

سنتر نانو کامپوزیت (MoSi₂-20%TiC) به روش سنتر احتراقی فعال شده شیمیایی^۱ (COSHS)

مهدی بدرلو^{۱*}، سید علی طیبی فرد^۲، محمد ذاکری^۳

۱- کارشناس ارشد، وزارت صنعت و معدن و تجارت، کرج، ایران

۲- استادیار، پژوهشکده نیمه هادی ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

۳- استادیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

*(mahdibadarloo@yahoo.com)

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۸/۲۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۲/۱۸)

چکیده

وجود کاربید تیتانیوم در ترکیب دی سیلیساید مولیبدن باعث افزایش استحکام مکانیکی می شود. در این پژوهش جهت دستیابی به نانو کامپوزیت از مواد اولیه عنصری استفاده شد. روش اجرای این پژوهش بر مبنای سنتر احتراقی با سازوکار فعال سازی شیمیایی (COSHS) برنامه ریزی شده بود. برای فعال سازی پودرهای عنصری Mo، Si، Ti و C از اجاق شیمیایی استفاده شد. ابتدا بر اساس توزین استوکیومتری، پودرهای مواد اولیه شامل پودر فلزی سیلیسیوم، مولیبدن، تیتانیوم و پودر کربن بر اساس ۲۰ درصد وزنی کاربید تیتانیوم تهیه شد. جهت شناسایی ترکیب شیمیایی که با واکنش خود، گرمای لازم جهت واکنش ترکیب اصلی را ایجاد می کند (اجاق شیمیایی)، از ترکیبات مختلف که ΔG بالایی داشتند استفاده شد. پودرها توسط پرس تک محور فشرده و قرصهایی از نمونه های کامپوزیت و اجاق شیمیایی تهیه شدند. سنتر نمونه ها در کوره تیوبی تحت اتمسفر آرگون با شرایط دمایی ۷۰۰ الی ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد انجام پذیرفت. از آنالیز XRD جهت شناسایی فازها و از تصاویر SEM و TEM جهت ارزیابی مورفولوژی استفاده شد. نتایج سنتر نانو کامپوزیت MoSi₂-TiC به روش COSHS نشان داد، دمای ۸۵۰°C شرایط بهینه و ترکیب (8Al+4Mg+3SiO₂+5TiO₂) اجاق شیمیایی مناسب می باشد. محاسبه اندازه دانه ها توسط روش ریتولد نشان داد اندازه بلورک کاربید تیتانیوم در شرایط بهینه در حدود ۷۷ نانومتر و اندازه بلورک دی سیلیساید مولیبدن بالای ۱۰۰ نانومتر می باشد. بررسی تصاویر SEM و TEM نانو ساختار بودن کامپوزیت را به اثبات رساند.

واژگان کلیدی:

نانو کامپوزیت، کاربید تیتانیوم، دی سیلیساید مولیبدن، اجاق شیمیایی، سنتر احتراقی فعال شده شیمیایی (COSHS).

۱- مقدمه

اکسایش دی سیلیساید مولیبدن عالی و سختی آن برابر ۸۰-۸۷ راکول سی، مقاومت مکانیکی فشاری بالا و مقاومت آن در برابر ضربه بسیار پائین است [۲]. دمای ذوب دی سیلیساید مولیبدن در حدود ۲۰۲۰°C و چگالی آن ۶/۲۶ g/cm³ می باشد که تقریباً از میزان چگالی ابر آلیاژها ۲۵ درصد پائین تر است [۳]. دمای تبدیل تدریجی به نرمی تقریباً در ۱۰۰۰°C یا بالاتر رخ می دهد. با

در چهل سال گذشته سیلیسایدها بدلیل استحکام و مقاومت به اکسایش زیاد در دمای بالا مورد توجه واقع شدند. تحقیقات انجام شده قبلی منجر به شناسایی و استفاده از MoSi₂ بعنوان المنت های حرارتی در کوره های دما بالا شد. نیاز به مواد مقاوم به اکسایش و حرارت باعث توجه به دی سیلیساید مولیبدن شده و پیشرفت هایی در این زمینه در جریان است [۱]. مقاومت به

ذرات در کامپوزیت ها باعث افزایش استحکام و تشکیل نانو کامپوزیت می شود [۱۳]. یکی از مهمترین پارامترها در فرآیند سنتز احتراقی^۲ (SHS) دمای آدیاباتیک می باشد. این پارامتر در واقع دمایی است که در شرایط آدیاباتیک، محصولات به آن دما خواهند رسید. مرزانوف بر اساس دمای آدیاباتیک، یک معیار تجربی ارائه کرده است که اگر $T_{ad} < 1500K$ باشد احتراق رخ نمی دهد. و اگر $T_{ad} > 2500K$ باشد، احتراق خود پیشرونده رخ می دهد. در محدوده $1500K < T_{ad} < 2500K$ موج احتراق نمی تواند منتشر شود. اما می توان به وسیله روش های خاصی از قبیل گرم کردن واکنش دهنده ها موجب انتشار موج احتراق شد. در صورتی که دمای آدیاباتیک بسیار زیاد باشد، می توان از یک رقیق کننده استفاده کرد (به عنوان مثال در سنتز کاربرد تیتانیوم از خود کاربرد تیتانیوم استفاده شود) [۱۴]. البته محقق دیگری به نام مونیر نشان داد برای ترکیباتی که $T_{ad} < T_m$ است منحنی $\Delta H_{f,298}^{\circ} / \Delta C_{p,298}$ خطی است و برای ترکیباتی که $\frac{\Delta H_{f,298}^{\circ}}{\Delta C_{p,298}} \leq 2000K$ باشد و یا به تعبیری اگر $T_{ad} \leq 1800K$ باشد مد خود انتشاری بدست نمی آید مگر اینکه از منابع حرارتی بیرونی استفاده کنیم. این امر با پیش گرم کردن نمونه ها، یا بوسیله قرار دادن اجاق شیمیایی در کنار آن، جهت حرارت دهی به نمونه صورت می گیرد [۱۵-۱۶]. اجاق شیمیایی ترکیبی جامد است که در دمای کوره های معمولی شعله ور شده و با گرمای ایجاد شده خود، دمای نمونه اصلی را به دمای شروع واکنش می رساند [۲]. جهت شناسایی و انتخاب اجاق شیمیایی از ترکیبات مختلف استفاده شد بنابراین از روش سنتز احتراقی خود گستر فعال شده توسط اجاق شیمیایی (COSHS) جهت سنتز نانو کامپوزیت MoSi₂-TiC استفاده شد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد اولیه و تجهیزات

