

بررسی تشکیل دی سیلیسید مولیبدن با استفاده از اسپکتروسکوپی اشعه ایکس و آنالیز حرارتی در طی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی

بهر روز قاسمیⁱ؛ جلیل وحدتی خاکیⁱⁱ؛ مسعود گودرزیⁱⁱⁱ

چکیده

در این تحقیق نحوه تشکیل دی سیلیسید مولیبدن به روش آلیاژسازی مکانیکی از مخلوط استوکیومتری مولیبدن و سیلیسیم (Mo/2Si) بررسی شده است. فعال سازی مکانیکی مخلوط پودر عناصر اولیه با بررسی دو پارامتر موثر یعنی سرعت آسیا و قطر گلوله انجام و با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس، تشکیل دی سیلیسید مولیبدن و نقش پارامترها بررسی شده است. با افزایش سرعت آسیا به دلیل افزایش شدت برخورد ذرات با یکدیگر و نیز با گلوله و دیواره ظرف، اصطکاک افزایش یافته و گرمای بیشتری تولید گردید. با کاهش قطر گلوله، سطح تماس بین ذرات با گلوله افزایش یافته و دی سیلیسید مولیبدن سریع تر تشکیل شد. در پایان، با بررسی تاثیر دو پارامتر فوق و مساوی بودن تمام شرایط آزمایش از جمله زمان کار مکانیکی، نسبت وزنی گلوله به پودر، وابستگی بیشتر تولید دی سیلیسید مولیبدن به انتخاب پارامترهای موثر در آلیاژسازی مکانیکی، به استناد نتایج حاصل از XRD مشخص شد. نتایج آنالیز حرارتی نیز تاثیر فعال سازی مکانیکی بر سرعت تشکیل و کاهش دمای تشکیل دی سیلیسید مولیبدن را تایید می نماید زیرا با اعمال کار مکانیکی، انرژی اکتیواسیون تشکیل دی سیلیسید مولیبدن به شدت کاهش یافت.

کلمات کلیدی

آلیاژ سازی مکانیکی، دی سیلیسید مولیبدن، سنتز، ترکیب بین فلزی

An Investigation of the Formation of MoSi₂ using X-Ray Spectroscopy and Thermal Analysis Method During Mechanical Alloying

B.ghasemi ,J.vahdati , M.goodarzi

ABSTRACT

A mixture of elemental molybdenum and silicon powders at the stoichiometric composition of MoSi₂ were ball milled at a planetary ball mill. In this research, The effect of rotational speed and ball diameter parameters on the synthesis of MoSi₂ have been investigated. Another conditions such as ball to powder weight ratio and mass of the powder charge, were chosen similarly. The results indicate that increasing in milling intensity and decreasing in ball diameter caused faster formation of MoSi₂. This results is derived of increasing impact intensity of particles and increasing in friction in vial cause to increasing in milling energy and high heat production in milling vials. Also it was

ⁱ عضو هیئت علمی دانشگاه سمنان : E-mail: bghasemi@semnan.ac.ir

ⁱⁱ عضو هیئت علمی دانشگاه فردوسی مشهد E-mail: jvahdati@iust.ac.ir

ⁱⁱⁱ عضو هیئت علمی دانشگاه علم و صنعت ایران E-mail: mgoodarzi@iust.ac.ir

demonstrated that formation of MoSi_2 , depends on mechanical activation conditions and selection of parameters such as ball diameter. With smaller balls, the contact area between ball to powder increases and MoSi_2 produces quickly during mechanical alloying. Finally, the thermal analysis investigation confirmed affection of mechanical activation on the acceleration of MoSi_2 synthesis.

KEYWORDS

Mechanical alloying , Molybdenum disilicide , Synthesis , Intermetallic

۱- مقدمه

ترکیب بین فلزی MoSi_2 به عنوان یک ماده دیرگداز و مقاوم در برابر خوردگی و اکسیداسیون از دهه ۱۹۵۰ مورد توجه محققان قرار گرفت. در حال حاضر MoSi_2 و کامپوزیت‌های پایه آن، برای کاربردهای دمای بالا، به خاطر داشتن خواص منحصربه فردی نظیر دانسیته پایین، نقطه ذوب بالا و مقاومت عالی در برابر اکسیداسیون، انتخاب اول می‌باشند [۱]، [۲]، [۳].
دی سیلیسید مولیبدن دارای دو نوع آلوتروپی است. نوع α - MoSi_2 از دمای محیط تا ۱۹۰۰ درجه سانتیگراد پایدار بوده و ساختار آن تتراگونال می‌باشد و نوع β - MoSi_2 از ۱۹۰۰ تا ۲۰۵۰ درجه سانتیگراد پایدار بوده و ساختار آن هگزاگونال است [۱]، [۲].

