

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



Insitu Synthesis of MoSi₂-TiC Nano composite Powder Via Mechanical

Alloying

Abstract

In this investigation MoSi₂-TiC nanocomposite powder insitu synthesized from Mo, Si, Ti and C by mechanical alloying with 15:1 ball to powder weight ratio.

Structure evaluation studied by X-Ray diffraction (XRDS). Result showed MoSi₂ -TiC formation reaction started in 7hrs and completed in 10hrs. MoSi₂ grain size after 10hrs milling was 9.8nm and became 9nm after milling continuance. Scanning electron microscope picture showed, grain size became fine and have suitable uniformity.

Keyword : Insitu synthesis , nanocomposites , mechanical alloying , ball to powder weight ratio

سنتز درجای پودر نانو کامپوزیتی MoSi₂-TiC با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی

چکیده

در این پژوهش پودر نانو کامپوزیتی MoSi₂-TiC با روش سنتز درجا از مخلوط پودرهای مولیبدن، سیلیسیوم، تیتانیوم و کربن با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی و با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ تولید گردید. تغییرات ایجاد شده در ساختار داخلی ذرات پودر بوسیله پراش پرتو ایکس (XRD) ارزیابی شد نتایج نشان داد در نسبت وزنی ۱۵، واکنش‌های تشکیل MoSi₂-TiC در هفت ساعت شروع و بعد از ده ساعت تکمیل شده است. روش شرر نشان داد اندازه دانه‌های MoSi₂ بعد از ده ساعت آسیاکاری 9.8nm می‌گردد و در ادامه با عمل آسیاکاری اندازه دانه‌ها به 9nm رسید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از ذرات پودر نشان داد که ذرات به ابعاد نانومتری رسیده است و از یکنواختی مناسب برخوردار می‌باشد.

واژه های کلیدی : سنتز درجا ، نانو کامپوزیت ، آلیاژسازی مکانیکی ، نسبت گلوله به پودر

مقدمه

سیلیساید های فلزات مختلف به خاطر جذابیت و ویژگی دمایی بالا مورد توجه زیادی قرار گرفته است [1]. در این میان سیلیساید های مولیبدن دارای خواص ویژه و منحصر به فردی می باشند. دی سیلیساید مولیبدن دارای نقطه ذوب در حدود 2030°C می باشد و به عنوان گزینه ای برای کاربردهای دمایی بالا توصیه شده است. همچنین دارای مقاومت های عالی در برابر اکسیداسیون می باشد. مشکل عمده این ماده تافنس شکست پائین در دمایی اتاق و مقاومت به خزش پائین در دمایی بالا می باشد. هر دو مشکل تافنس شکست و مقاومت به خزش پائین این ماده را با کامپوزیت کردن بهبود می بخشد [2]. این ماده با گستره وسیعی از سرامیک ها به عنوان تقویت کننده از قبیل TiC , TiB_2 , ZrB_2 , SiC , Al_2O_3 , Si_3N_4 و Y_2O_3 از لحاظ ترمودینامیکی می تواند پایدار باشد [3,4]. MoSi_2 بصورت خالص و کامپوزیتی توسط محققان مختلف در داخل و خارج کشور مورد بررسی قرار گرفته است [5-17]. اخیراً مواد نانو ساختار توجه بسیاری از محققان را به عنوان مواد مهندسی پیشرفته که خواص مکانیکی و فیزیکی خوبی دارند، را به خود جلب کرده است. کاربید تیتانیوم نانو ساختار یک سرامیک جذاب با خاصیت نقطه ذوب و سختی بالا می باشد. اخیراً از این ماده به عنوان تقویت کننده در مواد ترد نیز استفاده شده است [18-22].

هدف این تحقیق تولید پودر نانو کامپوزیتی $\text{MoSi}_2\text{-TiC}$ با استفاده از روش آلیاژ سازی مکانیکی و استفاده از آسیاب سایشی در نسبت های گلوله به پودر مختلف است.