۲-۱-۱- نمونه اصلی

ابتدا پودرهای فلزی مولیبدن، سیلیسیوم، تیتانیوم و کربن از شرکت های معتبر بر اساس اطلاعات جدول شماره یک تهیه

جاسازی فازهای ثانویه سخت در زمینه MoSi₂ چقرمگی افزایش می یابد. بهبود خواص مکانیکی ترکیب MoSi₂ با سایر فازها سبب مطالعه بیشتر در جهت پیشرفت مواد مرکب جدید با پایه MoSi₂ شده است [۱]. بیش ترین تحقیق بر روی سیستم MoSi₂-SiC [۴] انجام شده است. از سایر سیستم های مورد توجه می توان سیستم های MoSi₂-Al₂O₃ [۶]، MoSi₂-TiC [۵] و یوتکتیک های MoSi₂-Er₂Mo₃Si₄ [۷]، MoSi₂-Mo₅Si₃ [۱]، فاز نرم چقرمه شده ی MoSi₂-Nb/Ta [۱] و سیستمهای MoSi₂-Mo را نام برد. بعلاوه MoSi₂ بصورت فاز استحکام بخش در زمینه SiC و بریلاید مورد استفاده قرار گرفته است [۳]. لان سون و جینشن پن در مقالات خود به این نتیجه رسیدند که در اثر افزودن ۲۰ درصد کاربرد تیتانیوم ویسکوز شده به دی سیلیساید مولیبدن، مقاومت کششی از ۱۹۳MPa به ۳۹۷MPa و تافنس شکست از ۲/۳ MPa/m⁻¹ به ۲/۵MPa/m⁻¹ افزایش یافته است [۴-۶] که نشان می دهد افزودن ذرات کاربرد تیتانیوم و تشکیل کامپوزیت دی سیلیساید مولیبدن-کاربرد تیتانیوم باعث افزایش خصوصیات مکانیکی دی سیلیساید مولیبدن می شود. زو و همکارانش نشان دادند که اکسیداسیون کامپوزیت MoSi₂-TiC در بین ۵۰۰ تا ۸۰۰°C به صورت سهمی تک مرحله ای و انرژی فعال سازی در این دما ۳۲kJ/mol محاسبه شده است. در دمای بیش از ۸۰۰°C نمودار سهمی دو مرحله ای می شود که در مرحله اول ابتدا ذرات TiC اکسید شده و سپس در مرحله دوم ذرات MoSi₂ اکسید می شوند. انرژی فعال سازی اکسید شدن MoSi₂ برای ذرات TiC ۱۳۰kJ/mol و برای ذرات MoSi₂ ۱۴۱kJ/mol محاسبه شده است [۸]. کاربرد تیتانیوم دارای ویژگی هایی چون نقطه ذوب بالا، سختی بالا، مقاوم در برابر شوک حرارتی می باشد [۹-۱۰]. با توجه به موارد ذکر شده، در این پژوهش از کاربرد تیتانیوم بعنوان تقویت کننده جهت افزایش و تقویت خصوصیات مکانیکی دی سیلیساید مولیبدن استفاده شد. تاکنون روش های مختلفی مانند آلیارسازی مکانیکی [۱۱]، سنتز احتراقی [۱۲] و مخلوط شدن ذرات TiC و MoSi₂ [۴] جهت تولید کامپوزیت MoSi₂-TiC استفاده شده است. استفاده از نانو

کنترل شده با اتمسفر آرگون استفاده شد. جهت سنتر قرص های تهیه شده از کوره تیوبی کنترل شده با اتمسفر آرگون استفاده شد. و دمای مورد آزمایش نیز در محدوده ۷۰۰ °C تا ۱۱۰۰ °C انتخاب شد.

شد. به میزان استوکیومتری مطابق جدول شماره یک با احتساب ۲۰ درصد وزنی کاربید تیتانیوم به میزان ۵۰ گرم پودر تهیه و در یک ظرف استریل پلاستیکی مخلوط شدند میزان فشار پرس جهت تهیه قرص ها به میزان ۳۰۰ مگا پاسکال انتخاب شد. جهت کنترل اکسیداسیون در مرحله آسیاب از محفظه های فولادی

جدول (۱): مقدار خلوص و درصد وزنی عناصر مورد استفاده

عناصر	مولیدن	سیلیسیوم	تیتانیوم	کربن
خلوص مواد	≥۹۹٪	≥۹۹٪	≥۹۸٪	≥۹۹٪
اندازه ذرات	μ۲۰m	≤μ۱۰۰m	≤μ۶۳m	≤μ۵۰m
درصد وزنی بر اساس ترکیب MoSi ₂ -20% TiC	۵۰/۴۶	۲۹/۵۴	۱۵/۹۹	۴/۰۱

شبکه کریستالی ذرات پودر با تکنیک پهن شدن پیک های اشعه ایکس توسط روش ریتولد محاسبه شد. در این پژوهش تصاویر SEM از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس (Philips) کشور هلند و جهت آنالیز EDS از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت Ziess مدل Sigma-zp با قطر پروب ۱۵۰ نانو متر استفاده شد. ضمناً برای اثبات ابعاد نانو در نانوکامپوزیت بدست آمده از دستگاه TEM فیلیپس مدل HT:150KV استفاده شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی واکنش و نتایج اجاق شیمیایی

با توجه به اینکه اجاق شیمیایی می بایست ارزان باشد و جهت سهولت و کاربرد، پیچیدگی خاصی نیز نداشته باشد، بنابراین واکنش هایی که انتخاب می شدند دارای انرژی آزاد گیبس بالایی بودند تا بدون مشکلی در دمای مورد نظر واکنش داده و گرمای لازم جهت بالا بردن دمای نمونه اصلی را فراهم کنند. در جدول شماره (۲) انرژی آزاد و آنتالپی واکنش های که جهت انتخاب اجاق شیمیایی مورد آزمایش واقع شدند آورده شده است.

