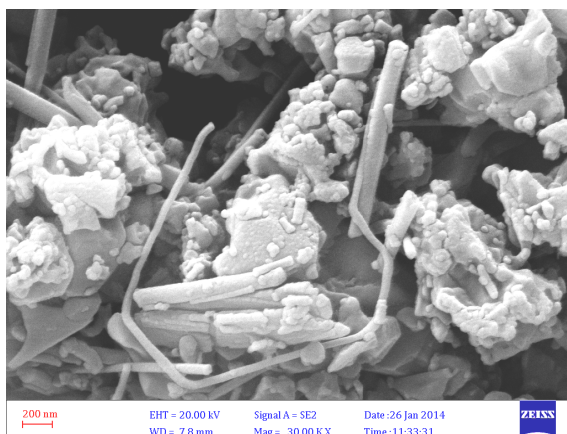
نانوپودر نيتريد سيليسيم به روش آسياب‌کاري سايشي، در مدت زمان ۳۰ ساعت آسياب‌کاري و دماي عمليات حرارتي ۱۳۰۰ درجه سانتي گراد تهيه شد. اين نانوپودر از خواص مطلوب ريزساختاري، ساختاري و گرمائي برخوردار است. آزمون

تبخير به صورت مونوکسيد سيليسيم از سطح مشترک  $\text{Si-SiO}_2$ ، باعث احيا و تخریب زودتر می‌شود (واکنش ۶).



برای بررسی میزان درصد خلوص و همچنین نوع و مقدار ناخالصی‌های پودر  $\text{Si}_3\text{N}_4$  از تحلیل فلورسانس پرتو ایکس استفاده شد. نتایج حاصل از این آزمایش برای نمونه SN7، در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که گفته شده است عنصر اصلی، سيليسيم با مقدار ۹۸٫۵۵ درصد وزني است. ناخالصی‌های اصلی موجود نیز عبارت از آهن، کلسیم و آلومینیوم هستند. آهن موجود می‌تواند از سیستم آسياب‌کاري به نمونه وارد شده باشد. ناخالصی‌های کلسیم و آلومینیوم نیز به ماده اولیه سيليسيم مصرفي مربوط می‌شود. عنصر تشکیل دهنده ديگر ترکیب نيتريد سيليسيم، توسط روش فلورسانس پرتو ایکس قابل شناسایی نیست.





شکل ۷- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه SN7 به همراه طیف سنجی تفکیک انرژی و منحنی های توزیع اندازه ذرات فازهای آلفا و بتا

سیلیسیم به کمک پراش پرتوی ایکس نشان داد که فازهای تشکیل شده، به صورت آلفا و بتا دارای ساختار هگزاگونال اند. تحلیل فلورسانس پرتو ایکس نیز برای بررسی میزان خلوص نیتريد سیلیسیم تولید شده استفاده شد.

ریخت شناسی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که نانو ذرات نیتريد سیلیسیم، با متوسط اندازه ذرات ۷۰ نانومتر و ریخت شبه کروی و میله ای و با توزیع یکنواخت تشکیل شده است. بررسی ساختار بلوری نانو پودر نیتريد

## واژه نامه

1. polymorphs
2. hexagonal
3. cubic
4. X-ray diffraction

5. secondary electron
6. field emission scanning electron microscope
7. scanning electron microscope

## مراجع

1. Medvedovski, E., "Ballistic Performance of Armour Ceramics: Influence of Design and Structure. Part 1," *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 2103-15, 2010.
۲. دهدشتی م.، تهیه نانو پودرهای سیالونی به روش سل-ژل،

دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۸۸.

3. Peng, H., "Spark Plasma Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Based Ceramics", Doctoral Dissertation, Stockholm University, Sweden, 2004.

4. Kim, Y.H., Park, J. and Yang, H., "Synthesis of Silicon Nitride Nanowires Directly from the Silicon Substrates", *Chemical Physics Letters*, Vol. 372, pp. 269-74, 2003.
5. Wang, F., Qin, X., Jin, G. and Guo, X., "Temperature-Controlled Synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Nanomaterials via Direct Nitridation of Si Powders", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 42, pp. 2033-5, 2010.
6. Pavarajarn, V., Vongthavorn, T. and Praserttham, P., "Enhancement of Direct Nitridation of Silicon by Common Metals in Silicon Nitride Processing", *Ceramics International*, Vol. 33, pp. 675-80, 2007.
7. Song, J. W., Lee, I., Hong, S. J. and Myung Koo, J., "Refinement Behavior of Scrap Silicon by Mechanical Milling", *Current Nanoscience*, Vol. 10, pp. 441-444, 2014.
8. Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 1-184, 2001.
9. Yin, J., Yao, D., Xia, Y., Zuo, K. and Zeng, Y., "The Effect of Modified Interfaces on the Mechanical Property of  $\beta$ -Silicon Nitride Whiskers Reinforced Cu Matrix Composites", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 615, pp. 983-988, 2014.
10. Ward, T.S., Chen, W., Schoenitz, M., Dave, R.N. and Dreizin, E.L., "A Study of Mechanical Alloying Processes Using Reactive Milling and Discrete Element Modeling", *Acta Materialia*, Vol. 53, pp. 2909-2918, 2005.
11. Moulson, A., "Reaction-Bonded Silicon Nitride: Its Formation and Properties", *Journal of Materials Science*, Vol. 14, pp. 1017-51, 1979.
12. Boyer, S., Moulson, A., "A Mechanism for the Nitridation of Fe-Contaminated Silicon", *Journal of Materials Science*, Vol. 13, pp. 1637-46, 1978.
13. Dervišbegović, H. and Riley, F., "The Role of Hydrogen in the Nitridation of Silicon Powder Compacts", *Journal of Materials Science*, Vol. 16, pp. 1945-55, 1981.
14. Mangels, J.A., "Effect of  $\text{H}_2\text{-N}_2$  Nitriding Atmospheres on the Properties of Reaction-Sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 58, pp. 354, 1975.
15. Jones, B. and Lindley, M., "Reaction Sintered Silicon Nitride. II- The Influence of Nitrogen Gas Flow on Strength and Strength/Density Relationships", *Journal of Materials Science*, Vol. 17, pp. 1288-95, 1976.
16. Lindley, M., Elias, D., Jones, B. and Pitman, K., "The Influence of Hydrogen in the Nitriding Gas on the Strength, Structure and Composition of Reaction-Sintered Silicon Nitride", *Journal of Materials Science*, Vol. 14, pp. 70-85, 1979.
17. Dawson, W. and Moulson, A., "The Combined Effects of Fe and  $\text{H}_2$  on the Kinetics of Silicon Nitridation", *Journal of Materials Science*, Vol. 13, pp. 2289-90, 1978.