

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



بسم الله الرحمن الرحيم



پژوهشگاه مواد و انرژی

بررسی پارامترهای موثر بر سنتز مولیدن دی سیلیساید (MoSi_2) به روش SHS

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی مواد - سرامیک

مرکز اطلاعات مدرک علمی ایران
تهیه مدارک

سید علی طیبی فرد

۱۳۸۲ / ۸ / ۲۰

استاد راهنما: دکتر رحیم یزدانی راد

استاد مشاور: دکتر مسعود درودیان

بهمن ۱۳۷۷

**تقدیم به پدر و مادر عزیزم که
تمامی موفقیت‌هایم مرهون زحمات و
دعای خیر آنهاست.**

اینک شاهد به ثمرنشتن تلاشی هستیم که اگر عنایات الهی و همراهی اساتید و دوستان گرامی نبود، بی شک این حرکت در اولین گامهای خود متوقف می شد. می دانم قلم ناتوان تر از آنست که پاسخگوی این همه محبت و بزرگواری باشد و لیکن چاره چیست، بارگران و ماناتوان.

در ابتدا بر خود لازم می دانم از آقای دکتر رحیم یزدانی راد که از اولین گامهای این پروژه مشوق و راهنمای بنده بودند و همواره از دیدگاههای ارزشمند ایشان بهره می جستم، کمال تشکر را داشته باشم. آقای دکتر مسعود درودیان با دانش و تجربیات ذی قیمت خود موانع متعدد پیشروی این پروژه را یکی پس از دیگری مرتفع می ساختند، از ایشان بسیار سپاسگزارم.

استاد گرامی آقای دکتر فتح اله مضطرزاده همواره با راهنماییها و مساعدتهای مشفقانه خویش مسیری روشن در جهت اجرای تحقیقات پویا فراروی ما قرار می دادند، کمال امتنان را از ایشان دارم.

اساتید گرامی آقایان دکتر رحیم نانی، کاووس فلامکی، امیرعلی یوزباشی، حمیداحمد محرابی، علیرضا آقایی، مهران صولتی هنجین و بیژن افتخاری یکتا سوالهای متعدد پیشروی ما را پاسخگو بودند، بدین وسیله مراتب سپاس خود را اعلام می دارم.

آقایان دکتر احمد نصیراحمدی و مهندس علی اکبر خشه چی با مساعدتهای خویش نیازهای اولیه انجام این پروژه را فراهم ساخته از ایشان متشکرم.

از اطلاعات و دانش فنی آقایان مهندس هوشنگ عزیزی و مهندس محمد حسین صرافی همواره بهره مند بودیم از این عزیزان سپاسگزارم.

کارشناسان محترم، آقایان مهندس سیامک نورایی، و سیدبهاد طباطبائی و خانمها مهندس پریسا نیکخواه، بیتا جمالی نیک و فروزان ارکیان آنالیزهای متعدد مورد نیاز ما را با دقت و حوصله فراوان اجرا می کردند، از زحمات بیدریغ این گرامیان بسیار متشکرم.

آقایان سیدحسین بهراد و محمدرضا حسن زاده تکنسین های محترم بخش رشد بلور، پایاپای ما در پیشرفت این پروژه گام بر می داشتند، ضمن آرزوی توفیق بیشتر از ایشان بسیار سپاسگزارم.

آقایان ظفر خانی و حسین میرزایی با تلاش بی وقفه خویش همواره محیطی مطلوب جهت تحقیق و آزمایش برای ما فراهم می ساختند، از این عزیزان کمال تشکر را دارم.

آقایان عبدالرضا سلیمانی، آرش کاویانی نیا و طاهر دین محمدپور با تلاش پی گیر خود ما را به هدف نزدیکتر می ساختند، از این دوستان متشکرم.

آقایان محمد دولابی و آرش رضایی از بدو ورود به پژوهشگاه تا آخرین مراحل فراغت از تحصیل بار عظیم تحصیلی ما را عهده دار بودند از این عزیزان کمال تشکر و سپاس را دارم.

آقای مجید مصطفایی و خانم سوسن یوسفی نژاد مسئولیت هماهنگی برنامه های ما با معاونت اداری و مالی و پژوهشی را عهده دار بودند، از توجه ایشان متشکرم.

آقای دکتر افشاری، خانمها دولت سامیا کلانتری (مسئول محترم کتابخانه پژوهشگاه)، مریم ایزدیار و فاطمه تندروان مرادی همواره در حداقل زمان مراجع مطالعاتی مورد نظر را در اختیار ما قرار می دادند از تلاش بی وقفه و دقت نظر ایشان سپاسگزارم.

خانمها فرحناز زندی و مریم دهقان با دقت و حوصله فراوان مسئولیت نگارش و صفحه آرایی این پایان نامه را به عهده داشتند، حسن سلیقه و نوشتار هنرمندانه ایشان شایسته قدردانی و سپاسگزاری است.

آقایان علی آیتی و غلامرضا سلیمانی با تلاش بی وقفه خویش در جهت تکثیر و تجلید این پایان نامه ما را یاری کردند از این عزیزان متشکر و سپاسگزارم.

در نهایت از دیگر دوستان که در این فرصت مجالی برای نامبردن از ایشان نبود (نظیر عوامل خدماتی و پشتیبانی) نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

سید علی طیبی فرد

بهمن ۷۷

فهرست مطالب

صفحه	فهرست مطالب
یک	فهرست جدولها
پنج	فهرست شکلها
شش	چکیده
نه	

۱	فصل اول: مقدمه
---	----------------

۵	فصل دوم: مروری بر منابع مطالعاتی
---	----------------------------------

۵	۱-۲ مقدمه
---	-----------

۵	۲-۲ مولیبدن دی سیلیساید (MoSi_2)
---	---

۸	۱-۲-۲ دیاگرام فاز Mo-Si
۹	۲-۲-۲ روشهای سنتز
۱۲	۳-۲-۲ مقاومت در برابر اکسیداسیون و خوردگی (MoSi_2)
۱۴	۴-۲-۲ خواص مکانیکی
۱۵	۵-۲-۲ کاربردها
۱۸	۶-۲-۲ روشهای ساخت قطعات
۲۱	۳-۲ بررسی روش SHS یا سنتز دما بالای خود پیشرو
۲۱	۱-۳-۲ مروری بر تاریخچه کاربردها و توسعه روش SHS
۲۱	۱-۱-۳-۲ تاریخچه کشف SHS
۲۳	۲-۲-۳-۲ شرح تاریخی پیشرفت و توسعه SHS
۲۵	۳-۱-۳-۲ اصول SHS
۲۶	۴-۱-۳-۲ سنتزهای شیمیایی، تکنولوژی پودرهای SHS
۲۷	۵-۱-۳-۲ پوشش بوسیله SHS
۲۷	۶-۱-۳-۲ تولید و کاربرد محصولات SHS در مقیاس نیمه صنعتی
۲۹	۷-۱-۳-۲ آخرین پیشرفتها در زمینه SHS
۳۱	۲-۳-۲ ویژگیها و خواص روش SHS
۳۱	۱-۲-۳-۲ مطالعات ترمودینامیکی واکنش
۳۴	۲-۲-۳-۲ سرعت انتشار موج احتراق
۳۷	۳-۲-۳-۲ شیوههای (مدهای) احتراق و انفوزش
۴۰	۴-۲-۳-۲ مکانیزم واکنشهای احتراقی
۴۵	فصل سوم: فعالیتهای تجربی
۴۵	۱-۳ مقدمه
۴۵	۲-۳ طراحی و آماده سازی راکتور احتراق
۴۶	۱-۲-۳ سیستم کنترل اتمسفر

۴۷	سیستم پیش‌گرمایش (Preheating)	۲-۲-۳
۴۷	سیستم افروزش (Ignition)	۳-۲-۳
۴۸	سیستم ثبت دما و سرعت احتراق	۴-۲-۳
۴۸	محفظه احتراق	۵-۲-۳
۵۱	شرح فرآیند	۳-۳
۵۳	مواد اولیه مصرفی	۱-۳-۳
۵۳	توزین استوکیومتری مواد اولیه	۲-۳-۳
۵۴	مخلوط کردن	۳-۳-۳
۵۴	خشک کردن	۴-۳-۳
۵۵	پرس پودر مخلوط	۵-۳-۳
۵۵	آماده‌سازی نمونه‌ها جهت فرستادن به راکتور احتراق	۶-۳-۳
۵۶	کنترل اتمسفر	۷-۳-۳
۵۶	پیش‌گرمایش	۸-۳-۳
۵۶	افروزش و سنتز نمونه	۹-۳-۳
۵۷	آماده‌سازی پودر محصول	۱۰-۳-۳
۵۸	فصل چهارم: بحث و نتایج	
۵۸	مقدمه	۱-۴
۵۹	بحث و بررسی پارامترهای پیش از احتراق	۲-۴
۵۹	بررسی مواد اولیه	۱-۲-۴
۶۰	بررسی پودر مخلوط	۲-۲-۴
۶۳	بررسی پرس پودر مخلوط	۳-۲-۴
۷۴	بررسی پیش‌گرمایش (Preheating)	۴-۲-۴

۳-۴	بحث و بررسی پارامترهای هنگام احتراق	۸۲
۱-۳-۴	بررسی اتمسفر محفظه احتراق	۸۲
۲-۳-۴	بررسی افروزش (Ignition)	۸۸
۳-۳-۴	بررسی مکانیزم پیشرفت واکنش	۸۸
۴-۴	بحث و بررسی پارامترهای پس از احتراق	۹۰
۱-۳-۴	خردایش، آسیاب دانه بندی	۹۰
۵-۴	محاسبه پارامترهای شبکه، حجم و دانسیته سلول واحد اولیه	۹۱
۶-۴	اندازه گیری درصد مواد اولیه واکنش نکرده در محصول	۹۵
۷-۴	محاسبه انرژی اکتیواسیون (E) واکنش	۹۹
۸-۴	بررسی شکل نهایی محصول	۹۹
فصل پنجم: نتیجه گیری		
۱۰۱		
فصل ششم: پیشنهادات		
۱۰۵		
فصل هفتم: فهرست منابع		
۱۰۷		

فهرست جدولها

شماره	صفحه
۱-۱	معرفی سیلیسایدها، طبقه‌بندی شده بر اساس عناصر جدول تناوبی ۲
۱-۲	خواص فیزیکی سیلیسایدهای نسوز ۶
۲-۲	انتالپی تشکیل مولیبدن دی‌سیلیساید ۷
۳-۲	پارامترهای فرآوری سنتز احتراقی MoSi_2 بوسیله اعمال میدان الکتریکی و همراهی فشار مکانیکی ۳۰
۴-۲	تاثیر اندازه ذرات پودرهای Si و Mo بر شروع و انتشار خودبخودی مخلوط $\text{Mo} + 2\text{Si}$ ۴۲
۱-۴	اطلاعات عددی طیف پراش اشعه X از شکل (۴-۵) ۶۵
۲-۴	دمای آدیاباتیک فازهای سیستم Mo-Si ۷۵
۳-۴	تاثیر پیش‌گرمایش ایش بر اندازه دانه نمونه‌ها ۸۰
۴-۴	اطلاعات عددی حاصله از آنالیز XRD روی نمونه ۱ و ۲ ۹۳
۵-۴	مقایسه بین ارقام محاسباتی (پارامترهای شبکه و دانسیته سلول واحد) و اندازه‌گیری شده برای نمونه استاندارد و محصول ۹۵
۶-۴	محاسبه درصد مواد واکنش نکرده (درصد مواد واکنش کرده بطور غیرمستقیم) از نمونه‌های ۱ و ۲ ۹۷
۷-۴	مقایسه آنالیز شیمیایی مواد اولیه و محصول ۹۸

فهرست شکلهای

شماره	صفحه
۱-۲	دیاگرام فاز Mo-Si ۹
۲-۲	شماتیکی از مراحل تشکیل MoSi_2 بوسیله آلیاژسازی مکانیکی ۱۰
۳-۲	شماتیکی از فرآیند پوشش دهی توسط پلاسما اسپری ۱۱
۴-۲	تاریخچه کشف SHS ۲۲
۵-۲	شرح تاریخی SHS در سطح بین المللی ۲۳
۶-۲	شرح تاریخی SHS در اتحاد شوروی سابق ۲۴
۷-۲	گسترده جغرافیایی مراکز تحقیقاتی در سراسر جهان ۲۸
۸-۲	شماتیکی از ابزارآلات جهت سنتز احتراقی همزمان با افزایش دانسیته که توسط اعمال میدان الکتریکی و همراهی فشار مکانیکی (FAPA) صورت گرفته است ۳۰
۹-۲	نمایش ۵ مرحله FAPA در سنتز احتراقی همزمان با افزایش دانسیته ۳۱
۱۰-۲	نمایش محاسبه دمای آدیاباتیک (T_{ad}) به کمک دیاگرام ۳۳
۱۱-۲	نسبت گرمای تشکیل محصول به ظرفیت گرمایی آن در $298K$ در برابر دمای آدیاباتیک (برای مواردیکه $T_{ad} < T_{mp}$) ۳۴

- ۱۲-۲ نشان‌دهنده سرعت امواج انتشار و پروفیل دمایی در طول واکنش سنتز احتراقی ۳۶
- ۱۳-۲ ارتباط بین نسبت سرعت غیرآدیاباتیکی به سرعت آدیاباتیکی (V/V_a) و پارامتر اتلاف حرارت، h ۳۶
- ۱۴-۲ نمایش شماتیکی از مدلهای مختلف انتشار احتراق (الف) حالت تعادلی، (ب) تناوبی، (ج) و (د) اسپینی. ۳۸
- ۱۵-۲ تصاویر ثبت شده از مدلهای مختلف انتشار احتراق: (الف) احتراق تعادلی، (ب) احتراق اسپینی، ۳۸
- (ج) احتراق تناوبی، (د) احتراق تکرار شونده و (ه) احتراق تداخلی ۴۰
- ۱۶-۲ شماتیکی از مکانیزم انتشار خودبخودی با زمینه مثبت (سرعت گرمایش به قدر کافی است) ۴۲
- ۱۷-۲ تاثیر پارامترهای مختلف روی واکنشهای جامد - مایع ۴۳
- ۱۸-۲ تصویر انتشار موج احتراق در نمونه در حال سنتز با مد تعادلی ۴۴
- ۱-۳ نمای کلی از راکتور احتراق ۴۹
- ۲-۳ تصویر راکتور مورد استفاده در این پروژه ۵۰
- ۳-۳ فلوجارت عملیات سنتز ۵۱ و ۵۲
- ۱-۴ توزیع اندازه ذرات پودر فلز Si و Mo ۵۹ و ۶۰
- ۲-۴ توزیع اندازه ذرات پودر مخلوط ($Mo + 2Si$) ۶۱
- ۳-۴ تصویر SEM تهیه شده از پودر مخلوط ۶۲
- ۴-۴ آنالیز EDS از دانه‌های Si و Mo ۶۲ و ۶۳
- ۵-۴ الگوی پراش اشعه X از نمونه خام ۶۴
- ۶-۴ تصویر SEM از نمونه خام پرس شده ۶۵
- ۷-۴ تاثیر فشار پرس بر دانسیته نمونه‌های خام ۶۶
- ۸-۴ تاثیر فشار پرس بر دمای آفرزش با دماهای پیش‌گرمایش مختلف ۶۷
- ۹-۴ تاثیر فشار پرس بر دما و سرعت احتراق در اتمسفر آرگن و خلاء ۶۸
- ۱۰-۴ تاثیر فشار پرس بر منحنی احتراق نمونه‌ها ۶۸
- ۱۱-۴ تاثیر افزایش دانسیته نسبی خام نمونه‌ها بر دمای احتراق به ترتیب در اتمسفر خلاء و آرگن با دمای پیش‌گرمایش مختلف ۶۹ و ۷۰
- ۱۲-۴ تاثیر افزایش دانسیته نسبی خام نمونه‌ها بر سرعت احتراق بترتیب در اتمسفر خلاء و آرگن با

دمای پیش‌گرمایش‌های مختلف ۷۰ و ۷۱	
الگوهای پراش اشعه از نمونه‌های سنتزی در خلأ بدون پیش‌گرمایش با فشار مختلف پرس ۷۲	۱۳-۴
تصویر SEM تهیه شده از نمونه‌های سنتزی در خلأ با فشار پرس مختلف ۷۳	۱۴-۴
تأثیر پیش‌گرمایش نمونه‌ها بر منحنیهای احتراق سنتزی بترتیب در خلأ و آرگن ۷۶	۱۵-۴
وابستگی دمای احتراق به دمای پیش‌گرمایش نمونه‌ها در ۳ حالت الف- محاسباتی، ب- اتمسفر آرگن و ج- اتمسفر خلأ ۷۷	۱۶-۴
ارتباط بین سرعت موج احتراق و دمای پیش‌گرمایش نمونه‌ها در اتمسفر خلأ و آرگن ... ۷۸	۱۷-۴
الگوی XRD از نمونه‌های سنتزی با فشار پرس یکسان در دو حالت با پیش‌گرمایش و بدون پیش‌گرمایش ۷۹	۱۸-۴
تصویر SEM از نمونه‌های پرس شده با فشار ۱۵۰ MPa سنتزی در خلأ و بیادمای پیش‌گرمایش مختلف ۸۱	۱۹-۴
تأثیر افزایش دمای پیش‌گرمایش نمونه‌ها بر افزایش حجم محصول سنتزی در اتمسفر آرگن و خلأ ۸۲	۲۰-۴
منحنیهای احتراق در اتمسفر خلأ و آرگن و منحنی افروزش نمونه‌ها در این شرایط ۸۳	۲۱-۴
الگوی XRD حاصل از نمونه‌های سنتزی در خلأ و آرگن ۸۵	۲۲-۴
الگوی XRD حاصل از نمونه‌های سنتزی در خلأ با میزان متفاوت (درجه خلأ) ۸۶	۲۳-۴
تصویر SEM از نمونه‌های سنتزی به ترتیب در اتمسفر خلأ و آرگن ۸۷	۲۴-۴
تصویر SEM از نمونه‌های خام و سنتزی ۸۹	۲۵-۴
توزیع اندازه ذرات پودر محصول ۹۰	۲۶-۴
تصویر SEM تهیه شده از پودر محصول ۹۱	۲۷-۴
ساختار سلول واحد MoSi_2 تتراگونال ($\text{C}_{11b}\text{-type}$) ۹۲	۲۸-۴
الگوی XRD نمونه‌های ۱ و ۲ ۹۴	۲۹-۴
فلوچارت محاسبه درصد مواد واکنش نکرده در محصول ۹۶	۳۰-۴
وابستگی دمای احتراق به سرعت موج در سنتز MoSi_2 ۹۹	۳۱-۴
مقایسه سطح مقطع نمونه خام پرس شده و نمونه سنتزی ۱۰۰	۳۲-۴
مقایسه شکل ظاهری نمونه خام پرس شده و نمونه سنتزی ۱۰۰	۳۳-۴

در این پروژه تغییر پارامترهایی چون، فشار پرس، دمای پیش‌گرمایش و اتمسفر محیط احتراق نمونه‌های خام، بر خواص محصول سنتزی مولیبدن‌دی‌سیلیساید (MoSi_2) به روش SHS مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد اولیه شامل پودرهای فلزی مولیبدن و سیلیکون با خلوص بالای ۹۹٪ به نسبت استوکیومتری با هم مخلوط شده و پرس می‌شود. بعد از کنترل اتمسفر و پیش‌گرمایش نمونه‌ها، مرحله افروزش و احتراق آغاز می‌شد و بدین ترتیب نمونه‌ها در مدت چند ثانیه سنتز می‌شدند.

