

## بررسی تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر اندازه کریستالیت‌ها و ریزساختار نانوکامپوزیت‌های MoSi<sub>2</sub>-SiC تهیه شده به روش SHS

سیدعلی طیبی فرد\*، رحیم یزدانی راد و اصغر کاظم‌زاده

پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۶/۴/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۳۸۷/۹/۳۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۷/۱۰/۵

**چکیده** در این تحقیق، نانوکامپوزیت MoSi<sub>2</sub>-SiC با استفاده از مواد اولیه عنصری (Mo+Si+C) با استفاده از روش سنتز احتراقی-فعال شده مکانیکی به کمک فناوری اجاق شیمیایی تهیه شد. برای این کار پس از مخلوط و خرد کردن مکانیکی مواد اولیه اصلی و رسیدن به ابعاد نانومتری، و مخلوط مواد اولیه فرعی (Mo+Si+Al) نمونه‌هایی به‌طور جداگانه از این دو پودر مخلوط تهیه و به روش SHS سنتز شد. محصول نهایی تحت آنالیزهای TEM، SEM، XRD قرار گرفت. با بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر فرآیند در نهایت نانوکامپوزیت MoSi<sub>2</sub>-SiC با اندازه کریستالیت‌های زیر ۱۰۰ نانومتر با موفقیت سنتز شد.

**کلمات کلیدی** نانوکامپوزیت، MoSi<sub>2</sub>، SiC، سنتز احتراقی خودگستر، SHS، فعال‌سازی مکانیکی، اجاق شیمیایی.

## The Synthesis of MoSi<sub>2</sub>-SiC Nano Structural Composites by SHS

S.A. Tayebifard\*, R. Yazdani Rad and A. Kazemzadeh

Materials and Energy Research Center

**Abstract** A MoSi<sub>2</sub>-SiC nano-composite from Mo, Si, C powders has been prepared by employing a combination of high-energy milling and SHS in Oven Chemical mode. Nano powders of (Mo+Si+C) mixtures and co-combustion powders (Mo-Si-Al) were prepared by milling process and mixing, respectively and separately then they was subjected to SHS synthesis. Final Products were subsequently characterized by XRD, SEM and TEM. After optimization of milling-times and use of oven chemical mode, MoSi<sub>2</sub>-SiC with crystallite sizes in the order of 100nm were successfully synthesized.

**Keywords** Nano Composite, MoSi<sub>2</sub>, SiC, Self-Propagating High Temperature Synthesis, SHS, Mechanical Activation, Oven Chemical.

\*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین‌دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی.

تلفن: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۱، پیام‌نگار: a-tayebi@merc.ac.ir

## ۱- مقدمه

کاربردی ترین نانوموادها مطرح به شمار می آیند. چنانچه اشاره شد هدف از اجرای پروژه تهیه نانوکامپوزیت  $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$  با استفاده از روش SHS بود؛ ولیکن با وجود مزیت های متعددی که برای روش SHS بیان شده است، رشد افراطی دانه ها یکی از عیوب این روش است که محصول را از ویژگی های نانومواد تهی می کند [۷]. برای رفع این مشکل ابتدا پودر مخلوط در آسیاب های ویژه (آسیاب سیاره ای) آسیاب شود. سپس از این پودر برای تهیه نمونه های نهایی استفاده شود. این روش به شیوه فعال سازی مکانیکی معروف شده است [۸]. البته در اینجا اعمال بیش از حد زمان یا کار مکانیکی بر پودرها ممکن است سبب سنتز فازهای ناخواسته شود؛ بنابراین زمان بهینه آسیاب را باید در نظر گرفت [۸].