تولید دی سیلیسید مولیبدن به دلیل داشتن نقطه ذوب بالا و ترکیب خطی در دیگرام دو تایی Mo-Si به روش‌های مرسوم، نظیر ذوب و ریخته گری همواره با مشکلاتی مواجه بوده است از اینرو توجه محققان جهت سنتز اینگونه مواد به روش‌های تولید در حالت جامد به ویژه روش آلیاژسازی مکانیکی معطوف گشته است [۴]. آلیاژسازی مکانیکی به عنوان یک فرآیند آسیا کاری پرانرژی بوده و در مراحل شامل مخلوط مکانیکی، جوشکاری سرد، شکست و جوش مجدد ذرات پودر فوق العاده ریز در اثر برخوردی گلوله با پودر صورت می‌گیرد [۵]، [۶]. امروزه این فرآیند برای تولید مواد آمورف، نانوکریستال، شبه کریستال، ترکیبات بین فلزی و غیره به کار می‌رود. در این روش تمامی واکنش‌های بین اجزاء در حالت جامد انجام می‌شود. این روش برای سنتز مواد با نقطه ذوب بالا مناسب بوده و محصول فرآیند، به مقدار زیاد همگن، و اندازه ذرات در آن فوق العاده ریز می‌باشد. درجه خلوص محصول عمدتاً به درجه خلوص مواد اولیه بستگی داشته و در جریان کار مکانیکی ممکن است ناخالصی‌هایی وارد محصول شود ولی کنترل دقیق فرآیند، حضور ناخالصی‌ها را در آن به حداقل می‌رساند [۹-۶].

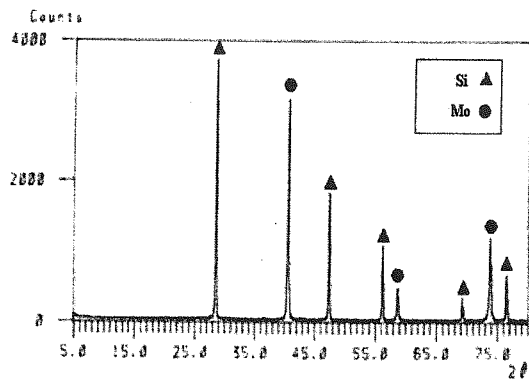
اگر چه تحقیقات گسترده ای بر روی روش‌های مختلف سنتز دی سیلیسید مولیبدن انجام گرفته است لیکن مطالعات انجام یافته برای سنتز این ماده به روش آلیاژسازی مکانیکی

نسبتاً محدود بوده و جوانب آن به خوبی شناخته نشده است. سنتز دی سیلیسید مولیبدن به روش آلیاژسازی مکانیکی از پودر عناصر مولیبدن و سیلیسیم را Schwartz و همکارانش بررسی کرده‌اند [۷]. آنها ابتدا مخلوط پودر مولیبدن و سیلیسیم را فعال سازی مکانیکی کرده و پس از پرس نمودن مخلوط حاصل، با حرارت دادن نمونه پرس شده، دی سیلیسید مولیبدن را تولید کردند [۷]. هم چنین Jayashankar و Kaufman روی نحوه تولید انواع سیلیسیدها در طول فرآیند آلیاژسازی مکانیکی مطالعاتی را انجام داده‌اند [۸]. S.N.Patankar تاثیر حرارت دادن پودر مولیبدن و سیلیسیم را، که ابتدا عملیات آلیاژسازی مکانیکی روی آنها انجام شده است، برای سنتز دی سیلیسید مولیبدن بررسی نمود [۴]. H.S.Park و همکارانش ابتدا پودر اولیه مولیبدن و سیلیسیم را آسیا کرده و پس از پرس نمودن ذرات پودر آسیا شده، تاثیر فشارهای مختلف پرس را بر سنتز محصول بررسی نمودند [۱۰]. همچنین Z.Yin و P.Kang تاثیر حرارت دادن را بر مواد اولیه مولیبدن و سیلیسیم که قبلاً کار مکانیکی روی آنها انجام شده بود، برای سنتز انواع سیلیسیدهای مولیبدن بررسی نموده و دریافتند که فاز نهایی در فرآیند سنتز تا ۹۶ ساعت، دی سیلیسید مولیبدن و فاز آمورف است [۱۱].

در تحقیق حاضر، روش آلیاژسازی مکانیکی به طور مستقیم و در دمای اتاق برای سنتز دی سیلیسید مولیبدن از سیلیسیم و مولیبدن به کار رفته است. تاثیر دو پارامتر موثر در فعال سازی مکانیکی بر مخلوط پودر سیلیسیم و مولیبدن به نسبت موازنه ای برای سنتز MoSi_2 ، بررسی و مقایسه شده است. با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)، انجام واکنش‌ها در حالت جامد مطالعه شده و به دنبال آن چگونگی سنتز دی سیلیسید مولیبدن در طی کار مکانیکی، بررسی و تجزیه و تحلیل گردیده است. به منظور تایید تاثیر کار مکانیکی بر سنتز این ماده از آنالیز حرارتی نیز استفاده شده است.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق، از پودر سیلیسیم با درجه خلوص بیش از