تغییر پارامترهای فوق چنین نتایجی را در بر داشتند:

- افزایش فشار پرس (دانسیته نمونه‌های خام) در ابتدا موجب افزایش و سپس کاهش دمای احتراق نمونه‌ها می‌شود.

- افزایش فشار پرس (دانسیته نمونه‌های خام) باعث افزایش سرعت احتراق می‌شود. آنالیز XRD نمونه‌های پرس شده با فشار پایین (45MPa) معرف درصدی اگر چه کم از فازهای ناخواسته است.

طبق بررسیهای ریزساختاری SEM، افزایش فشار پرس، افزایش اتصال بین دانه‌ها، یکنواختی ریزساختار و کاهش تخلخلها را به همراه خواهد داشت.

- اتمسفر خلاء طبق آنالیز XRD منجر به محصولات تک‌فاز MoSi_2 (تتراگونال) می‌شود. آنالیزهای تکمیلی XRF و ICP معرف خلوص به مراتب بالاتر محصول سنتزی نسبت به مواد اولیه می‌باشد. - اتمسفر آرگن نسبت به خلاء موجب افزایش دمای احتراق (ارائه دماهای نزدیک به دمای تئوریک آدیاباتیک) و سرعت احتراق می‌شود.

- افزایش دمای پیش‌گرمایش موجب افزایش دما و سرعت احتراق نمونه‌ها می‌شود. بررسی ریزساختاری توسط SEM از نمونه‌های با دمای پیش‌گرمایش بالا حاکی از رشد و افزایش و اتصال (زینترینگ موضعی) بین دانه‌ای و کاهش تخلخل محصول خواهد بود.

برای رسیدن به نمونه‌های متخلخل MoSi_2 به روش SHS که قابلیت بالایی جهت تبدیل شدن به پودری میکرونیزه (متوسط اندازه ذرات زیر ۷ میکرون و با توزیع نرمال) و با خلوص بالا (۹۹/۹٪) را دارا باشد پارامترهای فوق به ترتیب زیر بهینه شدند.

- اعمال فشار پرس $150-250\text{MPa}$ - ایجاد اتمسفر خلاء (کمتر از 10^{-2}torr)

- دمای پیش‌گرمایش حدود 200°C

فصل اول

مقدمه

از میان ترکیبات سیلیکون (Si) سیلیساید‌ها (Silicides) بدلیل کاربردهای متعددشان در صنعت متالورژی و صنایع الکترونیک دارای اهمیت فوق‌العاده‌ای می‌باشند. این ترکیبات برای اولین مرتبه بطور منظم در اوایل قرن بیستم توسط Moissan [۱۱] مورد مطالعه قرار گرفت اما پیشرفت در این زمینه تا دو سه دهه اخیر و پیدایش وسایل مدرن آزمایشگاهی بسیار کند بود.

تحقیقاتی که در اواخر دهه ۱۹۲۰ و نیز بعد از جنگ جهانی دوم روی این ترکیبات انجام گرفت باعث شد که بسیاری از خواص سیلیساید‌ها برای محققین روشن شود بطوریکه امروزه دیاگرام فاز اکثر سیلیساید‌ها کاملاً شناخته شده است.

سیلیساید‌های فلزات گروه ۴ و ۵ و ۶ جدول تناوبی تاکنون بیش از سایر سیلیساید‌ها مورد توجه بوده‌اند، معه‌ذا دیاگرام فاز سایر سیلیساید‌ها تعیین شده است، بطوریکه امروزه بین تحقیق در مورد ترکیبات دوتایی سیلیکون با فلزات مختلف توافق کلی وجود دارد (جدول (۱-۱)).

از بین سیلیساید‌های جدول (۱-۱) سیلیساید‌های فلزات انتقالی خواص ویژه‌ای از خود بروز می‌دهند و این امر باعث شده که سیلیساید‌های این فلزات مورد توجه بیشتری باشد. خواصی که باعث اهمیت سیلیساید‌های فلزات انتقالی شده عبارتست از:

پایداری در درجه حرارت بالا، مقاومت در محیط‌های شیمیایی، هدایت حرارتی و الکتریکی خوب و

سختی زیاد. سیلیسایدهای فلزات انتقالی مقاومت قابل توجهی در برابر اکسیداسیون در هوا و در محیط اکسیژن از خود نشان می‌دهند. این امر بعلت تشکیل یک لایه نازک، اکسید محافظ بر روی سیلیساید بوده و از اکسیداسیون بیشتر توده زیرین جلوگیری می‌کند.

بعنوان مثال MoSi_2 بخوبی در برابر اکسیداسیون در اتمسفر معمولی در درجات حرارت بالا (حدود 1700°C) مقاوم است. یک چنین مقاومت خوبی همراه با هدایت الکتریکی مناسبی که این ترکیب دارد، آنرا یک ماده ایده‌آل برای کاربرد بعنوان المان الکتریکی در کوره‌های با درجه حرارت زیاد می‌نماید.

جدول (۱-۱) - معرفی سیلیسایدها، طبقه‌بندی شده بر اساس عناصر جدول تناوبی

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H_4Si									
Li_3Si_4 Li_2Si									
NaSi	Mg_2Si		Ti_2Si_3 TiSi TiSi_2	V_3Si V_2Si_3 VSi_2	Cr_3Si Cr_2Si_2 CrSi CrSi_2	Mn_3Si Mn_2Si_3 MnSi MnSi_2	Fe_3Si Fe_2Si_3 FeSi FeSi_2	Co_3Si Co_2Si CoSi CoSi_2	Ni_3Si Ni_2Si Ni_2Si_2 Ni_3Si_2 NiSi NiSi_2
KSi KSi_6	Ca_2Si CaSi CaSi_2	Sc_2Si_3 ScSi_2	Zr_4Si Zr_2Si Zr_3Si_2 Zr_4Si_3 ZrSi ZrSi_2	Nb_4Si Nb_3Si_3 NbSi_2	Mo_3Si Mo_2Si_3 MoSi_2		Ru_2Si RuSi RuSi_2	Rh_2Si Rh_3Si_3 Rh_2Si_2 RhSi Rh_2Si_3	Pd_3Si Pd_2Si PdSi
RbSi RbSi_6	SrSi SrSi_2	Y_2Si_4 Y_3Si_3 YSi YSi_2	Hf_2Si Hf_3Si_3 Hf_2Si_2 HfSi HfSi_2	Ta_4Si Ta_2Si Ta_3Si_3 TaSi_2	W_2Si_3 WSi_2	Re_3Si Re_2Si_3 ReSi_2	OsSi OsSi_2 OsSi_3	Ir_3Si Ir_2Si Ir_3Si_2 IrSi IrSi_2 IrSi_3	Pt_3Si Pt_2Si PtSi
CsSi CsSi_8	BaSi BaSi_2	LaSi_2							

این ترکیبات مقاومت بسیار خوبی در برابر تغییر فرم پلاستیک در درجه حرارت بالا از خود بروز می‌دهند اما هنوز اطلاعات دقیقی در مورد مکانیزم تغییر فرم آنها در دست نیست تقریباً تمام سیلیسایدها دارای سختی

بسیار بالا همراه با شکنندگی هستند، که البته شکننده بودن آنها یکی از عوامل محدود کننده در کاربردهای صنعتی این ترکیبات می باشد. بر طبق اطلاعاتی که تاکنون گردآوری شده اکثر سیلیسایدها در درجه حرارت محیط، دارای اهمیت الکتریکی قابل مقایسه با فلزات هستند (Metallic Conductors) مقاومت الکتریکی آنها بین $6-200 \mu\text{Ohm.cm}$ تغییر می کند. این حد تغییرات همانطور که ملاحظه می شود با مقاومت الکتریکی فلزات ($0.5 \mu\text{Ohm.cm}$ برای نقره تا $107 \mu\text{Ohm.cm}$ برای بیسموت) قابل مقایسه است.

در بین سیلیسایدها، MoSi_2 از اهمیت و کاربرد بیشتری برخوردار است دلیل این امر را می توان در عوامل زیر:

۱- مقاومت بخوردگی بسیار خوب در دمای بالا

۲- اکسیداسیون خیلی کم در دمای بالا

۳- ضربه پذیری در دمای بالا (حوالی 1000°C) [۱]

۴- مقاومت در برابر اسیدها و بازها (بطوریکه اسیدهای معدنی به تنهایی قادر به حل کردن MoSi_2

نستند تا جائیکه اسید هیدروفلوریک و تیزاب سلطانی نیز روی آن تاثیری ندارند) [۱۱]، جستجو کرد.

بدلیل این خواص منحصر به فرد، MoSi_2 کاربردهای فراوانی نظیر:

۱- پوشش فلزات

۲- تولید المتهای حرارتی کوره ها

۳- تولید نسوزهای ویژه

۴- ساخت مشعلهای غوطه ور

۵- استفاده در برخی قطعات و تجهیزات سفینه های فضایی به صورت خالص و یا کامپوزیت و را پیدا کرده است.

با توضیحات بالا بوضوح نیاز به استفاده از این ترکیب (MoSi_2) احساس می شود. اما چون

دی سیلیساید مولیدن در طبیعت به صورت آزاد یافت نمی شود، لذا MoSi_2 را می بایست بطور مصنوعی سنتز

کرد. روشهای سنتز MoSi_2 به شرح زیر است: [۲]

الف - تکنیک با استفاده از پرس

ب - زینترینگ واکنشی

ج - آلیاژسازی مکانیکی

۱- تکنیک‌های متالورژی پودر

۲- SHS (Self-Propagating High-temperature Synthesis) یا سنتز دما بالای خود پیشرو

۳- پروسه پلاسما اسپری

۴- واکنشهای جابجاساز (Displacement) حالت جامد

۵- تکنیک XD (Exothermic Dispersion)

از میان روش‌های سنتزی MoSi_2 که در بالا ذکر شد روش SHS دارای مزایای خاصی چون [۳]:

۱- صرفه‌جویی در انرژی

۲- سادگی پروسه

۳- خلوص بالای نسبی محصول

۴- امکان همزمان سنتز و چگالش.

۵- امکان سنتز محلولهای جامد، کامپوزیتها و فازهای متاستیل، خواهد بود.

در این پروژه ابتدا مخلوط مناسبی از فلز Mo و فلز Si آماده شده و این مخلوط پرس می‌شود، سپس به

روش SHS در راکتوری مخصوص ترکیب MoSi_2 سنتز شده و در این راستا پارامترهای موثر بر سنتز

MoSi_2 بررسی می‌شود.

مرکز اطلاعات مدرک علمی ایران
تماس مدرک

جدول (۱-۲) - خواص فیزیکی سیلیسایدهای نسوز

نوع سیلیساید	دانسیته gr/cm^3	نقطه ذوب $^{\circ}\text{C}$	ریزسختی Knoop بار ۱۰۰ گرم	مقاومت ویژه الکتریکی در دمای اتاق $\times 10^{-5} \Omega\text{cm}$
TiSi_2	۴/۳۹	۱۵۴۰	۸۷۰	۱۲/۳-۱۸
ZrSi_2	۴/۹۰	۱۷۰۰	۱۰۳۰	۱۶/۱
VSi_2	۴/۷۱	۱۶۵۰	۱۰۹۰	۰/۹۵-۱/۳
NbSi_2	۵/۴۵	۱۹۵۰	۱۰۵۰	۰/۶۳
TaSi_2	۹/۱۴	۲۴۰۰	۱۵۶۰	۰/۸۵
CrSi_2	۴/۱۴	۱۵۷۰	۱۱۵۰	۲۵-۶۶۷
MoSi_2	۶/۲۷	۲۰۳۰	۱۲۹۰	۲/۲*
WSi_2	۹/۳۰	۲۱۵۰	۱۰۹۰	۳/۳۴
1600°C در $8 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^*$				

دیرزمانی است که MoSi_2 شناخته شده و بدلیل مقاومت عالی در برابر اکسیداسیون دمای بالا، مورد مطالعه قرار گرفته است. در طبیعت به صورت آزاد یافت نمی شود لذا آنرا بطور مصنوعی تهیه می کنند. دانسیته آن برابر $6/27 \text{ gr/cm}^3$ است که تقریباً ۲۵٪ از دانسیته ابر آلیاژها (Super alloys) پایین تر است. مولیدن با سیلیسم چندین ترکیب تشکیل می دهد که از بین آنها مولیدن دی سیلیساید (MoSi_2) بیشترین اهمیت را داراست. آنتالپی تشکیل مولیدن دی سیلیساید در جدول (۲-۲) ارائه شده است.

جدول (۲-۲) آنتالپی تشکیل مولیدن دی سیلیساید

فاز	Kcal/mole (a)	Kcal/mole (b)	Kcal/mole (c)	Kcal/mole (d)
$\frac{1}{2} \text{MoSi}_2$	-۱۵/۷	-۶/۲-۱۵/۵	-۱۱/۵	-۱۳/۶±۴

(a) اندازه گیری مستقیم

(b) مقادیر محاسبه شده از احیاء سیلیساید

(c) محاسبه شده از روی فشار بخار

(d) انتخاب از بین اطلاعات مختلف

محصول تجاری تقریباً شامل ۶۰ درصد مولیدن، ۳۱ درصد سیلیسیم، ۸ درصد آهن و مقدار کمی از عناصر کربن (C)، گوگرد (S)، وانادیم (V)، فسفر (P) و (Cu) است.

مقاومت عالی در برابر اکسیداسیون در هوا و در دماهایی حدود 1700°C ، MoSi_2 را برای کاربردهای دما بالا مفید ساخته است. مولیدن دی سیلیساید تجارتی به صورت پودر بسیار خالص نیز در دانه بندیهای مختلف تا -325°C مش عرضه می شود. سختی آن بر اساس HRC برابر $87-80$ و دمای ذوب آن حدود 2020°C است که در دمای ذوب مقداری تجزیه شده و مقدار قابل ملاحظه ای سیلیسیم از دست می دهد.

ساختار کریستالی مولیدن دی سیلیساید چهار وجهی (Tetragonal) با ابعاد $a = 3/20.47^\circ\text{A}$ ، $c = 7/88.49^\circ\text{A}$ است [۱۳]. مقاومت ویژه الکتریکی آن در دمای اتاق بسته به نوع ساخت $21-27 \mu\Omega\text{cm}$ و ضریب انبساط حرارتی آن $10^{-6}/^\circ\text{C}$ است. ولی هر چند مقاومت مکانیکی فشاری آن بالاست، مقاومت آن در برابر ضربه بسیار پایین است.

مدول الاستیسیته شکست عرضی آن در محدوده $10^3 \times (40-60)$ Psi و مقاومت فشاری آن $10^3 \times (100-350)$ Psi است. مقاومت مکانیکی خود را تا 1200°C کاملاً حفظ می کند، بطوریکه مقدار تنش تا شکست، 100 hr در 1000°C ، برابر 13500 Psi است.

برای تعیین مقادیر ثابتهای الاستیکی مولیبدن دی سیلیساید از روش Pulse echo که مستلزم اندازه گیری سرعت امواج الاستیکی (ارتجاعی) در جهات مختلف تک کریستال - دی سیلیساید مولیبدن است استفاده شده است. از روی اطلاعات حاصل و با استفاده از روشهای تقریب Reuss, Voight و Hill نتایج زیر تعیین شده است:

$$K(\text{Bulk modulus}) = ۲۰۹/۷ \text{ GPa}$$

$$E(\text{Yonng 'S modulus}) = ۴۳۹/۷ \text{ GPa}$$

$$G(\text{Shear modulus}) = ۱۹۱/۱ \text{ GPa}$$

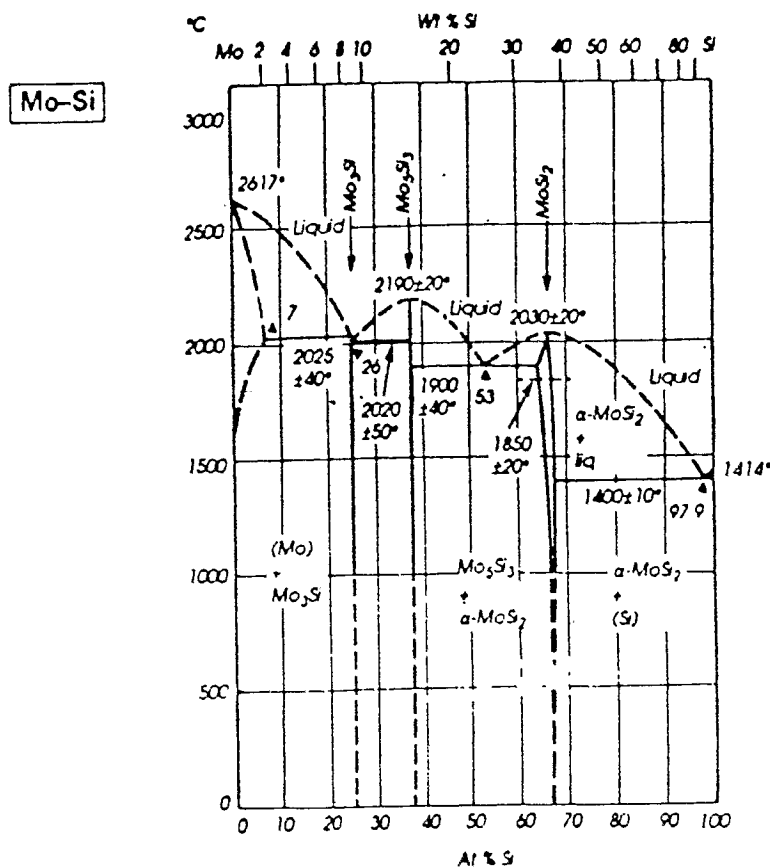
$$V(\text{Poission 's Ratio}) = ۰/۱۵۱$$

مولیبدن دی سیلیساید را می توان به روش متالورژی پودر، یعنی پرس گرم یا پرس سرد و سپس سینتر کردن شکل داد. آن را می توان ریخته گری کرد ولی بدلیل تجزیه در دمای ذوب، این روش بسیار پیچیده است. شمش های آن متخلخل بوده و دانه های آن درشت است. پودر آن را می توان به شکل دلخواه به روش ریخته گری دوغابی و سپس سینتر کردن شکل داد. مقاومت در برابر اکسیداسیون و مقاومت مکانیکی عالی، مولیبدن دی سیلیساید را در مواقعی که نیاز به مقاومت ضربه ای نباشد، برای دمای بالا مناسب ساخته است.

۲-۱-۲- دیاگرام فاز Mo-Si

دیاگرام فاز Mo-Si توسط محققین مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است. شکل (۱-۲) این دیاگرام را نشان می دهد. تحقیقات انجام شده سه فاز MoSi_2 ، Mo_3Si ، Mo_5Si_3 را مشخص نموده است. ترکیب مولیبدن دی سیلیساید (MoSi_2) از نظر خواص الکتریکی تشابه زیادی به فلزات دارد. مطالعات انجام شده نشان میدهد که MoSi_2 در دمای بالا در محیط های اکسیدکننده از قبیل هوا و حتی اکسیژن دارای مقاومت بسیار خوبی است. مطالعات انجام شده بر روی تاثیرات فلزات مذاب بر MoSi_2 نشان میدهد که مذاب قلع (Sn)، سرب (Pb)، سدیم (Na) و بیسموت (Bi) بر آن اثری ندارد.

مذاب روی (Zn) در حدود ۸۰۰°C مقدار کمی (تقریباً ۱ درصد) از سیلیسیم موجود در مولیبدن دی سیلیساید را در خود حل می کند.



