

## سنتز نانو کامپوزیت (MoSi<sub>2</sub>-20% TiC) به روش سنتز احتراقی خود گستر فعال شده مکانیکی (MASHS)

مهدی بدرلو<sup>۱\*</sup>، سید علی طیبی فرد<sup>۲</sup>، محمد ذاکری<sup>۳</sup>

### چکیده

در این پژوهش از مواد اولیه عنصری جهت تشکیل نانو کامپوزیت MoSi<sub>2</sub>-TiC استفاده شد. روش اجرای این پژوهش بر مبنای سنتز احتراقی با سازوکار فعال سازی مکانیکی (MASHS)<sup>۴</sup> برنامه ریزی شده بود. در این پژوهش برای فعال سازی پودرهای عنصری Mo، Si، Ti و C از آسیاب با نسبت وزنی گلوله به پودر ۵ به ۱، ۱۰ به ۱ و ۱۵ به ۱، هم‌چنین زمان آسیاب ۴، ۸، ۱۲ ساعت و دور آسیاب ۲۵۰ و ۳۰۰ دور در دقیقه استفاده شد. بعد از آسیاب، پودرها توسط پرس تک محور فشرده شدند. سنتز نمونه‌ها 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. بررسی الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده به روش MASHS نشان داد، کامپوزیت دی سیلیساید مولیبدن- کاربید تیتانیوم با موفقیت سنتز شده است. نتایج سنتز نانو کامپوزیت MoSi<sub>2</sub>-TiC به روش MASHS نشان داد، زمان آسیاب حدود ۴ ساعت، نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به ۱، سرعت چرخش آسیاب ۳۰۰ دور در دقیقه، فشار ثابت پرس ۳۰۰ MPa و دمای ۸۵۰ °C شرایط بهینه می‌باشند. محاسبه اندازه دانه‌ها توسط روش ریتولد نشان داد، اندازه بلورک کاربید تیتانیوم در شرایط بهینه در حدود ۲۸ نانومتر و اندازه بلورک دی سیلیساید مولیبدن بالای ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. هم‌چنین بررسی تصاویر SEM و TEM نانو ساختار بودن کامپوزیت را به اثبات رساند.

**واژه‌های کلیدی:** نانو کامپوزیت، کاربید تیتانیوم، دی سیلیساید مولیبدن، سنتز احتراقی فعال شده مکانیکی (MASHS).

<sup>۱</sup> - کارشناس ارشد مهندسی نانو مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی کرخ

<sup>۲</sup> - استادیار پژوهشکده نیمه هادیها، پژوهشگاه مواد و انرژی

<sup>۳</sup> - استادیار پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

\*- نویسنده مسئول مقاله: mahdibadarloo@yahoo.com

<sup>۴</sup> - Mechanically Activated Self Propagating High Temperature Synthesis (MASHS)

## پیشگفتار

مولیدن، مقاومت کششی از  $193\text{MPa}$  به  $397\text{MPa}$  و تافنس شکست از  $2/3\text{MPa/m}^{-1}$  به  $2/5\text{MPa/m}^{-1}$  افزایش یافته است [۶ و ۴] که نشان می‌دهد افزودن ذرات کاربید تیتانیوم و تشکیل کامپوزیت دی سیلیساید مولیدن-کاربید تیتانیوم، سبب افزایش خصوصیات مکانیکی دی سیلیساید مولیدن می‌شود. زو و همکارانش نشان دادند که اکسیداسیون کامپوزیت  $MoSi_2/TiC$  در بین  $500^\circ\text{C}$  تا  $800^\circ\text{C}$  به صورت سهمی تک مرحله‌ای و انرژی فعال سازی در این دما  $32\text{kJ/mol}$  محاسبه شده است. در دمای بیش از  $800^\circ\text{C}$ ، نمودار سهمی دو مرحله‌ای می‌شود که در مرحله اول، ابتدا ذرات  $TiC$  اکسید شده و سپس در مرحله دوم، ذرات  $MoSi_2$  اکسید می‌شوند. انرژی فعال سازی اکسید شدن  $130\text{kJ/mol}$  برای ذرات  $TiC$  و  $141\text{kJ/mol}$  برای ذرات  $MoSi_2$  محاسبه شده است [۸]. کاربید تیتانیوم دارای ویژگی‌هایی چون نقطه ذوب بالا، سختی بالا و مقاوم در برابر شوک حرارتی می‌باشد [۹]. با توجه به موارد ذکر شده، در این پژوهش از کاربید تیتانیوم به عنوان تقویت کننده جهت افزایش و تقویت خصوصیات مکانیکی دی سیلیساید مولیدن استفاده شد. تاکنون روش‌های گوناگونی مانند آلیار سازی مکانیکی [۱۰]، سنتز احتراقی [۱۱] و مخلوط شدن ذرات  $TiC$  و  $MoSi_2$  [۴] جهت تولید کامپوزیت  $MoSi_2-TiC$  استفاده شده است. استفاده از نانو ذرات در کامپوزیت‌ها، سبب افزایش استحکام و تشکیل نانو کامپوزیت می‌گردد [۱۲]. یکی از مهم‌ترین پارامترها در فرآیند سنتز احتراقی دمای آدیباتیک می‌باشد. این پارامتر در واقع دمایی است که در شرایط آدیباتیک، محصولات به آن دما خواهند رسید. مرزانوف بر اساس دمای آدیباتیک، یک معیار تجربی ارائه کرده است که اگر  $Tad < 1500\text{K}$  باشد احتراق رخ نمی‌دهد و اگر  $Tad > 2500\text{K}$  باشد، احتراق خود پیشرونده رخ می‌دهد. در محدوده  $1500\text{K} < Tad < 2500\text{K}$  موج احتراق نمی‌تواند منتشر شود؛ اما می‌توان به وسیله روش‌های خاصی از قبیل گرم کردن واکنش دهنده‌ها موجب انتشار موج احتراق شد. در صورتی که دمای آدیباتیک بسیار زیاد باشد، می‌توان از یک رقیق کننده استفاده کرد (به عنوان مثال در سنتز کاربید تیتانیوم از خود کاربید تیتانیوم استفاده شود) [۱۳]. البته محقق

سیلیسایدها به دلیل استحکام و مقاومت به اکسایش زیاد در دمای بالا، در چهل سال گذشته جهت استفاده مورد توجه واقع شدند. از تحقیقات انجام شده قبلی تنها یک پیشرفت موفقیت آمیز بوده است که منجر به شناسایی و استفاده از  $MoSi_2$  به عنوان المنت‌های حرارتی در کوره‌های دمابالا شد [۱]. دی سیلیساید مولیدن به دلیل مقاومت به اکسایش زیاد آن، به عنوان پوشش‌های محافظ بر روی آلیاژهای فلزی کاربرد دارد. در حال حاضر، نیاز به مواد سازه‌ای جدید برای کار در دماهای بالاتر، توجه به دی سیلیساید مولیدن به عنوان مواد سازه‌ای را مجدداً رونق داده و پیشرفت‌هایی در این زمینه در جریان است [۱]. میزان سختی دی سیلیساید مولیدن برابر  $80-87$  راکول سی، مقاومت مکانیکی فشاری بالا و مقاومت آن در برابر ضربه بسیار پائین است [۲]. دمای ذوب دی سیلیساید مولیدن در حدود  $2020^\circ\text{C}$  و چگالی آن  $6/26\text{g/cm}^3$  می‌باشد که تقریباً از میزان چگالی ابر آلیاژها  $25\%$  درصد پائین‌تر است [۳]. رفتار تغییر شکل موم سان از جنبه ترکیب نابجایی‌ها و سیستم‌های لغزش دوقلویی شدن و خزش مورد تحلیل قرار گرفته است. تبدیل تردی به شکل پذیری تقریباً در دمای  $1000^\circ\text{C}$  یا بالاتر رخ می‌دهد. چقرمگی را می‌توان با جاسازی فازهای ثانویه سخت (که معمولاً سرامیک‌ها هستند) به منظور توقف رشد ترک، در زمینه  $MoSi_2$  افزایش داد. بهبود خواص مکانیکی ترکیب  $MoSi_2$  با سایر فازها، سبب مطالعه بیش‌تر در جهت پیشرفت مواد مرکب جدید با پایه  $MoSi_2$  شده است [۱]. بیش‌ترین تحقیق بر روی سیستم  $MoSi_2-SiC$  [۴] انجام شده است. از سایر سیستم‌های مورد توجه می‌توان سیستم‌های  $MoSi_2-TiC$  [۶]،  $MoSi_2-Al_2O_3$  [۵] و یوتکتیک‌های  $MoSi_2-Mo_5Si_3$  [۷]،  $MoSi_2-Er_2Mo_3Si_4$  [۱]، فاز نرم چقرمه شده‌ی  $MoSi_2-Nb/Ta$  [۱] و سیستم‌های  $MoSi_2-Mo$  را نام برد. افزون بر آن  $MoSi_2$  به صورت فاز استحکام بخش در ترکیب کاربید سیلیسیوم ( $SiC$ ) و بریلایدها (ترکیبات بریلیوم و عناصر دیگر مثلاً  $NbBr_{12}$ ) مورد استفاده قرار گرفته است [۱]. لان سون و جینشن پن در مقالات خود به این نتیجه رسیدند که در اثر افزودن  $20\%$  درصد کاربید تیتانیوم ویسکریز شده به دی سیلیساید