شکل (۱): الگوی پراش اشعه X مولیبدن و سیلیسیم قبل از اعمال کار مکانیکی

شکل (۲) الگوی پراش اشعه X (XRD) مولیبدن و سیلیسیم را که به نسبت موازنه‌ای با یکدیگر مخلوط شده و در زمانهای مختلف کار مکانیکی روی آن انجام شده، برای سرعت آسیای ۳۰۰ rpm و گلوله فولادی به قطر ۱۰ میلی‌متر را نشان می‌دهد. همان طوری که در شکل (۲) مشاهده می‌شود تا ۳۰ ساعت فعال سازی مکانیکی هیچ پیک مبنی بر تشکیل دی سیلیسید مولیبدن دیده نمی‌شود و تنها شدت پیک های Si بشدت کاهش یافته، که این ناشی از ریزدانه شدن سریع سیلیسیم در همان زمان های اولیه کارمکانیکی می‌باشد در صورتی که کاهش شدت پیک Mo به صورت تدریجی بوده و تا زمان های پایانی کار مکانیکی ادامه داشته است. پس از ۴۰ ساعت کارمکانیکی، ابتدا β -MoSi₂ شروع به تشکیل شدن نموده و همانطور که در شکل دیده می‌شود، افزایش شدت پیک با زمان کار مکانیکی بتدریج و با سرعت خیلی کمی، صورت گرفته است. درآستانه ۵۵ ساعت کارمکانیکی دی سیلیسید مولیبدن نوع α تشکیل شده است و تشکیل این نوع دی سیلیسید مولیبدن (پایدار) نیز، دیده می‌شود که خیلی تدریجی صورت گرفته است. بنابراین انرژی لازم برای تامین شرایط انجام واکنش در این حالت کافی نبوده و تا ۱۰۰ ساعت کارمکانیکی مواد اولیه واکنش خصوصاً مولیبدن وجود داشته است.

۹۹٪ و با اندازه ذرات کوچکتر از ۳۰۰ μm و پودر مولیبدن با درجه خلوص بیش از ۹۹٪ و اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ μm از محصولات شرکت مرک^۱ استفاده شد. عملیات آلیاژسازی مکانیکی در یک آسیای ماهواره‌ای مدل Fritsch P7 انجام شد که در آن حجم ظرف آسیا ۱۲۵ cc و از جنس آگات^۲، قطر گلوله ها ۱۰ میلی‌متر و از جنس فولاد بودند. آزمایش ها در اتمسفر معمولی و در دمای محیط انجام گردید و سرعت چرخش آسیا ۳۰۰ rpm و ۴۰۰ rpm بود. مقدار مواد برای آلیاژسازی مکانیکی بر مبنای واکنش Mo با Si، به نسبت موازنه‌ای و مطابق واکنش رابطه (۱)، برای تشکیل دی سیلیسید مولیبدن محاسبه گردید:



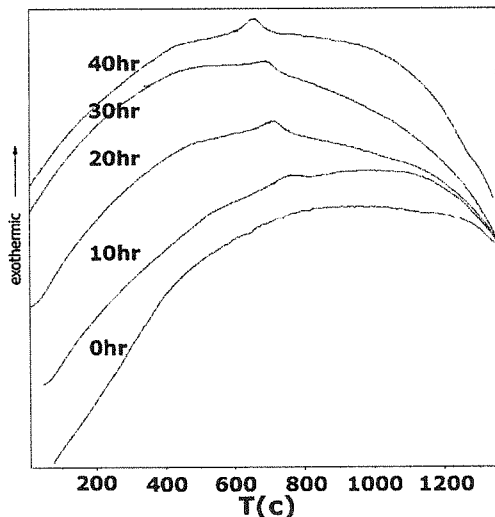
درتمام آزمایش ها نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۰ و مقدار شارژ اولیه ۱ گرم بود.

برای بررسی چگونگی پیدایش فازها و محصولات در جریان کار مکانیکی، از یک دستگاه اشعه ایکس مدل JEOL JDX-8030 با ولتاژ ۲۰ کیلوولت و جریان ۲۰ میلی آمپر با سرعت جاروب^۳ ۰/۰۴ درجه بر ثانیه و تابش $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج ۱/۵۴ انگسترم استفاده شد. برای بررسی تاثیر آلیاژسازی مکانیکی بر سنتز دی سیلیسیدمولیبدن از یک دستگاه آنالیز حرارتی^۴ (DTA) ساخت شرکت Netzsch آلمان، مدل STA 409PC استفاده گردید. محیط دستگاه خلا بوده، تا دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد و باچهار سرعت مختلف حرارت دادن، مورداستفاده قرار گرفت. از منحنی‌های حاصل علاوه بر بررسی نحوه تشکیل فاز و دمای آن، جهت محاسبه انرژی اکتیواسیون نیز استفاده گردید.

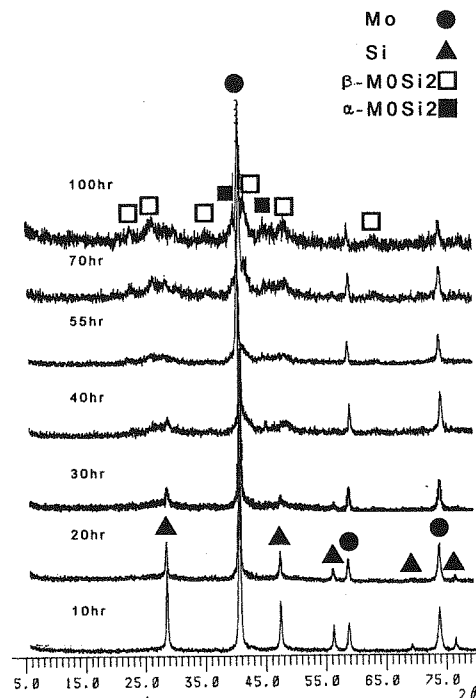
۳- نتایج و بحث

برای بررسی تاثیر شدت کارمکانیکی بر سنتز دی سیلیسیدمولیبدن، عملیات فعال سازی مکانیکی در دو سرعت ۳۰۰ و ۴۰۰ دور در دقیقه^۵ انجام گرفت. قطر گلوله در مرحله اول و برای هر دو سرعت آسیا، ۱۰ میلی‌متر و از جنس فولاد و در مرحله دوم نیز تنها قطر گلوله تغییر یافته و بقیه پارامترهای موثر یکسان انتخاب گردیده اند. در شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس مولیبدن و سیلیسیم قبل از کار مکانیکی نشان داده شده است.