شکل (۱-۲) دیاگرام فاز Mo-Si

ساختمان فاز سیلیساید های با فرمول M_5Si_3 (M شامل وانادیم، نیوبیم، تانتالیم، کرم، مولیبدن یا تنگستن) با افزایش ناخالصیها از تتراگونال به هگزاگونال تغییر می کند. کربن، برم، نیتروژن و اکسیژن به پایداری ساختمان هگزاگونال کمک می کند در این رابطه برای W_5Si_3 , Mo_5Si_3 , Cr_5Si_3 به کربن اضافی نیاز است.

۲-۲-۲-۲ روشهای سنتز $MoSi_2$ [۲]

۲-۲-۲-۲-۱ تکنیک های با استفاده از متالورژی پودر (Powder metallurgy techniques)

۲-۲-۲-۲-۱-۱ تکنیک فرآوری به کمک فشار (Pressure-assisted Processing techniques) - این پروسه شامل پرس گرم (HP)، پرس ایزواستاتیک گرم (HIP) و اکستروژن گرم می شود. بکارگیری فشار و دمای بالا در روشهای فوق موجب افزایش دانسیته قابل توجه پودرهای اولیه به همراه سنتز این پودرها در

دمای بالا می‌شود. پرس گرم (HP) معمولترین روش بکار رفته از این گروه است.

۲-۲-۱-۲-۲-۲ زینترینگ واکنشی (Reaction sintering) - تکنیکی است شامل واکنش درجا (Insitu) بین پودر اجزاء واکنش دهنده (که معمولاً به صورت پرس شده آماده شده‌اند) به همراه زینترینگ بین دانه‌ای بکارگیری این تکنیک بدنه کامپوزیتی از اجزای اولیه را به دست می‌دهد.

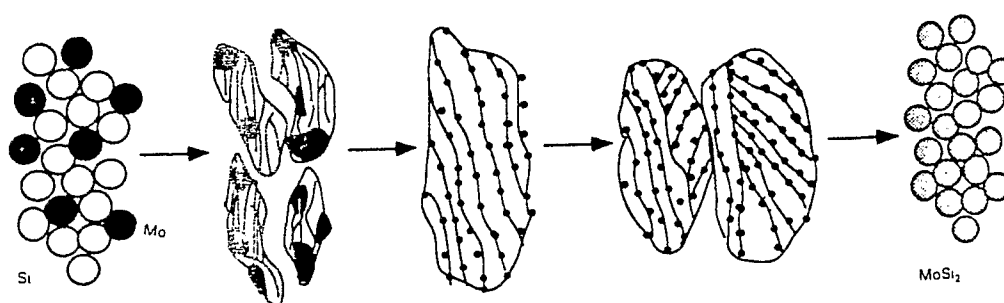
۲-۲-۱-۲-۲-۳ آلیاژسازی مکانیکی (Mechanical alloying) - با علامت اختصاری MA، روشی است شامل اتصال و شکست پی‌درپی ذرات پودر و (عنصر یا آلیاژ) اجزاء واکنش دهنده با هم با اعمال انرژی زیاد توسط عملیات آسیاب تحت یک اتمسفر کنترل شده مطابق شکل (۲-۲) این پروسه می‌تواند به چهار مرحله زیر تقسیم شود:

(۱) مرحله اول: پریود اتصال شدید ذرات

(۲) مرحله میانی: پریود شکست سریع اتصالات، تشکیل یک ساختار معیوب

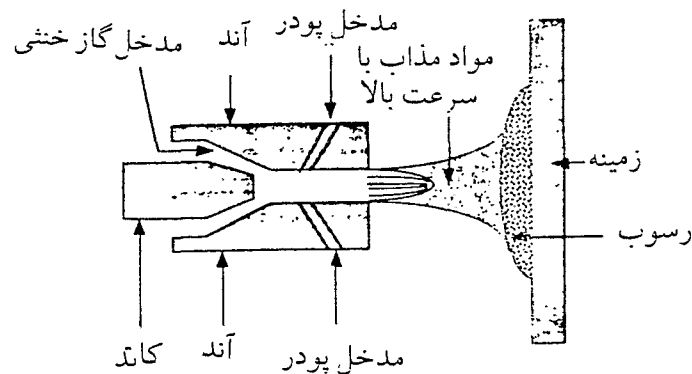
(۳) مرحله نهایی: پریود اتصال متعادل سرد ذرات، تشکیل یک ساختار ریز معیوب و استحاله یافته

(۴) مرحله تکمیلی: پریود تشکیل محصول تعادلی



شکل (۲-۲) - شماتیکی از مراحل تشکیل MoSi_2 بوسیله آلیاژسازی مکانیکی

۲-۲-۲-۲-۲-۲ فرآوری به کمک پلاسما اسپری (Plasma-Spray processing) - به کمک این تکنیک MoSi_2 به صورت بی شکل و کامپوزیت (با Ta ، TiB_2 و SiC) با چقرمگی تقویت شده بدست می آید. (شکل ۲-۳)



شکل (۲-۳) - شماتیکی از فرآیند پوشش دهی توسط پلاسما اسپری

۲-۲-۲-۳ واکنشهای حالت جامد جابجاساز (Solid-State Displacement Reactions) - این روش شامل استحالتهای فازی دیفوزیونی است. در این واکنشها دو یا سه عنصر (ترکیب) برای تشکیل یک ترکیب جدید پایدار ترمودینامیکی شرکت می کنند. به کمک این واکنشها می توان کامپوزیتهای مثل $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ (به همراه سنتز) تهیه کرد. برای مثال واکنش Mo_2C و Si چنین $\text{Mo}_2\text{C} + 5\text{Si} \longrightarrow 2\text{MoSi}_2 + \text{SiC}$ دیده می شود.

۲-۲-۲-۴ تکنیک توزیع (پراکندگی) گرمایی (XD) یا (Exothermic Dispersion Technique) - در این فرایند، پودرهای عنصری از یک فاز دما بالا، X و Y (مثلاً Ti و B) در حضور فاز سوم فلزی Z (مثلاً Al) بعنوان ماتریس آلیاژ گرم می شود. ماتریس فلزی Z ، مثل یک حلال عمل کرده و معمولاً در دمایی خیلی پائین تر از تشکیل فاز سرامیکی تعادلی XY (مثلاً TiB_2) ذوب می شود. اجزاء عنصری X و Y سپس واکنش اگزوترمیک می دهند و ذرات میکرونیزه XY در ماتریس حلال تشکیل می شود.

۲-۲-۲-۵ روش سنتز احتراقی SHS (Self-Propagating High-temperature Synthesis) یا

انتخاب شده است، لذا در آینده به تفصیل از جوانب مختلف مورد نقد و بررسی قرار می‌گیرد.

عواملی چون صرفه‌جویی در انرژی، سادگی پروسه، خلوص بالاتر محصول نسبت به مواد اولیه، امکان همزمان سنتز و چگالش و امکان سنتز محلولهای جامد، کامپوزیتها و فازهای متاستیل را می‌توان مزیت‌های این روش به روشهای قبل دانست.

۲-۳- مقاومت در برابر اکسیداسیون و خوردگی (MoSi_2)

مهمترین خاصیت مولیدن دی‌سیلیساید، مقاومت آن در برابر اکسیداسیون بوده و از پایدارترین سیلیسایدهاست، زیرا در دمایی بین 1600°C - 1000°C در حین اکسیداسیون لایه‌ای از سیلیس آمورف بر سطح آن تشکیل می‌شود این لایه در کلیه دماها چسبندگی بسیار خوبی به مولیدن دی‌سیلیساید داشته و خاصیت خود التیامی دارد. این لایه در سطح مشترک $\text{SiO}_2\text{-MoSi}_2$ با اکسیداسیون انتخابی سیلیسیم رشد می‌کند. رشد این لایه با نفوذ گاز اکسیژن مولکولی از داخل آن کنترل می‌شود. این نفوذ بسیار آهسته است. انرژی اکتیواسیون برای اکسیداسیون مولیدن دی‌سیلیساید، در محدوده دمایی 1400°C - 1000°C برابر 124KJ/mol است و در دماهای بالاتر به 340KJ/mol افزایش می‌یابد، دلیل آن افزایش ضخامت لایه شیشه‌ای است. در دماهای بالاتر از 1700°C سرعت اکسیداسیون افزایش می‌یابد. زیرا لایه محافظ شیشه‌ای ذوب شده و به شکل قطرات ریز در می‌آید. بر خلاف لایه‌های شیشه‌ای، که بر روی سیلیسیم کارباید (SiC) و سیلیسیم نیتراید (Si_3N_4) تشکیل می‌شود، لایه شیشه‌ای بر سطح مولیدن دی‌سیلیساید حتی پس از چند ساعت عملیات حرارتی تمایل به کریستالیزه شدن (تبلور) ندارد.

وقتی ناخالصیهای (آهن - بور - آلومینیم) وجود داشته باشد ضخامت لایه سیلیس (پس از یکصد ساعت در 1400°C برابر $1\mu\text{m}$ است) به شدت افزایش می‌یابد. زیرا این عناصر به داخل لایه سطحی نفوذ می‌کند و ترکیب لایه شیشه‌ای را بهبود بخشیده و باعث افزایش سرعت نفوذ اکسیژن می‌شود و نتیجتاً سرعت اکسیداسیون افزایش می‌یابد. لایه سیلیسی در دمای پایین‌تر از 600°C تشکیل نمی‌شود. نتیجتاً اگر ماده بدون پیش گرم کردن تادمای بالا، در پایین تر از این دما استفاده شود مقاومت آن در برابر اکسیداسیون پایین است

پیش گرم کردن تادمای بالا، در پایین تر از این دما استفاده شود مقاومت آن در برابر اکسیداسیون پایین است ولی به محض اینکه لایه تشکیل شد تا دمای 1700°C پایدار است لذا در دماهای پایین ($600-800^{\circ}\text{C}$) مقاومت مولیدن دی سیلیساید در برابر اکسیداسیون کم است و واکنشی که اصطلاحاً به آفت مولیدن دی سیلیساید معروف است ($\text{MoSi}_2\text{-pest}$) در آن اتفاق می افتد و ماده را ظرف چند ساعت نابود می کند. این نوع اکسیداسیون تخریبی فقط در نمونه هایی اتفاق می افتد که در دماهای بالاتر اکسید نشده باشند. در آفت مولیدن دی سیلیساید، کریستالهای منفردی که اغلب اکسید مولیدن است، بر روی سطوح حفره های داخل ماده تشکیل می شود و به صورت ویسکرر شد و نتیجتاً در ماده سینتر شده ترک ایجاد می کند.

قطعه های مولیدن دی سیلیساید که تخلخل نداشته باشد، یا سطح آنها صیقل شده باشد و یا اینکه دارای لایه شیشه ای (مثل شیشه $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$) با دمای ذوب پایین باشد رفتار اکسیداسیون تخریبی را از خود نشان نمی دهد.

لازم به ذکر است که در دیگر نسوزهای سیلیسایدی سرعت اکسیداسیون بالاتر از سرعت اکسیداسیون در مولیدن دی سیلیساید است. فقط مقاومت در برابر اکسیداسیون دی سیلیساید تنگستن (WSi_2) برابر سرعت اکسیداسیون مولیدن دی سیلیساید است و دارای همان مکانیسم است، ولی وزن ویژه آن بالاست.

مولیدن دی سیلیساید، در برابر غالب اسیدهای معدنی مقاوم است اما مخلوطی از اسیدفلوئیدریک (HF) و اسید نیتریک (HNO_3) بر آن اثر می کند. محلولهای قلیایی آبی بر آن بی اثرند ولی در مذابهای قلیایی به سهولت حل می شود.

مولیدن دی سیلیساید در برابر مذاب اغلب فلزات مقاوم است، یک مورد استثناء وجود دارد که آن مذاب آلومینم است این مذاب بر مولیدن دی سیلیساید اثر کرده و MoAl_2 تولید می کند. با سرب، جیوه یا نقره واکنش نمی دهد. واکنش آن با قلع، روی و بیسموت کم است. ولی آهن، مس، کروم و پلاتین در آن خوردگی ایجاد می کند. مقاومت خوردگی گرم آن، در دماهای بالا از اهمیت زیادی برخوردار است. تحقیقات نشان میدهد که رفتار این ماده در اتمسفر اکسیدی مشابه رفتار آن در هواست. خوردگی آن در برخی گازها مانند دی اکسید کربن (CO_2)، بخار آب، دی اکسید گوگرد (SO_2)، سولفور هیدروژن (H_2S) و دی اکسید نیتروژن

(NO_2)، اسید کلریدریک (HCl) و هیدروکربنهای مخلوط با هوا کمی بیشتر است. مقاومت در برابر خوردگی آن در آرگن و نیتروژن کم است، زیرا لایه محافظ سیلیس (SiO_2) نمی تواند تشکیل شود. گازکالر، حتی اگر لایه محافظ سیلیس تشکیل شده باشد، بر مولیدن دی سیلیساید اثر می کند. مولیدن دی سیلیساید که کاملاً "با گازهای مشتعل گرم شود تحت واکنشهای NaF , NaCl یا مذاب V_2O_5 قرار نمی گیرد. ولی مذابهای Na_2CO_3 یا Na_2SO_3 بر آن اثر می کنند. در کلیه موارد فوق، مولیدن دی سیلیساید، در برابر خوردگی گرم یک مرتبه نمایی مقاومتر از بهترین ابر آلیاژها (Super alloys) است.

اگر مولیدن دی سیلیساید در خلاء و در دمای 1900°C حرارت داده شود تجزیه می گردد که نتیجتاً سیلیسیم تبخیر شده و Mo_5Si_3 تشکیل می شود.

وقتی مولیدن دی سیلیساید با فلزاتی نظیر مولیدن تماس یابد، سیلیسیم به داخل فاز مذاب نفوذ می کند و در مرز تشکیل سیلیسایدهای غنی از فلز را می دهد. این لایه های فیماینی به صورت نمایی (Parabolic) رشد می کنند. عمری بیشتر از 1000 hr در 1200°C برای پوشش های دی سیلیساید مولیدن با ضخامت $200\text{ }\mu\text{m}$ ثبت شده است.

۲-۲-۴- خواص مکانیکی

خواص مکانیکی مولیدن دی سیلیساید عمدتاً به روش تولید آن بستگی دارد. اگر پودر بسیار نرم (دانه ریز) آن تا ۹۵ درصد دانسیته تئوری پرس گرم (HP) شود، در حدود 1000°C مقاومت مکانیکی قابل توجهی دارد برای مثال، تنش کششی آن 42000 Psi و مقاومت خمشی آن 30000 Psi است. مولیدن دی سیلیساید در دمای اتاق شکننده است و دمای انتقال از حالت شکنندگی به حالت چکش خواری آن حدود 1000°C است. مقاومت فشاری آن در دمای اتاق برابر 35000 Psi (25000 Kg/cm^2) و انبساط حرارتی (در محدوده 1000°C - 20°C) برابر $8/0$ درصد است. مقاومت کششی آن در این دما برابر 42500 Psi (3000 Kg/cm^2) است. مقاومت مکانیکی گرم آن را به مدت کوتاه می توان با افزایش اندازه دانه ها و یا افزودن کربن که اکسیژن را

کاهش می دهد تا دو برابر افزایش داد.

احتمالاً "خزش عامل کنترل کننده خواص مکانیکی دمای بالای آن است. یکی از قطعات دی سیلیساید مولیبدن که در 1035°C و 12000 Psi مورد آزمایش قرار گرفته است، در مدت 1000 hr افزایش طول آن با خزش حدود ۱۰ درصد بوده است، در حالیکه در 1095°C و 10000 Psi این مقدار در مدت ۵۰ ساعت اتفاق افتاده است.

مقاومت مولیبدن دی سیلیساید که پرس گرم شده باشد در برابر شوک حرارتی بسیار خوب است قطعاتی که دانسیته آنها حداقل ۹۲ درصد دانسیته تئوری باشد تحمل ۵۰ سیکل حرارتی را با حرارت دادن قطعه به مدت $2\frac{1}{4}$ دقیقه تا 1370°C و سپس سریع سرد کردن (Quench) آن در مدت ۳۰-۱۵ ثانیه در آب تا زیر دمای سرخ شدن، دارد. در حالیکه قطعاتی که دانسیته آنها ۹۸٪ دانسیته نظری باشد، تحمل بیشتر از ۲۵ سیکل حرارتی را از 1095°C (در داخل جریانی از گاز داغ) و سپس سریع سرد کردن آن تا 20°C به مدت ۳۰ ثانیه دارد. مقاومت مولیبدن دی سیلیساید سیتتر شده به ضربه (Impact) در دمای اتاق پائین است. نتیجتاً کوشش های فراوانی برای بهبود این خاصیت و نیز افزایش مقاومت به ضربه حرارتی، با مسلح کردن آن با فلزات صورت گرفته است.

۲-۲-۵- کاربردهای مولیبدن دی سیلیساید

کاربرد تجاری سیلیسایدها محدود است. دی سیلیساید تنگستن (WSi_2)، دی سیلیساید تانتالیم (TaSi_2) و دی سیلیساید کروم (CrSi_2) به مقدار کم جهت آزمایشات مربوط به بهبود ضریب هدایت الکتریکی لایه های نازک در نیمه هادیها تولید می شود. فقط مولیبدن دی سیلیساید که کاربردهای فراوانی دارد، در حد تجاری تولید می شود. از جمله کاربردهای آن تولید:

- پره نازل های توربین های گازی
- المنت حرارتی کوره الکتریکی
- تولید کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ برای استفاده در نسوزهای داخل کوره

- نازل دستگاه سند بلاست
 - حدیده کشش سیم، (Wiredrawing dies)، قالبهای پرس گرم
 - ساخت مشعلهای جوش زیر آب (Submerged burners)
 - پوشش محافظ آلیاژهای نسوز در موتورهای جت و پوشش فلز مولیبدن
 - نازلهای موتور و راکت های فضایی
 - ترموکوپل های دمای بالا (1800°C - 2000°C) مقاوم در برابر ترکیبات بر-کربن
 - موتور اتمی و هواپیما
 - تولید موتور توربین های گازی، که انتظار می رود دمای کاری آن تا 1600°C افزایش یابد
- از کاربردهای مهم مولیبدن دی سیلیساید، استفاده از آن به صورت پوشش محافظ در برابر اکسیداسیون بر روی فلزات و غیر فلزات و نیز فلز مولیبدن یا دیگر آلیاژهای نسوز است. این پوشش فلز پایه را به مدت چندین ساعت در دمای 1650°C محافظت می کند، با افزایش دما تا بالاتر از 1700°C ، پوشش خاصیت خود را به آهستگی از دست می دهد، عمر پوشش در محدوده دمایی بین 1700°C - 2000°C با افزودن کربن، کروم، زیرکونیم افزایش چشمگیری می یابد.
- روش معمول برای ایجاد پوشش محافظ، رسوب از فاز بخار (Vapor deposition) در اتمسفر تتراکلرید سیلیکون - هیدروژن و یا سماتاسیون می باشد.
- ایجاد پوشش می تواند با ایجاد لایه ای از فلز Mo به روش تبخیر و رسوب در خلاء بر سطح ورق پایه و سپس تبدیل آن با ترکیبات گازی سیلیسیم به مولیبدن دی سیلیساید صورت گیرد. در این روش ضخامت لایه مولیبدن دی سیلیساید ایجاد شده با زمان واکنش رابطه نمایی (Parabolic) دارد. روش مشهور دیگر برای ایجاد پوشش روشی به نام (Pack-Cementation) است که نوعی رسوب از فاز بخار می باشد. بطور کلی پوشش های سیلیسایدی را می توان با روشهای زیر ایجاد نمود:
- الکتروفوریتیک (Electrophoretic)
 - اسپری شعله (Flame Spray)

- اسپری شعله (Flame Spray)

- اسپری پلاسما (Plasma-Spray)

- غوطه‌وری گرم (Hot- Dipping)

- رسوب از فاز بخار با بستر سیال (Fluidized- bed Vapor deposition)

در کلیه روشهای فوق، لایه مولیدن دی سیلیساید با نفوذ اتمی (Diffusion) سیلیسیم به داخل فلز پایه تشکیل می‌شود. برای کاربردهای ویژه، پوشش مولیدن دی سیلیساید خالص را می‌توان با افزودن کروم، برم، تیتانیوم، تانتالیم یا نایوبیوم اصلاح نمود. عملکرد این مواد هنوز مشخص نیست. یک دیگر از کاربردهای عمده مولیدن دی سیلیساید، استفاده از آن در ساخت المنت‌های حرارتی کوره‌های الکتریکی است.