مواد اولیه با هدف فعال سازی و عدم واکنش پودرها در مرحله آسیاب به ترتیب: زمان‌های آسیاب ۴، ۸ و ۱۲ ساعت، نسبت وزنی گلوله به پودر (BPR): به ترتیب ۵ به ۱، ۱۰ به ۱ و ۱۵ به ۱ و سرعت چرخش آسیاب: ۲۵۰ و ۳۰۰ دور در دقیقه انتخاب شدند، هم‌چنین میزان فشار پرس جهت تهیه قرص‌ها به میزان ۳۰۰ مگا پاسکال انتخاب شد. جهت کنترل اکسیداسیون در مرحله آسیاب از محفظه‌های فولادی کنترل شده با اتمسفر آرگون استفاده شد. جهت سنتز قرص‌های تهیه شده از کوره تیوبی کنترل شده با اتمسفر آرگون استفاده شد. و دمای مورد آزمایش نیز در محدوده  $700^{\circ}\text{C}$  تا  $1100^{\circ}\text{C}$  انتخاب شد.

### آنالیزها

برای بررسی تغییرات ایجاد شده در ساختار ذرات پودر پس از زمان‌های گوناگون آسیاب کاری و سنتز نمونه‌ها در کوره 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 پیک‌های XRD با مقادیر ارائه شده در کارت‌های JCPDS توسط نرم افزار XPert HighScore شناسایی شدند. اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش موجود در شبکه کریستالی ذرات پودر با تکنیک پهن شدن پیک‌های 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 نانومتر استفاده شد. ضمناً برای اثبات ابعاد نانو در نانوکامپوزیت به دست آمده، از دستگاه TEM فیلیپس مدل HT:150KV استفاده شده است.

دیگری به نام مونیبر 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  $\frac{\Delta H_{f,298}^{\circ}}{\Delta C_{p,298}} \leq 2000\text{K}$  باشد و یا به نوع دیگر، اگر  $T_{ad} \leq 1800\text{K}$  باشد، طریقه خود انتشاری به دست نمی‌آید؛ مگر اینکه از منابع حرارتی بیرونی استفاده کنیم. این امر با پیش گرم کردن نمونه‌ها، یا به وسیله قرار دادن اجاق شیمیایی در کنار آن، جهت حرارت دهی به نمونه صورت می‌گیرد. [۱۴، ۱۵]. پارامترهای موثر بر آسیاب نیز عبارتند از: نوع آسیاب و سرعت گشتاور آن، جنس، اندازه و توزیع اندازه گلوله‌های آسیاب، نسبت وزنی گلوله به پودر، میزان پر شدن محفظه آسیاب، اتمسفر درون محفظه آسیاب، زمان آسیاب کاری و درجه حرارت [۱۲]. فرآیند (MASHS)، گونه جدیدی از فرآیند (SHS) می‌باشد که توسط برنارد و همکارانش پیشنهاد شد. این فرآیند شامل یک مرحله آسیاب پر انرژی کوتاه مدت است که به وسیله یک واکنش خود گستر ادامه می‌یابد. از این روش به طور موفقیت آمیزی برای تولید نانوبلورها استفاده شده است. در واقع این روش ترکیبی از روش SHS و روش آلیاژ سازی مکانیکی می‌باشد [۱۶-۲۱]. بنابراین در این پژوهش، با توجه به بدیع بودن از روش سنتز احتراقی خود گستر فعال شده مکانیکی (MASHS) جهت سنتز نانو کامپوزیت MoSi<sub>2</sub>-TiC استفاده شد.

### مواد و روش‌ها

#### مواد اولیه و تجهیزات

ابتدا پودرهای فلزی مولیبدن، سیلیسیوم، تیتانیوم و کربن مطابق جدول (۱) تهیه و برای اطمینان از صحت ترکیب پودرها از آن‌ها آنالیز XRD گرفته شد، سپس به میزان استوکیومتری مطابق جدول (۱) با احتساب ۲۰ درصد وزنی کاربید تیتانیوم به میزان ۵۰ گرم پودر تهیه و در یک ظرف استریل پلاستیکی مخلوط شدند. عملیات آسیاکاری پودرهای عنصری در دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای مدل Retsch PM400 انجام شد. با توجه به نتایج تحقیقات رضانی و همکاران [۳] پارامترهای آسیاب

<sup>1</sup> - Mechanically Activated Self Propagating High Temperature Synthesis (MASHS)

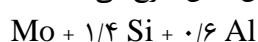
<sup>2</sup> - Self- Propagating High- Temperature Synthesis (SHS)

جدول ۱- مقدار خلوص و درصد وزنی عناصر مورد استفاده

عناصر	مولیبدن	سیلیسیوم	تیتانیوم	کربن
خلوص مواد	$\geq 99\%$	$\geq 99\%$	$\geq 98\%$	$\geq 99\%$
اندازه ذرات	$20\ \mu m$	$\leq 100\ \mu m$	$\leq 63\ \mu m$	$\leq 50\ \mu m$
درصد وزنی بر اساس $MoSi_2-20\% TiC$	۵۰/۴۶	۲۹/۵۴	۱۵/۹۹	۴/۰۱

## شرح فرآیند

آزمایش کوره سنتز نشدند، از اجاق شیمیایی استفاده شد. مواد اولیه اجاق شیمیایی که برای بالا بردن دما و فعال سازی پودر اصلی مناسب می باشد، از ترکیب آلومینیوم-مولیبدن و سیلیسیوم تشکیل شده است که توسط طیبی فرد [۲] استفاده و دمای کاری آن بین ۸۰۰ الی ۹۵۰ درجه سلسیوس تست شده است که فرمول مخلوط مواد آن بدین شرح می باشد:



کد نمونه های مورد آزمایش به شرح جدول (۲) می باشد:

ابتدا پودرهای فلزی (مولیبدن، سیلیسیوم، تیتانیوم و کربن) به نسبت ۲۰ درصد وزنی کاربرد تیتانیوم با یکدیگر مخلوط و سپس در محفظه فولادی ریخته شدند. پودرها به وسیله دستگاه آسیاب تک محفظه در پارامترهای اشاره شده، آسیاب و نمونه برداری نیز انجام شد. توسط قالب و فشار پرس ۳۰۰ MPa قرص هایی به قطر ۱۰ mm و ارتفاع ۲/۵ mm تهیه شدند. دمای کوره با پیرومتر اندازه گیری و قرص ها در کوره در محدوده دمایی اشاره شده آزمایش شد. برای سنتز نمونه هایی که در دمای مورد