## ۲- نحوه انجام آزمایش

در این پژوهش از پودرهای فلزی Mo و Si و C برای تهیه نمونه های اصلی و پودرهای فلزی Mo و Si و Al جهت تهیه نمونه های کمک احتراق (جدول ۱) استفاده شده است. با توجه به فرمولاسیون کامپوزیت مورد نظر ( $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ ) و نمونه کمک احتراق ( $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x), x=0.5$ ) پودرهای مواد اولیه توزین شدند [۲]. سپس پودر مواد اولیه کامپوزیت برای آسیاب فرستاده شد [۹]. پودر نمونه کمک احتراق نیز به کمک همزن مغناطیسی مجهز به گرم کن (Heater-Magnetic Stirrer) در محیط آلی (متانول) با هم مخلوط و در نهایت خشک شد. در ادامه با پرس، نمونه های خام از دو فرمولاسیون تهیه شد. در نهایت هر نمونه با ترکیب اصلی (کامپوزیت  $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ ) به همراه نمونه ای با ترکیب کمک احتراق در رآکتور احتراق در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد تحت اتمسفر آرگن به روش SHS سنتز شد [۲].

$\text{MoSi}_2$  با وجود داشتن ویژگی های حرارتی و الکتریکی دما بالای منحصربه فرد، ضعف خواص مکانیکی و مقاومت پایین اکسیداسیون در دماهای پایین نیز دارد. به همین دلیل نیاز به آلیاژسازی با برخی فلزات و یا تهیه کامپوزیت های مختلف با برخی فلزات یا سرامیک ها دارد [۱].  $\text{SiC}$  به منزله فاز دوم کامپوزیت های مذکور یکی از کاندیداهای مطرح در این عرصه است [۲].

در مقایسه با روش های مرسوم برای سنتز  $\text{MoSi}_2$  و کامپوزیت های آن، روش SHS با توجه به سادگی فرآیند، زمان کوتاه واکنش، بازدهی مناسب، ارزانی تجهیزات و... به تازگی توجه بسیاری از محققان را جلب کرده است [۳-۴]. در این تحقیق از این شیوه برای سنتز ترکیبات مورد نظر استفاده شده است.

در کامپوزیت مورد نظر،  $\text{SiC}$  نیز باید همراه مولیدن دیسیلیساید سنتز شود و شروع واکنش روبه جلو این ترکیب اگر غیرممکن نباشد بسیار مشکل است؛ بنابراین به کارگیری فناوری هایی جهت کمک به شروع واکنش SHS و گسترش آن به سراسر نمونه ضروری است [۵]. یکی از این روش ها شیوه اجاق شیمیایی یا Oven Chemical است. این روش برای مخلوط هایی با واکنش گرمزای ضعیف کاربرد دارد. در این حالت مخلوط با واکنش گرمزای ضعیف در مجاور مخلوط دیگر با واکنش گرمزای شدید قرار می گیرد. وقتی که نمونه اخیر، با شروع واکنش گرمای زیادی تولید می کند که در نتیجه نمونه اول نیز مجبور به واکنش می شود [۶]. در این کار از نمونه با ترکیب  $\text{Mo-Si-Al}$  در نقش کمک احتراق استفاده شده است.

از طرف دیگر امروزه نانوفناوری چهره جدیدی از مواد را با خواص و کاربردهای نو به نمایش گذاشته است. کامپوزیت ها نیز از این قاعده مستثنی نبوده اند و نانوکامپوزیت ها یکی از