۲-۱-۲- اجاق شیمیایی

برای انتخاب اجاق شیمیایی از پودر های صنعتی ترکیبات اکسید سیلیسیوم، اکسید تیتانیوم، اکسید مولیدن، اکسید آهن، اکسید سرب، اکسید باریم، اکسید منگنز، اکسید بیسموت، اکسید کرم، اکسید مس، آلومینیوم و منیزیم استفاده شد.

ابتدا پودرها بر اساس ترکیبات جدول شماره دو تهیه و در یک ظرف استریل پلاستیکی مخلوط شدند. میزان فشار پرس جهت تهیه قرص ها به میزان ۳۰۰ مگا پاسکال انتخاب شد. جهت کنترل اکسیداسیون در مرحله آسیاب از محفظه های فولادی کنترل شده با اتمسفر آرگون استفاده شد. جهت سنتر قرص های تهیه شده از کوره تیوبی کنترل شده با اتمسفر آرگون استفاده شد. و دمای مورد آزمایش نیز در محدوده ۷۰۰ °C تا ۱۱۰۰ °C انتخاب شد.

۲-۲- آنالیزها

برای بررسی تغییرات ایجاد شده در ساختار ذرات پودر و شناسایی فازهای پدیده آمده، از آنالیز پراش پرتو ایکس استفاده شد. دستگاه XRD مورد استفاده در این پروژه مدل Philips مدل PW3710 تحت ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA بود. فازهای موجود با مقایسه زاویه پراش پیک های XRD با مقادیر ارائه شده در کارت های JCPDS توسط نرم افزار XPert HighScore شناسایی شدند. اندازه متوسط بلورک ها و کرنش موجود در

جدول (۲): مقادیر ترمودینامیکی ترکیبات مورد استفاده جهت انتخاب اجاق شیمیایی [۱۸]

فرمول واکنشهای شیمیایی	ΔG_{298} (kJ/mol.k)	ΔH_{298} (kJ/mol)	شماره واکنش
$8Al+5TiO_2+5SiO_2=2Al_2SiO_5+2Al_2TiO_5+3SiTi$	-۱۵۱۲	-۱۵۵۷	۱
$6Al+5SiO_2+MoO_3=2Al_2SiO_5+MoSi_2+Al_2O_3+Si$	-۱۶۳۹	-۱۶۸۳	۲
$8Al+4Mg+3SiO_2+5TiO_2=4MgAl_2O_4+Si_3Ti_5$	-۲۲۶۸	-۲۳۲۲	۳
$2Al+Mg+SiO_2+TiO_2=MgAl_2O_4+SiTi$	-۵۵۹	-۵۷۴	۴
$4MoO_3+3Mg+6Al=Mo+3MgAl_2O_4$	-۳۸۵۷	-۳۹۱۹	۵
$3MnO_2+6Al=3Mn+2Al_2O_3$	-۱۷۶۹	-۱۷۹۱	۶
$2MnO_2+Mg+2Al=2Mn+MgAl_2O_4$	-۱۲۴۵	-۱۲۶۰	۷
$Bi_2O_3+2Al=2Bi+Al_2O_3$	-۱۰۸۹	-۱۱۰۲	۸
$4Bi_2O_3+3Mg+6Al=8Bi+3MgAl_2O_4$	-۴۵۵۳	-۴۶۰۴	۹
$4BaO+2Al=3Ba+BaAl_2O_4$	-۱۱۲	-۱۱۲	۱۰
$4BaO+Mg+2Al=4Ba+MgAl_2O_4$	-۷۵	-۸۵/۷	۱۱
$Fe_2O_3+2Al=2Fe+Al_2O_3$	-۸۳۹	-۸۵۱	۱۲
$4Fe_2O_3+3Mg+6Al=8Fe+3MgAl_2O_4$	-۳۵۵۳	-۳۶۰۳	۱۳
$4PbO+Mg+2Al=4Pb+MgAl_2O_4$	-۱۴۲۳	-۱۴۲۸	۱۴
$3CuO+2Al=3Cu+Al_2O_3$	-۱۱۹۸	-۱۲۰۸	۱۵
$4CuO+Mg+2Al=4Cu+MgAl_2O_4$	-۱۶۶۳	-۱۶۷۶	۱۶
$Cr_2O_3+2Al=2Cr+Al_2O_3$	-۵۲۴	-۵۳۶	۱۷
$4Cr_2O_3+3Mg+6Al=8Cr+3MgAl_2O_4$	-۲۲۹۳	-۲۳۴۱	۱۸
$3PbO+2Al=3Pb+Al_2O_3$	-۱۰۱۸	-۱۰۲۲	۱۹
$4Al+5SiO_2=2Al_2SiO_5+3Si$	-۶۰۶	-۶۳۴	۲۰
$2Al+Mg+2TiO_2=MgAl_2O_4+Ti$	-۳۹۷	-۴۱۰	۲۱
$4Al+5TiO_2=2Al_2TiO_5+3Ti$	-۵۱۹	-۵۳۴	۲۲
$2Al+Mg+2SiO_2=MgAl_2O_4+4Si$	-۴۶۳	-۴۷۸	۲۳
$2Al+MoO_3=Mo+Al_2O_3$	-۹۱۵	-۹۳۱	۲۴
$4Mg+8Al+2MoO_3+4SiO_2+TiO_2+C=4MgAl_2O_4+2MoSi_2+TiC$	-۳۴۶۹	-۳۵۴۳	۲۵
$9Mg+MoO_3+2SiO_2+TiO_2+C=9MgO+MoSi_2+TiC$	-۲۱۵۱	-۱۰۰۰	۲۶
$9Mg+MoO_3+2SiO_2+TiO_2+3C=9MgO+MoSi_2+TiC+2C$	-۲۱۵۱	-۱۰۰۰	۲۷
$7Mg+MoO_3+2SiO_2=7MgO+MoSi_2$	-۱۷۲۲	-۱۷۶۱	۲۸
$2Mg+TiO_2+C=2MgO+TiC$	-۴۲۹	-۴۴۲	۲۹
$4Mg+SiO_2+TiO_2+2C=4MgO+TiC+SiC$	-۷۸۲	-۸۰۷	۳۰
$16Mg+3SiO_2+5TiO_2=16MgO+Si_3Ti_5$	-۲۶۷۲	-۲۷۴۳	۳۱

ترکیبات جدول شماره (۲) در دمای کوره از ۷۰۰ الی ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد مورد آزمایش قرار گرفتند که نتایج سنتز و واکنش آنها به شرح جدول شماره (۳) آورده شده است.