جدول ۲- کد نمونه های مورد استفاده به همراه مشخصات آسیاب

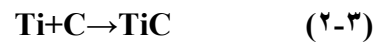
کد نمونه	زمان آسیاب به ساعت	نسبت وزنی گلوله به پودر	دور آسیاب (BPR)
D0	بدون آسیاب	-----	-----
D1	۸،۱۲،۴	۵	۲۵۰
D2	۸،۱۲،۴	۱۰	۲۵۰
D3	۸،۱۲،۴	۱۵	۲۵۰
HDT1	۴	۱۰	۳۰۰
HDT2	۸	۱۰	۳۰۰
HDF1	۴	۱۵	۳۰۰

نمونه های بالا قبل از سنتز می باشند و اضافه شدن حرف S به آخر کدها به معنای سنتز شدن نمونه ها می باشد

## نتایج و بحث

## بررسی واکنش و دمای آدیباتیک

واکنش‌های مورد انتظار به شرح ذیل می باشد:



مقادیر ترمودینامیکی هرکدام از واکنش‌ها با استفاده از کتاب ترمودینامیکی برین [۲۲]، به صورت مجزا محاسبه شد که در جدول (۳) آمده است.

بر اساس نظریه مرزائف [۱۳] در صورتی که  $2500\text{K} < T_{ad} < 1500\text{K}$  قرار گیرد، موج نمی‌تواند خود به خود انتشار یابد. و فقط با روش‌هایی مانند گرم کردن و ... می‌توان موج را در نمونه منتشر کرد. در ضمن بر اساس نظریه مونییر [۱۴-۱۵] در صورتی که  $T_{ad} > 1800\text{K}$  باشد، موج می‌تواند در نمونه منتشر شده و واکنش‌ها به صورت سنتز احتراقی خود گستر انجام می‌شود. بنابراین، مطابق نظریه‌های بالا چون دمای آدیباتیک کامپوزیت بالای  $1800$  درجه سلسیوس می‌باشد، بنابراین پیش بینی شده بود، موج احتراق در نمونه منتشر شده و واکنش‌ها به صورت سنتز 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 سنتز می‌گردد. با توجه به تحقیق برنارد و گافت [۲۳]، دمای افروزش پودرها در صورت آسیاب کردن با توجه به فعال شدنشان کاهش می‌یابد. پیش بینی شده بود که در صورت آسیاب کردن دمای افروزش به زیر  $1000^\circ\text{C}$  کاهش یابد. بوان و دربی [۲۴] در روش SHS دمای افروزش کاربید تیتانیوم را  $1300\text{K}$  و برای دی سیلیسیاید مولیبدن  $1217\text{K}$  به دست آورده‌اند. و سوپراهمانیام [۱۱] در روش SHS دمای افروزش کامپوزیت  $\text{MoSi}_2-20\%\text{TiC}$  را  $1330\text{K}$  و دمای افروزش کامپوزیت  $\text{MoSi}_2-40\%\text{TiC}$  را  $1360\text{K}$  به دست آورده‌اند. نتایج جدول (۴) نشان داد، کامپوزیت  $\text{MoSi}_2-20\%\text{TiC}$  با عملیات آسیاکاری در دمای  $800^\circ\text{C}$  سنتز شده است و با توجه به اینکه کامپوزیت مذکور در دمای  $750$  درجه سلسیوس در کوره سنتز نشده؛ اما در دمای  $800$  درجه سلسیوس سنتز شده است، لذا می‌توان نتیجه گرفت، دمای افروزش بین  $750$  الی  $800$  درجه سلسیوس می‌باشد. بنابراین، دمای افروزش از  $1330\text{K}$  [۱۱] به حدود  $1048-1098\text{K}$  کاهش یافته است.

جدول ۳- تعیین مقادیر ترمودینامیکی ترکیبات [۲۲] و محاسبه دمای آدیباتیک آن‌ها

$T_{ad}(\text{K})$	$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{kJ/mol})$	$\Delta G_{f,298}^\circ(\text{kJ/mol})$	درصد مولی TiC	درصد وزنی TiC	شماره واکنش
$1900\text{K}$	-۱۱۸/۸	-۱۱۸/۵	۰	۰	۱-۳
$3210\text{K}$	-۱۸۴/۵	-۱۸۰/۸	۱۰۰	۱۰۰	۲-۳
$2473\text{K}$	-۱۴۴/۳	-۱۴۲/۷	۳۸/۸۴	۲۰	۳-۳

جدول ۴- نتایج سنتز کامپوزیت با ۲۰ درصد کاربید تیتانیوم در آسیاکاری‌های متفاوت

اجاق شیمیایی	دماهایی که مورد آزمایش قرار گرفتند (مدت زمان نگهداری تا حدود ۵ دقیقه انجام گرفت)								نسبت وزنی گلوله به پودر	زمان آسیاب	دور آسیاب	نام ترکیب
	۸۵۰ °C	۱۱۰۰ °C	۱۰۵۰ °C	۱۰۰۰ °C	۹۵۰ °C	۹۰۰ °C	۸۵۰ °C	۸۰۰ °C				
√	×	×	×	×	×	×	×	×	۵	۴.۸.۱۲	۲۵۰ RPM	D1
√	×	×	×	×	×	×	×	×	۱۰	۴.۸.۱۲	۲۵۰ RPM	D2
√	×	×	×	×	×	×	×	×	۱۵	۴.۸.۱۲	۲۵۰ RPM	D3
√	×	×	×	×	×	×	×	×	۱۰	۴	۳۰۰ RPM	HDT1
-	-	-	√	√	×	×	×	×	۱۰	۸	۳۰۰ RPM	HDT2
-	-	-	-	-	√	√	√	×	۱۵	۴	۳۰۰ RPM	HDF1

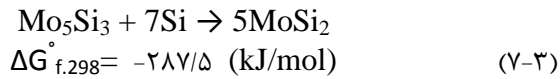
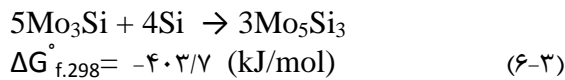
### بررسی ترمودینامیکی تشکیل دی سیلیساید مولیبدن

سیلیسیوم به اندازه کافی وجود داشته باشد، احتمال تشکیل ترکیب  $Mo_3Si$  به دلیل مثبت‌تر بودن انرژی آزاد گیبس آن، از دو ترکیب دیگر کم‌تر می‌باشد و صرفاً در صورتی تشکیل می‌شود که شرایط تشکیل دو ترکیب  $MoSi_2$  و  $Mo_5Si_3$  وجود نداشته باشد. با توجه به اینکه انرژی آزاد گیبس ترکیب  $Mo_5Si_3$  از ترکیب  $MoSi_2$  منفی‌تر است، بنابراین در شرایط استاندارد ترمودینامیکی و وجود مقادیر کافی مولیبدن و سیلیسیوم، ترکیب  $MoSi_2$  تشکیل نخواهد شد. بنابراین، مقدار هر کدام از آن‌ها می‌تواند عامل کنترل واکنش باشد.