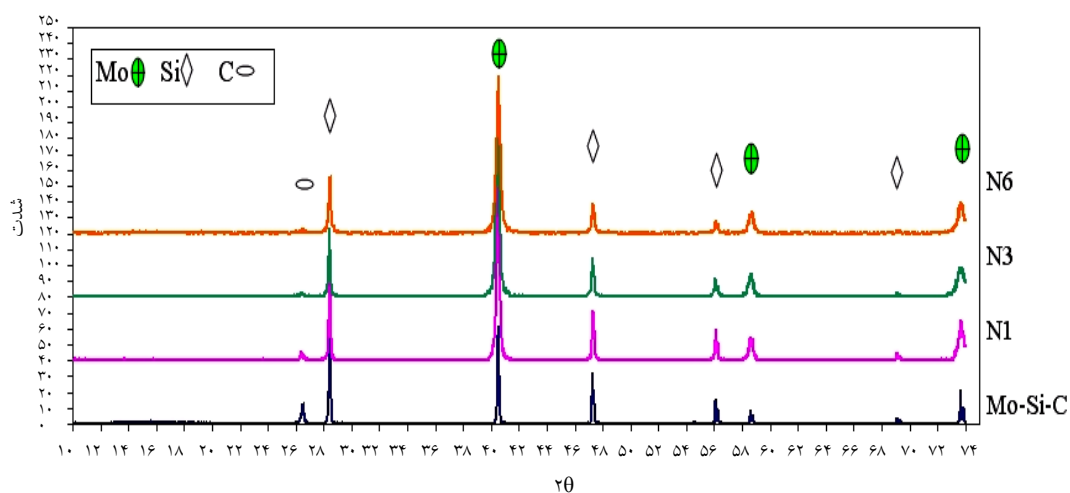
## ۳. نتایج و بحث

برروی نمونه‌های خام و سنتز شده، بررسی‌های فازی و تعیین اندازه‌های دانه‌ها با XRD انجام شده همچنین بررسی‌های ریزساختاری به کمک آنالیز SEM و بررسی‌های ریزساختاری و آنالیز شیمیایی نقطه‌ای با TEM انجام شد.

شکل ۱ نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس پودر مخلوط مواد اولیه اصلی کامپوزیت را قبل از آسیاب و پس از

جدول ۱. معرفی مواد اولیه و اکشگر برای سنتز نانوکامپوزیت  $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ .

کد محصول	محصول شرکت	دانه بندی (میکرومتر)	خلوص (درصد)	علامت اختصاری	نوع ماده اولیه
۱۳۳۰۹	Riedel	-۴۴	۹۹/۷>	Mo	پودر فلز مولیبدن
۱۲۴۹۷	Merck	-۱۵۰	۹۹>	Si	پودر سیلیکون
۰۴۲۰۶	Merck	-۵۰	۹۹>	C	پودر گرافیت
۰۶۱۴۰	Fluka	۱۰۰-۲۰۰	۹۹	Al	پودر فلز آلومینیوم



شکل ۱. الگوهای پراش پرتو X پودر مخلوط قبل از آسیاب (Mo-Si-C)، پودر مخلوط پس از ۱ ساعت آسیاب (N1)، پودر مخلوط پس از ۳ ساعت آسیاب (N3)، پودر مخلوط پس از ۶ ساعت آسیاب (N6).

آن محاسبه شد [۱۰]. جدول ۲ نتایج این اندازه گیری را نشان می دهد. کاهش اندازه کریستالیت های Mo و Si در اثر افزایش زمان آسیاب در این جدول مشخص است. بنابراین هدف از این آسیاب که تهیه پودر مخلوط نانوکریستالی به منزله مواد اولیه نمونه های آماده برای سنتز SHS بود، تأمین شده است. در مرحله بعد الگوهای پراش پرتو ایکس همه نمونه ها بحث و بررسی شده است. یعنی نمونه های سنتز شده که از مخلوط کردن مواد اولیه آسیاب شده در زمان های متفاوت تهیه شده اند، در مقایسه با پودر مخلوط مواد اولیه قبل از آسیاب. شکل ۲ نتایج آنالیز پراش پرتو X این نمونه ها را نشان می دهد.

زمان های ۱، ۳، ۶ ساعت آسیاب نشان می دهد. مطابق این شکل شدت پیک های C (گرافیت) و Si نسبت به Mo، در اثر آسیاب و افزایش زمان آسیاب به سرعت افت می کند. دلیل این مسئله را می توان به ترد بودن پودر Si نسبت به Mo و پهن شدن پیک های کریستالیت های C نسبت داد. نکته جالب اینکه در محصولات آسیاب به جز مواد اولیه (C، Si، Mo) پیک های اضافی ناشی از ناخالصی های ناشی از آسیاب و واکنش های احتمالی دیده نمی شود. در ادامه با استفاده از رابطه Williamson-Hall و پهن شدگی پیک های الگوهای XRD مذکور، اندازه کریستالیت های پودرهای مذکور و کرنش شبکه