جدول (۳): نتایج آزمایشات ترکیبات اجاق شیمیایی

علامت Δ به معنای سنتر شدید و انفجاری می باشد						علامت \sqrt به معنای سنتر بسیار خوب آرام و ملایم می باشد
علامت \odot به معنای سنتر بسیار کند و با عدم گرمای کافی می باشد						علامت \times به معنای سنتر نشدن می باشد
دماهایی که مورد آزمایش قرار گرفتند (سانتیگراد)						شماره ترکیب
۱۰۰۰	۹۵۰	۹۰۰	۸۵۰	۸۰۰	۷۰۰	
x	x	x	x	x	x	۱
\sqrt	x	x	x	x	x	۲
---	---	\sqrt	\sqrt	x	x	۳
x	x	x	x	x	x	۴
---	---	---	---	Δ	Δ	۵
x	x	x	x	x	x	۶
---	---	---	---	Δ	Δ	۷
\odot	\odot	\odot	x	x	x	۸
---	---	---	---	Δ	Δ	۹
\odot	\odot	\odot	\odot	\odot	\odot	۱۰
\odot	\odot	\odot	\odot	\odot	\odot	۱۱
x	x	x	x	x	x	۱۲
---	---	\sqrt	\sqrt	x	x	۱۳
---	---	Δ	Δ	x	x	۱۴
x	x	x	x	x	x	۱۵
---	---	Δ	Δ	x	x	۱۶
x	x	x	x	x	x	۱۷
---	---	\sqrt	\sqrt	x	x	۱۸
\sqrt	x	x	x	x	x	۱۹
x	x	x	x	x	x	۲۰
---	---	\sqrt	\sqrt	x	x	۲۱
x	x	x	x	x	x	۲۲
\odot	\odot	\odot	\odot	\odot	\odot	۲۳
\odot	\odot	\odot	\odot	\odot	\odot	۲۴
---	---	---	\sqrt	\sqrt	x	۲۵
---	---	---	---	Δ	Δ	۲۶
---	---	---	\sqrt	\sqrt	x	۲۷
---	---	---	\sqrt	\sqrt	x	۲۸
---	---	---	\sqrt	\sqrt	x	۲۹
---	---	---	\sqrt	\sqrt	x	۳۰
---	---	---	\sqrt	\sqrt	x	۳۱

شیمیایی نزدیکترین ترکیب به ترکیب نمونه اصلی باشد. ۲- ترکیب اجاق شیمیایی در دسترس و ارزان قیمت باشد. ۳- دمای اجاق شیمیایی در حد مفید (نه زیاد و نه کم) باشد. ۴- دمای سنتز اجاق شیمیایی مناسب جهت استفاده باشد. ۵- سنتز اجاق شیمیایی به گونه ای نباشد (مثلا حالت انفجاری) که باعث آلودگی نمونه اصلی گردد. بنابراین با لحاظ نمودن تمامی شرایط در این تحقیق واکنش های شماره ۳، ۲۱، ۲۷، ۲۸، ۲۹، ۳۰ و ۳۱ بعنوان اجاق شیمیایی مناسب می باشند. در این تحقیق از ترکیب شماره ۳ استفاده شد و نتایج استفاده از اجاق شیمیایی در سنتز نمونه های اصلی نشان داد که نمونه اصلی با موفقیت سنتز شده است.

۳-۲- بررسی واکنش و دمای آدیاباتیک

واکنش های مورد انتظار به شرح ذیل می باشد:



مقادیر ترمودینامیکی هرکدام از واکنش ها با استفاده از کتاب ترمودینامیکی برین [۱۸]، به صورت مجزا محاسبه شد که در جدول شماره (۴) آمده است.

در واکنش هایی که از آلومینیوم استفاده شده است با وجود اینکه آنتالپی واکنش ها منفی است ولی در دماهای پایین سنتز نمی گردد و این بدان معناست که انرژی اکتیواسیون آنها بالاست. و جهت فعال شدن به دماهای بالاتری نیاز است. البته با روشهایی مانند آسیاب مکانیکی می توان انرژی اکتیواسیون را کاهش داد. از آنجائیکه اجاق شیمیایی صرفاً جهت واکنش پودر اصلی بکار می رود بنابراین تهیه ارزان اجاق شیمیایی جهت کاهش هزینه سنتز موثر است لذا آسیاب کردن، هزینه استفاده از اجاق شیمیایی را افزایش می دهد، بنابراین از این واکنش ها نمی توان برای اجاق شیمیایی استفاده کرد. در مواردی که فقط از منیزیم استفاده شد، در بعضی موارد سنتز حالت انفجاری داشت و در صورت استفاده بعنوان اجاق شیمیایی، نمونه اصلی را آلوده می کرد. لذا از این ترکیبات نیز استفاده نشد. در ترکیباتی که مخلوط منیزیم و آلومینیوم استفاده شد سنتز ملایم، بسیار خوب و با حرارت کافی انجام گرفت. از آنجائیکه انرژی اکتیواسیون احیاء آلومینیوم بالاست، لذا اضافه کردن آلومینیوم و کاستن منیزیم باعث کاهش شدت واکنش منیزیم شده و از حالت انفجاری آن کاست، و در عین حال نیز دمای واکنش کاهش نیافت. این ترکیبات بدلیل نداشتن حالت انفجاری و حرارت کافی جهت استفاده بعنوان اجاق شیمیایی، بسیار مناسب می باشند. برای انتخاب یک ترکیب بعنوان اجاق شیمیایی می بایست چند نکته را مد نظر قرار داد که عبارتند از: ۱- ترکیب اجاق

جدول (۴): مقادیر ترمودینامیکی محاسبه شده برای نانو کامپوزیت $\text{MoSi}_2\text{-TiC}$ [۱۸]

دمای $T_{ad}(K)$ آدیاباتیک	$\Delta H_{f,298}^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_{f,298}^\circ$ (kJ/mol)	TiC % mol	TiC % w	واکنش
K [۱۷] ۱۹۰۰	-۱۱۸/۸	-۱۱۸/۵	۰	۰	۳-۱
K [۱۷] ۳۲۱۰	-۱۸۴/۵	-۱۸۰/۸	۱۰۰	۱۰۰	۳-۲
K ۲۴۷۳	-۱۴۴/۳	-۱۴۲/۷	۳۸/۸۴	۲۰	۳-۳