بین سیلیسیوم و مولیبدن سه ترکیب  $Mo_5Si_3$ ،  $Mo_3Si$  و  $MoSi_2$  وجود دارد که مقادیر ترمودینامیکی آن‌ها به شرح جدول (۵) می‌باشد. براساس اصول تعادل ترمودینامیکی، یک واکنش در حالتی در تعادل ترمودینامیکی می‌باشد 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 (۳) در صورتی که مقدار مولیبدن و

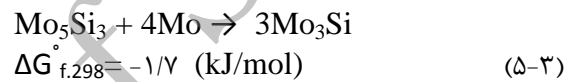
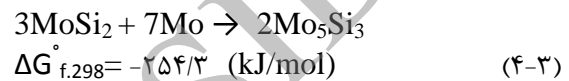
جدول ۵- مقایسه میان انرژی آزاد گیبس بر اساس یک مول مولیبدن و یک مول سیلیسیوم [۲۲]

بر اساس یک مول سیلیسیوم		بر اساس یک مول مولیبدن		$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (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)	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (kJ/mol)				
-۱۰۱/۷	-۱۰۲/۲	-۳۳/۹	-۳۴	-۱۰۱/۷	-۱۰۲/۲	$Mo_3Si$	۱
-۱۰۰/۸	-۱۰۱/۶	-۶۰/۵	-۶۱	-۳۰۲/۵	-۳۰۴/۹	$Mo_5Si_3$	۲
-۵۹/۴	-۵۹/۲	-۱۱۸/۸	-۱۱۸/۵	-۱۱۸/۸	-۱۱۸/۵	$MoSi_2$	۳



در روابط بالا، انرژی آزاد گیبس منفی می‌باشد. بنابراین، واکنش‌های فوق احتمالاً انجام می‌شوند. لذا وجود سیلیسیوم در سیستم، سبب تجزیه ترکیبات  $\text{Mo}_3\text{Si}$  و  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  شده و در نهایت ترکیب دی سیلیساید مولیبدن تشکیل خواهد شد. با توجه به اینکه توزین استوکیومتری ما بر اساس ترکیب دی سیلیساید مولیبدن می‌باشد. اگر ترکیب دی سیلیساید مولیبدن تشکیل نشود، ما در سیستم مولیبدن اضافه نخواهیم داشت. بنابراین، واکنش‌های ۳-۴ و ۳-۵ انجام نمی‌شوند. در صورتی که ترکیب  $\text{Mo}_3\text{Si}$  و  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  تشکیل شود، سیستم با سیلیسیوم اضافه مواجه خواهد شد. در نتیجه، واکنش‌های 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 آدیباتیک سه ترکیب فوق در جدول (۶) آورده شده است.

براساس جدول (۵) در صورتی که مقدار سیلیسیوم و مولیبدن به اندازه کافی وجود داشته باشد، آنگاه ترکیب  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  دارای منفی‌ترین انرژی آزاد گیبس و در صورتی که مقدار مولیبدن کم باشد، ترکیب  $\text{MoSi}_2$  دارای منفی‌ترین انرژی آزاد گیبس و در صورتی که مقدار سیلیسیوم کم باشد، ترکیب  $\text{Mo}_3\text{Si}$  دارای منفی‌ترین انرژی آزاد گیبس خواهد شد. برای تحلیل بیشتر، واکنش‌های بین سه ترکیب مذکور با مولیبدن و سیلیسیوم اضافه بررسی می‌شود: در صورتی که مولیبدن اضافه در سیستم داشته باشیم، آنگاه واکنش‌های زیر تشکیل می‌شود:



همان گونه که مشاهده می‌شود، انرژی آزاد واکنش‌های بالا منفی می‌باشد. بنابراین، در صورت وجود مولیبدن اضافه از لحاظ ترمودینامیکی واکنش‌های فوق احتمالاً انجام می‌شوند. بنابراین، مولیبدن اضافه مانع ایجاد دی سیلیساید مولیبدن می‌شود. حال در صورتی که مقدار سیلیسیوم اضافه در سیستم داشته باشیم، آنگاه واکنش‌های زیر تشکیل می‌شود:

جدول ۶- دمای آدیباتیک محاسبه شده برای ترکیبات مابین مولیبدن و سیلیسیوم [۲]

ردیف	نوع ترکیب	$\Delta G_{f,298}^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H_{f,298}^\circ$ (kJ/mol)	Tad[(°C(K))]
۱	$\text{Mo}_3\text{Si}$	-۱۰۲/۲	-۱۰۱/۷	۱۱۵۰(۱۴۲۳)
۲	$\text{Mo}_5\text{Si}_3$	-۳۰۴/۹	-۳۰۲/۵	۱۴۵۲(۱۷۲۵)
۳	$\text{MoSi}_2$	-۱۱۸/۵	-۱۱۸/۸	۱۶۴۰(۱۹۱۳)

سیلیساید مولیبدن گرفته می شود. نتایج تحقیقات که منجر به سنتز دی سیلیساید مولیبدن شده است، استدلال‌های فوق را تایید می‌نماید.

### بررسی ترمودینامیکی تشکیل کاربید تیتانیوم

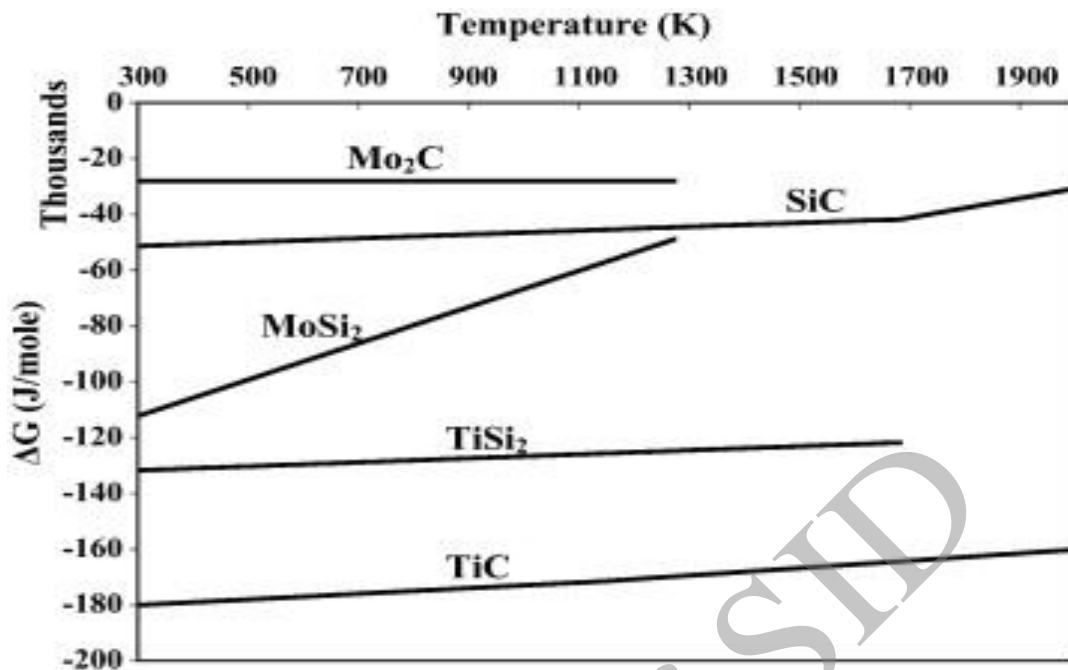
در جدول (۷)، ترکیبات بر اساس مصرف یک مول تیتانیوم مقایسه شدند. همان گونه که مشاهده می‌شود، کاربید تیتانیوم از ترکیبات دیگر جدول منفی‌تر خواهد بود که نشان می‌دهد، احتمالاً ترکیب کاربید تیتانیوم تشکیل شود. در شکل (۱) مقایسه‌ای میان انرژی آزاد گیبس برای ترکیبات کاربیدی صورت گرفته است که براساس آن انرژی آزاد گیبس کاربید تیتانیوم تا دمای  $1900\text{K}$  از انرژی آزاد گیبس کاربید مولیبدن و کاربید سیلیسیوم منفی‌تر می‌باشد. بنابراین، پیش بینی می‌شود در شرایط تعادلی از میان کاربیدهای فوق فقط کاربید تیتانیوم تشکیل شود.

