

سنتز ویسکرهای کاربید سیلیسیم نانو ساختار با مکانیزم بخار-مایع-جامد (VLS)

مهتاب تیموری^{۱*}، احمد منشی^۲ و مسعود کثیری^۳

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

*mteimoory@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۰/۰۵/۱۹، تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۰/۱۲)

چکیده

در این پژوهش از روش احیای کربوترمی و مکانیزم بخار-مایع-جامد (VLS) جهت تولید ویسکرهای کاربید سیلیسیم (SiC)، با استفاده از قیر قطران و سیلیس ضایعاتی، به عنوان مواد اولیه ارزان قیمت و پودر فروسیلیسیم به عنوان کاتالیزور استفاده شد. مخلوط‌هایی از مواد اولیه تهیه گردید و در دمای ۱۳۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، در کوره لوله‌ای با اتمسفر آرگون قرار داده شد. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD)، تشکیل فاز کاربید سیلیسیم را در محصولات تایید نمود. با بررسی مورفولوژی محصول به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مشخص گردید که در حضور فروسیلیسیم به عنوان کاتالیزور، در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، ویسکرهای کاربید سیلیسیم شکل گرفته‌اند و اندازه بلورک این الیاف، کمتر از ۵۰ نانومتر می‌باشد. هم‌چنین اثر فعال سازی مکانیکی بر روی اندازه بلورک SiC تولیدی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج XRD نشان داد که در نمونه‌های آسیاب کاری شده، از شدت پیک‌های کاربید سیلیسیم کاسته شده و به پهنای آن‌ها افزوده شده است و ۱۰-۵ نانومتر کاهش در اندازه بلورک‌ها مشاهده می‌شود که نشانگر جوانه زنی بیشتر یا رشد سریع تر ویسکرهای SiC می‌باشد.

واژه‌های کلیدی:

ویسکرهای کاربید سیلیسیم، احیای کربوترمی، کربن، سیلیس، مکانیزم رشد بخار-مایع-جامد (VLS)

۱- مقدمه

آلوده، خرد شدن الیاف، غیریکنواختی ساختار کلی ماده در اثر به هم چسبیدن الیاف، واکنش‌های گسترده در فصل مشترک این تقویت کننده‌ها با زمینه و جهت دار شدن خواص، با توجه به جهت قرارگیری الیاف، از جمله دلایل توجه کمتر به این گروه از کامپوزیت‌ها بوده است. ویسکرها، رشته‌های کوتاه بدون مرز دانه هستند و با توجه به کاهش نقایص شبکه‌ای در آن‌ها،

در سال‌های اخیر، ساخت کامپوزیت‌های حاوی الیاف کوتاه یا ویسکرها^۱، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. این موضوع به دلیل قیمت مناسب، دسترسی آسان و توسعه و تکامل فرایندهای تولید کامپوزیت با استفاده از این مواد است. به علاوه، مشکلات مربوط به تولید کامپوزیت‌های حاوی تقویت کننده‌های پیوسته نظیر قیمت بالا، ساختار ناقص، سطوح

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، از دو نوع قیر قطران^۵، با درصد کربن و خواص فیزیکی متفاوت، استفاده شد. یک نوع قیر قطران جامد، به عنوان منبع اصلی تامین کربن مورد نیاز واکنش ها و یک نوع قیر قطران مایع، به عنوان پیونددهنده (بایندر) مورد استفاده قرار گرفتند. از سیلیس ضایعاتی نیز به عنوان منبع اصلی تامین سیلیسیم مورد نیاز واکنش ها و پودر فروسیلیسیم با دانه بندی کمتر از ۱۰۰ میکرون، به عنوان کاتالیزور، استفاده شد. وزن مخصوص ظاهری این پودر حدود $2/8 \text{ g/cm}^3$ و نقطه ذوب آن حدود $1315-1210^\circ\text{C}$ است. نوع و مقدار ناخالصی های موجود در سیلیس ضایعاتی نظیر K_2O و Na_2O ، Fe_2O_3 ، Al_2O_3 می تواند در رشد ویسکرها مفید باشد [۱۳]. برخی مشخصات انواع قیر قطران به کار برده شده، در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱): مشخصات انواع قیر قطران مورد استفاده در آزمایش ها