مولیدن دی سیلیساید خالص برای کاربردهای عملی (المنت حرارتی) بسیار شکننده است که نتیجتاً به صورت سرمت یا کامپوزیت استفاده می‌شود. دمای کاری این ترکیب که در دسته سرامیکهای غیراکسیدی قرار دارد، در فشار 13Pa برابر 1200°C و در فشار 130Pa برابر 1450°C می‌باشد.

این المنت‌ها به روش اکستروژن یا پرس کردن و سپس سیتترینگ تولید می‌شود بدین‌منظور پودر مولیدن دی سیلیساید با پلی وینیل الکل مخلوط شده و سپس اکستروژن می‌شود شرکت Kanthal المنتی به نام Super Kanthal که با کاربرد تادمای 1800°C ساخته است که در آن ۲۰ درصد حجمی آلومینوسیلیکات مصرف شده است.

مولیدن دی سیلیساید در المنت حرارتی SiC نیز کاربرد دارد، که به دو دسته تقسیم می‌شود:

I. المنت‌هایی که از جنس SiC بوده و مولیدن دی سیلیساید را به آن اضافه می‌کنند. این المنت‌ها به مدت کوتاه تا 1600°C و به طور دائم تا 1500°C کاربرد دارند. قسمت داغ این المنت‌ها خودجوش (Self-bonded) است ولی به قسمت سرد آن سیلیسیم اضافه می‌شود تا کندانکتیویته آن افزایش یابد.

II. المنت‌های SiC را می‌توان با مولیدن دی سیلیساید تلقیح کرد (impergenation) و یا عنصر فلزی مولیدن را با سیلیسیم واکنش داد، این المنت‌ها برای محیطهای اکسیدی مناسبند ولی هیچکدام از المنت‌های

دوگروه فوق همتای المنت های حرارتی مولیبدن دی سیلیساید نمی باشند. زیرا شوک حرارتی بر این المنت ها اثری ندارد و با گذشت زمان مقاومت ویژه الکتریکی آنها تغییر نم کند و دمای کاری آنها 200°C - 1000°C بالاتر از دمای کاری المنت های SiC است.

۲-۶- روشهای ساخت قطعات

برای تولید قطعات مولیبدن دی سیلیساید روشهای متعددی وجود دارد. خواص و تکرارپذیری قطعات تولیدی مستقیماً تحت تاثیر روش ساخت می باشد.

المنت های حرارتی الکتریکی به روش اکستروژن سرد تولید می شود. بدین منظور پودر مولیبدن دی سیلیساید با ماده خمیر کننده مناسب (پلی و نیل الکل) مخلوط شده و سپس اکستروژن می شود تا به شکل میله درآید. برای این کار از قالبهای فولادی (Steel dies) استفاده می شود. پس از اکستروژن قطعه، عمل سیتترینگ (پخت) در خلاء، اتمسفر کنترل شده هوا و یا اتمسفر هیدروژن صورت می گیرد.

اگر قطعه ای از پودر نرم به قطر $2-10\mu\text{m}$ با پرس ایزواستاتیکی سرد (CIP) تولید و در 1700°C در اتمسفر هیدروژن سیتتر شود دانسیته حاصل ۹۹٪ دانسیته نظری خواهد بود. برای جلوگیری از رشد دانه ها در حین سیتترینگ به آن پودر آلومینا (Al_2O_3) یا سیلیکون کارباید (SiC) اضافه می کنند که نتیجتاً قطعه مولیبدن دی سیلیساید سیتتر شده و دارای مقاومت مکانیکی بالاتر خواهد بود.

اگر پودری با متوسط اندازه ذرات $10\mu\text{m}$ به روش پرس گرم در قالبهای گرافیتی و در دمای $^{\circ}\text{C}$ $1700-1600$ با فشاری در حدود 50MPa تولید شود پس از ۳۰ دقیقه دانسیته آن به دانسیته ایده آل می رسد. انرژی اکتیواسیون برابر 100KJ/mol است.

دمای سیتترینگ را می توان با سیتتر فعال شده به طریق شیمیایی تا 1200°C کاهش داد. بدین منظور سیتتر در اتمسفر سیلیکونی شامل فلئوریدها صورت می گیرد.

مولیبدن دی سیلیساید در دیگر سرامیکها از جمله قطعات کربور سیلیسیم (SiC) مورد استفاده قرار می گیرد. که کربور سیلیسیم در این بدنه ها اسکلت اصلی را تشکیل می دهد. کربور سیلیسیم ترجیحاً باید

اهمیت زیادی ندارد. دانه‌ها باید زیر $50\mu\text{m}$ باشند. کربور سیلیسیم به همراه مواد پیوندی مناسب مخلوط می‌گردد و سپس به شکل دلخواه شکل دهی می‌شود. آنگاه خشک شده و در صورت لزوم بر روی آن عملیات حرارتی نیز صورت می‌گیرد تا مقاومت خام افزایش یافته و حمل و نقل آن به سهولت صورت پذیرد. در گامهای بعدی ساخت، مواد کربن دار به قطعه افزوده و سپس پیرولیز می‌شود آنگاه کربن درجا (In Situ) با سیلیسیم ترکیب و به SiC تبدیل می‌گردد. آزمایشات انجام شده نشان می‌دهد که استفاده از محلول آبی ساکارز، مخصوصاً شکر چغندر قند بسیار مناسب است که می‌تواند بین 15°C تا 30°C گرم کربن در هر سانتیمتر مکعب محلول ایجاد کند. وارد کردن مواد کربن دار با وارد کردن قطعه به داخل محلول آبی شکر چغندر انجام می‌گیرد. چنین محلولی در دمای اتاق معمولاً دارای 60% درصد وزنی شکر و 35% درصد وزنی آب است. حفره‌های موجود در قطعاتی که شکل داده شده‌اند با محلول شکر کاملاً پر می‌شود و برای خارج شدن آب به آهستگی خشک می‌گردد. وقتی آب کاملاً از قطعه خارج شد آن را معمولاً در دمای 400°C در محفظه بسته حرارت می‌دهند تا شکر به آب و کربن تجزیه شود. در صورت لزوم این فرایند چندین بار تکرار می‌شود تا مقدار کربن در داخل حفره‌های قطعه افزایش یابد. بدین طریق حفره‌های قطعه تقریباً با 1 تا 10% درصد حجمی از کربن پر می‌شود که سپس در اتمسفر سیلیکون به SiC تبدیل می‌شود. به بدنه‌هایی که 30% درصد حجمی متخلخل اند بهتر است حدود 7 تا 9% درصد حجمی کربن اضافه و سپس درجا به SiC تبدیل گردد. تخلخل این بدنه‌ها نسبتاً کم و کاربردهای تکنیکی آنها فراوان است. با وارد کردن (Infiltration) مولیبدن دی‌سیلیساید خواص این قطعات را در برابر اکسیداسیون بهبود می‌بخشند. بدین منظور قطعه در داخل مخلوطی از 40% درصد وزنی پودر مولیبدن دی‌سیلیساید و 60% درصد وزنی پودر سیلیسیم قرار داده می‌شود و تا دمای 2150°C در اتمسفر آرگن حرارت داده می‌شود تا کلیه تخلخلها با وارد شدن مولیبدن دی‌سیلیساید پر شود. آنالیز قطعه نهایی 50% درصد سیلیسیم و 50% درصد مولیبدن دی‌سیلیساید را نشان می‌دهد دلیل کم شدن سیلیسیم تبخیر آن در دمای 2150°C است زیرا در این دما فشاربخار سیلیسیم از فشار بخار مولیبدن دی‌سیلیساید بیشتر است.

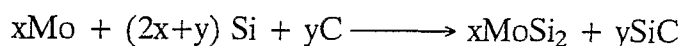
قطعات تولیدی خواص جالبی دارد که از آن جمله مقاومت آن در برابر اکسیداسیون در دمای 1500°C ، در

هواست که چهار برابر بهتر از قطعات SiC است. مقاومت خمشی آن در دمای اتاق حدود $18-22 \text{ Kg/mm}^2$ است که تا دمای 1400°C افزایش می‌یابد. همچنین مقاومت آن در برابر شوک حرارتی، با سیکل آزمایشی زیر بسیار بهتر از قطعه متخلخل SiC خالص است. در این سیکل آزمایش ابتدا قطعه تا 1400°C گرم و سپس در آب (quench) می‌شود و این عمل تا شکست قطعه تکرار می‌گردد.

از روش SHS برای سنتز پودر و یا کامپوزیتهای مولیدن دی‌سیلیساید استفاده شده است. این فرایند امکان تولید کامپوزیتهای را در یک مرحله فراهم می‌سازد در روش SHS دمای آدیاباتیک (Adiabatic) عامل بسیار مهمی است که از آنتالپی واکنش ΔH_T با استفاده از معادله ذیل به دست می‌آید.

$$\Delta H_T = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p dT \quad (1-2)$$

که T_0 دمای اولیه، T_{ad} دمای آدیاباتیک و C_p ادغام ظرفیت‌های حرارتی محصولات است. برای مثال تولید کامپوزیت SiC/MoSi₂ طی واکنش ذیل صورت می‌گیرد.



محصولات نهایی در روش سنتز SHS به طور ذاتی از مواد اولیه چگالتر است لذا در قطعه تخلخلهای ذاتی تشکیل می‌شود. نتیجتاً اگر این روش بکار رود، برای حصول به قطعات کاملاً چگال و از بین رفتن تخلخلها مکانیسم دیگری مانند پرس گرم ضروری است.

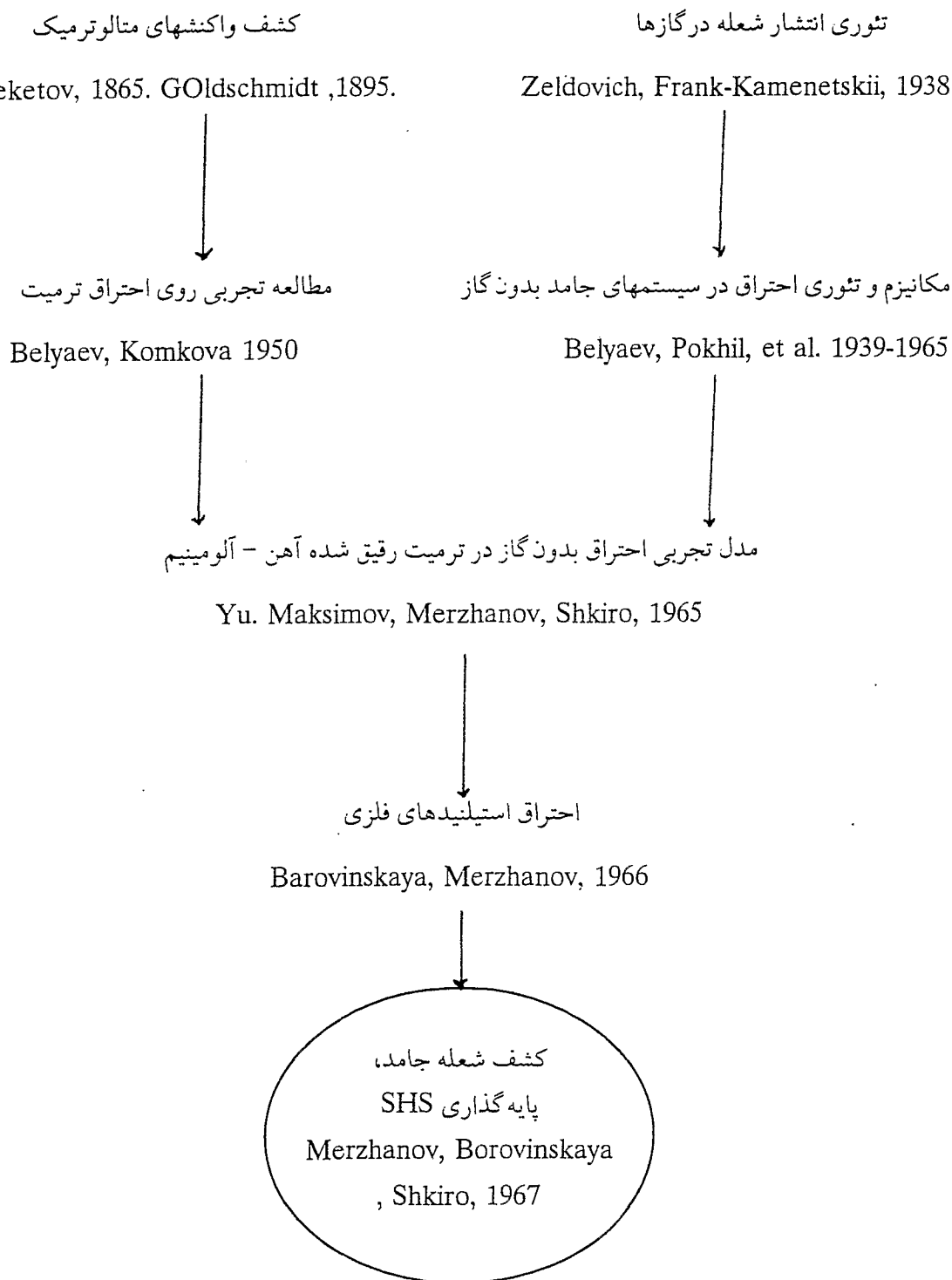
۳-۲- بررسی روش SHS یا سنتز دما بالای خود پیشرو

۱-۳-۲- مروری بر تاریخچه، کاربردها و توسعه روش SHS [۱۵]

۱-۱-۳-۲- تاریخچه کشف SHS (Self-Propagating High-temperature Synthesis)

تاریخچه SHS ارتباط نزدیکی با کشف پدیده شعله جامد دارد. در دهه ۶۰ مطالعات روی مکانیزم احتراق در سیستمهای جامد مولد گاز نظیر انفجارها در مرکز تحقیقات Chernogolovka شوروی سابق انجام شد. در همان زمان قانون gasification (تبدیل جامدات به گاز) در احتراق شدید ثابت شده بود. برای امتحان فرضیات، آلومینوترمی آهن بدون حضور گاز و استفاده از آلومینا بعنوان کندکننده (dilluent) واکنش تدارک دیده شد. بعد از احتراق، محصول وزن اولیه اش را حفظ کرده بود چراکه واکنشگرهای اولیه و محصولات در حالت جامد در طول احتراق باقی می ماندند.

تحقیق روی سیستمهای جدید بدون گاز منجر به کشفی قابل ملاحظه شد که بعداً به پدیده شعله جامد (Solid flame) نامیده شد. شعله جامد یک احتراق در حالت جامد است، بطوریکه واکنشگرها و محصولات در حالت جامد باقی می مانند (حتی در دماهای احتراق بالا). پودرهای فعال کیمیا ب فلزی دیرگداز (نایوبیم، تتالیم، مولیبدن، تنگستن و غیره) و غیرفلزات (بر و کربن و سیلیکون) به عنوان واکنشگر محصولات دیرگداز (برایدها، کاریدها و سیلیسایدها) را بدست می دهند. بزودی روشن شد که شعله جامد روش مناسبی برای بدست آوردن مواد دیرگداز است، شیوه ای که سنتز دما بالای خود پیشرو (SHS) نامیده شد. تاریخچه SHS به طور خلاصه در شکل (۲-۴) مندرج است.



شکل (۲-۴) - تاریخچه کشف SHS

۲-۳-۱-۲- شرح تاریخی پیشرفت و توسعه SHS

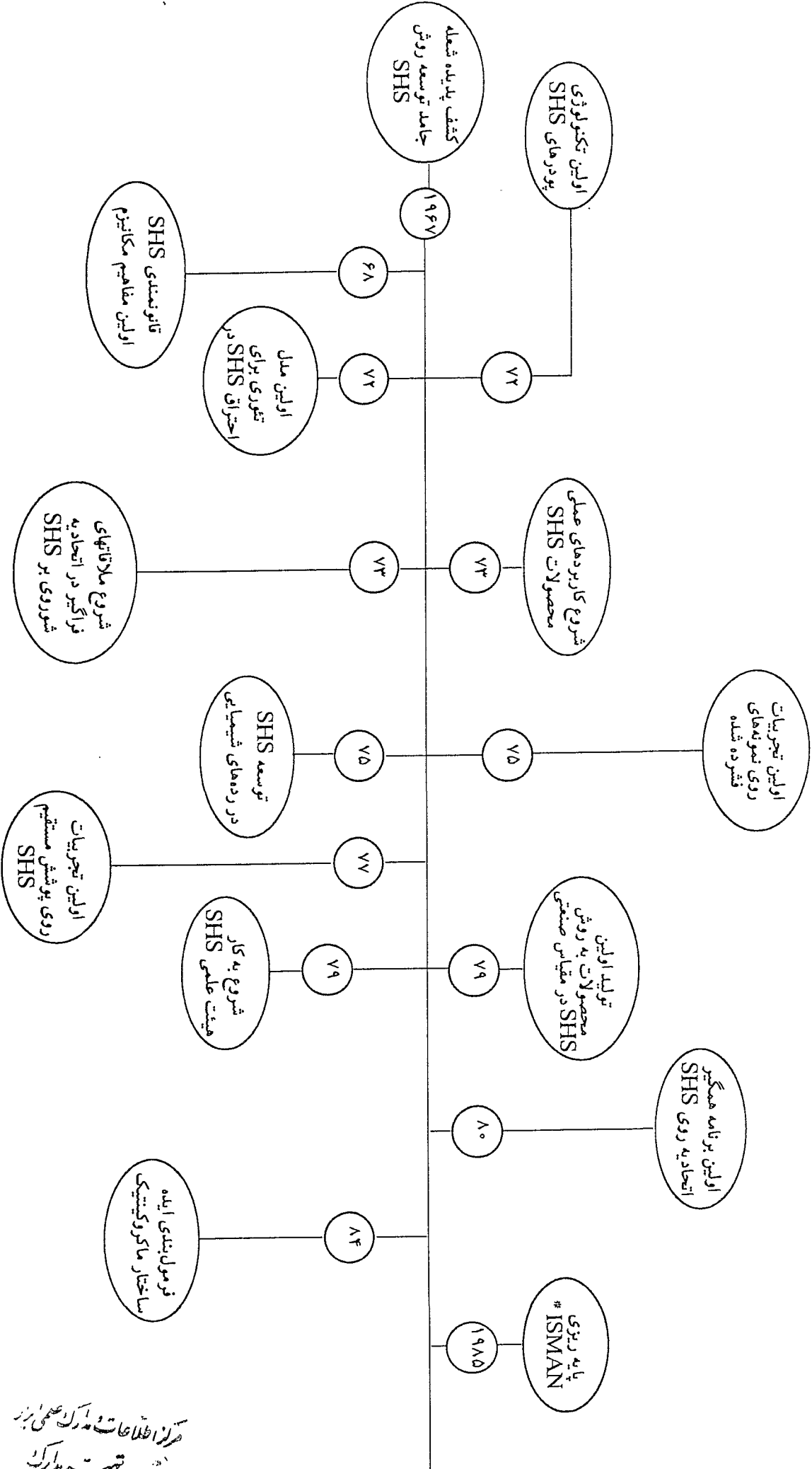
به سبب مکانیزم جالب و قابلیت تکنیکی، SHS به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفت. شرح تاریخی تحقیق در مورد SHS در شوروی سابق در شکل (۲-۶) مندرج است. در این شکل تاریخهای اولین آزمایشات، تئوریه‌ها و مطالعات تکنولوژیکی که القاءگر تحقیقات بیشتری در عرصه‌های گوناگون SHS است، بعلاوه سطوح نهادهای فعال در این جهت دیده می‌شود.