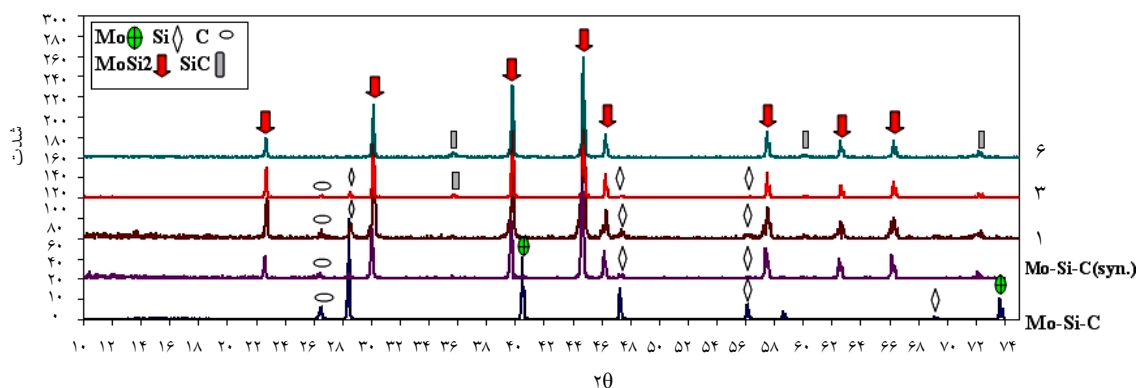
جدول ۲. اندازه کریستالیت ها و کرنش شبکه Mo و Si قبل و بعد از آسیاب در زمان های مختلف.

نوع پودر مخلوط	اندازه کریستالیت ها Mo(nm)	کرنش شبکه (%)	R <sup>2</sup>	اندازه کریستالیت ها Si(nm)	کرنش شبکه (%)	R <sup>2</sup>
پودر مخلوط قبل از آسیاب (Mo-Si-C)	۱۰۵	۰/۳۱	۰/۹۱	۱۵۰	۰/۲۵	۰/۸۸
پودر مخلوط پس از ۱ ساعت آسیاب (N1)	۷۰	۰/۴۳	۰/۸۷	۱۲۰	۰/۳۲	۰/۹۷
پودر مخلوط پس از ۳ ساعت آسیاب (N3)	۶۰	۰/۵۲	۰/۸۳	۱۱۵	۰/۴۵	۰/۹۹
پودر مخلوط پس از ۶ ساعت آسیاب (N6)	۵۷	۰/۶۱	۰/۹۵	۹۵	۰/۵۷	۰/۹۶

در نتیجه تسهیل در واکنش SHS به ویژه در مورد سنتز SiC نسبت داد [۱۱]. بنابراین می توان ادعا کرد مطابق الگوی پراش نمونه ۶، در این نمونه تنها فازهای کامپوزیت مورد نظر ( $\text{MoSi}_2$  و SiC) قابل ردیابی است.

در ادامه با استفاده از رابطه Williamson-Hall و پهن شدگی پیک های الگوهای XRD مذکور، اندازه کریستالیت های محصول و کرنش شبکه آن محاسبه شد [۱۰]. جدول ۳ نتایج این اندازه گیری ها را نشان می دهد. مطابق این جدول ابعاد

مطابق این شکل با سنتز نمونه ها، فاز  $\text{MoSi}_2$  در تمامی نمونه ها به منزله فاز اصلی ظاهر شده است. با افزایش زمان آسیاب پودرهای مواد اولیه الگوهای پراش نمونه های سنتز شده دچار چنین تغییراتی شده اند: پیک های ناشی از مواد اولیه واکنش نکرده (Si و C) ضعیف تر می شود؛ به طوری که در الگوی نمونه ۶ چنین پیک هایی دیده نمی شود. در عوض بر شدت پیک های SiC افزوده شده است. دلیل این پدیده را می توان به فعال تر شدن پودرهای آسیاب شده با افزایش زمان آسیاب و