۱- مواد و روش تحقیق

در تحقیق حاضر پودر کامپوزیتی نانو کریستال MoSi_2 با تقویت کننده نانو کریستال TiC از مخلوط اولیه پودر های مولیبدن، سیلیسیوم، تیتانیوم و کربن تهیه گردید. زمان شروع و پایان واکنش ها نیز بررسی گردید. کامپوزیت نانو کریستال $\text{MoSi}_2\text{-TiC}$ با استفاده از پودر های مولیبدن، Mo (K6950781) با خلوص بالای ۹۹ درصد، سیلیسیوم، Si (K112497) با اندازه دانه کمتر از ۱۰۰ میکرون با خلوص ۹۹/۹ درصد و تیتانیوم، Ti (ZA8182979) با اندازه دانه در حدود ۱۵۰ میکرون و خلوص ۹۹/۹ درصد و کربن، C (K2913553) با اندازه دانه های کمتر از ۵۰ میکرون تهیه گردید. تمامی مواد ساخت شرکت MERCK آلمان می باشند. آزمایش های آلیاژ سازی مکانیکی در یک دستگاه آسیا گلوله ای سیاره ای، (Retsch PM400) آلمانی انجام شد که جنس گلوله ها و محفظه ی آن فولاد زنگ نزن بوده است. قبل از انجام فرآیند آسیا کاری ۱wt% اسید استناریک به پودر های اولیه اضافه شد تا از آگلومره شدن ذرات جلوگیری شود و همچنین یک تعادل بین ایجاد جوش سرد و شکست ذرات ایجاد شود.

واکنش انجام شده به صورت زیر می باشد:

واکنش ۱: $Mo+2Si=MoSi_2$

واکنش ۲: $Ti+C=Ti$

به منظور بررسی نتایج و اطمینان از انجام واکنش و تغییرات ایجاد شده در پودرها در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری و مورد مطالعه توسط اشعه ایکس قرار گرفت. آزمایش‌ها توسط دستگاه پراش پرتوایکس Siemens تحت ولتاژ 30Kv و جریان 25mA صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس $CuK\alpha$ با طول موج 1.5404\AA استفاده شد. زمان نگهداری در هر گام ا ثانیه، اندازه گام 0.02 درجه و محدوده روبش بین 10 تا 80 درجه انتخاب گردید. فازهای موجود با نرم افزار Xpert HighScore شناسایی گردید. از اشعه ایکس (XRD) برای تخمین اندازه دانه‌ها استفاده شده است. از روی پهنای پیک‌های منحنی تفرق اشعه ایکس، بیشترین عرض در نصف ارتفاع $(FWHM)$ و نیز کرنش شبکه قابل محاسبه می‌باشد. برای این منظور از روش شرر استفاده شد. روش شرر هر دو نوع پهن شدگی را به صورت رابطه ارائه داد:

$$d = \frac{0.9\lambda}{b\cos\theta} \quad \text{معادله (۱)}$$

که در اینجا b بیشترین عرض در نصف ارتفاع $(FWHM)$ ، λ طول موج، d اندازه دانه کریستالی و η کرنش شبکه است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نیز برای بررسی تعیین اندازه ذرات و مورفولوژی پودرهای آسیاب شده استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده در تحقیق حاضر از نوع SEM و مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس از کشور هلند می‌باشد.

¹. Full Width at Half Maximum

همچنین میزان ناخالصی آهن وارده به پودر با استفاده از روش ICP^۲ مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا در حدود ۱۰۰ میلی گرم از هر نمونه را با ترازوی تجزیه ای (تا ۴ رقم اعشار) اندازه گیری نموده و سپس با استفاده از تیزاب سلطانی که مخلوط ۱ به ۳ اسید نیتریک و اسید کلریدریک می باشد، استخراج فلز آهن از مخلوط پودر انجام می گیرد. ابتدا محلول در حدود ۱۲ ساعت در دمای ۷۰۰ °C بر روی گرمکن در زیر هود قرار گرفت تا استخراج آهن به طور کامل انجام شود سپس محلول استخراج شده توسط صافی از رسوب باقی مانده جدا گردیده و به داخل بالن ژوژه منتقل شد و به حجم ۵۰ سی سی رسانده شد. سپس با ساخت استانداردهای آهن از محلول استاندارد 1000ppm آهن، نمونه‌ها جهت تزریق به دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP - AES) ارسال می گردد و نتایج توسط دستگاه ارائه می گردد.

