

تهیه قطعات بر پایه $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ با بیش از ۹۰ درصد چگالی نسبی به روش SHS یک مرحله‌ای و بدون اعمال فشار خارجی

سید علی طیبی فرد*، رحیم یزدانی راد و مسعود درودیان

پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۶/۳/۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۶/۱۰/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۶/۱۲/۲۳

چکیده هدف از اجرای این پروژه، تهیه قطعات بر پایه MoSi_2 در سیستم سه تایی $(\text{Mo}, \text{Si}, \text{Al})$ و چگالش آن در حین تهیه به روش SHS^۱ بدون استفاده از روش های تکمیلی و اعمال فشار خارجی است. ابتدا مخلوط استوکیومتری مواد اولیه (پودرهای فلزی $\text{Al}, \text{Si}, \text{Mo}$ با ترکیب $X_{\text{Si}} = 0.2$ تا 0.5 و $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ تهیه شد و سپس نمونه های خام آنها، تحت پیش گرمایش قرار گرفت و در واکنش گاه احتراق تهیه شد. با بررسی و بهینه سازی عوامل مؤثر بر این فرآیند نظیر درصد پودر Al ، دانه بندی پودر Si ، فشار پرس، برنامه پیش گرمایش و دما، محصولی با چگالی نسبی بیش از ۹۰٪ و ریزساختار یکنواخت به دست آمد.

کلمات کلیدی قطعات چگال، $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ ، SHS، MoSi_2 ، آلیاژسازی.

Synthesis of Dense Structural Materials based on $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ by One Step SHS and without External Pressure

S.A. Tayebifard*, R. Yazdani Rad and M. Doroudian

Materials and Energy Research Center

Abstract In this paper the samples based on MoSi_2 in $\text{Mo}, \text{Si}, \text{Al}$ triple system were produced. Their densification was studied without using complementary methods and external pressure during synthesis via SHS method. Initially, raw materials $(\text{Mo}, \text{Si}, \text{Al})$ were weighted and mixed together corresponding to $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$ with $0.2 \leq X \leq 0.5$. Mixed powders were pressed by a uniaxial pressing. Then the obtained pellets were preheat and synthesized in combustion reactor. Finally, the parameters affected the samples properties such as percentage of Si substitution with Al, particle size of Si powder, pressing pressure; preheating process and ignition temperature were optimized. The results show that the final densities of synthesized samples were up to 90%TD and their microstructure were uniform.

Keywords Dense Structural Materials, $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$, SHS, MoSi_2 , Alloying.

*عهده دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی.

تلفن: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۱، دورنگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۱۸۸۸، پیام نگار: a-tayebi@merc.ac.ir

۱- مقدمه

این زمینه به نظر می‌رسد، عواملی نظیر شکل ذرات عناصر آلیاژی (Al)، درصد Al در نسبت‌های جاگزینی $0/5 \leq x \leq 0/2$ در فرمول $Mo_{1-x}Si_{1+x}Al_2$ و فشار بهینه پرس (چگالی خام)، بهینه نمونه‌ها کمتر بررسی شده است؛ لذا در این تحقیق، تأثیر عوامل ذکر شده بررسی شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه واکنش گر در این پژوهش عبارت‌اند از پودرهای فلزی Mo و Si و Al که در جدول ۱ به ویژگی‌های آن اشاره شده است. با توجه به فرمول $Mo_{1-x}Si_{1+x}Al_2$ و محدوده جانشینی Al به Si ($X=0/2-0/5$ مول)، پودر مواد اولیه توزین و با هم مخلوط شدند. با فشردن مخلوط پودر به کمک پرس دستی یک طرفه نمونه‌های خام تهیه شد. در ادامه نمونه‌ها در کوره لوله‌ای تا دمای $400^\circ C$ تحت خلأ $0/1 \text{ torr}$ به مدت ۱ ساعت پیش گرم، (تعدادی هم بدون پیش گرمایش برای سنتز ارسال شدند) و سپس در دمای $850^\circ C$ [V] تحت اتمسفر آرگن به روش SHS سنتز شدند. آزمون‌های انجام شده عبارت‌اند از: اندازه‌گیری چگالی و تخلخل نمونه‌های خام و سنتز شده به ترتیب به روش هندسی و روش غوطه‌وری ارشمیدس مطابق استاندارد ASTM C373.88 و بررسی ریزساختاری نمونه‌ها به کمک SEM.