بر اساس نظریه مونیبر [۱۴-۱۵] در صورتی که دمای آدیباتیک کم‌تر از  $1800\text{K}$  باشد، موج احتراق نمی‌تواند در نمونه منتشر شود. بنابراین، از سه ترکیب بالا فقط دی سیلیساید مولیبدن قادر است بدون اعمال پیش گرمایش سنتز شود. در این خصوص گفته می‌شود: جهت سنتز احتراقی ترکیب  $Mo_3Si$  نیاز به پیش گرمایش تا  $500^\circ\text{C}$  می‌باشد و برای ترکیب  $Mo_5Si_3$  نیز به پیش گرمایش در دمای  $(300 - 400)^\circ\text{C}$  نیاز می‌باشد؛ ولیکن این واکنش پایدار نبوده و موج احتراق سریعاً متوقف می‌شود [۲]. بنابراین، بر اساس مقدمه بالا در نمونه‌هایی که پیش گرمایش صورت نمی‌گیرد، احتمال تشکیل ترکیبات  $Mo_3Si$  و  $Mo_5Si_3$  به شدت کاهش یافته و ترکیب دی سیلیساید مولیبدن به راحتی سنتز می‌شود. از سوی دیگر با توجه به اینکه سازوکار تشکیل ترکیبات  $Mo_3Si$  و  $Mo_5Si_3$  بر اساس دیفیوژن جامد-جامد می‌باشد و نسبت به سازوکار تشکیل ترکیب  $MoSi_2$  که دیفیوژن جامد-مایع می‌باشد [۲]، فرآیندی زمان بر است. در نتیجه، با اعمال سرعت‌های گرمایش بالا عملاً فرصت سنتز از دو فاز  $Mo_3Si$  و  $Mo_5Si_3$  به نفع فاز دی

جدول ۷- مقایسه انرژی آزاد گیبس بر اساس یک مول تیتانیوم [۲۲]

$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{kJ/mol})$	$\Delta H_{f,298}^\circ(\text{kJ/mol})$	$\Delta G_{f,298}^\circ(\text{kJ/mol})$	$\Delta G_{f,298}^\circ(\text{kJ/mol})$	نوع ترکیب	ردیف
بر اساس یک مول تیتانیوم		بر اساس یک مول تیتانیوم			
----	----	-۱۱۶/۴	[۵۲]-۵۸۲/۱	$Si_4Ti_5$	۱
-۱۱۵/۸	-۵۷۹/۱	-۱۱۶/۳	-۵۸۱/۴	$Si_3Ti_5$	۲
-۱۲۹/۷	-۱۲۹/۷	-۱۲۹/۵	-۱۲۹/۵	$SiTi$	۳
-۱۳۴/۳	-۱۳۴/۳	-۱۳۲/۱	-۱۳۲/۱	$Si_2Ti$	۴
-۱۸۴/۵	-۱۸۴/۵	-۱۸۰/۸	-۱۸۰/۸	$TiC$	۵



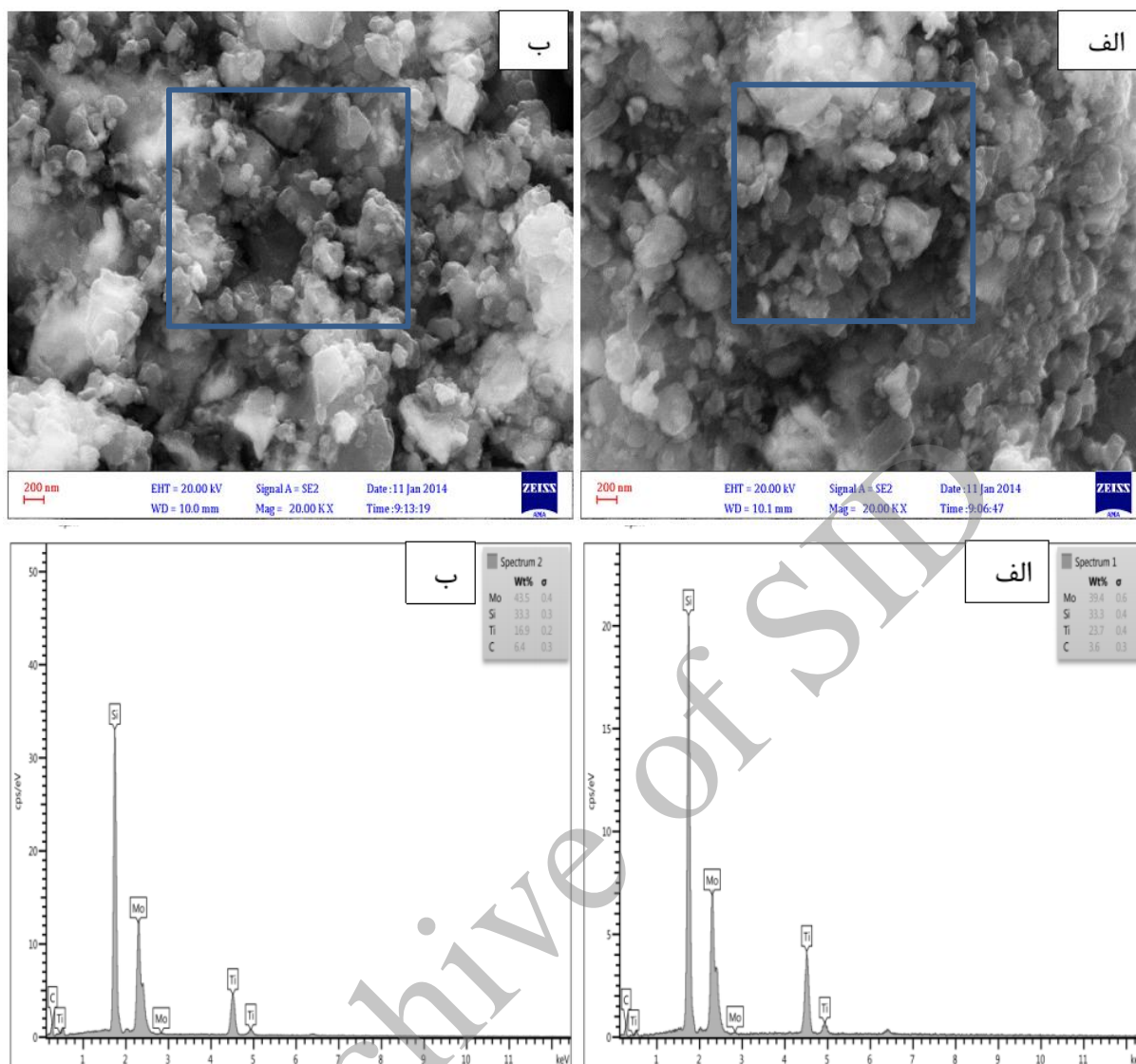


شکل ۱- مقایسه انرژی آزاد برخی از ترکیبها با یکدیگر [۲۵]

### بررسی مورفولوژی نمونه‌های آسیاب شده قبل از سنتز

هم‌چنین، محاسبه اندازه بلورک عناصر از الگوهای XRD پودرها قبل از سنتز نشان می‌دهد که اندازه بلورک تیتانیوم و کربن از سیلیسیوم و مولیبدن کوچک‌تر می‌باشد. بنابراین پیش بینی می‌شود، اندازه ذرات کاربید تیتانیوم سنتز شده، ریزتر از دی سیلیساید مولیبدن باشد که محاسبات انجام گرفته نشان می‌دهد، اندازه بلورک کاربید تیتانیوم سنتز شده در حد ۲۸ نانو متر و اندازه بلورک دی سیلیساید مولیبدن بالای ۱۰۰ نانو متر بوده است.