بین ذرات و تشکیل سطح تماس فلزی تازه در طی کارمکانیکی و نیز ذخیره شدن انرژی اضافی ناشی از ایجاد عیوب مختلف در جریان کارمکانیکی دانست.



شکل (۳): منحنی‌های DTA بر حسب زمان کارمکانیکی در سرعت حرارت دادن ۲۰ درجه در دقیقه



شکل (۲): الگوی پراش اشعه X مولیبدن و سیلیسیم در سرعت آسیای ۳۰۰ rpm و قطر گلوله ۱۰ mm

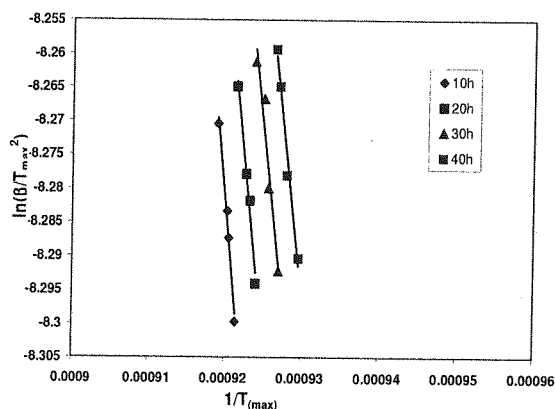
سطح زیر پیکها که بیانگر گرمای آزاد شده در اثر انجام واکنش و تشکیل محصول می باشد، متغیر بوده و با افزایش زمان کارمکانیکی، مقدار سطح زیر پیک مربوطه نیز افزایش یافته است که به منزله انجام واکنش بیشتر بین اجزاء اولیه مخلوط پودر بوده است. مقدار انرژی آزاد شده از ۵/۹ ژول بر گرم برای ۱۰ ساعت کارمکانیکی تا ۹/۸ ژول بر گرم برای ۴۰ ساعت کارمکانیکی متغیر بوده است. مقایسه این مقادیر با گرمای تشکیل دی‌سیلیسیدمولیبدن برابر ۸۶۶ ژول بر گرم، نشان می‌دهد که تنها مقدار اندکی از اجزاء پودر اولیه مولیبدن و سیلیسیم با یکدیگر واکنش انجام داده‌اند. نتایج XRD مربوط به نمونه با ۱۰ ساعت کارمکانیکی بعد از ۹۰۰°C در DTA که در شکل (۴) نشان داده شده، بیانگر آن است که اجزاء اولیه مولیبدن و سیلیسیم به صورت واکنش نداده به همراه محصول واکنش حضور دارند. در هنگام حرارت دادن در DTA به محض انجام واکنش بین اجزاء پودر و تشکیل محصول، محصول واکنش به مانند سدی در برابر اجزاء واکنش عمل کرده و مانع از رسیدن و تماس آنها با یکدیگر جهت انجام و ادامه واکنش می‌شود. همین عامل موجب شده که انجام واکنش و تشکیل محصول به طور کامل صورت نگیرد.

همان طوری که در شکل (۲) مشهود است، شدت پیک ماکزیمم نیز متعلق به آن است. برای بررسی بیشتر چگونگی انجام واکنش و تشکیل دی‌سیلیسیدمولیبدن از اجزاء اولیه مولیبدن و سیلیسیم در حالت جامد، آنالیزهای حرارتی DTA بر روی مخلوط پودر کارمکانیکی شده، انجام گردیده است. در شکل (۳)، منحنی DTA مربوط به مخلوط پودر کارمکانیکی نشده به همراه منحنی‌های مخلوط پودر کارمکانیکی شده در مدت زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ساعت مربوط به شکل (۲) که در آن دی‌سیلیسیدمولیبدن تشکیل نشده، نشان داده شده است. در شکل (۳) دیده می‌شود که انجام واکنش برای مخلوط پودر کارمکانیکی نشده در مدت زمان آزمایش خیلی ناچیز بوده و دمای شروع واکنش نیز بیش از ۱۰۰۰°C می‌باشد لیکن با انجام کارمکانیکی به مدت ۱۰ ساعت، دمای شروع واکنش به کمتر از ۸۰۰°C کاهش یافته و پیک گرمای مربوط به انجام واکنش و تشکیل دی‌سیلیسیدمولیبدن بوضوح در آن دیده می‌شود. در شکل (۳) دیده می‌شود که با افزایش زمان کارمکانیکی، پیک‌های مربوط به انجام واکنش و تشکیل محصول سیلیسیدی به سمت دماهای پایین‌تر جابجا می‌شوند، این جابجایی ناشی از تاثیر فعال سازی مکانیکی می باشد. از جمله دلایل تاثیر کارمکانیکی بر کاهش دمای شروع واکنش را می‌توان افزایش سطح تماس