جالب توجه اینکه، در طول ۱۲ سال اول، این مطالعات در شوروی سابق بدون حمایت مالی خاصی انجام شد و تنها طرفداران مجری تحقیق بر SHS در این زمینه پیشقدم بودند. SHS تنها از سال ۱۹۷۹ به بعد حمایت‌های دولتی را به خود جلب کرد.

مطالعات روی SHS خارج از روسیه در سال ۱۹۸۰ شروع شد، (چندین سال بعد از اولین تحقیقات انجام شده در این کشور) دلیل این تاخیر را شاید بتوان به عدم اعتماد دانشمندان کشورهای دیگر به تواناییهای SHS دانست، (بدلیل غیرطبیعی بودن این واکنش) (شکل (۲-۵)).

۱۹۸۰	USA	کانادا، چین، هند، تایوان، اسپانیا، برزیل،	۱۹۹۰-۱۹۹۴
۱۹۸۴	ژاپن	کره، فرانسه، انگلیس، فنلاند، ایتالیا و	
۱۹۸۵	لهستان	هلند	

شکل (۲-۵) - شرح تاریخی SHS: مبدأ بین‌المللی



شکل (۲-۶) - شرح تاریخی SHS در اتحاد شوروی سابق
* Institute of Structural Macrokinetics (ISMAN)

مرکز اطلاعات ماکروکینتیکی
تیم ماکرو

SHS ۳-۱-۳-۲ اصول

در بین سالهای ۷۲-۱۹۶۸، Merzhanov و دیگران مفاهیم اولیه مکانیزم احتراق در سیستمهای SHS را

بر مبنای اطلاعات تجربی تقسیم‌بندی کردند:

- احتراق بدون گاز در مخلوطهای پودری فلزی با کربن، بُر و سیلیکون
- فیلتراسیون احتراقی نمونه‌های فلزی متخلخل در گاز نیتروژن
- سپس، جهت‌های بعدی برای تحقیق روی SHS با موفقیت توسعه پیدا کرد:
- الگوهای جبهه انتشار، مدهای غیرتعادلی
- پروفیل‌های دمایی در موجهای SHS
- تئوری احتراق در سیستمهای SHS
- مدل ریاضی SHS
- محاسبات ترمودینامیکی
- کینتیک واکنشهای دما بالا
- شبیه‌سازی مکانیکی SHS

با این تقسیم‌بندی‌ها ارتباط بین سرعت واکنشهای شیمیایی، ساختار، استحاله‌های فازی، گرما و تغییر جرم

بهرتر شناخته شد و به عبارتی ساختار ماکروکینتیک این استحاله روشن شد.

پیشرفت مطالعاتی SHS بسیار چشمگیر بود، بطوریکه تحقیق و بررسی روی این استحاله‌ها در ۳ سطح

مختلف قابل پی‌گیری شد:

سطح اول بر مبنای اصول تقریبی بنا نهاده شده (در این مرحله با مشاهده) الگوی انتشار جبهه احتراق و

آنالیز محصول نهایی نتیجه‌گیری شد.

این روش بسیار ساده بود و تقریب قابل قبولی را ارائه می‌داد. با این تقریب بهینه‌سازی اولیه SHS

می‌توانست بسادگی با استفاده از پارامترهای فرآیند فراهم آید.

سطح دوم توانائی تعیین ساختار منطقه‌ای جبهه احتراق و تغییر فرآیندهای دیگر را ارائه می‌داد. البته

فعالیت روی سطح دوم نیاز به مهارت‌های تجربی داشت (برای مثال آماده کردن ترموکوپلهایی با اتصالی به ضخامت $3-5\mu\text{m}$).

سطح سوم یکی از بغرنج‌ترین مراحل بود. این مرحله نیاز به تکنیک‌های آزمایشی مشکل و پیچیده نظیر تشعشع همزمان (Synchrotron Radition)، آنالیز پراش اشعه X دینامیک و یا تکنیک سرمایش سریع (Quenching Technique) داشت. در مقابل، محقق با این روش اطلاعاتی در مورد استحاله‌های شیمیایی فاز را مستقیماً دریافت می‌کرد. (اطلاعاتی از قبیل منحنی‌های سرعت و دمای ماکزیمم احتراق نسبت به پارامترهای مختلف و پروفیل غلظت فازهای محصول با استفاده از پیکهای XRD دینامیک که با زمان و پیشروی موج احتراق تغییر می‌کرد).

بنابراین مطالعه جزئیات سطح سوم اطلاعات کاملی در مورد SHS در سیستم‌های مختلف و خاص ارائه می‌داد.

۲-۳-۱-۴- سنتزهای شیمیایی، تکنولوژی پودرهای SHS

اولین سنتز و آنالیز محصولات SHS بوسیله Borovinskaya و دیگران در بین سالهای ۱۹۶۹-۱۹۷۱ انجام شد. این مطالعات ارتباط بین ترکیب شیمیایی و فازی محصولات و ترکیب مخلوط خام و شرایط احتراق را به منظور بهینه‌سازی تشکیل محصولات تک فاز با حداقل ناخالصی را تا حدودی روشن ساخت و نیتريدها، برایندها و سیلیسایدها از فلزات انتقالی (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta و ...) سنتز شدند.

سپس طبقه‌بندی محصولات SHS بطور چشمگیری افزایش یافت. ترکیباتی که بوسیله محققین مختلفی

سنتز شدند عبارتند از:

● ترکیبات غیرفلزی دیرگداز

● ایترومتالیکها

● هیدریدها

● اکسیدهای پیچیده

● فسفیدها

تولید در مقیاس پایلوت پودرهای SHS از سال ۱۹۷۲ شروع شد هنگامیکه یک راکتور SHS با حجم ۲۰ لیتر در Chernogolovka مسکو ساخته شد. آماده سازی و فرآوری محصولات نهایی بوسیله روشهای معمول متالورژی پودر انجام می شد. توانایی تولید این تجهیزات در مقیاس آزمایشگاهی برای پودرهای $(\text{TiC}, \text{TiN}, \text{TiC-TiN}, \text{TiB}_2, \text{AlN}, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{MoSi}_2)$ ۱۵-۱۰ تن در سال بود. یکی از نتایج مهم بدست آمده این بود که SHS در حجمهای بزرگتر به مراتب بازده بیشتری نسبت به مقادیر کوچک آن دارد. بطوریکه کیفیت این محصولات بالاتر از محصولات ساخته شده آزمایشگاهی است.

به هر حال با تلاش محققین Chernogolovka راکتور و ابزار آلات جانبی SHS تکمیل شد و در حال حاضر تمرکز بر روی اتوماسیون نسبت خط تولید پودرهای SHS است.

۲-۳-۱-۵ - پوشش بوسیله SHS

در انتهای دهه هفتاد، کار روی رسوب مستقیم پوششها بوسیله روش SHS آغاز شد. در ابتدا روی دو روش:

- تشکیل مذابهای SHS روی سطح یک قطعه برای پوشش دهی (SHS سطحی)
- انتقال واکنشگرها از طریق فاز گازی روی سطح قطعه به حالت موج احتراقی (انتقال گازی پوششهای SHS) تحقیق شد، سپس روشهای جدید زیر پیشنهاد شد:
- SHS سطحی اجباری
- رسوب پوششها به حالت شعله های زنجیره ای (در دماهای پائین)
- تشکیل پوششها در کوره های شیمیایی

با بکارگیری این روشها برای رسوبگذاری مستقیم پوششهای SHS می توانستند پوششهایی در محدوده ها زیر بدست آورند:

SHS سطحی < پوشش اجباری SHS < واکنشهای انتقال گازی < شعله های زنجیره ای روش پوشش دهی

($> 1\text{mm}$) ($0/1-1/0\text{mm}$) ($10-100\mu\text{m}$) ($< 100\text{nm}$) ضخامت پوشش

۲-۳-۱-۶- تولید و کاربرد محصولات SHS در مقیاس صنعتی

تلاشهای زیادی برای پیدا کردن کاربردهای صنعتی محصولات SHS از زمانهای پیش صورت گرفته بود، تا اینکه در Chernogolovka این امر محقق شد.

اولین موفقیت در سال ۱۹۷۳ پدید آمد و تئیکه خواص ساینده‌گی پودر تولیدی SHS تیتانیم کاربید کشف شد. بطوریکه پودرها آسیاب شده و خمیری بر مبنای آن تهیه می‌شد و بالاخره در مدت کوتاهی تولید آن در مقیاس صنعتی توسعه یافت. این ساینده‌ها تقریباً در ۱۵۰۰ ابزارآلات مختلف در شوروی سابق استفاده می‌شد. این کار از نظر اقتصادی بسیار سودمند بود و برای اولین بار کاربرد عملی عظیم SHS را به اثبات رساند.

کاربردهای بعدی در جهات گوناگونی توسعه یافت مثلاً "در مهندسی مکانیک، متالورژی، صنعت شیمی، مهندسی هوا و فضا، الکترونیک و حتی در پزشکی.

البته امروزه مسائلی چون، تجارتی کردن SHS، توسعه خطوط تولید جدید و بازاریابی برای محصولات جدید، پیشرفت SHS را تا حدودی کندکرده.

در انتهای این مبحث گسترده‌گی جغرافیایی مراکز تحقیقاتی SHS در سراسر جهان به نمایش گذاشته می‌شود (شکل (۷-۲)).



شکل (۷-۲) - گسترده‌گی جغرافیایی مراکز تحقیقاتی SHS در سراسر جهان

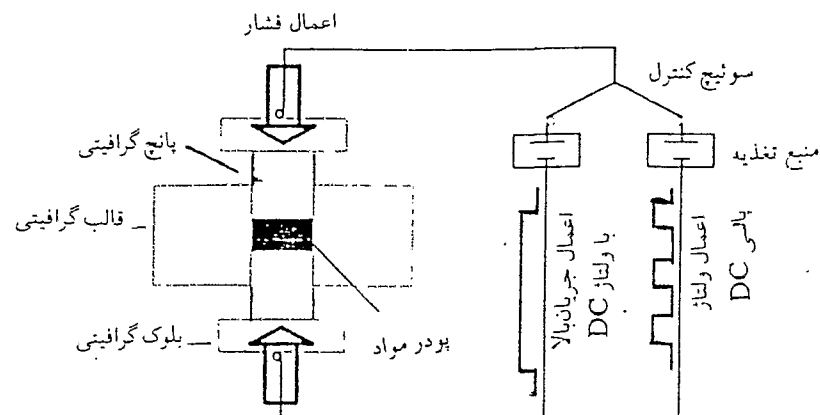
۲-۳-۱-۷- آخرین پیشرفت‌ها در زمینه SHS

بعد از کشف SHS، تلاش محققین برای ساده‌سازی و بهینه‌سازی این روش جهت تهیه قطعات دنس و با کیفیت بالا شروع شد.

روش مرسوم عبارت بود از پرس مخلوط خام، سنتز نمونه‌های پرس شده، خردایش و آسیاب نمونه‌های سنتزی و بالاخره پیگیری مراحل شکل‌دهی و زینترینگ پودر محصول برای رسیدن به قطعه مورد نظر. البته اگر انتظار ما از این قطعه توده‌ای با دانسیته نزدیک به دانسیته تئوری بود نیاز به روشهای تکمیلی نظیر پرس گرم (HP) داشت که باید به مراحل قبل اضافه می‌شد. ولیکن با تحقیقاتی که اخیراً صورت گرفته و در حال انجام است تا حدود زیادی مراحل اضافی قابل حذف است. به عبارتی محور این بررسی‌ها همزمانی سنتز و افزایش دانسیته قطعات است.

به عنوان نمونه در یکی از این تلاشها [۱۶] عنوان شده می‌توان در حالیکه پودر مخلوط خام ($\text{Mo} + 2\text{Si}$) در قالبهای گرافیتی تحت فشار مکانیکی قرار می‌گیرد. با اعمال جریان بالای الکتریکی پودر تحت فشار را تا حد افروزش گرم و در نهایت سنتز کرد. ادعا می‌شود با این روش می‌توان به دانسیته $99/2\%$ تثوریک رسید. اشکال (۲-۶) و (۲-۷) و جدول (۲-۳) اطلاعات بیشتری در مورد شماتیک ابزارآلات، ترتیب مراحل فرآیند و پارامترهای تکمیلی استفاده شده در این تحقیق را نشان می‌دهند.

البته این روشها در مقابل مزایایی چون کاهش مراحل تولید قطعات به روش SHS، افزایش دانسیته فرآورده‌ها تا نزدیک دانسیته تثوریک با محدودیتهای چون ناتوانی ساخت قطعات با اشکال پیچیده و مشکل در تهیه جریان الکتریکی بالا، ابزارآلات متعدد و حجیم مورد نیاز روبرو هستند.

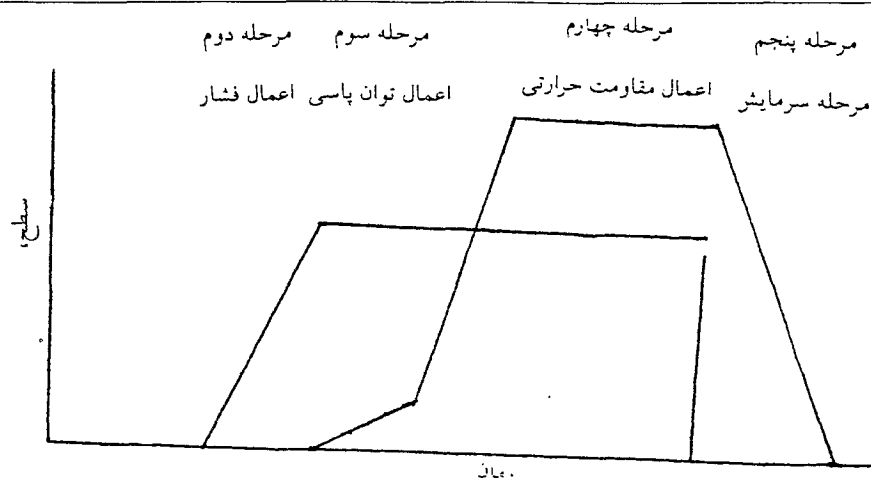


شکل (۸-۲) شماتیکی از ابزارآلات جهت سنتز احتراقی همزمان با افزایش دانسیته که توسط اعمال میدان الکتریکی و همراهی فشار مکانیکی (FAPA) صورت گرفته است.*

جدول (۳-۲) پارامترهای فرآوری سنتز احتراقی MoSi_2 بوسیله اعمال میدان الکتریکی و همراهی فشار مکانیکی.

پارامتر	مقدار
حد خلاء	0.07 torr (9.33 pa)
فشار اعمالی جهت Pulsed discharge	$30, 60 \text{ MPa}$
ولتاژ	30 V
جریان	750 A
زمان قطع و وصل	30 ms
کل زمان اعمالی	30 S
گرمایش مقاومتی	
ولتاژ	75 V
جریان	$2200 \text{ و } 3000 \text{ A}$
زمان	$3-6 \text{ min}$
سرعت گرمایش	$600 \text{ و } 3000 \text{ }^\circ\text{C/min}$
ماکزیمم دما	$1700 \text{ }^\circ\text{C}$
سرعت خشک شدن	$600 \text{ }^\circ\text{C/min}$

*- اعمال ولتاژ پالسی جهت خروج گازهای محبوس و تمیز کردن سطح پودر فشرده شده



شکل (۹-۲) - نمایش ۵ مرحله FAPA در سنتز احتراقی همزمان با افزایش دانسیته.

۲-۳-۲- ویژگیها و خواص روش SHS

۲-۳-۳-۱ مطالعات ترمودینامیکی واکنش [۵]

به محض اینکه واکنش شروع می‌شود (Ignition)، دمای فوق‌العاده زیادی بدست می‌آید، این امر بواسطه طبیعت واکنش فوق‌العاده گرمازا شکل می‌گیرد. بالاترین دمایی که محصول در این سیستم می‌گیرد را دمای آدیاباتیک، T_{ad} می‌گویند. چنانچه آنتالپی سیستم یک تابع ثابت باشد، حرارت آزاد شده در واکنش عبارتست از:

$$\Delta H^* = \Delta H_{f,298} + \int_{298}^{T_{ad}} \Delta c_p (\text{محصول}) dT \quad (2-2)$$

که $\Delta H_{f,298}$ آنتالپی استاندارد تشکیل محصول در $298K$ ، Δc_p تغییرات ظرفیت گرمایی برای تشکیل محصول.

برای یک سیستم ایزوله حرارتی (آدیاباتیک)، $\Delta H^* = 0$ و لذا با توجه به (۱) و اگر $T_{ad} < T_{mp} (\text{محصول})$ خواهیم داشت:

$$-\Delta H_{f,298} = \int_{298}^{T_{ad}} \Delta c_p (\text{محصول}) dT$$

نمایش این فرمول را در شکل (۲-۱۰) می‌بینیم.

از طرف دیگر اگر $T_{ad} = T_{mp}$ باشد، خواهیم داشت :

$$-\Delta H_{f,298} = \int_{298}^{T_{ad}} \Delta_{cp} (\text{محصول}) dT + \nu \Delta H_m \quad (3-2)$$

که در این فرمول ν جزئی از محصول که در حالت مایع است و ΔH_m گرمای ذوب محصول.

بالاخره وقتی که $T_{ad} > T_{mp}$ باشد، خواهیم داشت :

$$-\Delta H_{f,29} = \int_{298}^{T_{mp}} \Delta_{cp} (\text{محصول، جامد}) dT + \Delta H_m + \int_{T_{mp}}^{T_{ad}} \Delta_{cp} (\text{مایع، محصول}) dT \quad (4-2)$$

در واکنشهایی که از نوع گرمای ضعیف هستند، شروع واکنش (Ignition) تنها وقتی که واکنشگرها در دمایی بالا (دمای شروع واکنش)، T_{ig} باشند اتفاق خواهد افتاد. در این حالت پیش گرم کردن نیز لازم است. علاوه بر این، دمای آدیاباتیک بطور شدیدی به دمای افروزش، T_{ig} ، وابسته است. بنابراین دمای آدیاباتیک با استفاده از یکی از ۳ معادله زیر قابل محاسبه خواهد بود.