با روش هایی مانند گرم کردن و ... می توان موج را در نمونه منتشر کرد. در ضمن بر اساس نظریه مونیبر [۱۶-۱۵] در صورتیکه

بر اساس نظریه مرزائف [۱۴] در صورتی که $K < T_{ad} < 2500 K$ قرار گیرد موج نمی تواند خود به خود انتشار یابد. و فقط

در حالتی در تعادل ترمودینامیکی می باشد که انرژی آزاد کل آن واکنش صفر باشد. بنابراین در صورت وجود شرایط استاندارد ترمودینامیکی اگر انرژی آزاد گیبس کل واکنش منفی باشد واکنش به سمت تشکیل محصولات پیش خواهد رفت تا به تعادل برسد و برعکس. بر اساس مقادیر ترمودینامیکی جدول شماره (۵) در صورتیکه مقدار مولیدن و سیلیسیوم به اندازه کافی وجود داشته باشد احتمال تشکیل ترکیب Mo₃Si بدلیل پائین تر بودن انرژی آزاد گیبس آن از دو ترکیب دیگر، کمتر می باشد و صرفاً در صورتی تشکیل می شود که شرایط تشکیل دو ترکیب Mo₅Si₃ و MoSi₂ وجود نداشته باشد. با توجه به اینکه انرژی آزاد گیبس ترکیب Mo₅Si₃ از ترکیب MoSi₂ بیشتر است بنابراین در شرایط استاندارد ترمودینامیکی و وجود مقادیر کافی مولیدن و سیلیسیوم، ترکیب MoSi₂ تشکیل نخواهد شد. بنابراین مقدار هر کدام از آنها می تواند عامل کنترل واکنش باشد.

T_{ad} > ۱۸۰۰K باشد موج می تواند در نمونه منتشر شده و واکنش ها به صورت سنتر احتراقی خود گستر انجام می شود. بنابراین مطابق نظریه های بالا چون دمای آدیاباتیک کامپوزیت که در جدول شماره (۴) محاسبه شده است بالای ۱۸۰۰ درجه سلسیوس می باشد بنابراین پیش بینی شده بود موج احتراق در نمونه منتشر شده و واکنش ها به صورت سنتر احتراقی انجام شود. با توجه به محدودیت کوره مورد استفاده جهت بالا بردن دما، از اجاق شیمیایی برای بالا بردن دما و تحریک پودرها استفاده شد که نتایج تحقیقات نشان داد موج در نمونه منتشر و کل نمونه سنتر می شود. از آنجائیکه اجاق شیمیایی در دمای ۸۵۰°C سنتر شده است لذا جهت سنتر نمونه اصلی، دمای کوره در ۸۵۰°C تنظیم شد.

۳-۲- بررسی ترمودینامیکی تشکیل MoSi₂

بین سیلیسیوم و مولیدن سه ترکیب Mo₃Si, Mo₅Si₃ و MoSi₂ وجود دارد که مقادیر ترمودینامیکی آنها به شرح جدول شماره (۵) می باشد. براساس اصول تعادل ترمودینامیکی، یک واکنش

جدول (۵): مقایسه میان انرژی آزاد گیبس بر اساس یک مول مولیدن و یک مول سیلیسیوم [۱۸]

بر اساس یک مول سیلیسیوم		بر اساس یک مول مولیدن		ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ترکیب	ردیف
ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)				
-۱۰۲	-۱۰۲	-۳۳	-۳۴	-۱۰۲	-۱۰۲	Mo ₃ Si	۱
-۱۰۰	-۱۰۱	-۶۰	-۶۱	-۳۰۳	-۳۰۵	Mo ₅ Si ₃	۲
-۵۹	-۵۹	-۱۱۹	-۱۱۹	-۱۱۹	-۱۱۹	MoSi ₂	۳

بیشتر، واکنش های بین سه ترکیب مذکور با مولیدن و سیلیسیوم اضافه بررسی می شود: در صورتیکه مولیدن اضافه در سیستم داشته باشیم آنگاه واکنشهای زیر تشکیل می شود:

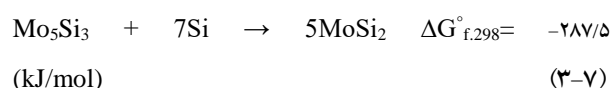
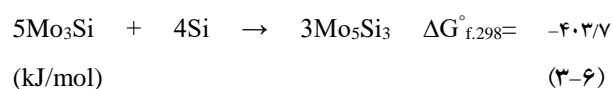
$$3\text{MoSi}_2 + 7\text{Mo} \rightarrow 2\text{Mo}_5\text{Si}_3 \quad \Delta G_{f,298}^\circ = -254/3 \text{ (kJ/mol)} \quad (3-4)$$

مطابق جدول شماره (۵) در صورتی که مقدار سیلیسیوم و مولیدن به اندازه کافی وجود داشته باشد آنگاه ترکیب Mo₅Si₃ دارای منفی ترین انرژی آزاد گیبس و در صورتی که مقدار مولیدن کم باشد ترکیب MoSi₂ دارای منفی ترین انرژی آزاد گیبس و در صورتیکه مقدار سیلیسیوم کم باشد ترکیب Mo₃Si دارای منفی ترین انرژی آزاد گیبس خواهد شد. برای تحلیل

در روابط بالا انرژی آزاد گیبس منفی می باشد بنابراین واکنش های فوق احتمالاً انجام می شوند. لذا وجود سیلیسیوم در سیستم باعث تجزیه ترکیبات Mo_3Si و Mo_5Si_3 شده و در نهایت ترکیب دی سیلیساید مولیبدن تشکیل خواهد شد. با توجه به اینکه توزین استوکیومتری بر اساس ترکیب دی سیلیساید مولیبدن می باشد. بنابراین در صورتیکه ترکیب دی سیلیساید مولیبدن تشکیل نشود، در سیستم مولیبدن اضافه نخواهیم داشت. بنابراین واکنشهای ۳-۴ و ۳-۵ انجام نمی شوند. در صورتیکه ترکیب Mo_3Si و Mo_5Si_3 تشکیل شود سیستم با سیلیسیوم اضافه مواجه خواهد شد. بنابراین واکنش های ۳-۶ و ۳-۷ انجام شده و در نهایت محصول باقیمانده دی سیلیساید مولیبدن خواهد شد. بر اساس تحقیقات و محاسبات طیبی فرد [۲] دمای آدیاباتیک سه ترکیب فوق در جدول شماره (۶) آورده شده است.