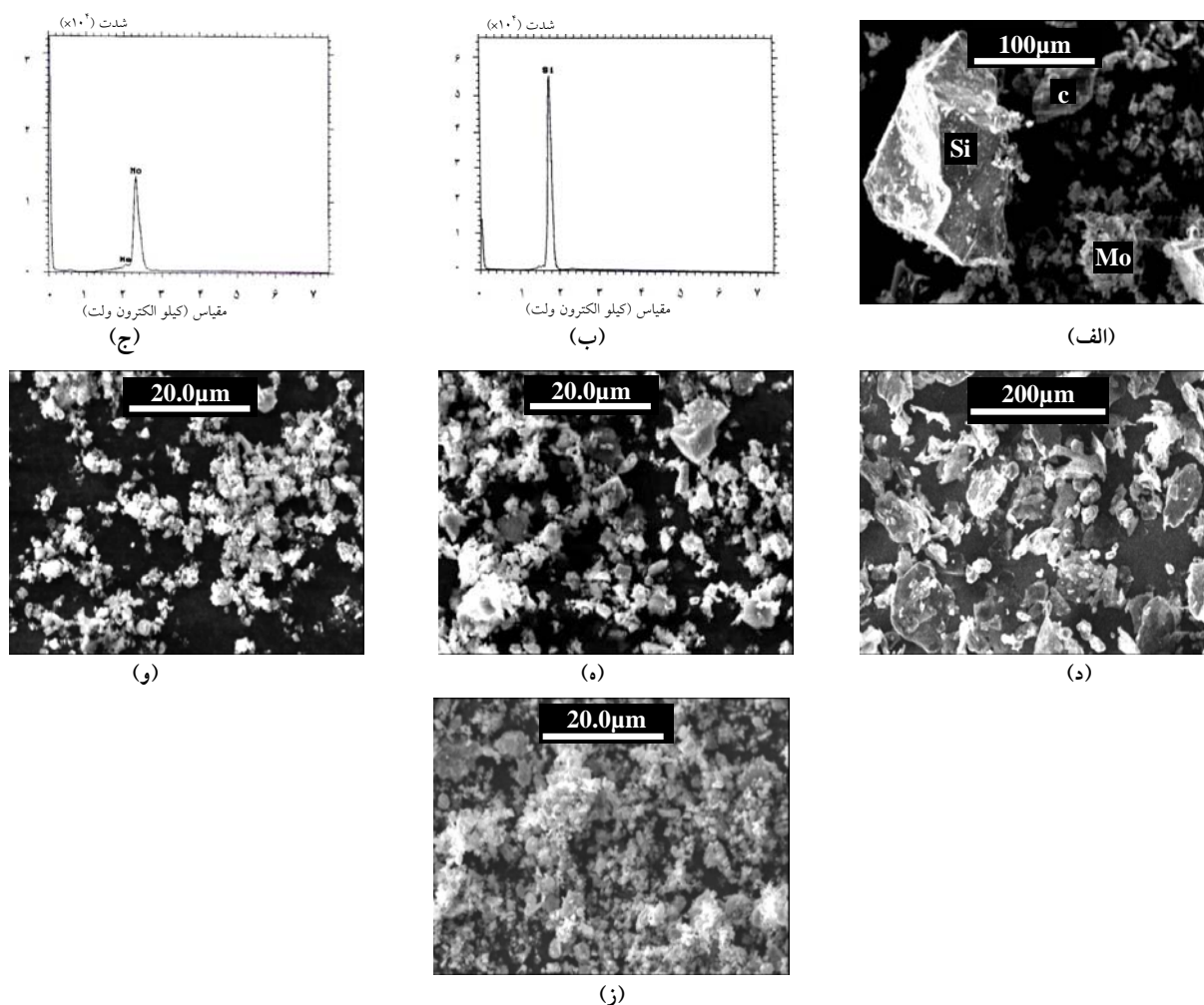
شکل ۲. الگوهای پراش پرتو X پودر مخلوط قبل از آسیاب ( $\text{Mo-Si-C}$ )، نمونه های سنتز شده با ترکیب پودرهای مخلوط: بدون آسیاب ( $\text{Mo-Si-C(syn.)}$ )، پس از ۱ ساعت آسیاب (۱)، پس از ۳ ساعت آسیاب (۳) و پس از ۶ ساعت آسیاب (۶).

جدول ۳. اندازه کریستالیت های و کرنش شبکه محصول ( $\text{MoSi}_2$ ) با ترکیب پودرهای مخلوط آسیاب شده در زمان های متفاوت.