اگر $T_{ad} < T_{mp}$ باشد آنگاه داریم :

$$-\Delta H_{f,Tig} = \int_{Tig}^{T_{ad}} \Delta_{cp} (\text{محصول}) dT \quad (5-2)$$

اگر $T_{ad} = T_{mp}$ باشد آنگاه داریم :

$$-\Delta H_{f,Tig} = \int_{Tig}^{T_{mp}} \Delta_{cp} (\text{محصول}) dT + \nu \Delta H_m \quad (6-2)$$

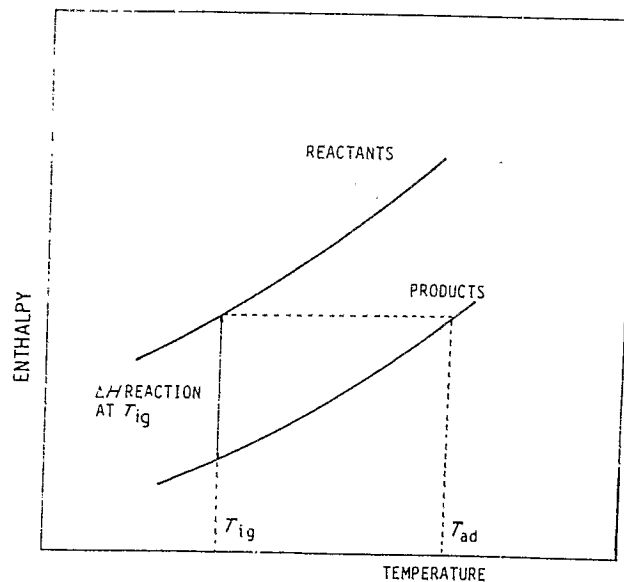
اگر $T_{ad} > T_{mp}$ باشد آنگاه خواهیم داشت :

$$-\Delta H_{f,Tig} = \int_{Tig}^{T_{mp}} \Delta_{cp} (\text{محصول}) dT + \Delta H_m + \int_{T_{mp}}^{T_{ad}} \Delta_{cp} (\text{مایع، محصول}) dT \quad (7-2)$$

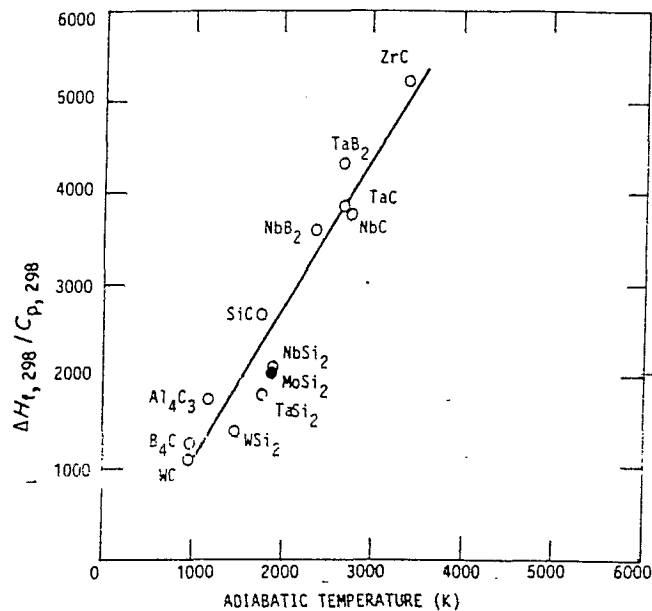
برای بیشتر ترکیبات ارقام ترمودینامیکی لازم را می توان از کتابهای مرجع بدست آورد و با استفاده از معادلات بالا دمای آدیاباتیک واکنشها را محاسبه کرد. در حالت کلی، تطابق بین دمای احتراق تجربی، T_C و دمای محاسبه شده، T_{ad} ، دیده نمی شود. این عدم همخوانی بعلت ساده سازیهای فرضی در ارتباط با مدل تئوری است. مقدار T_{ad} محاسباتی بکار رفته در معادلات بالا ضرورتاً در حد بالاتری نسبت به دمای احتراق

تجربی است با وجود این T_{ad} تئوری ممکن است در محاسبات نیمه کمی مورد استفاده قرار گیرد. محققى به نام Merzhanov با توجه به مشاهدات خود بیان می کند که در سیستم دوتایی (Mo, Si) توانایی خود انتشاری (پیشروی) نداریم مگر اینکه $T_{ad} > 1800\text{K}$ باشد.

دانشمند دیگری به نام Munir دریافت، برای ترکیباتی که $T_{ad} < T_{mp}$ دارند، منحنی $\Delta H_{f,298}/\Delta C_{p,298}$ خطی است همانطور که در شکل (۲-۱۱) مشخص است. از این شکل می توان فهمید که :
 برای ترکیباتی که $\frac{\Delta H_{f,298}}{\Delta C_{p,298}} \leq 2000\text{K}$ باشد، مد خودانتشاری (مثلاً با $T_{ad}=1800\text{K}$) بدست نمی آید، مگر اینکه از منابع حرارتی بیرونی استفاده کنیم. این امر با پیش گرم کردن نمونه ها یا بوسیله قراردادن اطراف آن از مخلوط راکتانتی با گرمایی شدید، که به اجاق شیمیایی (Chemical Oven) معروف است صورت می پذیرد.



شکل (۲-۱۰) - نمایش محاسبه دمای آدیاباتیک (T_{ad}) به کمک دیاگرام.



شکل (۲-۱۱) - نسبت گرمای تشکیل محصول به ظرفیت گرمایی آن در ۲۹۸K در برابر دمای آدیاباتیک

(برای موادی که $T_{ad} < T_{mp}$)

۲-۲-۳-۲- سرعت انتشار موج احتراق [۵]

با تشکیل محصول در طی واکنش احتراقی، دو فاکتور، یعنی سرعت امواج انتشار (V) و دمای احتراق (T_c) نیز می‌بایست تعیین شود. این فاکتورها هم به صورت تئوری (با استفاده از معادلات ریاضی) و هم از روشهای تجربی قابل محاسبه هستند. توجه به مبانی ریاضی سرعت موج انتشار از سال ۱۹۵۰ به بعد گسترش یافت. در شکل (۲-۱۲) شماتیکی از پروفیل دمایی و سرعت انتشار موج را می‌توان دید، بطوریکه پروفیلهای احتراق و دما با یک سرعت حرکت می‌کند. در هر نقطه از نمونه تعادل حرارتی با فرمول زیر بیان می‌شود:

$$C_p \rho \frac{dt}{dt} = KV^2T + \rho QW(\eta, T) - q(T-T_0) - \frac{2\varepsilon\sigma_0}{r}(T^4-T_0^4) \quad (۲-۸)$$

که C_p ظرفیت گرمایی ($Jg^{-1}K^{-1}$)، ρ دانسیته نمونه‌ها (gcm^{-3})، T دمای کلونین (K)، t زمان (ثانیه)، K هدایت حرارتی ($wcm^{-1}K^{-1}$)، x ، y ، z جهات مختصاتی (m)، Q گرمای واکنش (Jg^{-1})، $W(\eta, T)$ سرعت واکنش و η جزء واکنش کرده و q ضریب اتلاف حرارت ($wcm^{-1}K^{-1}$)، r شعاع نمونه (cm)، ε ضریب نشر، σ ثابت استفان بولتزمن ($wcm^{-2}K^{-4}$)، T_0 دمای محیط و

$$\nabla^2 T = \frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{d^2 T}{dy^2} + \frac{d^2 T}{dz^2} \quad (9-2)$$

چهار عبارت طرف راست معادله (۸-۲) بیانگر گرمای تولید شده بوسیله هدایت و واکنش شیمیایی و

اتلاف حرارت بوسیله کنوکسیون و تابش می باشد. تابع $w(\eta, T)$ می تواند به صورت زیر بیان شود:

$$w(\eta, T) = \frac{d\eta}{dT} = V_a \nabla \eta (1-\eta)^n K_0 \exp(-E/RT) \quad (10-2)$$

که V_a سرعت موج احتراق آدیاباتیک، E انرژی اکتیواسیون، R ثابت عمومی گازها، n درجه واکنش و K_0

ثابت پیش از اکسپونانسیل می باشد، و $\nabla \eta = \frac{d\eta}{dx}$ (در یک جهت).

عموماً، با اولین تقریب، اتلاف حرارت از طرق کنوکسیون و تابش قابل حذف است لذا معادله (۷) به معادله

زیر تبدیل می شود.

$$C_p \rho \frac{dT}{dt} = K \nabla^2 T + \rho Q (1-\eta)^n K_0 \exp(-E/RT) \quad (11-2)$$

طبق شکل (۱۲-۲) عرض جبهه انتشار واکنش در محل منطقه واکنش، d_R و منطقه پیش گرمایش به عرض

l_p می باشد. عرضهای این دو منطقه بوسیله عبارت

$$l_R = \frac{l_p R T_{ad}}{E} \quad (12-2)$$

با هم رابطه دارند. T_{ad} دمای آدیاباتیک (مقدار تئوری دمای احتراق) است. برای واکنشهای با انرژی

اکتیواسیون بالا، عرض منطقه واکنشی در مقایسه با عرض منطقه حرارتی باریک است بطوریکه

$$\frac{E}{RT_{ad}} \gg 1 \quad l_R \ll l_p \quad (13-2)$$

بر طبق این شرایط، و نادیده گرفتن فلوی حرارتی بین راکتانت و محصول، با استفاده از شرایط مرزی، یک

بیان روش از سرعت آدیاباتیک انتشار V_a از احتراق در حالت تعادلی استنتاج می شود:

$$V_a^2 = f(n) \frac{a c_p (T_{ad})^2}{Q E} K_0 \exp(-E/RT_{ad}) \quad (14-2)$$

که a (ضریب) دیفوزیون حرارتی، $f(n)$ یک تابع ثابت پیچیده که مقدار آن وابسته است به درجه کنتیکی n .

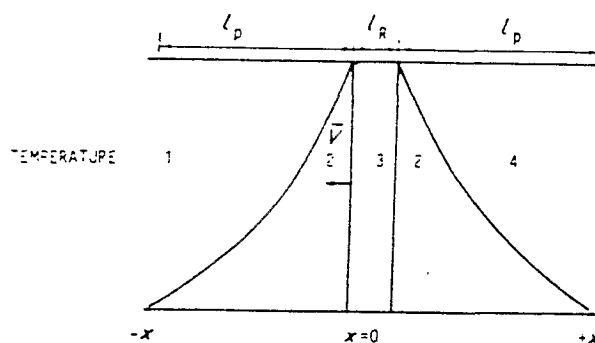
البته به این نکته باید توجه داشت که چند معادله اخیر بر پایه احتراق آدیاباتیک هموزن است ولی اگر اتلاف

حرارت در معادله (۸-۲) ناچیر نباشد یعنی $q \neq 0$ ، احتراق غیر آدیاباتیک خواهیم داشت. محاسبات تحلیلی

برای این حالت منجر به محاسبه نسبت سرعت غیر آدیاباتیک هموزن، V به V_a شده است.

$$\frac{V}{V_a} = \frac{1}{a_0[a_0^2 - h/\Delta]} \quad (15-2)$$

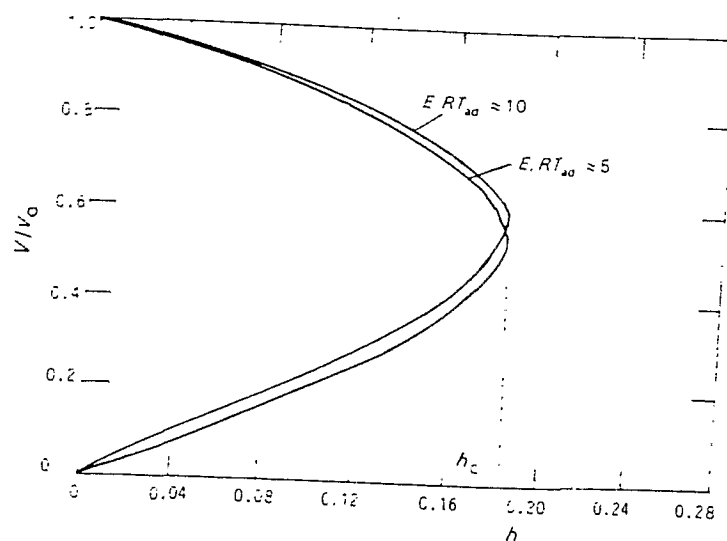
که h پارامتر اتلاف حرارت (متناسب با ضریب اتلاف حرارت q) و $\Delta \approx \frac{E}{RT_{ad}} \gg 1$ و a_0 ثابتی است وابسته به h و پارامتر ذوب M (این پارامتر در رنج $0 < M < 1$ است. بطوریکه $M=0$ معرف عدم وجود مذاب و با حرکت M به سمت ۱ افزایش فاز مذاب را داریم)، V_a سرعت احتراق آدیاباتیک.



شکل (۱۲-۲) - نشان دهنده سرعت امواج انتشار و پروفیل دمایی در طول واکنش سنتزی احتراقی

۱- راکتانتها ۲- پروفیل دمایی ۳- منطقه واکنشی ۴- محصول

در شکل (۱۳-۲) ارتباط بین $\frac{V}{V_a}$ و پارامتر اتلاف حرارت در $T_{ad} < T_m$ دیده می شود. مشخص است که



شکل (۱۳-۲) - ارتباط بین نسبت سرعت غیر آدیاباتیک به سرعت آدیاباتیک (V/V_a)

و پارامتر اتلاف حرارت، $(T_{ad} < T_{mp}) h$

اگر $h > hc$ باشد معادله (۲-۱۵) قابل حل نیست. hc حد توقف احتراق تعادلی است بطوریکه در پائینتر از hc هیچ احتراق پایداری رخ نمی‌دهد، البته در زیر این حد احتراق غیرتعادلی می‌تواند وجود داشته باشد. طبق شکل (۲-۱۳) تنها در بالای منحنی جائیکه $V = V_a$ ، احتراق آدیاباتیک داریم. بالاخره اینکه سرعت تعادلی غیرآدیاباتیک احتراق با افزایش اتلاف حرارت کاهش می‌یابد. (شاخه بالای منحنی) و بالعکس سرعت غیرتعادلی غیرآدیاباتیک احتراق با افزایش اتلاف حرارت افزایش می‌یابد (شاخه پائین منحنی).

۲-۳-۲-۳ - شیوه‌های (مدهای) احتراق و افروزش [۳]

از آنجائیکه فرایند تولید حرارت (در طی واکنش شیمیایی) و اتلاف آن روی جبهه احتراق و سرعت انتشار موثر است، لذا هر تغییری روی این فرایند می‌تواند بر سرعت جبهه احتراق تاثیر گذار باشد. تغییر در فرایند تولید حرارت و اتلاف حرارت به طور تجربی می‌تواند از دو طرق مختلف پی‌گیری شود، مثلاً "افزایش یک کندکننده (diluent)* یا استفاده از پودر راکتانت با اندازه بزرگ. و تئیکه چنین تغییراتی به سرعت موج احتراق تحمیل می‌شود، احتراق از یک مد تعادلی به مدهای غیرتعادلی کشیده می‌شود.

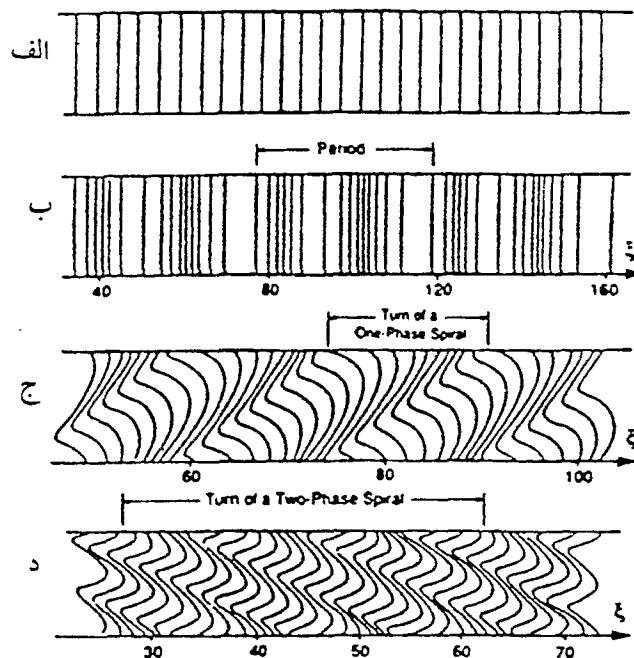
طبق مطالعات بعدی در این سیستم‌های غیرتعادلی مشخص شد که جابجایی موج با زمان ثابت نیست، و انتشار موج به دو فرم عمومی صورت می‌گیرد: حرکت دوره‌ای (تناوبی) و حرکت اسپینی.

در مدل تناوبی حرکت امواج بصورت زنجیره‌های خطی با انتقال متناوب تند و کند می‌باشد، و در مدل اسپینی، پیشروی واکنش به شکل حرکت مارپیچی که از یک انتهای نمونه به انتهای دیگر آن می‌رسد، رویت می‌شود.

مشاهده شده که با حرکت تناوبی موج، در طول احتراق محصول ساختاری لایه‌ای شکل به خود می‌گیرد. چنین محصولی اغلب قابل تقسیم به چند دیسک می‌باشد. در مد احتراق اسپینی مشاهدات اولیه تنها واکنش سطحی به صورت مقطعی و موضعی را گزارش داده، بطوریکه بدنه نمونه بصورت واکنش نکرده باقی

* diluent یا کندکننده: ترکیباتی که به مخلوط اولیه اضافه می‌شوند و تا دما و سرعت واکنش و تغییر حجم محصول را کنترل کنند. معمولاً برای جلوگیری از تغییر خواص محصول از ترکیب محصول سنتزی به عنوان diluent استفاده می‌کنند. مثلاً در مورد تهیه مولیبدن‌دی‌سیلیساید به مخلوط اولیه $MoSi_2$ اضافه می‌شود.

می‌ماند. (این مسأله خاصه در مورد نمونه فلزی پرس شده برای نیتريدها در حضور نیتروژن‌گازی مشاهده شده). شکل (۲-۱۴) شماتیکی از نمایش انتشار موج احتراق را برای حالت تعادلی و حالت‌های غیر تعادلی که در بالا بحث شد را در بر دارد. [۱۰].



شکل (۲-۱۴) - نمایش شماتیکی از مدل‌های انتشاری مختلف احتراق: (الف) حالت تعادلی، (ب) تناوبی، (ج) و (د) اسپینی.

حالت غیر تعادلی موج احتراق، که منجر به تغییر حالت از مد پایدار به ناپایدار می‌شود، می‌تواند در نهایت منجر به نابودی پروسه احتراق شود. از آنجائیکه حالت غیر تعادلی می‌تواند ناشی از تولید ناکافی حرارت باشد، می‌شود گفت واکنش ضعیف اگزوترمیک مهم‌ترین دلیل برای این امر است. در این حالت از نظر تجربی اگر شروع واکنش رو به جلو غیر ممکن نباشد، مشکل است. مثالهایی از این واکنشها عبارتند از تشکیل B_4C, SiC برای افروزش چنین واکنشهایی دو راه کلی وجود دارد.

روش اول - بدلیل اینکه دمای آدیاباتیک تابعی است از دمای اولیه واکنشگرها، پیش گرمایش مخلوط واکنشگرها باعث ایجاد دمای آدیاباتیک بالاتر و جبهه احتراق تعادلی می‌شود.