نوع قیر قطران	درصد کربن	نقطه نرمی $^\circ\text{C}$
نوع A (Graphite Pitch)	۴۳	۸۹-۱۰۲
نوع B (Low Softening Point Pitch)	۴۵	۲۵

در اولین مرحله از آزمایش ها، دو نمونه به صورت زیر تهیه گردید:

نمونه ۱: مخلوط قیر قطران نوع A و ماده تامین کننده سیلیسیم با نسبت وزنی ۱ (۱ گرم از هر ماده) به علاوه پودر فروسیلیسیم به مقدار ۴ درصد وزنی مخلوط، نمونه ۲: مخلوط ۱ گرم ماده تامین کننده سیلیسیم به علاوه پودر فروسیلیسیم به مقدار ۴ درصد وزنی آن (معادل ۰/۰۴ گرم)، سپس قیر قطران مایع به تدریج به هر دو نمونه اضافه شد تا به طور کامل با آن آغشته شوند و مخلوطی همگن و خمیری به دست آید. نمونه ها درون قایقک های مقاوم به دمای بالا ریخته شده و داخل کوره لوله ای با اتمسفر آرگون قرار داده شدند. کوره با نرخ گرمادهی ۶۰۰ درجه سانتی گراد در ساعت تا دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد گرم شده و سپس به مدت ۲ ساعت در این دما نگه داشته شد.

استحکام بسیار زیادی از خود نشان می دهند. ویسکرها اغلب دارای قطری در حدود چند میکرون و طولی در حدود چند میلی متر می باشند [۱]. ویسکرها ی کاربید سیلیسیم به علت دارا بودن خواص مکانیکی، گرمایی و شیمیایی عالی مانند ضریب انبساط حرارتی پایین، ضریب الاستیسته و مقاومت حرارتی بالا، دانسیته کم و مقاومت بالا به اکسیداسیون به عنوان یک تقویت کننده مهم در کامپوزیت ها، اعم از زمینه فلزی، سرامیکی یا پلیمری، به کار می روند [۲]. هم چنین به دلیل عدم وجود نابجایی ها در حالت ایده آل، انتظار می رود که مدول یانگ و استحکام آن ها بسیار بالا باشد. این مواد به ویژه در جایی که مقاومت بالا به سایش نیاز است، کاربرد دارند [۳]. ویسکرها هم چنین چقرمگی شکست کامپوزیت را به دلیل توانایی بالا در جذب انرژی شکست، بهبود می بخشد [۴].

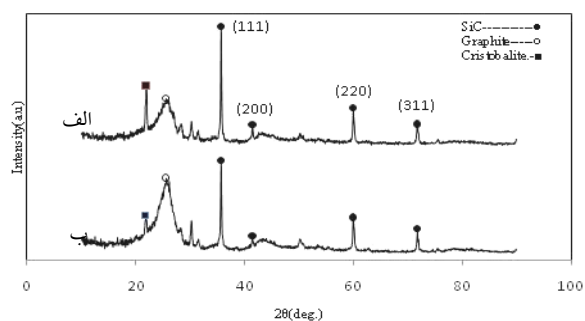
ویسکرها ی کاربید سیلیسیم از روش های مختلفی تولید می شوند. از مهم ترین این روش ها، احیای کربوترمی (CTR)^۲ و رسوب شیمیایی بخار (CVD)^۳ با استفاده از مواد اولیه مختلف است [۲، ۵، ۶-۷]. ترکیب روش احیای کربوترمی با مکانیزم بخار-مایع-جامد (VLS)^۴، پرکاربردترین روش سنتز ویسکرها ی کاربید سیلیسیم است [۳ و ۸]. مکانیزم VLS مهم ترین مکانیزم تشکیل و رشد ویسکرها ی کاربید سیلیسیم است. در این مکانیزم، از یک فاز گازی به عنوان منبع ایجاد واکنشگرها و یک فاز مایع به عنوان کاتالیست واکنش استفاده می شود تا کریستال های کاربید سیلیسیم به صورت جامد و به شکل ویسکر رسوب کنند. حضور ناخالصی ها به عنوان کاتالیزور، نقش مهمی در رشد ویسکرها دارد. رشد کریستال به وسیله رسوب از مایع فوق اشباع در فصل مشترک مایع - جامد رخ می دهد. فاز مایع در حقیقت همان ناخالصی است که در دمای واکنش ذوب شده است. بنابراین، این مکانیزم در دماهای بالاتر از نقطه ذوب کاتالیزور عمل می کند [۳، ۶، ۹-۱۱].