۲- نتایج و بحث:

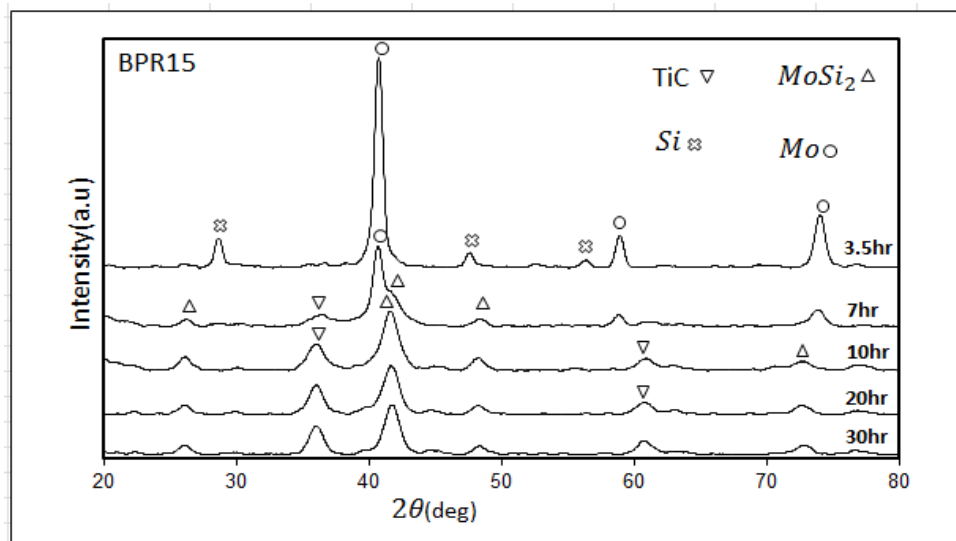
۳-۱ تغییرات ساختار داخلی

تغییرات ایجاد شده در ساختار داخلی ذرات پودر در اثر فرآیند آلیاژسازی مکانیکی با روش پراش پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گرفت. به همین منظور در زمانهای مختلف آسیا از پودر نمونه برداری گردید و آن XRD تهیه گردید. برای بررسی رفتار واکنشی این ترکیبات در حین آلیاژسازی مکانیکی نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس با همدیگر مقایسه گردید. شکل ۱ نشان دهنده این تغییرات می باشد. با مشاهده الگوی پراش حاصل از ۳/۵ ساعت آسیا متوجه می شویم واکنش در این زمان شروع شده اما کامل انجام نشده است زیرا شدت پیکهای ترکیبات زیاد می باشد و همچنین پیکهای تندتری که هنوز وارد واکنش نشده اند مشاهده می شود. این بدان معنی است که واکنش به صورت جزئی انجام شده است. با ادامه عملیات آسیا به مدت ۷ ساعت تغییرات پیکها ناگهانی بوده و به شدت کاهش می یابد. نتیجه این می باشد که واکنش در زمان ۷ ساعت آغاز شده و در ادامه در ۱۰ ساعت کامل شده است و با ادامه آسیا از ۱۰ تا ۳۰ ساعت تغییرات چندانی مشاهده نمی شود.

۳-۲ تغییرات اندازه دانه

تغییرات اندازه دانه با استفاده از روش شرر اندازه گیری شده است نتایج محاسبات اندازه دانه و کرنش شبکه در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به جدول مشاهده می شود که با گذشت زمان اندازه دانه نهایی کاهش یافته است و همچنین کرنش شبکه ای افزایش می یابد در BPR5 بعد از گذشت زمان ۳۰ ساعت آسیا کاری اندازه نهایی دانهها تقریباً یکسان می باشد. علاوه بر این کرنش شبکه با افزایش زمان آسیا افزایش می یابد. افزایش کرنش شبکه با زمان آسیا به علت شکست شبکه است و در طی آلیاژسازی مکانیکی تغییر فرم ذرات باعث افزایش پارامتر شبکه و نیز کرنش شبکه می شود که با افزایش زمان آسیاب شدت بیشتری می یابد.