با تغییراتی روی این پروسه به تکنیک مشترکی بعنوان مد انفجار حرارتی، گرمایش سریع یا (Thermal explosion) می‌رسیم، که در آن مخلوط راکتانتها در یک کوره گرم شده (معمولاً) بایک سرعت ثابت گرمایش تا اینکه واکنش احتراق خودبخودی شروع شود. در مورد سنتز MoSi_2 سرعت گرمایش 20°C/min تا 90°C/min انتخاب می‌شود، حداکثر دمای اعمالی حدود 1450°C [۷]

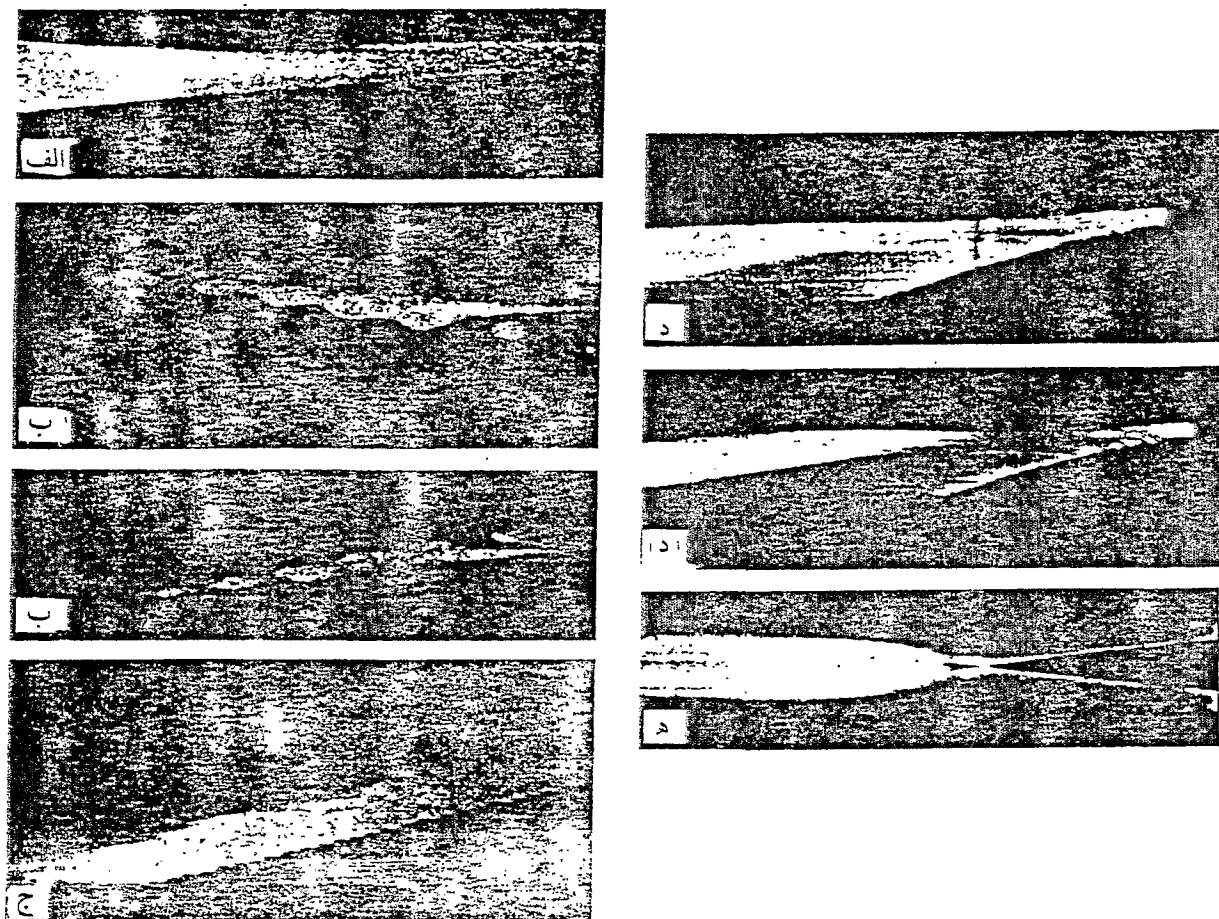
از این تکنیک علاوه بر MoSi_2 بطور آزمایشی برای سنتز آلومینا یدنیکل و مس نیز استفاده شده.

روش دوم - به‌متد کوره شیمیایی یا (Oven Chemical) معروف است و برای مخلوطهای با واکنش‌آگزوترمیک ضعیف کاربرد دارد.

در این حالت مخلوط با واکنش‌آگزوترمیک ضعیف در مخلوط با واکنش‌آگزوترمیک شدید جای می‌گیرد. وقتی مخلوط احاطه‌کننده شروع به واکنش کند، گرمای زیادی تولید می‌کند، که در نتیجه مخلوط درونی نیز وادار به واکنش می‌شود. نظیر این متد را می‌توان در مورد سنتز B_4C از پودرهای C و B مشاهده کرد، بطوریکه مخلوط C و B درون مخلوط Ti و B (که TiB_2 را بدست می‌دهد) قرار می‌گیرد. ترکیبات دیگری چون Al_4C_3 , Mo_3Si و WC نیز از این روش قابل سنتز هستند.

علاوه بر دو مدل غیر تعادلی (Thermal Explosion) و (Oven Chemical) مدل‌های احتراقی دیگری نیز در سیستم‌های خاص وجود دارد. برای مثال مدل احتراقی تکرار شونده (Repeated Combustion) که هنگام احتراق هافنیم (Hf) در اتمسفر نیتروژن - آرگن دیده می‌شود، در این مد بعد از ۴S که موج ابتدایی منتقل شد موج دیگری بطور ناگهانی ولی با سرعت کمتر ظاهر می‌شود. نوع دیگر احتراق مدل تداخل جبهه (Collision of front) است که در سیستم‌های نیتريدی دیده می‌شود.

در این حالت در نمونه‌های پرس شده و تحت اتمسفر نیتروژن افروزش یافته دو موج احتراقی دیده می‌شود این دو موج به سمت هم حرکت کرده و با هم تداخل می‌کنند. شکل (۲-۱۵) تصاویر مدهای احتراقی که در بالا اشاره شد را نشان می‌دهد.



شکل (۲-۱۵) - تصاویر ثبت شده از مدل‌های مختلف انتشار احتراق: (الف) احتراق تعادلی، (ب) احتراق اسپینی، (ج) احتراق تناوبی، (د) احتراق تکرار شونده و (ه) احتراق تداخلی.

۲-۳-۲-۴- مکانیزم واکنشهای احتراقی [۲]

با رسیدن دمای مخلوط رأکتانتها به دمایی که واکنش احتراقی فعال میشود، واکنشهای بسیار سریع گرمازا دیده می‌شود، که بدون نیاز به اعمال انرژی از منبع خارجی واکنش ادامه پیدا می‌کند و تمامی نمونه را فرا می‌گیرد.

وسعت واکنش احتراقی، با پروفیل دمایی که در طول SHS وجود دارد ارتباط دارد، و با عبارت زیر بیان می‌شود:

$$\eta(x) = \frac{C_p \rho v (T - T_0) - K_1 \partial T / \partial x}{(K_2 - K_1) \partial T / \partial x + q \rho v} \quad (۱۶-۲)$$

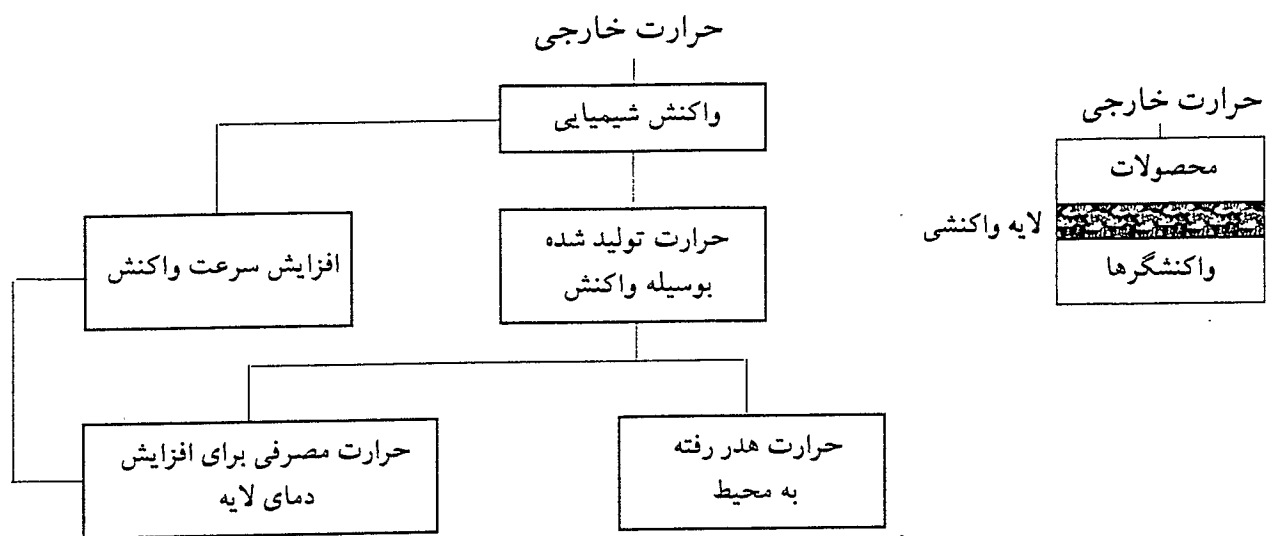
به ترتیب C_p و ρ ظرفیت گرمایی و دانسیته محصول، V سرعت موج احتراق، T دمای واکنش، T_0 دمای اولیه، K_1 و K_2 هدایت حرارتی واکنشگرها و محصولات، q گرمای واکنش و x محضات طولی انتشار موج احتراق.

حداکثر دماییکه مخلوط $Mo + 2Si$ می تواند در حین واکنش داشته باشد برابر است با $T_{ad} = (۱۶۴۰^{\circ}C)$ که البته در عمل تا حوالی $(۱۶۱۷^{\circ}C)$ رسیده اند. به هر حال در چنین دمایی Si ($m.ps_i = (۱۴۱۰^{\circ}C)$) به صورت مذاب در آمده و می توان گفت مکانیزم دیفوزیون جامد-مایع غالب است در این حالت اتمهای Si مایع در Mo جامد نفوذ می کند [۸].

البته در این راستا مسائلی بخصوص در مذابهای حرارتی چون، اندازه ذرات مخلوط و سرعت گرمایش تأثیرگذار هستند. به عبارتی اگر اندازه ذرات خیلی ریز و سرعت گرمایش پایین باشد واکنش دیفوزیونی حالت جامد و اگر اندازه ذرات نسبتاً بزرگ و سرعت گرمایش زیاد باشد، واکنش دیفوزیونی حالت مایع را داریم. برای توضیح این پدیده می توان گفت:

وقتی اندازه ذرات ریز و سرعت گرمایش پائین است، ظاهراً قبل از اینکه Si ذوب شود ترکیب واسطه‌ای Mo_5Si_3 تشکیل می شود. در صورتیکه ذرات بزرگ و سرعت گرمایش بالا موجب کاهش درصد تشکیل فازهای واسطه قبل از ذوب Si و از آنجا دیفوزیون مایع Si در جامد Mo و بالاخره تشکیل پیشتر $MoSi_2$ را نسبت به حالت قبل را خواهیم داشت.

انرژی اکتیواسیون واکنش فوق که در اغلب منابع $۱۳۹/۴ KJ/mol$ ذکر شده به مراتب کوچکتر از انرژی اکتیواسیون دیفوزیون Si در Mo یا در $MoSi_2$ است. چراکه انرژی اکتیواسیون دیفوزیون Si در Mo برابر با $۱۸۳/۹ KJ/mol$ و انرژی اکتیواسیون Si در $MoSi_2$ در طی دیفوزیون واکنشی $۲۴۰/۸ KJ/mol$ عنوان شده [۴] برای تکمیل این بحث اشکال (۱۶-۲ تا ۱۸) درج می شود.

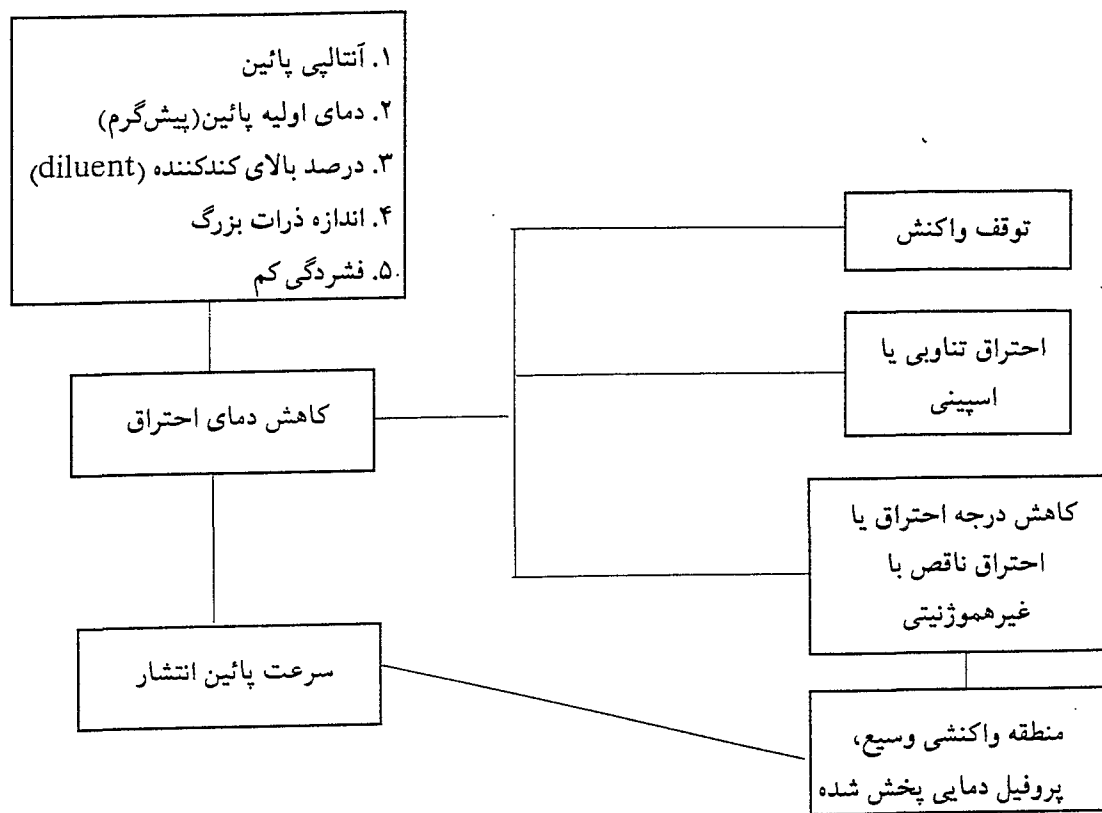


شکل (۲-۱۶) - شماتیکی از مکانیزم انتشار خودپیشرو با زمینه مثبت (سرعت گرمایش به قدر کافی بالا است) [۸].

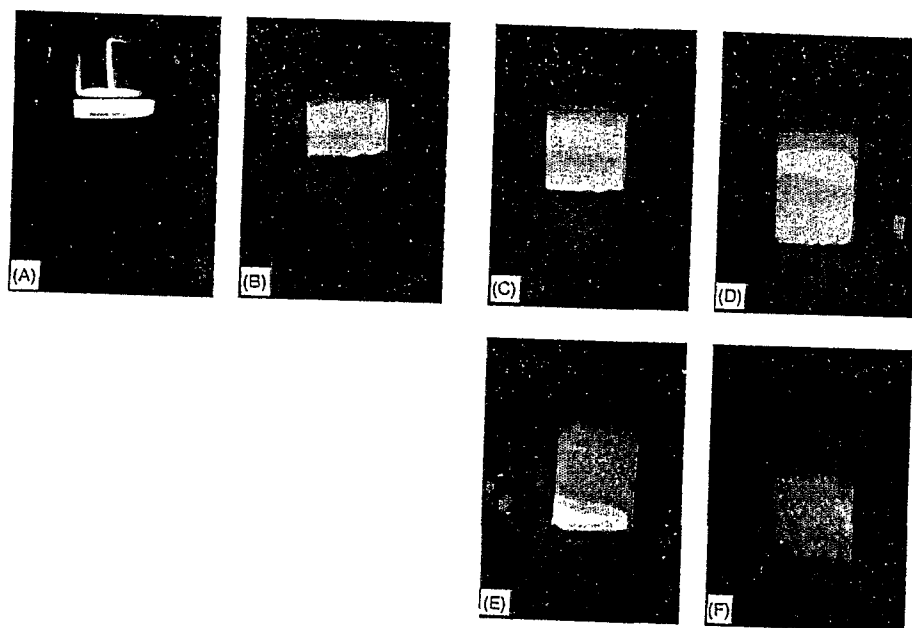
جدول (۲-۴) - تاثیر اندازه ذرات پودرهای Si و Mo بر شروع و انتشار خودبخودی مخلوط $Mo + 2Si$ [۶]

متوسط اندازه ذرات (μm)		مشاهدات تجربی بر انتشار موج احتراق
Mo	Si	
۵/۷	۱۲/۶ ۴۳/۵ ۷۹/۱ *	موج احتراق بطور خودبخودی ادامه می یابد موج احتراق به اندازه ۲-۴ ^{mm} منتشر شده سپس خاموش می شود واکنش به سختی شروع می شود، موج احتراق به سرعت بعد از افروزش خاموش می شود
۱۳/۳	۱۲/۶ ۴۳/۵ * ۷۹/۱ *	موج احتراق بطور خودبخودی ادامه می یابد موج احتراق به اندازه ۲-۴ ^{mm} منتشر شده سپس خاموش می شود واکنش به سختی شروع می شود، موج احتراق به سرعت بعد از افروزش خاموش می شود
۱۸/۶	۱۲/۶ * ۴۳/۵ ۷۹/۱ *	موج احتراق بطور خودبخودی ادامه می یابد خاموش شدن درست بعد از حرکت موج خاموش شدن درست بعد از حرکت موج

* با ادامه اعمال حرارت تابشی توسط سیم بیج افروزش بر سطح نمونه پرس شده، طول انتشار افزایش نمی یابد.



شکل (۲-۱۷) - تأثیر پارمترهای مختلف روی واکنشهای جامد - مایع [۸].



شکل (۲-۱۸) - تصویر انتشار موج در نمونه در حال سستز با مد تعادلی [۳]

فصل سوم

فعالیتهای تجربی

۳-۱- مقدمه

نظرباینکه سنتز MoSi_2 به روش SHS نیاز به ایجاد شرایط خاصی داشت لذا در ابتدا می بایست راکتور احتراقی با ویژگیهای لازم آماده می شد، با عبور از این مرحله بخش اصلی اجرای پروژه آغاز شد. در این فصل، گزیده‌ای از این فعالیتهای ارائه می شود.

۳-۲- طراحی و آماده سازی راکتور احتراق

جهت عملیات سنتز، راکتور احتراقی با قابلیت های زیر می بایست طراحی و آماده می شد:

الف - کنترل اتمسفر (در دو حالت خلاء و خنثی)

ب - پیش گرمایش نمونه

ج - افروزش

د - ثبت دمای افروزش و احتراق و از آنجا محاسبه سرعت احتراق

ه - رویت نمونه در حال سنتز و توانایی تصویربرداری از آن

با توجه به امکانات پژوهشگاه و فرصت موجود راکتوری با تجهیزات زیر آماده شد.

۳-۲-۱- سیستم کنترل اتمسفر

الف - سیستم خلاء شامل :

Rotary Vacuum Pump

۱- پمپ خلاء با مشخصات :

مدل : E₂M₅با قدرت خلاء $2/5 \times 10^{-2}$ mbar

Active Pirani Gauge

۲- گیج خلاء با مشخصات :

مدل : D02171000

با محدوده حساسیت $(5 \times 10^{-3} - 10)$ mbar

۳- صفحه نمایشگر میزان خلاء با مشخصات :

Active Gauge Controller

مدل AGC-Single Disp NO. RS232, 3Head D386-55-000

پمپ، گیج و صفحه نمایشگر خلاء ساخت شرکت انگلیسی

Edwards High vacuum International

۴- لوله‌ها، شیرها و اتصالات مخصوص خلاء که ارتباط بین محفظه احتراق و سیستم خلاء را برقرار می‌ساختند.