همانطور که دیده می شود انرژی آزاد واکنشهای بالا منفی می باشد بنابراین در صورت وجود مولیبدن اضافه از لحاظ ترمودینامیکی واکنش های فوق احتمالاً انجام می شوند بنابراین مولیبدن اضافه مانع ایجاد دی سیلیساید مولیبدن می شود. حال در صورتیکه مقدار سیلیسیوم اضافه در سیستم داشته باشیم آنگاه واکنش های زیر تشکیل می شود:



جدول (۶): دمای آدیاباتیک محاسبه شده برای ترکیبات مابین مولیبدن و سیلیسیوم [۱۸-۲]

Tad[°K]	$\Delta H_{f,298}^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_{f,298}^\circ$ (kJ/mol)	ترکیب	ردیف
۱۴۲۳	-۱۰۱/۷	-۱۰۲/۲	Mo_3Si	۱
۱۷۲۵	-۳۰۲/۵	-۳۰۴/۹	Mo_5Si_3	۲
۱۹۱۳	-۱۱۸/۸	-۱۱۸/۵	$MoSi_2$	۳

$MoSi_2$ که دیفیوژن جامد- مایع می باشد [۲] فرآیندی زمان بر است، بنابراین با اعمال سرعت های گرمایش بالا عملاً فرصت سنتز از دو فاز Mo_3Si و Mo_5Si_3 به نفع فاز دی سیلیساید مولیبدن گرفته می شود. نتایج تحقیقات که منجر به سنتز دی سیلیساید مولیبدن شده است استدلال های فوق را تایید می نماید.

۳-۳- بررسی ترمودینامیکی تشکیل کاربید تیتانیوم

در جدول شماره (۷) ترکیبات بر اساس مصرف یک مول تیتانیوم مقایسه شدند همانطور که مشاهده می شود کاربید تیتانیوم از ترکیبات دیگر جدول منفی تر خواهد بود که نشان می دهد احتمالاً ترکیب کاربید تیتانیوم تشکیل شود. در شکل شماره

بر اساس نظریه مونیر [۱۶-۱۵] از سه ترکیب بالا فقط دی سیلیساید مولیبدن قادر است بدون اعمال پیش گرمایش سنتز شود. در این خصوص گفته می شود جهت سنتز احتراقی ترکیب Mo_3Si نیاز به پیش گرمایش تا $500^\circ C$ می باشد و برای ترکیب Mo_5Si_3 نیز به پیش گرمایش در دمای $(400 - 300)^\circ C$ نیاز می باشد ولیکن این واکنش پایدار نبوده و موج احتراق سریعاً متوقف می شود [۲] بنابراین بر اساس مقدمه بالا در نمونه هایی که پیش گرمایش صورت نمی گیرد احتمال تشکیل ترکیبات Mo_3Si و Mo_5Si_3 به شدت کاهش یافته و ترکیب دی سیلیساید مولیبدن به راحتی سنتز می شود. از سویی دیگر با توجه به اینکه سازوکار تشکیل ترکیبات Mo_3Si و Mo_5Si_3 بر اساس دیفیوژن جامد - جامد می باشد و نسبت به سازوکار تشکیل ترکیب

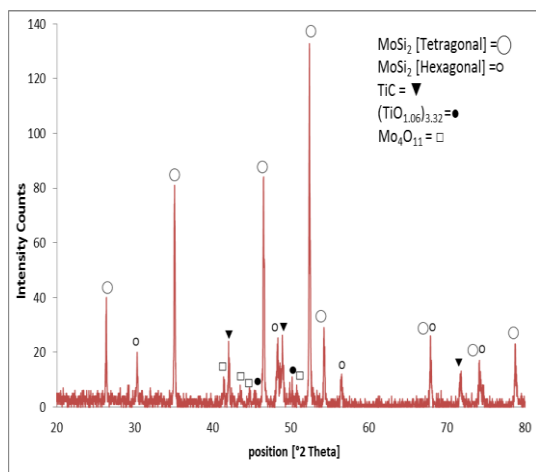
کاربرد سیلیسیوم منفی تر می باشد. بنابراین پیش بینی می شود در شرایط تعادلی از میان کاربرد های فوق فقط کاربرد تیتانیوم تشکیل شود.

(۱) مقایسه ای میان انرژی آزاد گیس برای ترکیبات کاربردی صورت گرفته است که بر اساس آن انرژی آزاد گیس کاربرد تیتانیوم تا دمای ۱۹۰۰K از انرژی آزاد گیس کاربرد مولیبدن و

جدول (۷): مقایسه انرژی آزاد گیس بر اساس یک مول تیتانیوم [۱۸]

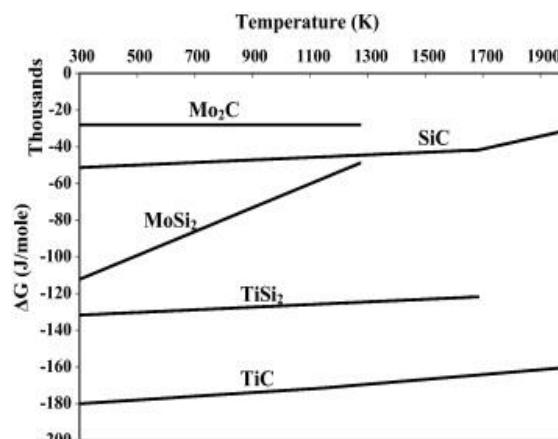
بر اساس یک مول تیتانیوم		$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (kJ/mol)	ترکیب	ردیف
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (kJ/mol)				
----	-۱۱۶/۴	----	-۵۸۲/۱	Si ₄ Ti ₅	۱
-۱۱۵/۸	-۱۱۶/۳	-۵۷۹/۱	-۵۸۱/۴	Si ₃ Ti ₅	۲
-۱۲۹/۷	-۱۲۹/۵	-۱۲۹/۷	-۱۲۹/۵	SiTi	۳
-۱۳۴/۳	-۱۳۲/۱	-۱۳۴/۳	-۱۳۲/۱	Si ₂ Ti	۴
-۱۸۴/۵	-۱۸۰/۸	-۱۸۴/۵	-۱۸۰/۸	TiC	۵