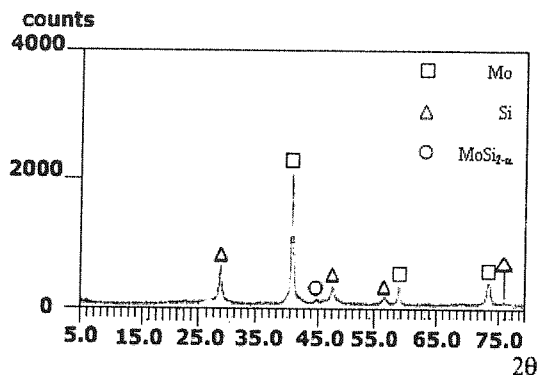
جدول (۱): نتایج آنالیز حرارتی بر حسب مدت زمان کار مکانیکی

زمان کار مکانیکی (ساعت)	سرعت حرارت دادن (درجه بر دقیقه)	دمای ماکزیم پیک (درجه سانتیگراد)	انرژی اکتیواسیون (کیلو ژول بر مول)
۱۰	۱۰	۷۹۴	۱۰۱
	۲۰	۸۰۶	
	۲۵	۸۱۲	
	۳۰	۸۱۵	
۲۰	۱۰	۷۹۱	۸۹
	۲۰	۸۰۳	
	۲۵	۸۱۰	
	۳۰	۸۱۲	
۳۰	۱۰	۷۹۰	۸۵
	۲۰	۸۰۲	
	۲۵	۸۰۴	
	۳۰	۸۱۰	
۴۰	۱۰	۷۸۹	۸۳
	۲۰	۸۰۱	
	۲۵	۸۰۳	
	۳۰	۸۰۹	

در شکل (۵)، چهار خط راست حاصل، مربوط به زمان‌های کار مکانیکی ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ساعت می‌باشند. با تعیین شیب هر یک از آنها یعنی همان انرژی اکتیواسیون، می‌توان نحوه تغییرات آن را بررسی نمود. در شکل (۶)، تغییرات انرژی اکتیواسیون بر حسب زمان آلیاژسازی مکانیکی نشان داده شده است. مقدار انرژی اکتیواسیون برای تشکیل دی-سیلیسیدمولیبدن بدون اعمال کار مکانیکی ۱۳۹/۴ کیلوژول بر مول می‌باشد. شکل (۶) وابستگی انرژی اکتیواسیون تشکیل محصول به زمان آلیاژسازی مکانیکی را نشان می‌دهد.



شکل (۵): منحنی های Kissinger مربوط به پیک ماکزیم مخلوط پودر در مدت زمان های مختلف آلیاژسازی مکانیکی



شکل (۴): نمودار پراش اشعه ایکس مخلوط پودر مولیبدن و سیلیسیم بعد از ۱۰ ساعت کار مکانیکی در آنالیز حرارتی تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد

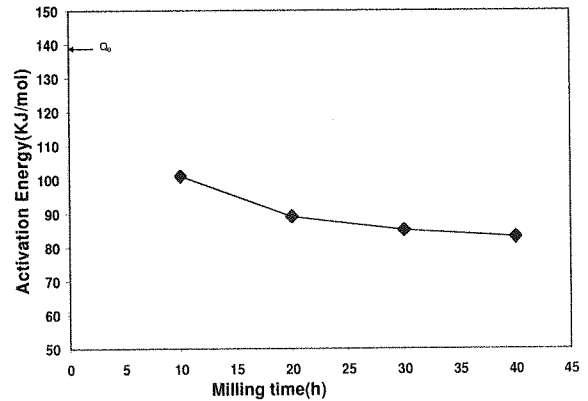
در طی آلیاژسازی مکانیکی و در صورت مهیا بودن شرایط انجام واکنش، به دلیل اینکه لایه محصول تشکیل شده به طور مداوم از اجزاء واکنش جدا گشته و سطح تماس جدیدی از ذرات پودر در هر لحظه ایجاد می‌شود واکنش با سرعت بیشتری انجام می‌گردد. هر چقدر سطح تماس بین ذرات پودر بیشتر باشد به دلیل گرمازا بودن تشکیل دی‌سیلیسیدمولیبدن، انجام واکنش به سمت احتراقی و خودپیش رونده می‌تواند سوق داده شود. به منظور بررسی چگونگی انجام واکنش، آنالیزهای حرارتی DTA با سرعت‌های حرارت دادن متفاوت بر روی چهار نمونه‌ی کار مکانیکی شده ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ ساعت انجام گردیده است و برای هر زمان کار مکانیکی انرژی اکتیواسیون تعیین گردیده، نتایج آنالیز حرارتی در جدول (۱) نشان داده شده است.

برای تعیین انرژی اکتیواسیون فرآیند برای مدت زمان کار مکانیکی متفاوت و بررسی نتایج جدول (۱) از رابطه Kissinger استفاده شده است:

$$\ln\left\{\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right\} = \ln\left\{\frac{RA}{E}\right\} - \frac{E}{RT_{\max}} \quad (2)$$

در رابطه (۲)، β سرعت حرارت دادن، T_{\max} دمای ماکزیم پیک گرمازا، E انرژی اکتیواسیون، A ثابت فرکانس و R ثابت گازها می‌باشد. مطابق رابطه فوق و با رسم $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ بر حسب $1/T_{\max}$ برای سرعت‌های مختلف حرارت دادن، می‌توان بهترین خط راست را از میان نقاط عبور داده و از روی شیب خط مربوطه انرژی اکتیواسیون متناسب با آن سری از نقاط بدست آورد [۹]–[۸]. شکل (۵) تغییرات $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ بر حسب $1/T_{\max}$ را برای مخلوط پودرهای مولیبدن و سیلیسیم که در چهار زمان اشاره شده در قسمت‌های قبل روی آنها کار مکانیکی انجام شده، نشان می‌دهد.