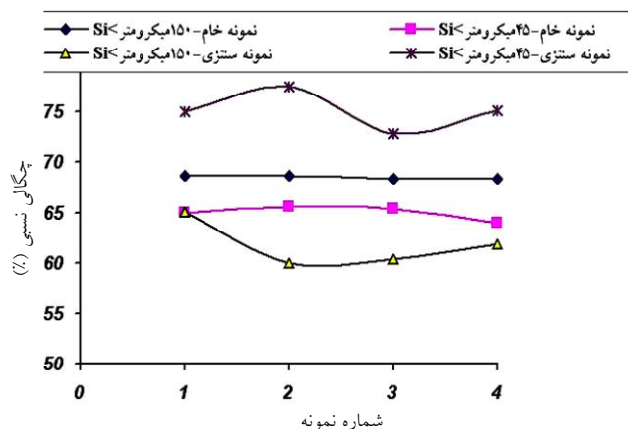
۳- نتایج و بحث

پودر Si تا کمتر از 325 مش، (45 میکرون) دانه بندی شد و به همراه دانه بندی اولیه ارزیابی شد. شکل ۱ تأثیر کاهش اندازه دانه‌های Si بر چگالی نمونه‌های خام و محصول نهایی را نشان می‌دهد. در این شکل، افزایش چگالی نسبی محصول در اثر

مولیدن دی‌سیلیساید، ($MoSi_2$) از مدت‌ها پیش شناخته شده، (1907) و به دلیل مقاومت عالی در برابر اکسایش دمای بالا مطالعه شده است [۱]. مولیدن دی‌سیلیساید از نظر هدایت حرارتی و الکتریکی مشابه فلزات و از نظر دیرگدازی و مقاومت به اکسایش و خوردگی در دمای بالا مشابه سرامیک‌ها رفتار می‌کند؛ بنابراین نماینده مناسبی برای کاربردهای الکتریکی و حرارتی در شرایط دمای بالا است. لیکن این ماده برای تهیه قطعات چگال، (با در نظر گرفتن نقطه ذوب بالای آن، $2030^\circ C$) نیاز به تف‌جوشی در دمای بالا، ($1600^\circ C$ تا $1700^\circ C$) و صرف زمان زیاد دارد. مقاومت مخصوص الکتریکی این ماده، پایین و قابل مقایسه با فلزات است. از نظر شیمیایی در برابر اسیدها و بازها کاملاً مقاوم است و از نظر خواص مکانیکی در دمای پایین مانند سرامیک‌ها ترد است و چقرمگی کمی دارد. در دماهای بالا شیب خزشی بالایی از خود نشان می‌دهد؛ لذا نمی‌توان از این ترکیب انتظار استحکام بالایی داشت [۲]. روش‌های متداول برای تهیه آلیاژها و کامپوزیت‌های زمینه $MoSi_2$ عبارت‌اند از: متالورژی پودر، تف‌جوشی تحت فشار، آلیاژسازی مکانیکی و غیره [۱، ۳، ۶]. اعمال این فناوری‌ها همراه با صرف هزینه‌های زیاد، انرژی بالا و وقت زیاد خواهد بود. در چند دهه اخیر شیوه‌های نوین سنتز با توانایی‌های چشمگیر در حال جایگزینی با روش‌های مرسوم است؛ از جمله این روش‌ها می‌توان به سنتز احتراقی یا SHS اشاره کرد. این روش فرآیندی نسبتاً ارزان با کارایی بالاست که عمدتاً با آماده‌سازی از پودرهای عنصری، به محصولاتی با خلوص بالا، قابلیت تف‌جوشی مناسب و خواص مکانیکی قابل قبول منجر می‌شود [۲، ۳]. مبنای فرآیند سنتز احتراقی واکنش خودبه‌خودی گرمازا بین پودرهای عنصری مواد اولیه است که به تولید محصول نهایی بدون نیاز به اعمال حرارت اضافی منجر می‌شود [۷]. با مطالعه تحقیقات انجام شده در

جدول ۱. معرفی مواد اولیه مصرفی و ویژگی های آن.