در شکل (۲) مورفولوژی دو نمونه HDF1 و HDT2 نشان داده شده است. همان گونه که ملاحظه می‌شود، اندازه ذرات به طور یکنواخت ریز نشده و ذرات ریز و درشت در کنار یکدیگر وجود دارند. با توجه به اینکه بیش‌ترین حجم پودرها مربوط به مولیبدن و سیلیسیوم می‌باشد، لذا با در نظر گرفتن حجم مواد ریز و درشت به نظر می‌رسد بعد از آسیاب هنوز اندازه ذرات مولیبدن و سیلیسیوم بزرگ‌تر از اندازه ذرات تیتانیوم و کربن باشند و

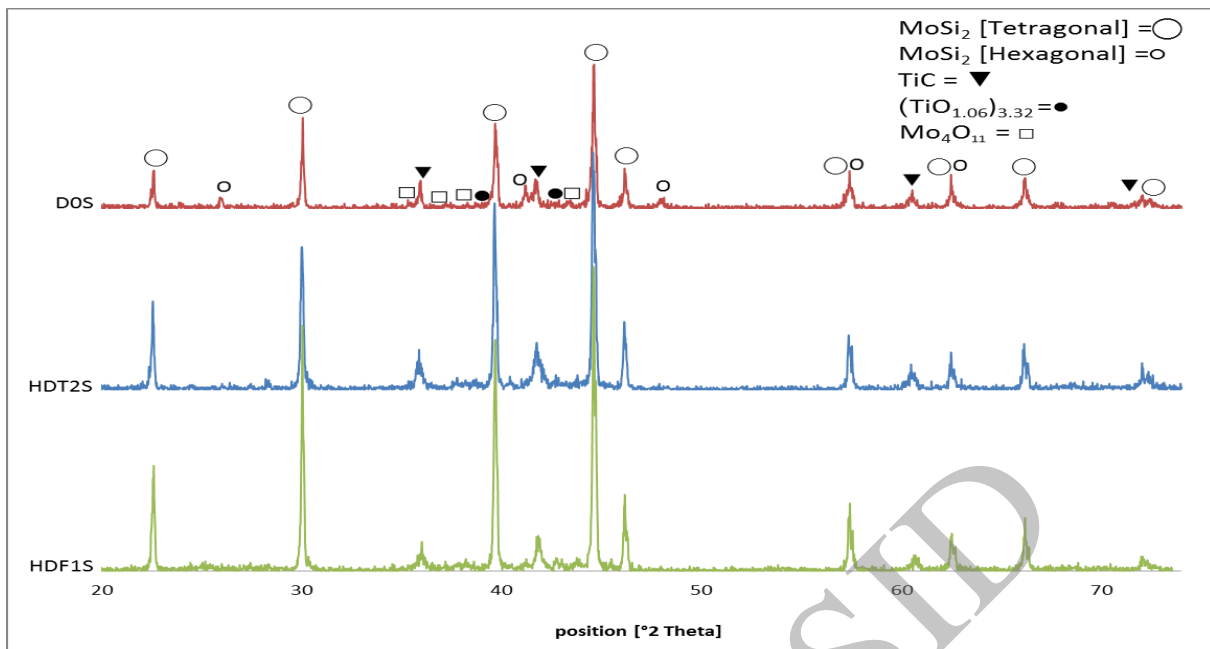


شکل ۲- مورفولوژی و آنالیز EDS نمونه‌ها در شرایط سرعت چرخش آسیاب 300RPM: (الف) نمونه با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به یک و زمان ۸ ساعت آسیاب (HDT2) (ب) نمونه با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به یک و زمان ۴ ساعت آسیاب (HDF1)

ناخالصی و مواد ناخواسته نیز سنتز شده است که با آسیاب کردن نمونه‌ها مواد ناخواسته کاهش یافته است. در نمونه HDT2S نسبت به نمونه HDF1S شدت پیک‌های دی سیلیساید مولیبدن کمتر و شدت و پهن شدگی پیک‌های کاربید تیتانیوم مقداری بیشتر می‌باشد. در هر دو نمونه ترکیب ناخواسته بین فلزی مشاهده نمی‌شود. با توجه به اینکه در نمونه HDT2S زمان آسیاب بیشتر و دمای سنتز بالاتر می‌باشد، تغییر قابل ملاحظه‌ای در آنالیز XRD مشاهده نمی‌شود.

### بررسی الگوهای XRD و مورفولوژی نمونه‌های سنتز شده

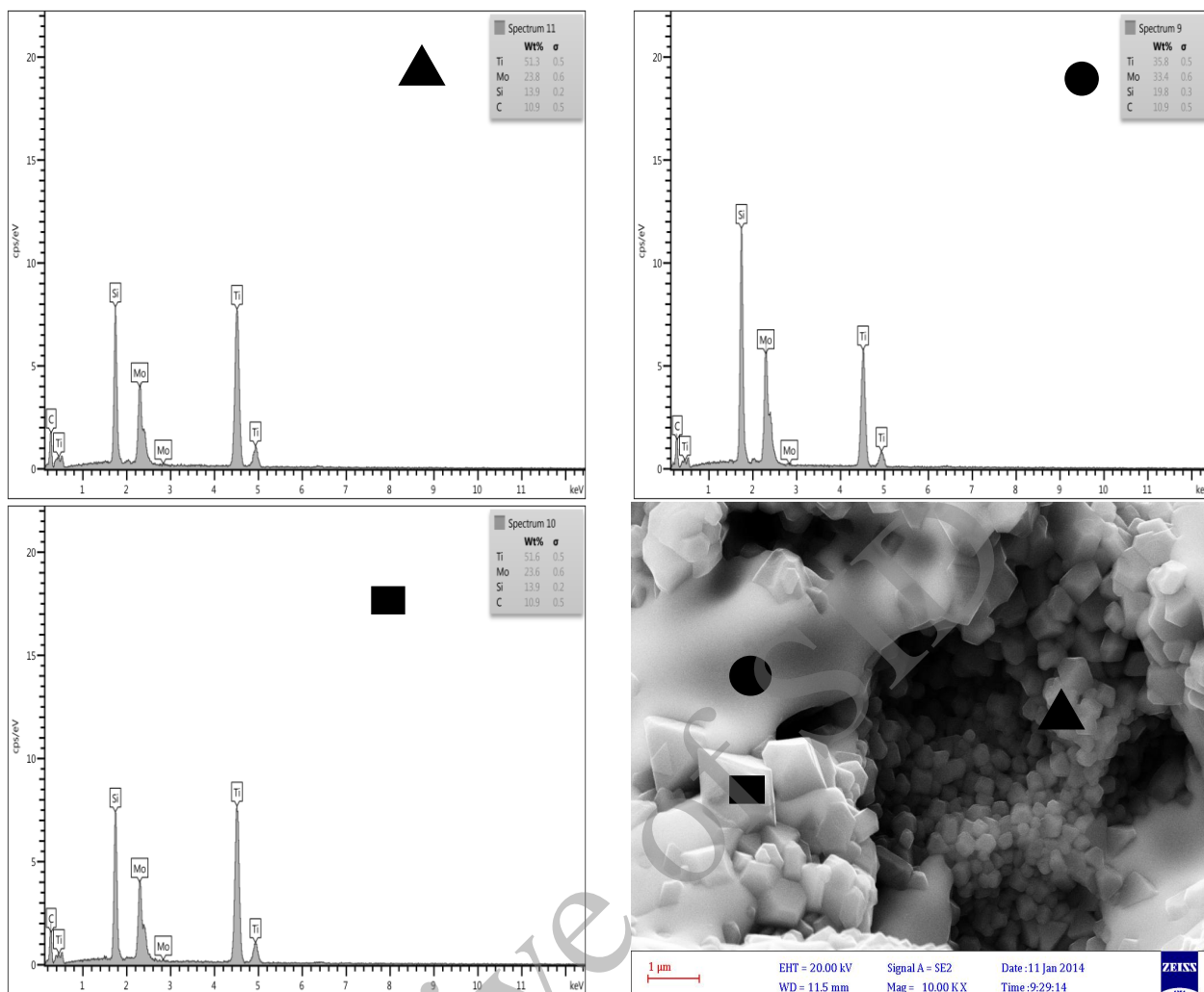
فرق بین روش SHS و MASHS در این است که ما در روش MASHS نمونه‌ها را آسیاب می‌کنیم تا پودرها فعال شده و به تبع آن دمای سنتز کاهش و ناخالصی نیز کاهش یابد. لذا برای مقایسه این دو روش نمونه DOS که نمونه بدون آسیاب می‌باشد، آورده شده است. همان گونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود در نمونه DOS علاوه بر سنتز مواد خواسته شده، مقداری