در شکل (۶) دیده می‌شود که با اعمال ۱۰ ساعت کار مکانیکی بر مخلوط پودر مولیبدن و سیلیسیم، مقدار انرژی اکتیواسیون به حدود ۱۰۱ کیلوژول بر مول یعنی در حدود ۳۰ درصد کاهش یافته است. این امر اشاره به ایجاد سطح تماس زیاد و فصل مشترک بین اجزاء واکنش، در اثر اعمال فعال سازی مکانیکی دارد. کاهش انرژی اکتیواسیون و سد انرژی دلیلی بر تسهیل در انجام واکنش بین اجزاء در جریان آلیاژسازی مکانیکی است. با ادامه کار مکانیکی و در مدت زمان‌های بیشتر نیز دیده می‌شود که انرژی اکتیواسیون با شیب کمتری نسبت به زمان‌های اولیه کاهش می‌یابد.



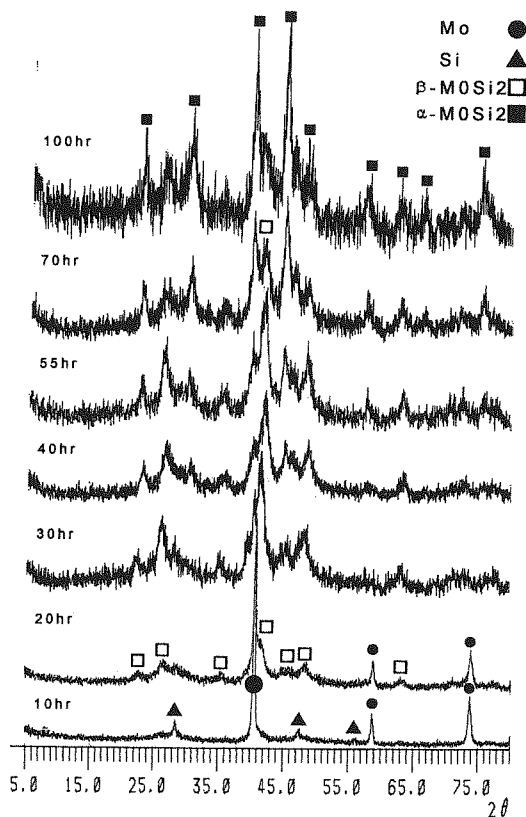
شکل (۶): تغییرات انرژی اکتیواسیون بر حسب زمان آلیاژسازی مکانیکی

به طوری که اگر لایه‌ای از محصول واکنش در طول فعال سازی مکانیکی بوجود آمده و بر روی اجزاء واکنش تشکیل می‌شد برای انجام ادامه واکنش بین مولیبدن و سیلیسیم و تولید محصول بیشتر در زمان‌های بالاتر نیاز است که اجزاء از ضخامت لایه مرزی عبور نمایند. این در حالی است که مقدار انرژی اکتیواسیون جهت نفوذ سیلیسیم از میان لایه سیلیسید برابر ۲۰۴/۸ کیلوژول بر مول و مقدار انرژی اکتیواسیون مربوط به نفوذ سیلیسیم از میان مولیبدن ۱۸۳/۹ کیلوژول بر مول می‌باشد [۴]. در صورت تشکیل دی‌سیلیسید مولیبدن به طریق نفوذ، با افزایش زمان کار مکانیکی ضخامت لایه‌های محصول تشکیل شده افزایش یافته و برای ادامه انجام واکنش لازم است که اجزاء از این لایه مثلاً با ایجاد جاهای خالی عبور نمایند که نیازمند انرژی اکتیواسیون بیشتری است. کاهش انرژی اکتیواسیون در طول فعال سازی مکانیکی بیانگر تمایل بیشتر به انجام واکنش شیمیایی بین مولیبدن و سیلیسیم بوده و فعال سازی مکانیکی موجب تسریع در انجام واکنش شده است. با اعمال کار مکانیکی عناصر اولیه در هر لحظه در تماس مستقیم با یکدیگر بوده و نیز اندازه دانه آنها کاهش یافته است