بهترین کاتالیزورهای مورد استفاده در سنتز ویسکرها ی کاربید سیلیسیم، فلزات واسطه و ترکیبات آهن می باشند [۵-۶، ۱۰، ۱۲-۱۳].

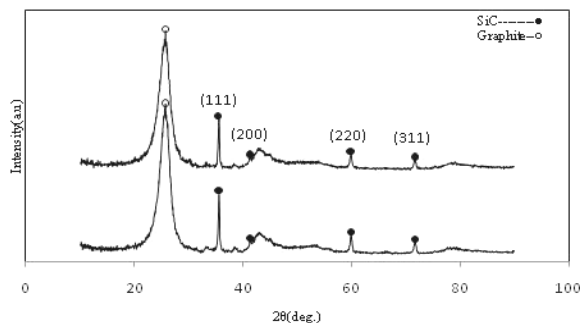
در این پژوهش، از روش شرر اصلاح شده، که به طور دقیق تری به محاسبه اندازه دانه کریستال می پردازد، استفاده شده است. برای این منظور، ابتدا با استفاده از تک تک θ ها و β (پهنای پیک در نصف ماکزیم ارتفاع) مخصوص به آن θ ، نمودار $\ln\beta$ بر حسب $\ln(1/\cos\theta)$ را رسم نموده و با به دست آوردن خطی با کمترین مربعات خطا و شیب تئوری نزدیک به ۱ و استفاده از عرض از مبدا خط به دست آمده، که برابر با $\ln(K\lambda/L)$ می باشد و با داشتن $K=0.89$ و $\lambda=0.154051\text{nm}$ یعنی اندازه بلورک محاسبه گردید.

۳- نتایج و بحث

الگوهای پراش پرتو ایکس، حضور کاربید سیلیسیم را در تمامی محصولات به خوبی تایید نمود. در تمامی نمونه ها، در کنار پیک کاربید سیلیسیم، پیک گرافیت نیز مشاهده می شود. تشکیل این فاز به دلیل قابلیت گرافیت شوندگی بسیار خوب قیر قطران در دماهای بالا است که زمینه ای از جنس گرافیت را ایجاد خواهد نمود. این الگوها در شکل های (۱ تا ۳) نشان داده شده اند.



شکل (۱): الگوی پراش پرتو ایکس: الف) نمونه ۱، ب) نمونه ۲، هر دو مورد سنتز شده در دمای 1300°C .

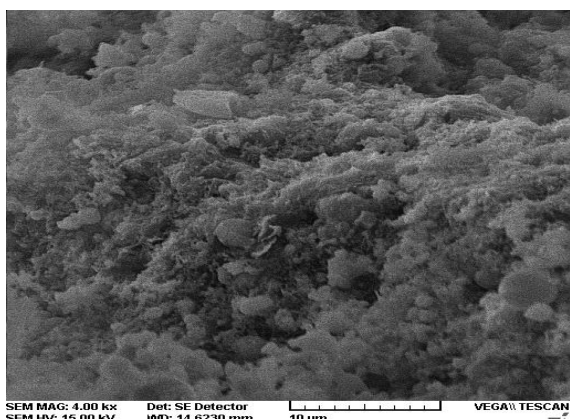


شکل (۲): الگوی پراش پرتو ایکس: الف) نمونه ۱، ب) نمونه ۲، هر دو مورد سنتز شده در دمای 1400°C .