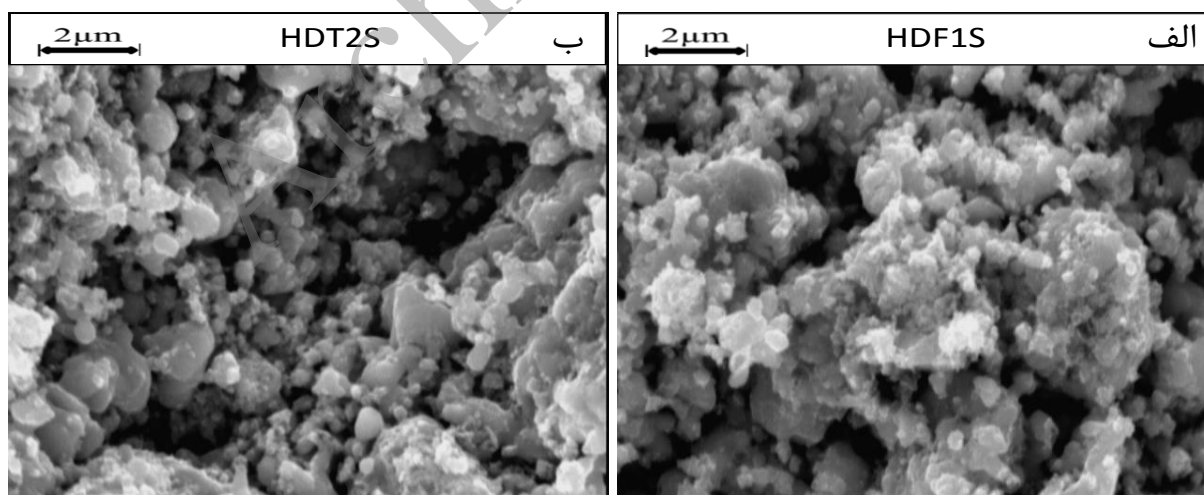
شکل ۳- مقایسه الگوهای XRD نمونه‌ها بر اساس سرعت چرخش آسیاب 300RPM به ترتیب از بالا به پایین: نمونه بدون آسیاب (D0S)، نمونه با ۸ ساعت آسیاب و نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به یک (HDT2S)، نمونه با ۴ ساعت آسیاب و نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به یک (HDF1S)

مشاهده می‌شود که اندازه دانه‌های نمونه HDF1S نسبت به دانه‌های نمونه HDT2S ریزتر باشد، از نظر همگنی نیز تقریباً هر دو نمونه با یکدیگر برابرند. بنابراین بر اساس مورفولوژی نیز نمونه HDF1S بهتر از نمونه HDT2S می‌باشد. لذا از لحاظ اقتصادی نمونه HDF1S، نمونه بهینه می‌باشد. بنابراین، نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به یک، زمان آسیاب ۴ ساعت و سرعت چرخش آسیاب ۳۰۰ rpm شرایط بهینه آسیاب سنتز نانو کامپوزیت MoSi<sub>2</sub>-20% TiC به روش MASHS می‌باشد. در شکل (۶) تصویر TEM نمونه HDF1S نشان داده شده است. با توجه به اینکه آنالیز EDS گرفته نشده است، لذا در مورد ترکیب بلورک‌ها نمی‌توان اظهار نظر قطعی نمود. همان گونه که در تصاویر SEM و آنالیز XRD نانو ساختار بودن کامپوزیت نشان داده شد، تصاویر TEM نیز نانساختار بودن کامپوزیت MoSi<sub>2</sub>-TiC را تایید نمود.

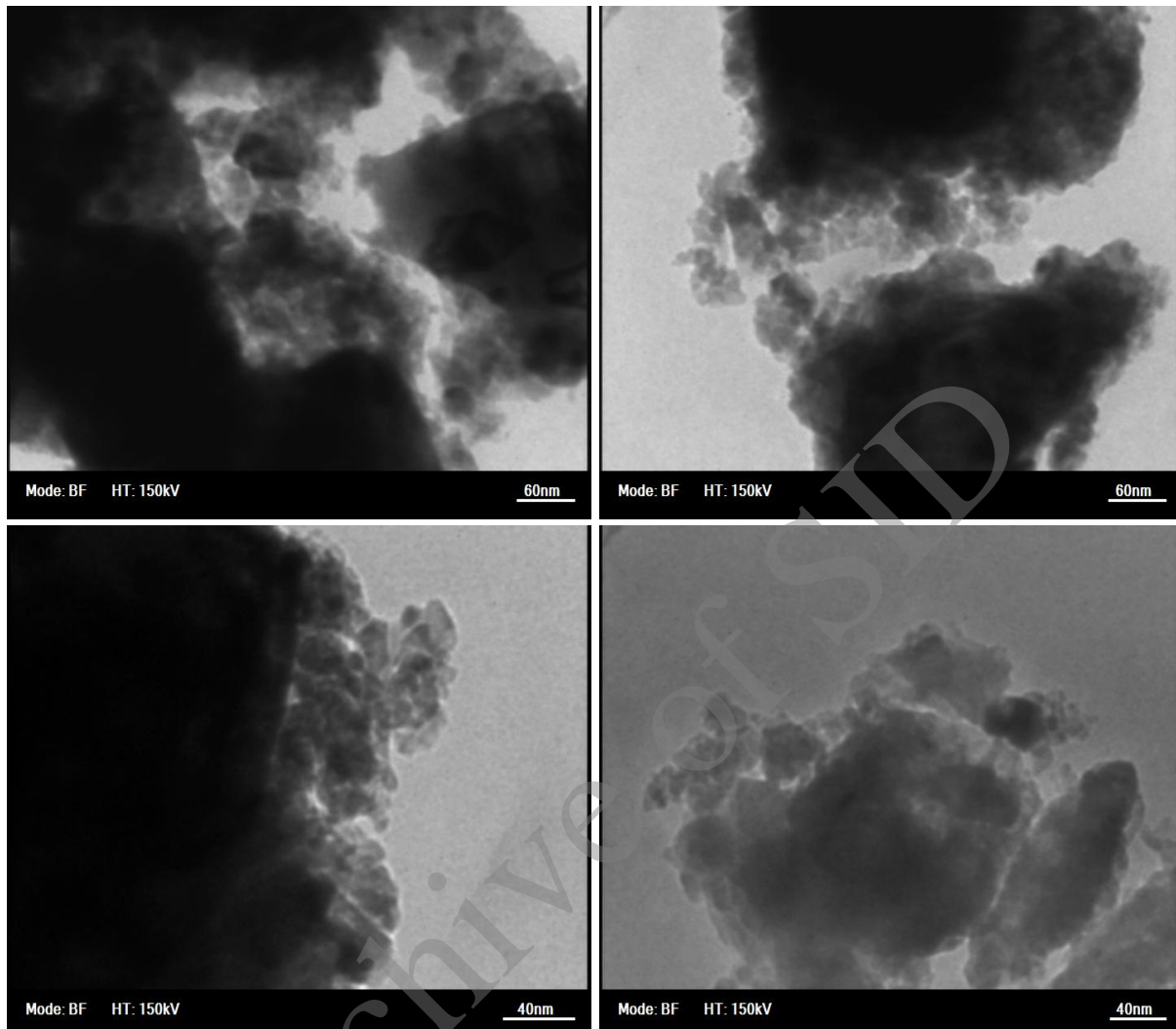
در شکل (۴)، مورفولوژی نمونه بدون آسیاب سنتز شده توسط اجاق شیمیایی نشان داده شده است. ذوب شدگی کاملاً در نمونه پیداست و با توجه به آنالیز EDS که از دانه‌های باقیمانده و ذوب شده گرفته شد. به نظر می‌رسد، دی سیلیساید مولیبدن ذوب سطحی شده و دانه‌های کاربید تیتانیوم بدون ذوب شدن در بین آن‌ها جای گرفته‌اند. دمای آدیباتیک کامپوزیت ۲۴۰۰°C می‌باشد؛ اما دمای احتراق کم‌تر از این مقدار است. لذا به نظر می‌رسد، ذوب شدگی دی سیلیساید مولیبدن در این حجم مربوط به اجاق شیمیایی باشد. با توجه به این موضوع که نمونه آسیاب نشده است، لذا همگنی خوبی در نمونه دیده نمی‌شود به طوری که نقاط تمرکز کاربید تیتانیوم و دی سیلیساید مولیبدن به وضوح قابل مشاهده می‌باشد. هم‌چنین در تصویر SEM مربوط به شکل (۵)