که این عوامل به همراه عیوب ایجاد شده به انجام فرآیند کمک می‌کنند. در شکل (۷) تاثیر افزایش سرعت آسیا بر سنتز دی-سیلیسید مولیبدن در مقایسه با شکل (۲) بررسی شده است. در شکل (۷) الگوی پراش اشعه X (XRD) مولیبدن و سیلیسیم که به نسبت موازنه ای با یکدیگر مخلوط شده و در زمان‌های مختلف کار مکانیکی روی آن انجام شده، برای سرعت آسیای ۴۰۰ rpm و با قطر گلوله ۱۰ میلی‌متر، نشان داده شده است. در این شکل دیده می‌شود که از شدت پیک های Si با سرعت بیشتری کاسته شده، به طوری که بعد از ۳۰ ساعت کار مکانیکی، پیک‌های آن در آستانه محو شدن می‌باشند. همین طور از شدت پیک‌های Mo نیز کاسته شده، به طوری که بعد از ۱۰۰ ساعت کار مکانیکی، تنها پیک ماکزیمم آن قابل مشاهده است. پیک مولیبدن به طور کامل از بین نرفته است و این امر دلالت بر کامل نشدن فرآیند سنتز بعد از ۱۰۰ ساعت کار مکانیکی دارد. در شکل (۷) دیده می‌شود که هر دو نوع دی‌سیلیسید مولیبدن بعد از ۲۰ ساعت کار مکانیکی تشکیل شده و شدت آنها با ادامه کار مکانیکی (بویژه نوع β -MoSi₂) افزایش یافته است. همچنین در شکل (۷) مشاهده می‌شود که در زمان‌های بیشتر کار مکانیکی، پیک غالب مربوط به α -MoSi₂ است یعنی با افزایش شدت کار مکانیکی، نوع α -MoSi₂ که دارای انرژی اکتیواسیون بالاتری نسبت به β -MoSi₂ می‌باشد، حتی مستقیماً از مواد اولیه مولیبدن و سیلیسیم حاصل می‌شود. شایان ذکر است که نوع شبه پایدار دی‌سیلیسید مولیبدن (β -MoSi₂) در صورت تشکیل، همانطوری که در شکل (۷) دیده می‌شود با ادامه کار مکانیکی به صورت α -MoSi₂ در می‌آید. از مقایسه دو شکل (۲) و (۷) می‌توان نتیجه گرفت که تشکیل دی‌سیلیسید مولیبدن به شدت آسیاکاری و فرکانس برخورد ذرات با یکدیگر وابستگی بالایی دارد. افزایش سرعت آسیا باعث افزایش ثابت سرعت واکنش و در نتیجه سرعت انجام واکنش شده است زیرا یکی از پارامترهای موثر در انجام واکنش و افزایش ثابت سرعت، فرکانس برخورد ذرات با یکدیگر می‌باشد. در حالت دوم و به منظور بررسی بیشتر تاثیر پارامترهای موثر در فعال سازی مکانیکی بر سنتز دی-سیلیسید مولیبدن، در شکل (۸) در مقایسه با شکل (۷) تنها قطر گلوله ۵ میلی‌متر انتخاب شده و سایر پارامترها همانند

حالی است که از شدت $\beta - MoSi_2$ کاسته شده و در ۱۰۰ ساعت کارمکانیکی تنها $\alpha - MoSi_2$ دیده می‌شود. سرعت آسیا نباید از یک حد بحرانی بیشتر شود که در این صورت گلوله‌ها در راستای دیواره داخلی محفظه واکنش حرکت کرده و احتمال سقوط آزاد آنها و برخورد به ذرات پودر کاهش می‌یابد [۶].

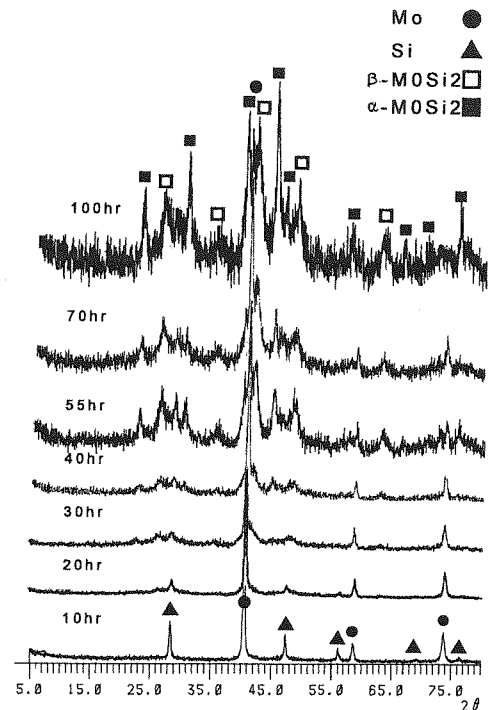
با کاهش قطر گلوله و در نتیجه استفاده از تعداد گلوله بیشتر جهت ثابت بودن نسبت وزنی گلوله به پودر، سطح تماس گلوله با ذرات پودر افزایش یافته در نهایت منجر به تولید سریعتر (در ۲۰ ساعت) و با شدت بالای دی سیلیسید مولیبدن گشته است.



شکل (۸): الگوی پراش اشعه ایکس مولیبدن و سیلیسیم در سرعت آسیای ۴۰۰ rpm و قطر گلوله ۵ mm

۴- نتیجه گیری

- سنتز و تولید دی سیلیسید مولیبدن از مواد اولیه مولیبدن و سیلیسیم بشدت متأثر از پارامترهای موثر در فرآیند فعال سازی مکانیکی بویژه سرعت آسیا می‌باشند.
- استفاده از تعداد گلوله بیشتر، باعث افزایش سطح تماس خارجی و افزایش اصطکاک بین گلوله با ذرات پودر شده و



شکل (۷): الگوی پراش اشعه ایکس مولیبدن و سیلیسیم در سرعت آسیای ۴۰۰ rpm و قطر گلوله ۱۰ mm

شکل (۷) در نظر گرفته شده است (سرعت آسیا ۴۰۰ rpm). در شکل (۸) دیده می‌شود که بعد از ۲۰ ساعت کار مکانیکی $\beta - MoSi_2$ شروع به تشکیل شدن نموده و با افزایش زمان کار مکانیکی، شدت آن افزایش یافته است.