آرگون مورد استفاده مربوط باشد. پهن شدگی پیکهای کاربرد تیتانیوم بیشتر از دی سیلیساید مولیبدن می باشد با استفاده از روش ریتولد اندازه بلورک ها محاسبه شد که اندازه بلورک کاربرد تیتانیوم ۷۷ نانومتر و اندازه بلورک دی سیلیساید مولیبدن بالای ۱۰۰ نانومتر می باشد بنابراین اندازه بلورک های کاربرد تیتانیوم کوچکتر از دی سیلیساید مولیبدن می باشد.



شکل (۲): الگوهای XRD نمونه سنتر شده با اجاق شیمیایی

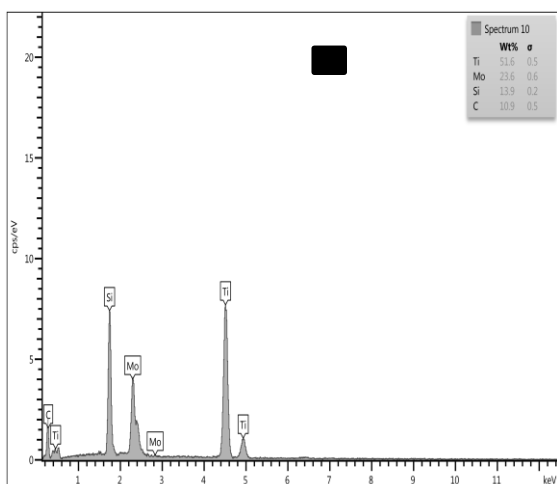
در شکل شماره (۳) مورفولوژی نمونه سنتر شده توسط اجاق شیمیایی نشان داده شده است. وجود دو فاز مجزا کاملاً



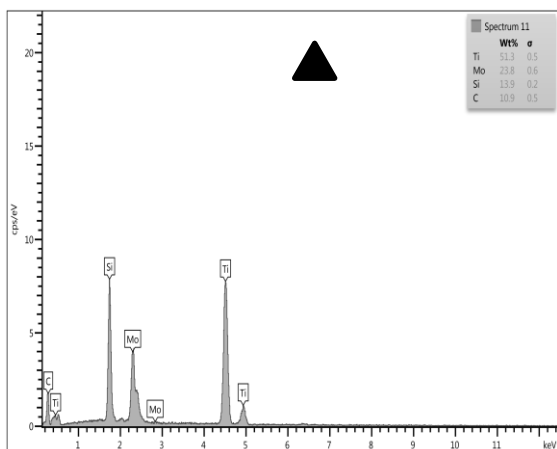
شکل (۱): مقایسه انرژی آزاد برخی از ترکیب ها با یکدیگر [۱۹]

۳-۴- بررسی الگوهای XRD و مورفولوژی نمونه های سنتر شده

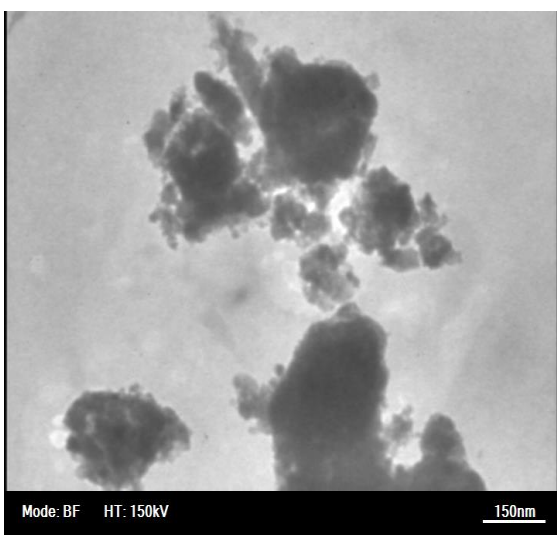
فرق بین روش SHS و COSHS در این است که در روش COSHS جهت فعال سازی پودرها از اجاق شیمیایی استفاده می شود. بررسی الگوی XRD در شکل شماره (۲) نشان می دهد استفاده از اجاق شیمیایی موفقیت آمیز بوده و کامپوزیت دی سیلیساید مولیبدن و کاربرد تیتانیوم سنتر شده است. همانطور که دیده می شود دی سیلیساید مولیبدن در دو ساختار تراگونال و هگزاگونال سنتر شده و مقداری نیز از پودرها اکسید شده است که می تواند به ناخالصی های گاز