نوع نمونه	اندازه کریستالیت های ( $\text{MoSi}_2$ ) (nm)	کرنش شبکه (%)	$R^2$	$R^2$
نمونه سنتز شده با ترکیب پودر مخلوط بدون آسیاب	۵۷۰	۰/۱۴	۰/۹۹	۰/۸۸
نمونه سنتز شده با ترکیب پودر مخلوط پس از ۱ ساعت آسیاب ۱	۱۳۰	۰/۳۴	۰/۸۰	۰/۹۷
نمونه سنتز شده با ترکیب پودر مخلوط پس از ۳ ساعت آسیاب ۳	۱۰۱	۰/۶۰	۰/۸۸	۰/۹۹
نمونه سنتز شده با ترکیب پودر مخلوط پس از ۶ ساعت آسیاب ۶	۹۲	۰/۹۵	۰/۸۷	۰/۹۶

نشان می دهد. مطابق این شکل در اثر افزایش زمان آسیاب، اندازه دانه ها ریز می شود؛ اگرچه این پدیده با کلوخه ای شدن نیز همراه است. در شکل ۳ الف مطابق آنالیز شیمیایی نقطه ای EDAX ذرات بزرگ دانه های پودر Si (شکل ۳ ب)، ذرات ریز کروی مربوط به پودر فلز Mo (شکل ۳ ج) و ذرات صفحه ای شکل دانه های پودر C (گرافیت) براساس مرفولوژی ارائه شده برای گرافیت (شکل ۳ د) است.

کریستالیت های محصول سنتز شده (نمونه های ۳ و ۶) زیر ۱۰۰ نانومتر است و نشان می دهد که واکنش SHS با وجود اینکه سبب رشد کریستالیت ها شده، سبب نقض نانومتري بودن محصول نشده است. در ادامه نمونه های خام و سنتز شده از نظر ریزساختاری و آنالیز نقطه ای شیمیایی بررسی می شوند. شکل ۳ ریزساختار پودرهای قبل از آسیاب و پس از آسیاب در زمان های متفاوت را



شکل ۳. تصویر SEM از، (الف) پودر مخلوط قبل از آسیاب (Mo-Si-C)، (ب) الگوی آنالیز EDAX از دانه Si نمونه الف، (ج) الگوی آنالیز EDAX از دانه Mo نمونه قسمت الف، (د) پودر گرافیت (C) قبل از اختلاط، (ه) پودر مخلوط پس از ۱ ساعت آسیاب (N1)، (و) پودر مخلوط پس از ۳ ساعت آسیاب (N3) و (ز) پودر مخلوط پس از ۶ ساعت آسیاب (N6).