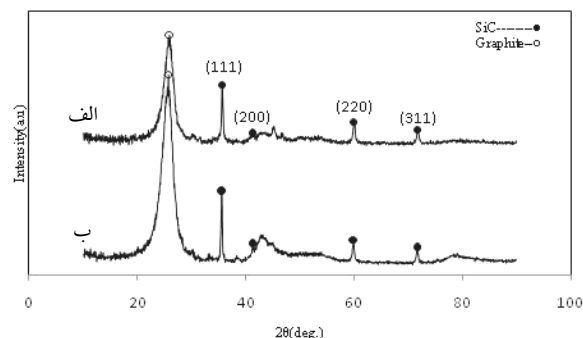
محصول این عملیات، پودری خاکستری رنگ بود که جهت آنالیز فازی آن، تحت پراش پرتو ایکس (XRD) قرار داده شد. هم چنین جهت بررسی مورفولوژی محصولات، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده گردید. در مرحله بعدی آزمایش ها، نمونه های ۱ و ۲ دوباره تهیه شده و مراحل فوق تکرار گردید و کوره تا دمای 1400 درجه سانتی گراد گرم شده و به مدت ۲ ساعت، در این دما نگه داشته شد. محصولات این مرحله نیز توسط XRD و SEM بررسی شدند. در مرحله پایانی آزمایش ها، تاثیر فعال سازی مکانیکی بر کاربید سیلیسیم تولید شده، مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله، مخلوط قیرقطران نوع A با ماده تامین کننده سیلیسیم با نسبت وزنی ۱ (۱ گرم از هر ماده) تهیه شده و به مدت ۵ ساعت در یک آسیاب گلوله ای - سیاره ای قرار داده شد. سپس پودر فروسیلیسیم به مقدار ۴ درصد وزنی مخلوط، به آن اضافه گردید. این نمونه نیز در دمای 1400 درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت در کوره قرار داده شد. محصول این آزمایش نیز توسط پراش پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گرفت. در تمامی آزمایش های فوق، با استفاده از رابطه شرر اصلاح شده [۱۴] و روش کمترین مربعات خطا، اندازه متوسط بلورک های کاربید سیلیسیم تولیدی محاسبه شد. با توجه به اینکه در روش شرر، اندازه کریستال ها به دست می آید و از طرفی، ویسکرها، کریستال های رشد کرده در جهت طولی هستند، می توان از این روش برای اندازه گیری قطر ویسکرها سی سی استفاده نمود. شرر با به دست آوردن فرمول زیر که در آن L اندازه کریستال، K ثابت رابطه، β عرض در نصف ارتفاع پیک (قله فاز)، λ طول موج اشعه ایکس (نانومتر) و θ زاویه پراش است، توانست از داده های به دست آمده از اشعه ایکس، اندازه کریستال های موجود در ذرات را محاسبه کند:

$$L = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

محاسبات نشان می دهند که با استفاده از رابطه شرر برای همه پیک های یک فاز، عددی ثابت برای اندازه کریستال به دست نمی آید. در روش یاد شده، از میانگین اندازه های به دست آمده از چند پیک استفاده می شود.



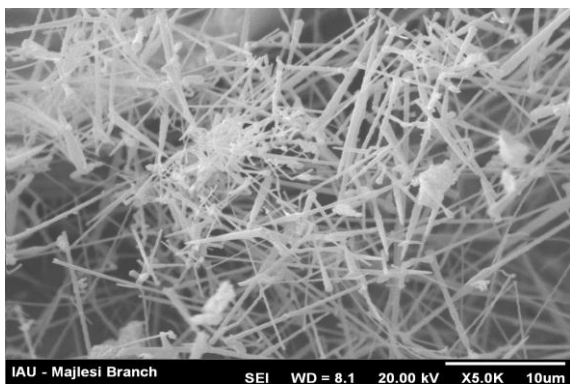
شکل (۴): تصویر تهیه شده SEM از نمونه ۱ سنتز شده در دمای 1300°C .



شکل (۳): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ۱: الف) ۵ ساعت آسیاب کاری شده، ب) بدون آسیاب کاری، هر دو نمونه سنتز شده در دمای 1400°C .



شکل (۵): تصویر تهیه شده توسط SEM از نمونه ۱ سنتز شده در دمای 1400°C .



شکل (۶): تصویر تهیه شده توسط SEM از نمونه ۲ سنتز شده در دمای 1400°C .