شکل (۵): آنالیز EDS از نقطه مشخص شده

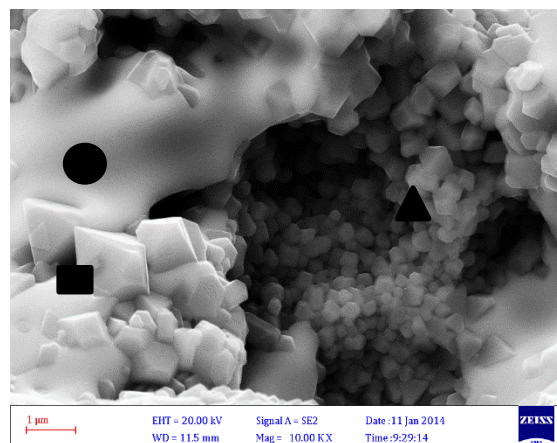


شکل (۶): آنالیز EDS از نقطه مشخص شده

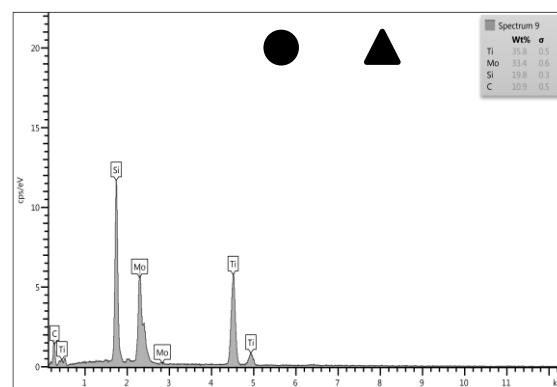


شکل (۷): تصویر TEM نمونه سنتز شده با اجاق شیمیایی

هویدا است و با توجه به آنالیز EDS که از فازهای مجزا گرفته شده است و در شکل های شماره (۴)، (۵) و (۶) نشان داده شده است، به نظر می رسد دانه های کاربید تیتانیوم در فاز دی سیلیساید مولیدن در بین آنها جای گرفته اند. با عنایت به این موضوع که نمونه آسیاب نشده است لذا همگنی خوبی در نمونه دیده نمی شود به طوریکه نقاط تمرکز کاربید تیتانیوم و دی سیلیساید مولیدن به وضوح قابل مشاهده می باشد. در شکل شماره (۷) تصویر TEM نمونه سنتز شده نشان داده شده است با توجه به اینکه آنالیز EDS گرفته نشده است لذا در مورد ترکیب بلورک ها نمی توان اظهار نظر قطعی نمود. همانطور که در تصاویر SEM و آنالیز XRD نانو ساختار بودن کامپوزیت نشان داده شد، تصاویر TEM نیز نانو ساختار بودن کامپوزیت $\text{MoSi}_2\text{-TiC}$ را تایید نمود.



شکل (۳): مورفولوژی برای نمونه سنتز شده با اجاق شیمیایی



شکل (۴): آنالیز EDS از نقطه مشخص شده

based engineering ceramics”, Journal of Chemical Sciences, Vol. 113, Issue 5, pp. 633-64, 2001.

- [8] Q. Zhu, K. Shobu, Y. Zeng & T. Watanabe, “Oxidation Behavior Of Hot-Pressed Mosi₂-Tic Composite”, Journal Of Materials Science, Vol. 36, pp. 313– 319, 2001.

[۹] ع. حاج علیلو، ع. سعیدی و م. عباسی، "تولید کاربرد تیتانیم و نانو کامپوزیت TiC-Al₂O₃ با استفاده از روتیل به روش سنتر احتراقی و آلیاژ سازی مکانیکی"، مجله فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۴، شماره ۱، صفحه ۹-۱، ۱۳۸۹.

[۱۰] م. رحیمی پور و ع. احمدی، "تاثیر تشکیل گرافیت بر خواص سایشی کامپوزیت Fe-TiC حاوی ۶ درصد حجمی کاربرد تیتانیم"، مجله فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۳، شماره ۱، صفحه ۲۹-۳۶، ۱۳۸۸.

- [11] M. Zakeri & M. Ramezani, “Synthesis of MoSi₂-TiC nanocomposite powder via mechanical alloying and subsequent annealing”, ceramics international, Vol. 38, pp. 1353–1357, 2012.

- [12] J. Subrahmanyam & R. mohan Rao, “Cumbustion synthesis of MoSi₂ TiC composite”, kanchanbagh, heydarabad-500258, india, j. mater. res, Vol. 10, No. 5, 1995.

[۱۳] م. ح. عنایتی، "مواد نانو ساختار"، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد اصفهان، چاپ اول، پائیز، ۱۳۸۶.

- [14] J. Subrahmanyam & M. Vijayakumar, “Review self-propagating high-temperature synthesis”, journal of materials science, Vol. 27, pp. 6249-6273, 1992.

- [15] Zuhair, Munir & U. Anselmi-Tamburini, “Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion”, materials science reports, Vol. 3, pp. 277-365, 1989.

- [16] Varma & J. P. Lebrat, “combustion synthesis of advanced materials”, chemical engineering science, Vol. 47, No. 9-11, pp. 2179-2194, 1992.

- [17] B. Khina, “effect of mechanical activation on shs: physicochemical mechanism”, international journal of self-propagating high-temperature synthesis, Vol. 17, No. 4, pp. 211–217, 2008.

۴- نتیجه گیری

نتایج آزمایشات نشان داد واکنش های شماره ۳، ۲۱، ۲۷، ۲۸، ۲۹، ۳۰ و ۳۱ بعنوان اجاق شیمیایی مناسب می باشند. با توجه به ترکیب نمونه اصلی در این تحقیق از ترکیب شماره ۳ بعنوان اجاق شیمیایی استفاده شد و نتایج استفاده از اجاق شیمیایی در سنتر نمونه های اصلی نشان داد که نمونه اصلی با موفقیت سنتر و دمای مورد استفاده نیز ۸۵۰ درجه سانتیگراد می باشد.

۵- سپاس و قدردانی

نویسندگان از اساتید گرامی آقای دکتر یغمایی بدلیل حل مسایل ترمودینامیکی و آقای حسن زاده و نورانی و سرکار خانم غفرانی جهت همراهی در انجام آنالیزهای پژوهش کمال تشکر و قدردانی رادارند.

۶- مراجع

- [۱] ع. حائریان اردکانی و م. همتی، "ترکیبهای بین فلزی"، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ۱۳۸۲.

[۲] ع. طیبی فرد، پایان نامه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۷۷.

[۳] م. رمضانی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ۱۳۹۰.

- [4] L. Sun & J. Pan, “TiC whisker-reinforced MoSi₂ matrix composites”, Materials Letters, Vol. 51, pp. 270–274, 2001.

- [5] J. Meng, J. Lu & S. Y. Wan, “Preparation and properties of MoSi₂ Composites reinforced by TiC, TiCN, and TiB₂” Mater. Sci. Eng. A, Vol. 396, pp. 277-284, 2005.

- [6] L. Sun & J. Pan, “Fabrication and characterization of TiC-particle-reinforced MoSi₂ composite”, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, PR China , Vol. 17, 2001.

- [7] K. Sheela Ramasesha, P. S. Tantri & K. Anup, Bhattacharya, “Synthesis and properties of MoSi₂

۷- پی نوشت ها

-
- [1] Chemical oven Activated Self Propagating High Temperature Synthesis (COSHS)
- [2] Self Propagating High Temperature Synthesis (SHS)
- [18] Barin, "Thermochemical data of pure substances", third edition, in collaboration with gregor platzki, 1995.
- [19] <http://chemsoc.velp.info/alloys.php>
- [20] http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/sgte/sgte_figs.htm