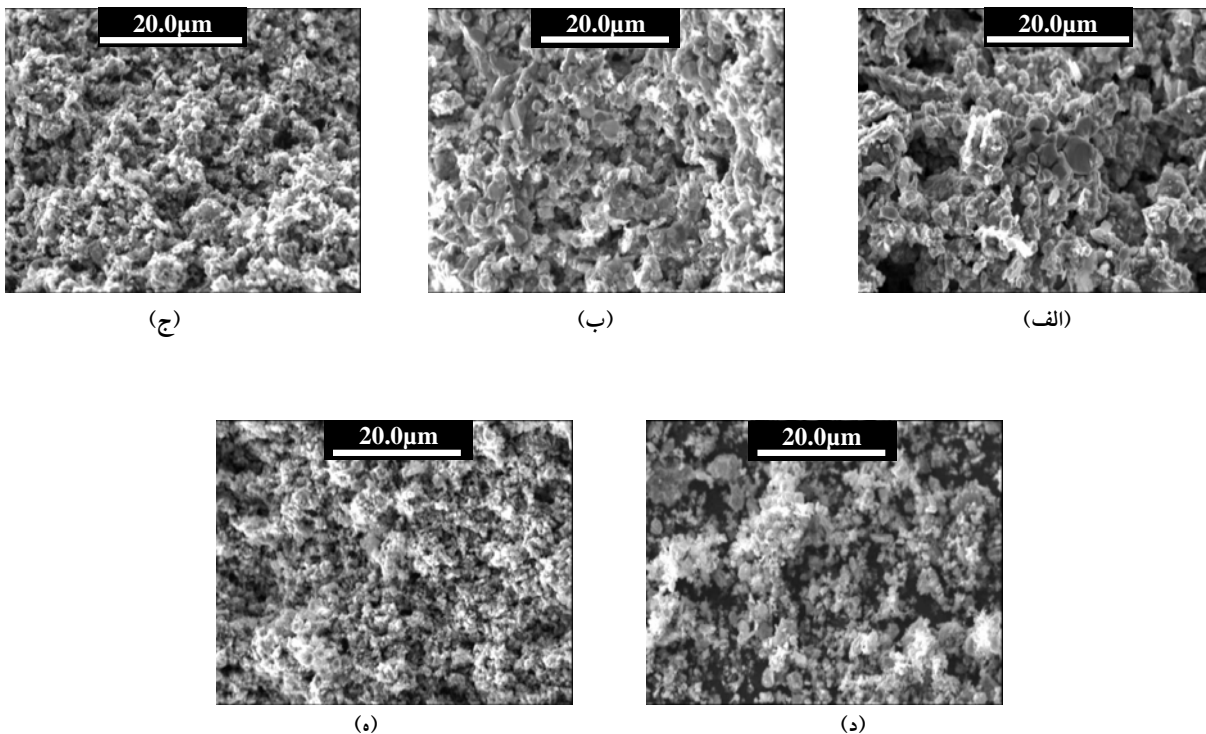
نمونه را نشان می دهد. مطابق این شکل اندازه ذرات توده نانومتری است و با نتایج جدول ۲ مطابقت خوبی دارد.

#### ۴- نتیجه گیری

۱. افزایش زمان آسیاب پودر مخلوط سبب کاهش بیشتر پیک های Si و C نسبت به Mo بود. در هیچیک از نمونه ها پیک های اضافی ناشی از سنتز مواد اولیه و یا ورود ناخالصی حین آسیاب دیده نشد.

شکل ۴ ریزساختار پودرهای مخلوط، با زمان آسیاب ۶ ساعت را در مقایسه با نمونه های سنتز شده بدون آسیاب اولیه و با آسیاب اولیه نشان می دهد. با مشاهده این تصاویر تأثیر مثبت خرد شدن و آسیاب پودر مخلوط اولیه بر ریزساختار نهایی نمونه های سنتز شده اثبات می شود. به طوری که نمونه ۶ با بیشترین زمان خرد شدن (۶ ساعت) ریزساختار ریزتری نسبت به سایر نمونه ها دارد.

پس از بررسی ریزساختاری نمونه ها با SEM، جهت تأیید آنالیزهای انجام شده، از نمونه پودر N6 تصاویر TEM نیز تهیه شد. شکل ۵ ریزساختار با میدان روشن (Bright Field)

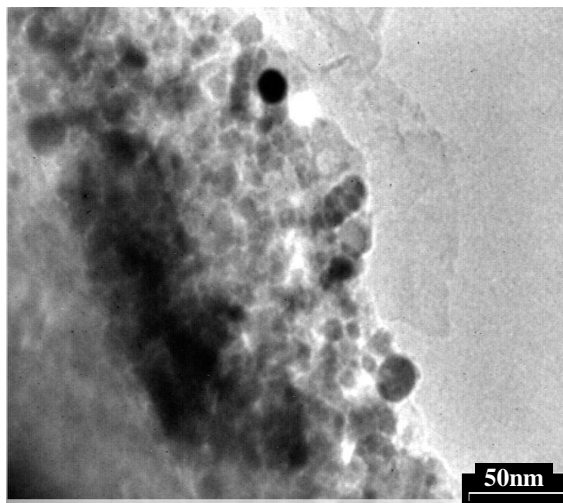


شکل ۴. تصویر SEM از، (الف) نمونه سنتز شده بدون آسیاب، (ب) پودر مخلوط پس از ۶ ساعت آسیاب (N6)، نمونه های سنتز شده با ترکیب پودرهای مخلوط: (ج) پس از ۱ ساعت آسیاب، (د) پس از ۳ ساعت آسیاب و (ه) پس از ۶ ساعت آسیاب.