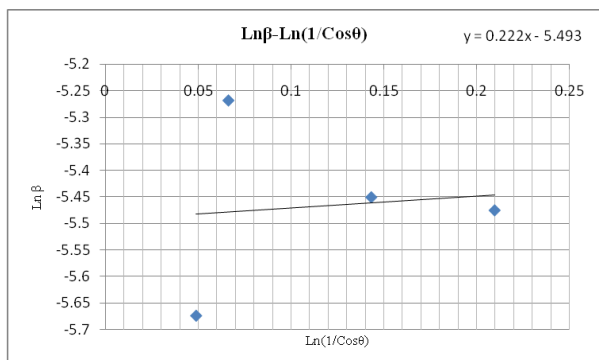
بر اساس تصاویر فوق، در محصول نمونه ۲، یعنی نمونه ای که فقط حاوی قیر قطران پیوند دهنده است، نسبت به نمونه دیگر که دو نوع قیر قطران در آن به کار رفته است، مقدار ویسکر بیشتری به وجود آمده است.

بر اساس تصاویر فوق، افزایش دمای واکنش از 1300 به 1400 درجه سانتی گراد باعث کاهش شدت پیک های کاربید سیلیسیم شده است، یعنی بلورک ها ریزتر شده اند. احتمال می رود که در دمای 1400°C نسبت به دمای 1300°C رشد الیاف SiC با مکانیزم VLS سریع تر باشد، زیرا محیط عمل برای انتشار ویسکرها آماده تر می شود. این موضوع باعث کاهش قطر الیاف SiC می شود و در XRD و روش شرر اصلاح شده، مورد تایید قرار گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس کاربید سیلیسیم حاصل از مواد اولیه آسیاب کاری شده نیز پیک های با شدت کمتر را ارائه می دهد که نشانگر کاهش اندازه بلورک ها می باشد و می تواند به سبب جوانه زنی بیشتر یا رشد سریع تر ویسکرها باشد.

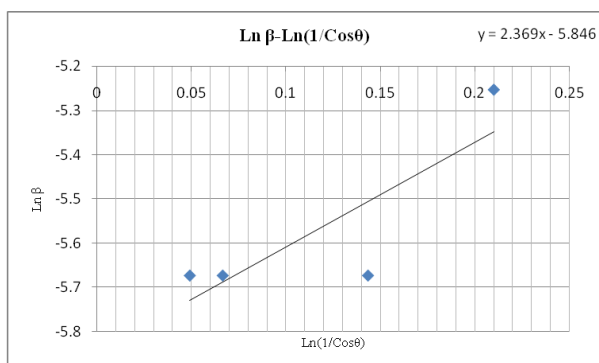
تصاویر SEM به دست آمده از نمونه های سنتز شده در دمای 1300 درجه سانتی گراد حاکی از این مساله است که ویسکرهای کاربید سیلیسیم در آستانه شکل گیری قرار داشته اند اما نتوانسته اند شکل ویسکری خود را کامل کنند. شکل (۴) تصویر SEM نمونه ۱ را نشان می دهد.

در بررسی مورفولوژی محصولات نمونه های سنتز شده در دمای 1400 درجه سانتی گراد به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی، تشکیل الیاف کاربید سیلیسیم مورد تایید قرار گرفت. تصاویر SEM به دست آمده از این نمونه ها در شکل های (۵ و ۶) مشاهده می شوند.

در شکل‌های (۸ و ۹) نمودارهای رسم شده مشاهده می‌شوند.



شکل (۸): نمودار مربوط به نمونه ۱ سنتز شده در دمای 1400°C .



شکل (۹): نمودار مربوط به نمونه ۲ سنتز شده در دمای 1400°C .

در رسم این نمودارها، از تعدادی از نقاط پرت صرف نظر شده است تا بتوان نزدیکترین شیب به ۱ را داشت. اندازه بلورک‌های به دست آمده از نمونه‌های سنتز شده در دماهای 1300°C و 1400°C درجه سانتی‌گراد در جدول (۴) آورده شده است.

جدول (۴): اندازه بلورک‌های نمونه‌های ۱ و ۲ سنتز شده در دمای 1300°C و 1400°C .