۲. Inductivity Coupled Plasma (ICP)



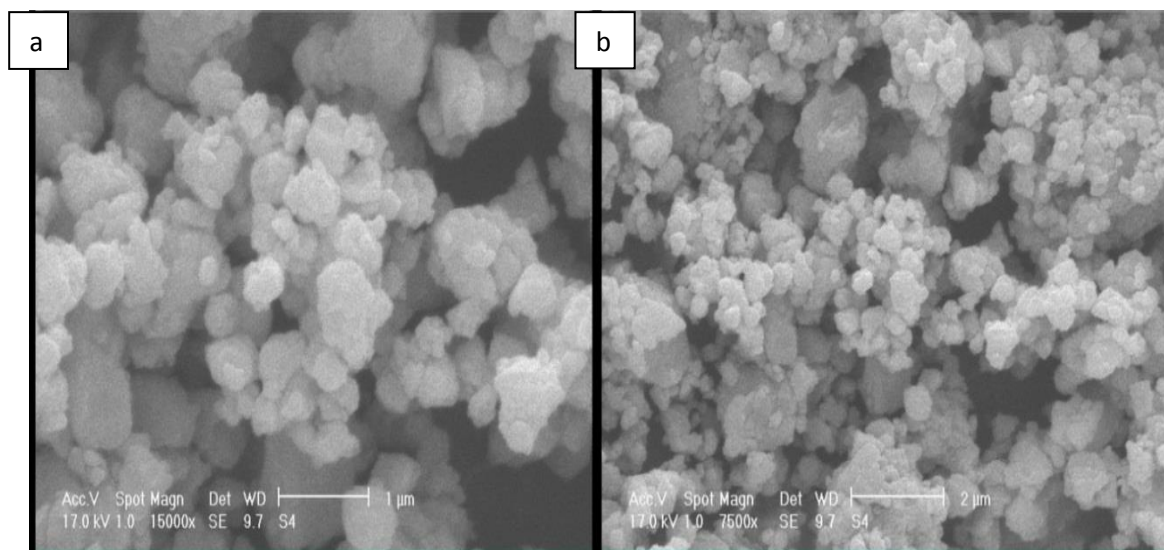
شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس از مخلوط پودر با نسبت گلوله به پورد ۱۵ در زمان های مختلف

جدول ۱-۳. تغییرات اندازه دانه و کرنش شبکه در زمانهای مختلف آسیاکاری

Milling time (h)	3.5	7	10	20	30
Phase	Mo	Mo	MoSi ₂	MoSi ₂	MoSi ₂
Mean grain size (nm)	19.5	15.5	9.8	9.2	9
Microstrain (%)	0.17	0.2	0.33	0.35	0.36

۲-۳- مورفولوژی ذرات پودر

تغییرات مورفولوژی ذرات پودر به کمک میکروسکوپ SEM مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۲ نشان دهنده مورفولوژی پودر نانوکامپوزیتی MoSi₂-TiC بعد از زمان ۳۰ ساعت آسیاکاری می‌باشد. باتوجه به شکل مشاهده می‌شود که ذرات پودر کاملاً ریزشده و از یکنواختی مناسبی نیز برخوردار می‌باشد. در بعضی از قسمتهای پودر ذرات بهم چسبیده پودر و آگلومره های بزرگ دیده می‌شود که به دو دلیل این اتفاق رخ داده است ۱- در این زمان ذرات کوچکتر به ذرات بزرگتر پیوند خورده است و جوش سرد اتفاق افتاده است که در نتیجه ذرات درشت تر شده اند ۲- کم بودن مقدار اسید استئاریک در محفظه که باعث چسبیدن ذرات به همدیگر می‌شود. هر چقدر تکرار فرآیند جوش سرد و شکستن ذرات بیشتر باشد منجر به ریز شدن بیشتر و هرچه دانه ها ریزتر شود باعث افزایش سطح تماس و در نتیجه به سمت کامل شدن واکنش پیش می‌رود.



شکل ۲. تصویر SEM از مخلوط پودر در بزرگنمایی (a) 7500 و (b) 15000 بعد از ۳۰ ساعت آسیاکاری

۳-۳- ناخالصیهای وارده به پودر

از محدودیت‌های عملیات آلیاژسازی مکانیکی ورود ناخالصی‌ها به درون پودر می‌باشد. این آلودگی‌ها در نهایت باعث افت خواص فیزیکی و مکانیکی پودر می‌شود چنانچه از گلوله‌های فولادی استفاده شود منجر به آلودگی آهن در پودرها می‌شود. با توجه به نتیجه آزمون ICP میزان ناخالصی بعد از ۳۰ ساعت آسیاکاری برابر با ۱,۳۹ درصد می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

زمان شروع واکنش در این تحقیق هفت ساعت و زمان پایان کامل واکنش در ده ساعت می‌باشد. که پودر کامپوزیتی مورد نظر بعد از این زمان سنتز شده است. با توجه به نتایج SEM و XRD پودر تولید شده در ابعاد نانومتری می‌باشد. همچنین به علت اینکه هم محفظه آسیا و هم گلوله‌های مورد استفاده هم جنس می‌باشند، در نهایت ناخالصی آهن وارد پودر شده است اما به علت اینکه میزان ناخالصی وارده بسیار ناچیز می‌باشد تغییر چندانی بر روی خواص پودر ایجاد نخواهد کرد