شکل ۴- مورفولوژی و آنالیز EDS برای نمونه بدون آسیاب و سنتز شده با اجاق شیمیایی



شکل ۵- مقایسه تصاویر نمونه های سنتز شده با شرایط آسیاب سرعت چرخش آسیاب ۳۰۰ RPM: تصویر (الف) نمونه با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به یک و ۴ ساعت آسیاب و تصویر (ب) نمونه با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به یک با ۸ ساعت آسیاب



شکل ۶- تصویر TEM در بزرگنمایی متفاوت از نمونه سنتز شده با شرایط آسیاب نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به ۱ و زمان ۴ ساعت با سرعت چرخش آسیاب ۳۰۰RPM

### سپاس و قدردانی

در پایان از استاد گرامی آقای دکتر یغمایی به دلیل حل مسایل ترمودینامیکی و آقایان حسن زاده و نورانی و سرکار خانم غفرانی جهت همراهی در انجام آنالیزهای پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارم.

### نتیجه گیری

نمونه‌ها با شرایط آسیاب سرعت چرخش آسیاب ۳۰۰rpm، نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به یک و زمان ۴ ساعت آسیابکاری در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  بدون اجاق شیمیایی و نمونه با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به یک در ۸ ساعت در دمای  $95^{\circ}\text{C}$  بدون اجاق شیمیایی سنتز شدند. بنابراین، با توجه به جمیع جهات، شرایط سرعت چرخش آسیاب ۳۰۰rpm با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به یک در زمان ۴ ساعت آسیاب شرایط بهینه آسیاب جهت سنتز نانوکامپوزیت  $\text{MoSi}_2\text{-}20\%\text{TiC}$  می‌باشد.

**References:**

- ۱- حائریان اردکانی ع، همتی م، ترکیبهای بین فلزی، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ۱۳۸۲.
- ۲- طیبی فرد ع، پایان نامه کارشناسی ارشد، " بررسی پارامترهای موثر بر سنتز مولیبدن دی سیلیساید ( $MoSi_2$ ) به روش SHS " پژوهشگاه مواد و انرژی ۱۳۷۷.
- ۳- رضانی م، پایان نامه کارشناسی ارشد، " سنتز درجای پودر نانو کامپوزیتی  $MoSi_2-TiC$  با روش آلیاژ سازی مکانیکی " دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه ۱۳۹۰.
- 4- L. Sun, J. Pan "TiC whisker-reinforced  $MoSi_2$  matrix composites", Materials Letters 51, pp270-274, 2001.
- 5- J. Meng, J. Lu, J. wang, S.yang "Preparation and properties of  $MoSi_2$  Composites reinforced by TiC, TiCN, and  $TiB_2$ " engineering A396, pp277-284, 2005.
- 6- L. Sun, J. Pan "Fabrication and characterization of TiC-particle-reinforced  $MoSi_2$  composite" J.European ceramic society 22, pp791-796, 2002.
- 7- Sheela, K. Ramasesha, S. Tantri, P.Bhattacharya, K. Anup "Mosi2 and mosi2- based materials as structural ceramics" ,Metals Materials And Processes, 12, pp 181-190, 2003.
- 8- Q. Zhu, K. Shobu, Y. Zeng, T. Watanabe " Oxidation Behavior Of Hot-Pressed  $Mosi_2-Tic$  Composite" Journal Of Materials Science36, pp313- 319, 2001.
- ۹- ب.امینی کیا، ص. فیروزی " بررسی تاثیر پارامتر زمان آسیاب کاری بر ریز ساختار نهایی پودر  $TiB_2-TiC$  نانو کریستالی تولیدی به روش سنتز احتراقی تحت ماکروویو" مجله مواد نوین، جلد ۵، شماره ۱، پائیز ۱۳۹۳ صفحه ۱۵-۲۶.
- 10- M. Zakeri, M. Ramezani " Synthesis of  $MoSi_2-TiC$  nanocomposite powder via mechanical alloying and subsequent annealing" Ceramics International 38, pp1353-1357, 2012.
- 11- J. Subrahmanyam, R. Mohan Rao " Cumbustion synthesis of  $MoSi_2-TiC$  composite" Kanchanbagh, Heydarabad-500258, India, J.Mater. Res, Vol. 10,No.5, May 1995.
- ۱۲- محمد حسین عنایتی، " مواد نانو ساختار"، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد اصفهان، چاپ اول، پائیز سال ۱۳۸۶.
- 13- J.Subrahmanyam, M.Vijayakumar "Review Self-Propagating High-Temperature Synthesis" Journal Of Materials Science 27, pp6249-6273, 1992.
- 14- Zuhair A. Munir, U. Anselmi-Tamburini "Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion" Materials Science Reports 3, pp277-365, 1989.
- 15- A. Varma, J. P. Lebrat " Combustion synthesis of advanced materials" Chemical Engineering Science, Vol\_ 47, No . 9-11, pp 2179-2194, 1992.
- 16- T. Grigorieva, M. Korchagin and N. Lyakhov "Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies" kona No.20, 2002.
- 17- F.Bernard, and E.Gaffet, Mechanical alloying in SHS research, Int. J. SHS, vol. 10, no. 2, pp. 109-132, 2001.
- 18- F. Bernard ,S. Paris and E. Gaffet "Mechanical activation as a new method for SHS" Advances in Science and Technology Vol. 45, pp. 979-988, 2006.
- 19- M. A. Korchagin, T. F. Grigor'eva, B. B. Bokhonov, M. R. Sharafutdinov, A. P. Barinova, and N. Z. Lyakhov "Solid-state combustion in mechanically activated SHS systems.I. Eect of activation time on process parameters and combustion product composition" Combustion, Explosion, and Shock Waves, Vol. 39, No. 1, pp. 43-50, 2003.

- 20- L. Takacs "Self-sustaining reactions induced by ball milling" Progress in Materials Science 47, pp355–414, 2002.
- 21- B. B. Khina "Effect of mechanical activation on SHS: physicochemical mechanism" International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Vol. 17, No. 4, pp211–217, 2008.
- 22- I. Barin, " Thermochemical data of pure substances", Third Edition, in collaboration with Gregor Platzki, 1995.
- 23- F. Bernard, E. Gaffet, "Mechanical alloying in SHS research", Int. J. SHS, vol. 10, no. 2, pp. 109–132, 2001.
- 24- C.R. Bowen and B. Derby " Self propagation high temperature synthesis of ceramic materials " British Ceramic Transactions, vol.96 No.1, 1997.
- 25- <http://chemsoc.velp.info/alloys.php>  
[http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/SGTE/SGTE\\_Figs.htm](http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm).

Archive of SID