نمونه	اندازه تقریبی بلورک سنتز شده در 1300°C	اندازه تقریبی بلورک سنتز شده در 1400°C
نمونه ۱	۴۳ نانومتر	۳۳ نانومتر
نمونه ۲	۵۵ نانومتر	۴۷ نانومتر

اندازه بلورک‌های به دست آمده از نمونه ۱ آسیاب کاری شده، در مقایسه با نمونه بدون آسیاب کاری، در جدول (۵) آورده شده است.

شکل (۷) تصویر SEM مربوط به نمونه ۱ که قبل از قرار گرفتن در کوره، تحت آسیاب کاری بوده است را نشان می‌دهد.



شکل (۷): تصویر تهیه شده توسط SEM از نمونه ۱ آسیاب کاری شده و سپس سنتز شده در دمای 1400°C .

همانطور که ملاحظه می‌شود، در مقایسه با الیاف تولید شده در نمونه ۱ بدون آسیاب کاری، این الیاف نازک‌تر می‌باشند. با استفاده از فرمول شرر اصلاح شده و روش کمترین مربعات خطا، اندازه متوسط بلورک کاربرد سیلیسیم حاصل از هر یک از نمونه‌ها محاسبه گردید. پیک‌های شاخص هر یک از نمونه‌ها در جداول (۲ و ۳) معرفی شده‌اند.

جدول (۲): پیک‌های شاخص نمونه ۱ سنتز شده در دمای 1400°C .

زاویه 2θ	β (درجه)	β (رادیان)
۳۵/۵۶۷۸	۰/۱۹۶۸	۰/۰۰۳۴۳۴
۴۱/۲۹۶۱	۰/۲۹۵۲	۰/۰۰۵۱۵۱
۵۹/۹۰۱۰	۰/۲۴۶۰	۰/۰۰۴۲۹۲
۷۱/۶۶۲۵	۰/۲۴۰۰	۰/۰۰۴۱۸۸

جدول (۳): پیک‌های شاخص نمونه ۲ سنتز شده در دمای 1400°C .

زاویه 2θ	β (درجه)	β (رادیان)
۳۵/۶۰۱۲	۰/۱۹۶۸	۰/۰۰۳۴۳۴
۴۱/۳۲۷۹	۰/۱۹۶۸	۰/۰۰۳۴۳۴
۵۹/۸۹۳۰	۰/۱۹۶۸	۰/۰۰۳۴۳۴
۷۱/۶۸۸۴	۰/۳۰۰۰	۰/۰۰۵۲۳۵

۵- مراجع

- [1] N. Chawla, K. K. Chawla, "Metal Matrix Composites", Springer, ISBN 0387233067, 2006.
- [2] F. Qiangang, L. Hejun, Sh. Xiaohong, L. Kezhi, H. Zhibiao, W. Jian, "Microstructure and Growth Mechanism of SiC Whiskers on Carbon/Carbon Composites Prepared by CVD", Material Letters, Vol. 59, pp. 2593-2597, 2005.
- [3] M. Johnsson, "Synthesis of Boride, Carbide and Carbonitride Whiskers", Solid State Ionics, Vol. 172, pp. 365-368, 2004.
- [4] U. S. Patent No. 4,956,316, L. C. Sawyer, "Process for Dispersing Silicon Carbide Whiskers", 1990.
- [5] U. S. Patent No. 5,614,162, V. N. Gribkov, "Method Process for the Production of Long Fibrous Silicon Carbide Whiskers", 1997.
- [6] P. C. Silva, J. L. Figueiredo, "Production of SiC and Si₃N₄ Whiskers in C+SiO₂ Solid Mixtures", Materials Chemistry and Physics, Vol. 72, pp. 326-331, 2001.
- [7] X. K. Li, L. Liua, Y. X. Zhangb, Sh. D. Shenb, Sh. Geb, L. Ch. Ling, "Synthesis of Nanometre Silicon Carbide Whiskers from Binary Carbonaceous Silica Aerogels", Carbon, Vol. 39, pp. 159-165, 2001.
- [8] V. Martinez, M. F. Valencia, J. Cruz, J. M. Ejia, F. Chejne, "Production of β -SiC by Pyrolysis of Rice Husk in Gas Furnaces", Ceramic International, Vol. 32, pp. 891-897, 2006.
- [9] R. S. Wagner, W. C. Ellis, "Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Crystal Growth", Applied Physics Letters, Vol. 4, pp. 89-91, 1964.
- [10] U. S. Patent No. 5,404,836, J. V. Milewski, "Method and Apparatus for Continous Controlled Production of Single Crystal Whiskers", 1995.
- [11] J. V. Milewski, F. D. Gac, J. J. Petrovic, S. R. Skaggs, "Growth of β -Silicon Carbide Chiskers by the VLS Process", Journal of Materials Science, Vol. 20, pp. 1160-1166, 1985.
- [12] V. G. Lutsenko, "Impurity Phases of Silicon Oxide in Commercial SiC Whiskers Produced by VLS Method", Material Chemistry and Physics, Vol. 115, pp. 664-669, 2009.
- [13] U. S. Patent No. 4,915,924, S. K. Nadkarni, M. K. Jain, "Method of Preparing Whiskers of Silicon Carbide and other Materials", 1990.