از طرفی، دی سیلیسیدمولیبدن نوع α نیز بعد از ۲۰ ساعت کار مکانیکی تشکیل شده و شدت آن با ادامه کار مکانیکی افزایش یافته است به طوری که بعد از ۱۰۰ ساعت کار مکانیکی، پیک غالب فرآیند آلیاژسازی مکانیکی از نوع $\alpha - MoSi_2$ است.

از مقایسه دو شکل (۷) و (۸) که تنها اختلاف آنها در قطر گلوله است، دیده می‌شود که شدت پیک‌های Si بشدت کاهش یافته و در ۲۰ ساعت کارمکانیکی تقریباً محو شده‌اند همین طور شدت پیک‌های Mo نیز پایین آمده و در ۵۵ ساعت در آستانه محو شدن می‌باشند. کاهش قطر گلوله باعث افزایش فرکانس برخورد گلوله به ذرات پودر شده و همین امر گرمای بیشتری را به ذرات پودر اعمال کرده است، به طوری که بعد از ۲۰ ساعت کارمکانیکی $\beta - MoSi_2$ بطورگسترده حاصل شده است. با ادامه کارمکانیکی شدت آن افزایش یافته و در ۳۰ ساعت به حداکثر مقدار خود رسیده است. با افزایش زمان کارمکانیکی و در ۳۰ ساعت، $\alpha - MoSi_2$ نیز تشکیل شده و با ادامه فعال سازی مکانیکی شدت آن افزایش یافته است این در

- A.Varma, A.S.Mukasyan ' Combustion Synthesis of Advanced Materials ' Korean J.Chem.Eng.21(2) (2004) pp 527-536. [۹]
- H.S.Park,Kweng-Seongshin 'Effect of Mechanical Alloying on Combustion Synthesis of MoSi₂ ' J.Mater .Res.Vol.16.No.11 (2001) 3060-3068. [۱۰]
- P.Kang, Z.Yin ' Phase Formation during Annealing As-milled Powders of Molybdenum Disilicide ' Materials Letters 57 (2003) 4412- 4417. [۱۱]

۷- زیر نویس ها

- ¹ Merck
² Agat
³ Sweep
⁴ Diffrential Thermal Analysis
⁵ round per minute(rpm)
⁶ X-Ray Diffraction pattern

علاوه بر ریزتر کردن ذرات باعث افزایش گرمای سطحی می‌شود و در نتیجه دی سیلیسید مولیبدن که تشکیل آن بشدت به شرایط کار مکانیکی و انتخاب پارامترهای موثر در آلیاژسازی مکانیکی بستگی دارد سریعتر تشکیل می‌شود.

- نتایج آنالیز حرارتی مشخص کردند که با اعمال کارمکانیکی بر مخلوط پودر مولیبدن و سیلیسیم، دمای شروع واکنش بشدت پایین آمده و به کمتر از ۸۰۰ درجه سانتیگراد می‌رسد. این در حالی است که بدون اعمال کارمکانیکی، دمای شروع واکنش و تشکیل دی سیلیسید مولیبدن بیش از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد است.

- بررسی بیشتر آنالیز حرارتی و بر اساس معادله Kissinger مشخص نمود که با اعمال کارمکانیکی انرژی اکتیواسیون در مراحل اولیه کارمکانیکی بشدت پایین آمده و در مدت زمان‌های بیشتر کارمکانیکی با شدت کمتری کاهش یافته است.

۵- تشکر و قدردانی

از متصدیان محترم آزمایشگاه‌های پیرومتالورژی و اشعه ایکس دانشگاه علم و صنعت ایران و نیز متصدیان آزمایشگاه میکروسکپ الکترونی دانشگاه فردوسی مشهد به جهت همکاری در انجام آزمایش‌ها صمیمانه قدردانی می‌گردد.

۶- مراجع

- N.S. Stoloff, "An overview of powder processing of silicides and their composites" Materials Science and Engineering A261 (1999) pp 169-180. [۱]
- J. J. Petrovic ' Toughening Strategies For MoSi₂ - based High Temperature Structural Silicides ' Intermetallics8 (2000) pp 1175 - 1182. [۲]
- Hans J.Fecht ' Nanostructure Formation And Properties Metals And Composites Processed Mechanically In The Solid State', Scripta mater 44(2001), pp 1719-1723. [۳]
- J. S. Jaja Shankar, E. N. Ross, ' Processing of MoSi₂ - Based Intermetallics ', Materials Science And Engineering A . 239-240 (1997), pp 485-492. [۴]
- M. Puttas wang , J.Chen , "Investigation of Combustion Reactions Under Different milling Conditions" , Jurnal of Metastable And Nanocrystalline Materials Vol. 2-6 , (1999) , pp 79-84. [۵]
- R.A.Dunlap, D.A.Small, ' Materials preparation by ball milling ', J.Phys. 78(2000), pp 211-229. [۶]
- D. L. Zhang, ' Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling ', Progress in Materials Science 49 (2004), pp 537-560. [۷]
- L.Takacs, P.Balaz ' The Effect of Mechanical Activation on Highly Exothermic Powder Mixtures ' Solid State Ionics 141-142 (2001)pp 641-647. [۸]