نوع ماده اولیه	علامت اختصاری	خلوص (درصد)	دانه بندی (میکرومتر)	محصول شرکت	کد محصول
پودر فلز مولیبدن (Mo)	Mo	۹۹٫۷	۴۰-	Riedel	۱۳۳۰۹
پودر فلز سیلیکون (Si)	Si	۹۹٫	۱۵۰-	Merck	۱۲۴۹۷
پودر فلز آلومینیم (Al)	AM	۹۹	۴۵-	Merck	۱۰-۱۰۵۶



شکل ۱. تأثیر اندازه دانه های پودر Si بر چگالی نسبی نمونه های فشرده شده خام و محصول سنتز شده (فشار پرس ۱۷۷MPa، درصد Al برابر $X_{Al} = 0.2$ در $(Mo)(Si_{1-x}Al_x)_2$).

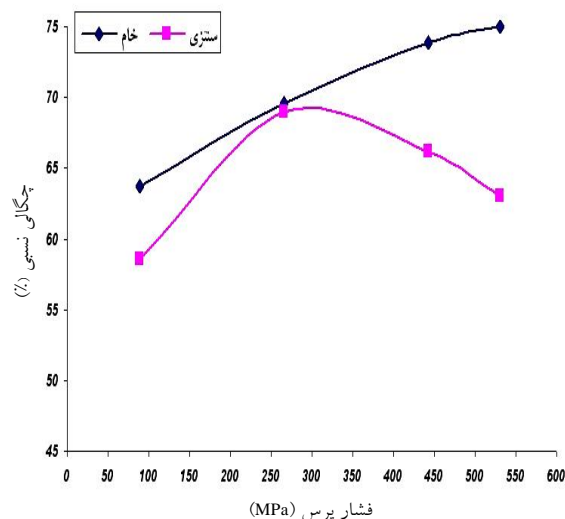
تحقیق است. شکل ۲ تأثیر افزایش فشار پرس بر چگالی خام و نهایی محصول را نشان می دهد. همان گونه که ملاحظه می شود، با افزایش فشار پرس، چگالی خام نمونه ها به صورت لگاریتمی افزایش یافته است. قفل شدن و درگیر شدن ذرات نمونه فشرده شده با هم در مقادیر بالای فشار پرس را می توان دلیل روند روبه کاهش شیب چگالش خام با افزایش فشار پرس دانست. از طرف دیگر چگالی نهایی محصول با افزایش فشار پرس ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. افزایش اولیه چگالی

دانه بندی Si به زیر ۳۲۵ مش (۴۵ میکرون) با تثبیت شرایط سنتز به وضوح دیده می شود. علت این پدیده را می توان به کاهش اندازه حفره های برجای مانده از ذوب ذرات Si و پر شدن ساده تر این حفره ها در حین سنتز با مکانیزم تف جوشی نسبت داد که در این فرایند جای خالی ناشی از ذوب Si در صورت کاهش اندازه دانه های آن ساده تر می شود [۹، ۱۰].
فشار پرس نمونه های خام و تأثیر آن بر چگالی خام و چگالی نهایی محصول، از دیگر عوامل مورد مطالعه در این