نانومتری دارد که می‌تواند مؤید نتایج حاصل از XRD باشد.

## مراجع

۱. طیبی فرد سید علی؛ بررسی پارامترهای مؤثر بر سنتز مولیبدن دیسیلیساید به روش SHS، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد (سرامیک)، پژوهشگاه مواد و انرژی، (۱۳۷۷).
۲. طیبی فرد سید علی؛ بررسی اثرافزودنی Al بر تحول فازی و ریز ساختاری ترکیبات  $MoSi_2$  تهیه شده به روش SHS، رساله دکترای مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، (۱۳۸۵).
3. Yazdani Rad, R., Tayebifard, S.A. and Doroudian, M., "Influence of Compaction Pressure and Atmosphere on SHS of Molybdenum Disilicide", *International J. of Engineering Science*, Vol. 14 No. 2 (2003) 51-63.
4. Yazdani Rad, R., Tayebifard, S.A. and Doroudian, M., "Effect of Preheating on SHS of  $MoSi_2$ ", *International J. of Engineering Science*, Vol. 13 No. 2 (2002) 73-78.
5. Munir, Z.A., Synthesis of High-Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods, *Ceramic Bulletin*, Vol. 76 No. 2 (1988) 342-349.
6. Maremaisupat, D., Wilkinson, D.S. and Petric, A., "Combustion Synthesis and Mechanical Properties of Molybdenum Disilicide Composites Reinforced with SiC Particulate", *J. of Material Science*, Vol. 33 (1998) 2319-2330.
7. Yi., H.C. and Moore, J.J., "Review Self Propagating High-Temperature (Combustion) Synthesis (SHS) of Powder-Compacted Materials", *J. of Materials Science*, Vol. 25 (1990) 1159-1168.
8. Gras, C.h., Vrel, D., Gaffet, E. and Bernard, F., "Mechanical Activation Effect on the self-Sustaining Combustion Reaction in the Mo-Si System", *J. of Alloys and Compounds*, Vol. 314 (2001) 240-250.
9. Zakeri, M., Yazdanirad, R., Enayati, M.H., and Rahimipoor, M.R., "Synthesis of  $MoSi_2-Al_2O_3$  Nanocomposite by Mechanical Alloying", *J. of Mat. Sci. and Eng.*, Vol. 430 Trans. A No. 1 (2006) 185-188.
10. Williamson, G.K. and Hall, W.H., "X-Ray Line Broadening From Filed Aluminum And Wolfram", *J. of Acta Metall. Sin.*, Vol. 1 January (1953) 22-31.
11. Gras, C.H., Charlot, F., Gaffet, E., Bernrd, F., and Niepce, J.C., "In Situ Synchrotron Characterization of Mechanically activated Self-Propagating High-Temperature Synthesis Applied in Mo-Si System", *J. of Acta Mater*, Vol. 47 (1999) 2113-2123.



شکل ۵. تصویر TEM از پودر نمونه ۶.

۲. در الگوی نمونه‌های سنتز شده با ترکیب مخلوط با زمان آسیاب بالاتر، فازهای واکنش نکرده کاهش یافت و در عوض رشد پیک‌های SiC قابل مشاهده بود. به طوری که در الگوی نمونه با مخلوط ۶ ساعت آسیاب تنها پیک‌های  $MoSi_2$  و SiC ردیابی شد.
  ۳. اندازه گیری ابعاد کریستالیت های پودرهای مخلوط آسیاب شده و نمونه‌های سنتز شده از آنها نشان داد که: اگرچه کریستالیت های نمونه های سنتز شده نسبت به پودر مخلوط خود کمی رشد داشته اند، ولی همچنان ابعاد نانومتری خود را حفظ کرده اند.
- آنالیز ریزساختاری SEM حاکی از ریزشدن ریزساختار نهایی نمونه‌های سنتز شده همراه با خردایش پودر مخلوط اولیه ناشی از افزایش زمان آسیاب بود.
- آنالیز TEM نشان داد که پودر مخلوط آسیاب شده ابعاد