۵- منابع و مراجع

1. M. Zakeri, R. YazdaniRad, M. H.Enayati, M. R. Rahimpour, I. Mobasherpor, "Mechanochemical reduction of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ powder mixtures by AL and Carbon for The synthesis of Nano Crystalline MoSi_2 ", journal of Alloy and Compounds 430 (2007)170-174.
2. Z.Yao, j.j.Stiglich and T.S.Sudarshan, "Molybdenum Silicide Based Materials and Their Properties", Materials Modification, Inc
3. R.NovaKovic and B.karThaus, "Advanced ceramics for use in Highly oxidizing / corrosive Environments", ISBN 0.8849-870-2(2001)Trans Tech Publications Ltd, Switzerland.
4. CH.Gras, F.Charlot, E.Ghaffet, F.Bernard and J.C.Niepcé "in situ synchrotron characterization of mechanically activated self-propagating high temperature synthesis applied in mo-si system", ACTa mater .vol.47, No.7, pp.2113-2123, 1999
5. M. Zakeri, R. Yazdani-Rad, M.H. Enayati, M.R. Rahimpour, Synthesis of nanocrystalline MoSi_2 by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds 403 (2005) 258-261.
6. M. Zakeri, R. Yazdani-Rad, M.H. Enayati, M.R. Rahimpour, Synthesis of $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite by mechanical alloying, Mater. Sci. and Engineering A 430 (2006) 185-188.
7. R. Yazdani-rad, S.A.Mirvakili, M. Zakeri, Synthesis of $(\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_2$ nanostructured powders via mechanical alloying and following heat treatment, Journal of Alloys and Compounds, 492. 2010.
8. S. Jayashankar and M.J. Kaufman, "In-Situ reinforced MoSi_2 composites by mechanical alloying", Scripta Metallurgica et Materiala, Vol. 26, pp. 1245-50, 1992.
9. H. Zhang, C. Long, P.Chen, G. Tang and X. Liu, "Synthesis and properties of MoSi_2 alloyed with aluminum", International J. Refractory Metals & Hard Mat., 21(2003), 75-79.
10. L. Liu, F. Padella, W. Guo, M.Magini, "Solid state reactions induced by mechanical alloying in metal-silicon (Metal= Mo, Nb) systems", Acta Metall. Mater. Vol. 43, 3755-61, 1995.
11. N. S. Stoloff, An overview of powder processing of silicides and their composites, Materials Science and Engineering A, Volume 261, Issues 1-2, 15 March 1999, Pages 169-180
12. S. Jayashankar and M.J. Kaufman, In-situ reinforced MoSi_2 composites by mechanical alloying, Scripta Metallurgica et Materiala, Volume 26, Issue 8, 1992, Pages 1245-1250.
13. L. Sun, J. Pan, 'Fabrication and characterization of TiC -particle-reinforced MoSi_2 composites, Journal of the European Ceramic Society, 22 (5) 2002, 791-796
14. Lan Sun, Jinsheng Pan and Changjian Lin, Wear behavior of TiC- MoSi_2 composites, Materials Letters, 57 (7), 2003, 1239-1243.
15. Lan Sun and Jinsheng Pan, TiC whisker-reinforced MoSi_2 matrix composites, Materials Letters, 51 (3), 2001, 270-274.
16. Zeng Yuping, Chao-Nan Xu and T. Watanabe, The effects of carbon addition on the mechanical properties of $\text{MoSi}_2\text{-TiC}$ composites, Ceramics International, 28 (4) 2002, 387-392.

17. J.-M. Yang, W. Kai and S.M. Jeng, Development of TiC particle-reinforced MoSi₂ composite, Scripta Metallurgica, 23 (11) 1989- 1953-1958.
18. H. Abderrazak, F.Schoenstein, M. Abdellaoui, N.Jouini "Spark plasma sintering consolidation of nanostructured TiC prepared by mechanical alloying" Int. journal of refractory Metals and hard Materials(2010)
19. M.Razavi,M.R.Rahimi,R.Mansoori,"Synthesis of TiC-Al₂O₃ nanocomposite powder from impure TiC hips,Al and Carbon black by mechanical alloying",J.Alloys and Compunds 450(2008)463-467
20. T.Yamasaki,Y.J.Zheng,Y.ogino,M.Terasawa,T.Mitamura,T.Fukami,"Formation of metal – TiN/TiC Nano composite powders by mechanical alloying and Their consolidation",Naterials Science and Engineering A350 (2003)168-172.
21. L.Z.Zhou,J.T.Guo,G.J.Fan,"synthesis of NiAl-TiC nano composite by mechanical alloying elemental powders,"Materials Science and Engineering A249(1998)103-108.
22. L.Sun,J.pan,c.Lin,"wear behavior of TiC-MoSi₂ Composites",materials letters 57(2003)1239-1243.

iMat

Conference 2014