همچنین قبلاً ذکر شد تعدادی از نمونه‌ها پیش از سنتز، پیش گرم شدند. هدف از پیش گرمایش، تسریع در خروج گازهای سطحی و بررسی ریزساختار نهایی نمونه تحت پیش گرمایش است. البته دما و زمان پیش از گرمایش برای جلوگیری از سنتز فازهای ناخواسته اهمیت دارد. از بین فازهای اصلی، ($Mo_3Si, Mo_5Si_3, MoSi_2$)، موجود در سیستم $Mo.Si$ [۱۲] تنها $MoSi_2$ بدون اعمال پیش گرمایش با روش SHS سنتز می‌شود [۱۳]. Mo_3Si فقط در شرایطی می‌تواند از روش SHS سنتز شود که تا دمای $500^\circ C$ پیش گرم شود. اگرچه Mo_5Si_3 در دماهای 300 تا $400^\circ C$ سنتز می‌شود، واکنش SHS در آن حالت خودپیشرو ندارد و در نیمه‌راه متوقف می‌شود [۱۳]. با در نظر داشتن توضیحات بالا و تحقیقات انجام شده [۱۴] شرایط دمایی $400^\circ C$ به مدت ۱ ساعت تحت خلأ 0.1 torr انتخاب شد. شکل ۳، تصویر ریزساختار نمونه‌های سنتز شده با پیش گرمایش و بدون آن را نشان می‌دهد.

افزایش اندازه دانه‌ها و کاهش تخلخل‌های بین دانه‌ای در اثر پیش گرمایش نمونه‌ها به دلیل افزایش دمای آدیباتیک واکنش و افزایش فعالیت مکانیزم تف‌جوشی در حضور فاز مایع است [۹، ۱۰، ۱۳].

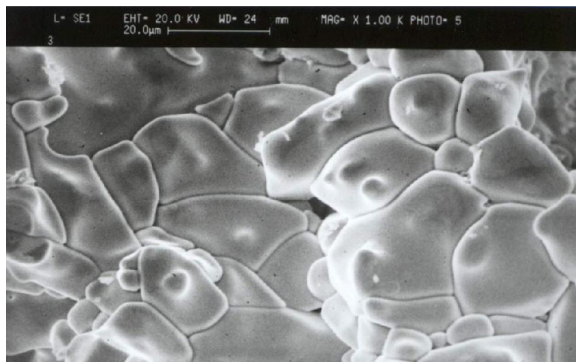
متغیر دیگری که مطالعه شد، تأثیر افزایش درصد Al بر چگالی خام و نهایی محصول بود (شکل ۴). در این شکل با افزایش Al افزایش چگالی نسبی خام نمونه‌ها دیده می‌شود. در اینجا ذرات Al تحت فشار می‌توانند به منزله یک فاز چکش‌خوار به سادگی فضاهای خالی بین ذرات، (Mo, Si) را پر کنند و سبب افزایش چگالی خام نمونه‌ها شوند. از طرف دیگر چگالی نهایی محصول با افزایش Al ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، شکل ۲ با افزایش محدود چگالی خام، چگالی نهایی افزایش می‌یابد.



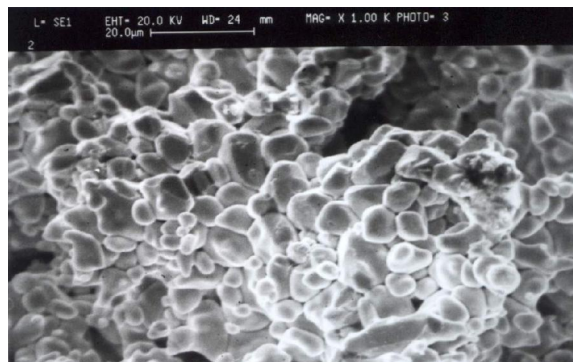
شکل ۲. تأثیر افزایش فشار پرس بر چگالی خام نمونه‌های فشرده شده و چگالی نهایی نمونه‌های سنتز شده $X=0.2$ در $Mo(Si_{1-x}, Al_x)_2$ پیش گرمایش در $400^\circ C$ و سنتز در $850^\circ C$.