جدول (۵): اندازه بلورک های نمونه های ۱، ۲ و ۳ سنتز شده در دمای C ۱۴۰۰°

اندازه تقریبی بلورک	نمونه
۳۳ نانومتر	نمونه ۱ بدون آسیاب کاری
۲۴ نانومتر	نمونه ۱ آسیاب کاری شده

همانطور که ملاحظه می شود، نتایج به دست آمده از محاسبات فوق، کاهش اندازه بلورک کاربید سیلیسیم تولیدی را بر اثر افزایش دما و آسیاب کاری نشان می دهند. به نظر می رسد که عملیات آسیاب کاری باعث جوانه زنی جدید شده و رشد کمتری حاصل شده است.

۴- نتیجه گیری

- ۱- تشکیل فاز کاربید سیلیسیم با استفاده از قیرقطران و سیلیس ضایعاتی امکانپذیر است.
- ۲- بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس، پس از ۲ ساعت قرار گرفتن ماده اولیه فوق در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد، کاربید سیلیسیم تولید می شود که میانگین اندازه بلورک آن ۵۰ نانومتر است، اما مورفولوژی الیافی دیده نمی شود.
- ۳- پس از ۲ ساعت قرار گرفتن ماده اولیه فوق در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد و در حضور کاتالیزور فروسیلیسیم، ویسکریهای کاربید سیلیسیم تولید می شوند.
- ۴- اندازه بلورک ویسکریهای تولید شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد کمتر از ۵۰ نانومتر می باشد و به طور متوسط ۴۰-۳۰ نانومتر است، یعنی افزایش دما باعث کاهش اندازه بلورک کاربید سیلیسیم تولیدی می گردد. احتمال می رود که در دمای C ۱۴۰۰ نسبت به دمای C ۱۳۰۰، رشد الیاف SiC با مکانیزم VLS سریع تر باشد، زیرا محیط عمل برای انتشار سریع ویسکرها آماده تر می شود. این موضوع باعث کاهش قطر الیاف SiC شده و در XRD و روش شرر اصلاح شده، مورد تایید قرار گرفت.
- ۵- آسیاب کاری مواد اولیه، کاهش ۱۰-۵ نانومتر در اندازه بلورک کاربید سیلیسیم تولید شده را باعث می شود که می تواند به سبب جوانه زنی بیشتر یا رشد سریع تر ویسکرها باشد.

۶- پی نوشت

[۱۴] ا. منشی، س. سلطان عطار، " به کارگیری روشی نوین در اندازه گیری نانو ذرات با استفاده از رابطه شرر و پراش پرتو ایکس"، فصلنامه علمی تخصصی مهندسی مواد مجلسی، سال دوم، شماره ششم، ص. ۱۸-۹، پاییز ۱۳۸۷.

- 1-Whisker
- 2- Carbothermal Reduction
- 3-Chemical Vapor Deposition
- 4- Vapor- Liquid – Solid
- 5- Pitch