محصول با فشار پرس به دلیل افزایش سطح تماس ذرات واکنش‌گر، برقراری اتصالات بیشتر بین ذرات، سادگی انجام واکنش و تسهیل در تشکیل لوله‌های مویین برای انتقال مایع مطابق نظریه تف‌جوشی در حضور فاز مایع، توجیه‌پذیر است [۹، ۱۰]. اما کاهش چگالی محصول با ادامه افزایش فشار پرس در مرحله بعد ناشی از افزایش بیش از حد اتصالات بین ذرات و استحکام آن است که از تحرک دانه‌ها کاسته و مرحله بازآرایی، (Rearrangement) به عنوان مرحله اول تف‌جوشی فاز مایع کامل نمی‌شود [۹، ۱۰]. از جمله دلایل دیگری که برای این پدیده قابل ذکر است، افزایش هدایت حرارتی و اتلاف حرارت ناشی از افزایش بیش از حد اتصالات بین ذرات در اثر افزایش فشار پرس و در نتیجه از دست رفتن حرارت که لازمه ادامه واکنش SHS و تکمیل فرآیند تف‌جوشی است [۱۱]. بنابراین نمونه‌های خام باید با فشار پرس بهینه تهیه شوند که در اینجا فشار حدود 270 MPa به دست آمده است.

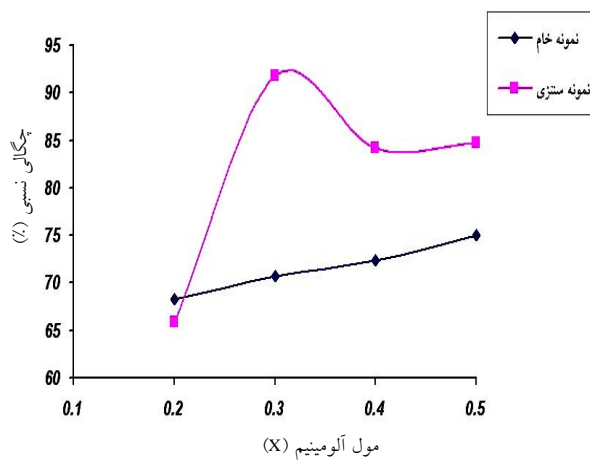
۲. با توجه به وجود فاز مایع ناشی از انحلال Si.Al و زمان کوتاه سنتز و تف‌جوشی یک مرحله‌ای، مکانیزم تف‌جوشی در حضور فاز مایع، غالب تف‌جوشی سینتر شدن شناخته می‌شود [۱۴].



(ب) با پیش گرمایش در ۴۰۰°C.



(الف) بدون پیش گرمایش.

شکل ۳. تصویر ریزساختار (سطح شکست) نمونه‌های سنتز شده $X_{Al}=0.2$ در $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$ و سنتز در ۸۵۰°C.

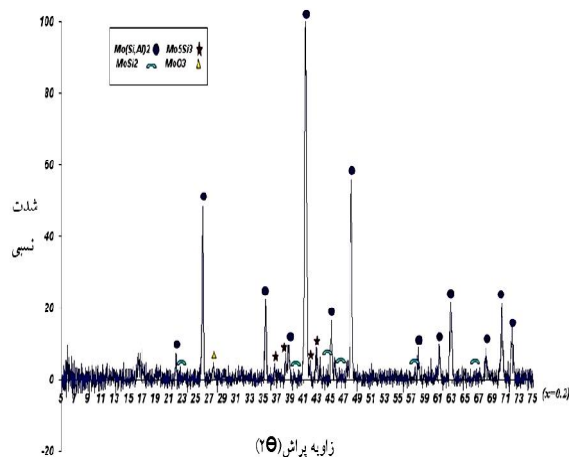
شکل ۴. تأثیر درصد Al بر چگالی نسبی نمونه‌های فشرده خام و محصول (فشارپرس ۲۶۶MPa، پیش گرمایش در ۴۰۰°C و سنتز در ۸۵۰°C).

(Swelling) می‌شود و چگالی آن کاهش می‌یابد [۹، ۱۰]. در پایان برای اثبات ادعای سنتز فازها برپایه $MoSi_2$ آزمایش XRD از نمونه با فرمول $X_{Al}=0.2$ در $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$ تدارک دیده شد. شکل ۵، نتایج این آزمایش و سنتز فاز اصلی $Mo(Si,Al)_2$ را نشان می‌دهد.

علاوه بر این، در اینجا افزایش آلومینیم سبب افزایش مقدار فاز مایع حین سنتز و تسریع در مکانیزم تف جوشی فاز مایع می‌شود؛ اما افزایش بیش از حد Al و از آنجا فاز مایع موجب بسته شدن منافذ خروج هوای محبوس و گازهای متصاعد حین سنتز می‌شود. اصطلاحاً در این حالت محصول دچار تورم

مراجع

1. Chu, F., Thoma, D. J., McClellan, K. and Peralta, P., "Mo₅Si₃ Single Crystals, Physical Properties and Mechanical Behavior", *Material science and Engineering*, Vol. 261 (1999) 44-52.
2. Maremaisupat, D., Wilkinson, D. S. and Petric, A., "Combustion Synthesis and Mechanical Properties of Molybdenum Disilicide Composites Reinforced with Sic Particulate", *Journal of Materials Science*, Vol. 33 (1998) 2319-2330.
3. Yazdani-Rad, R., Tayebifard, S. A. and Doroudian, M., "Influence of Compaction Pressure and Atmosphere on SHS of Molybdenum Disilicide", *International Journal of Engineering Science*, Vol. 14 No. 2 (2003) 51-63.
4. Meschter, P. J., "Low Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide", *Metall. Trans.*, Vol. 23 Trans. A (1992) 1763-1772.
5. Deevi, S. C., "Self-Propagating High- temperature Synthesis of Molybdenum Disilicide", *Journal of Materials Science*, Vol. 26 (1991) 3343-3353.
6. Wooklee, G., Woolee, H., Dokim Y. and Seagkim, Y., "Synthesis and Densification of MoSi₂ by Self-Propagating High-Temperature Synthesis", *Ceramic Transaction*, American Ceramic Society, Vol. 56 (1995) 57-66.
7. طیبی فرد، سید علی، "بررسی پارامترهای مؤثر بر سنتز MoSi₂ به روش SHS"، پایان نامه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی، بهمن (۱۳۷۷).
8. طیبی فرد، سید علی، یزدانی راد، رحیم، درویدیان، مسعود، احمدی، کامران "بررسی اثر جانشینی Al با Si بر تحول فاز و ریزساختاری ترکیبات MoSi₂ تهیه شده به روش SHS"، مجله بین المللی مهندسی.
9. German, R. M., "Sintering Theory and Practice", New York, USA, *John Wiley Press*, (1996).
10. German, R. M., "Liquid Phase Sintering", New York, USA, *Plenum Press*, (1985).
11. Moore, John J. and Feng, H. J., "Combustion Synthesis of Advanced Materials, Part I. Reaction Parameters", *Progress in Materials Science*, Vol. 39 (1995) 243-273.
12. Harada, Y., Murata, Y. and Morinaga, M., "Solid Solution Softening and Hardening in Alloyed MoSi₂", *Intermetallics*, Vol. 6 (1998) 29-35.
13. Zhang, S. and Munir, Z. A., "Synthesis of Molybdenum Silicates by Self-Propagating Combustion Method", *Journal of Materials Science*, Vol. 26 (1991) 3685-3688.
14. Fu, M. and Sekhar, J. A., "Processing, Microstructures and Properties of Molybdenum Alumina silicate", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 81 No. 12 (1998) 3205-3214.



شکل 5. الگوی پراش پرتو X از نمونه با ترکیب $Mo_{0.2}(1-x)Si_{1.8}Al_x$ (فاز اصلی $Mo(Si,Al)_2$).

۴- نتیجه گیری

1. کاهش اندازه ذرات پودر Si به زیر ۳۲۵ مش سبب افزایش چگالی نهایی محصول شد.
2. با رعایت شرایط بهینه، نمونه هایی با چگالی نسبی بالاتر از ۹۰٪ بدون اعمال فشار خارجی سنتز شد.
3. فشار بهینه پرس نمونه های دارای بالاترین چگالی نهایی حدود ۲۷۰ MPa تخمین زده می شود.
4. اعمال پیش گرمایش تا دمای ۴۰۰°C به مدت ۱۰ ساعت تحت خلأ، قبل از سنتز سبب افزایش سرعت احتراق، دمای واکنش و رشد دانه ها خواهد شد.