ب - سیستم گاز آرگن، شامل :

۱- کپسول گاز آرگن ۵۰ لیتری

Linde Union Carbide

۲- شیر فشارشکن با مارک :

با خروجی حداکثر 2mbar

Union Carbide

۳- گیج فشار با مارک :

با حساسیت در محدوده (200kpa, -100kpa) فشار.

شیر فشارشکن و گیج فشار محصول کشور آمریکا

۴- لوله‌ها و شیرهای اتصال دهنده محفظه به سیلندر گاز آرگن

سیستم کنترل اتمسفر می‌بایست در حالت خلاء تا فشار حداقل $5 \times 10^{-2} \text{ torr}$ و در حالت خنثی تا فشار حدود ۱ bar را فراهم سازد.

۳-۲-۲- سیستم پیش‌گرمایش (Preheating)

شامل بخشهای:

۱- جریان الکتریکی تک فاز، ۲۲۰ V.

۲- ترانسفورماتور کاهنده با خروجی ۵۰ A و ۲۰ V.

۳- Variac با خروجی حداکثر ۱۰ A، مدل Osk 3594 ساخت کشور ژاپن.

۴- سیم پیچ حلقوی تنگستن

۵- ترمینالها و سیم‌های رابط.

۳-۲-۳- سیستم افروزش (Ignition)

شامل بخشهای:

۱- جریان الکتریکی تک فاز ۲۲۰ V.

۲- ترانسفورماتور کاهنده با خروجی ۲۰۰ A و ۶ V.

۳- Variac با خروجی حداکثر ۴ A مدل TDGC ساخت کشور چین.

۴- فیلامان تنگستن.

۵- ترمینالها و سیم‌های رابط با توانایی حرکت به سمت بالا و پائین جهت تنظیم فاصله فیلامان با سطح بالایی نمونه.

۳-۲-۴- سیستم ثبت دما و سرعت احتراق

شامل بخشهای:

۱- ترموکوپل های Pt/Pt-Rd 13% به ضخامت ۳mm/۰

۲- Recorder جهت ثبت نمودار دما - زمان، مجهز به دو قلم

ساخت شرکت انگلیسی Chesell با قابلیت های: - سرعت حرکت کاغذ در محدوده (۵۰۰-۵/۰) $\frac{\text{mm}}{\text{min}}$

- با حساسیت ۱۰۰۷ - ۵mv/۰

۳- میلی ولت متر دیجیتالی جهت کالیبره کردن Recorder با مارک Fluke و مدل 8010A DIGITAL محصول کشور هلند.

۴- Meter ترموکوپل جهت انتخاب دقیق دمای پیش گرمایش با مدل CRL 204 و با حساسیت $^{\circ}\text{C}$ (0-1399).

۵- ترمینال مخصوص با ۴ اتصال که توانایی نصب ترموکوپل و ارتباط آنها با Recorder (خارج از محفظه احتراق) را دارا بود. در انتهای این مبحث تصویر کلی از راکتور احتراق ارائه می شود.

۳-۲-۵- محفظه احتراق

- جداره ای شیشه جهت رویت نمونه در هنگام ستر

- ترمینالهای سیم پیچ افروزش که از سقف (آلومینیمی) محفظه وارد می شوند.

- ترمینالهای سیم پیچ پیش گرمایش و ترموکوپلها که از کف (برنجی) محفظه داخل می شوند

ابزارآلات جانبی نیز شامل:

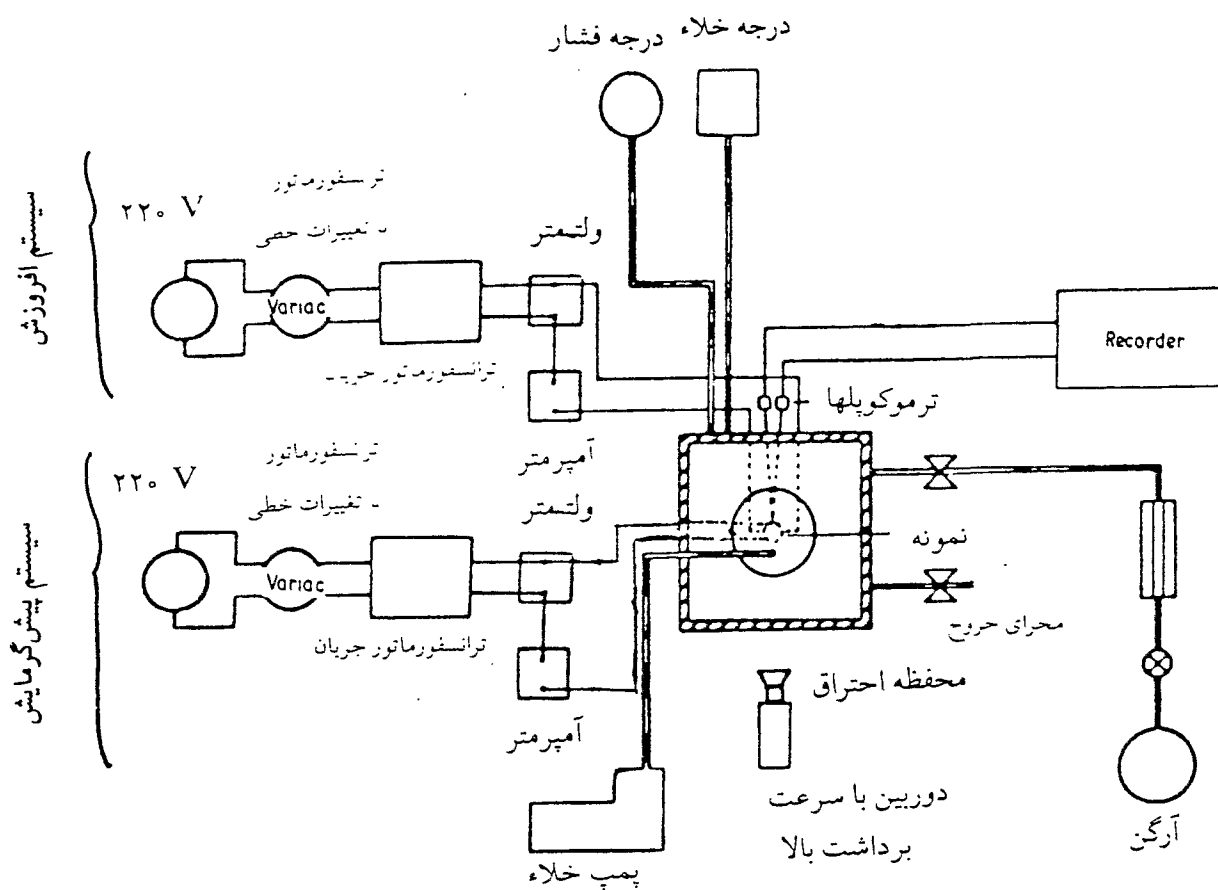
- پمپ، گیج Meter خلاء، اتصالات، شیرها و لوله های ارتباطی.

- Recorder، Meter ترموکوپل، میلی ولت متر و سیم های ارتباطی مخصوص آن.

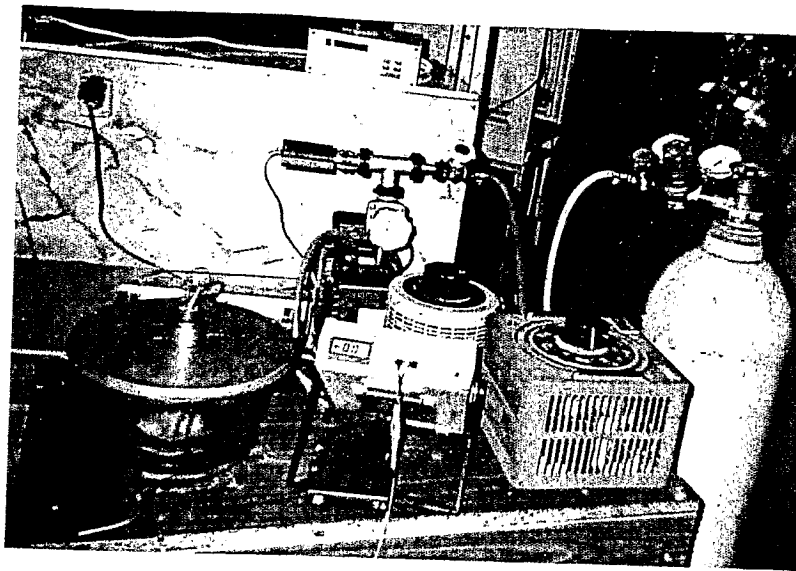
- کپسول گاز آرگن و گیج فشار، اتصالات، شیرها و لوله های ارتباطی.

شکل (۳-۱) شمای کلی راکتور احتراق و شکل (۳-۲) تصویر راکتور آماده شده برای این پروژه را به

نمایش می‌گذارند.



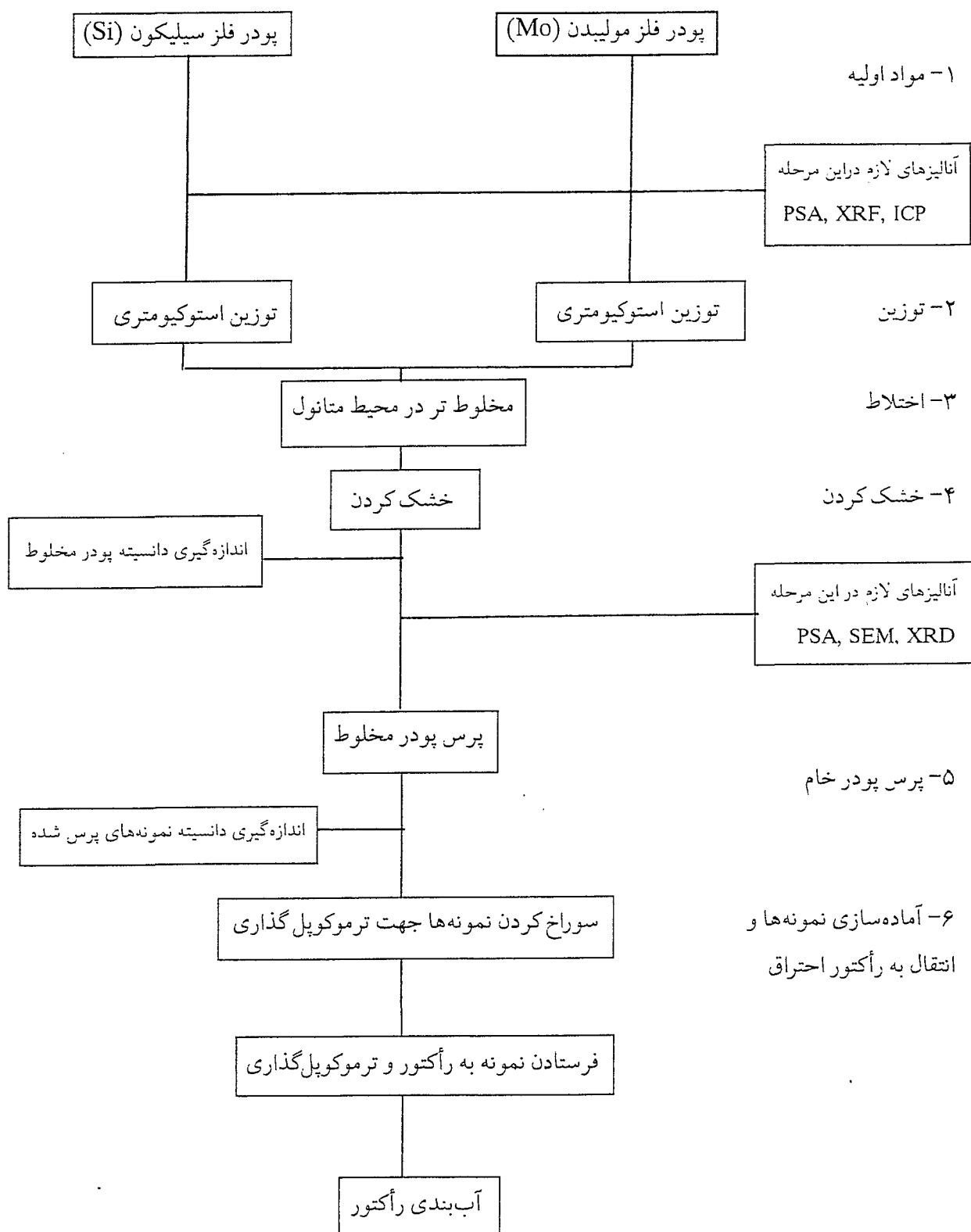
شکل (۱-۳) - نمای کلی از راکتور احتراق

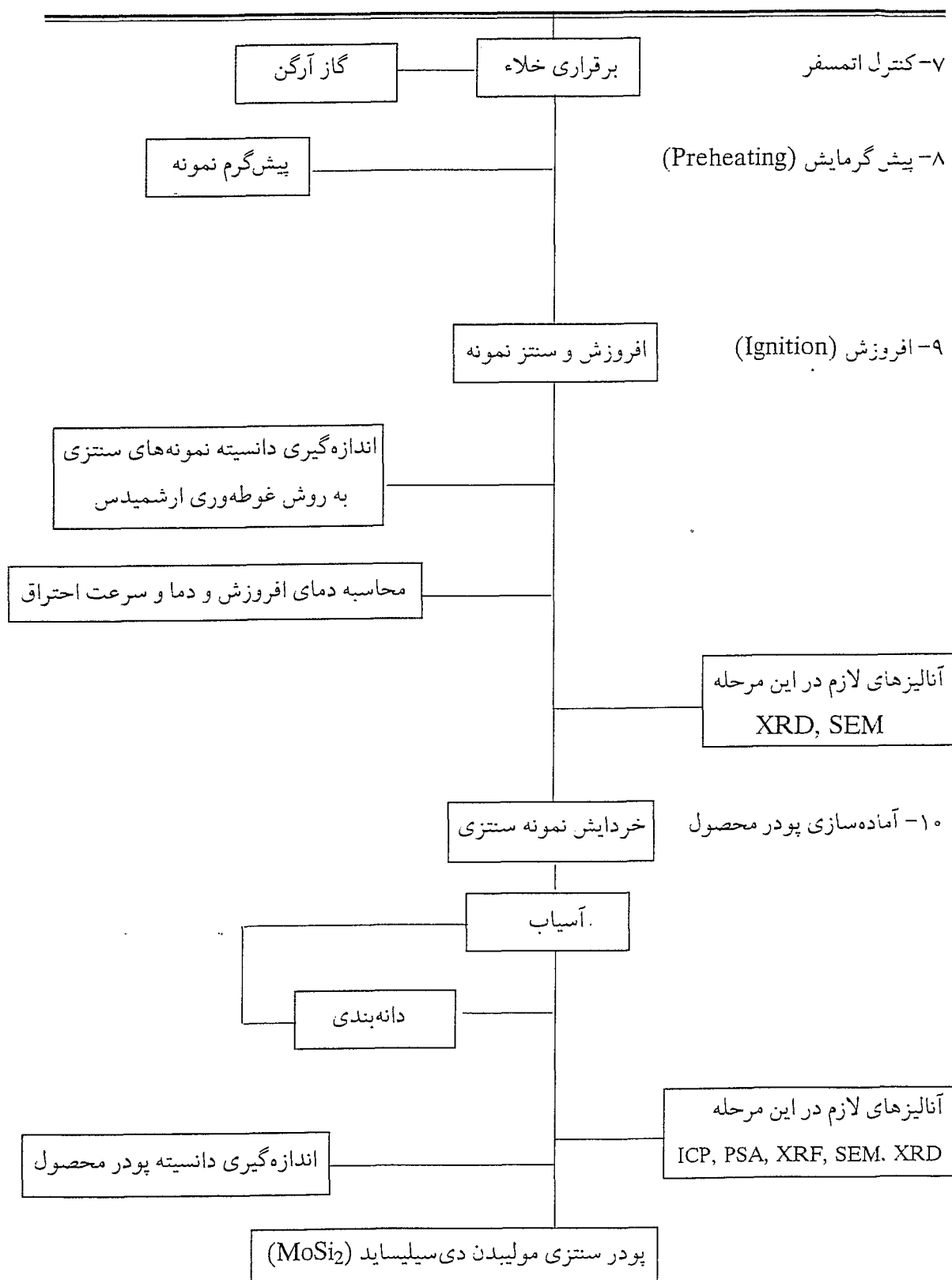


شکل (۲-۳) - تصویر راکتور مورد استفاده در این پروژه

۳-۳- شرح فرآیند

عملیات انجام شده به صورت فلوچارت زیر (شکل ۳-۳) قابل آرایش است.





شکل (۳-۳) - فلوچارت عملیات سنتز

۳-۳-۱- مواد اولیه مصرفی

الف - پودر فلز مولیبدن با خلوص ۹۹/۷٪ تهیه شده از شرکت شیمیایی Riedel آلمان در بسته‌های ۱۰۰ گرمی.

ب - پودر فلز سیلیکون با خلوص $> 99\%$ تهیه شده از شرکت شیمیایی Merck آلمان در بسته‌های ۲۵۰ گرمی.

این پودرها تحت آنالیز توزیع اندازه ذرات (PSA) قرار گرفتند. در این آنالیز از دستگاه Laser Particle Sizer Analyser به مدل Fritsch Analyesttezz استفاده می‌شد.

همچنین مواد اولیه تحت آنالیز XRF با دستگاه مدل ARL 840 Sequential قرار گرفتند. بررسی بعدی روی مواد اولیه آنالیز ICP بود که با دستگاه به مدل Applied Research laboratories 3410 انجام شد.

۳-۳-۲- توزین استوکیومتری مواد اولیه

با توجه به فرمول شیمیایی MoSi_2 و جرم اتمی عناصر که عبارتند از:

$$\text{Mo} = 95/94$$

$$\text{Si} = 28/09$$

درصد وزنی این دو عنصر در ترکیب مولیبدن دی‌سیلیساید چنین

$$\text{Mo} = 63/07\%$$

$$\text{Si} = 36/93\%$$

بدست آمد.

توزین پودرهای مواد اولیه توسط ترازوی یک کفه‌ای دیجیتالی به مدل Satorius 3716 ساخت آلمان با دقت $0/01 \text{ gr}$ انجام می‌شد.

معمولاً "بجهای تهیه شده محدود به مقادیر ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ گرم بود.

۳-۳-۳- مخلوط کردن

عملیات اختلاط دو پودر با توجه به اینکه ذرات پودرهای واکنش دهنده بایستی حتی الامکان در کنار هم قرار گیرند تا واکنش کاملی حاصل شود، از اهمیت قابل توجهی برخوردار بود. مخلوط کردن دو پودر در محیط آلی (متانول) توسط همزن مغناطیسی (magnetic stirrer) مجهز به هیتز به مدت ۲ ساعت انجام می شد.

همزن مورد استفاده ساخت شرکت Jencos Scientific با توان ۴۵۰ وات.

۳-۳-۴- خشک کردن

بعد از اختلاط کامل دو پودر در محیط آلی، می بایست حلال آبی دوغاب حاصله تبخیر شده و پودر خشک بدست می آمد. ولیکن بدلیل اختلاف اندازه و دانسیته ذرات دو پودر (پودر مولیبدن دارای دانسیته حدوداً $10/22 \text{ g/cm}^3$ و پودر سیلیکون با دانسیته $2/33 \text{ g/cm}^3$) اگر دوغاب به حال خود رها می شد تا خشک شود جدایش بین ذرات پودرها اتفاق می افتاد. لذا برای جلوگیری از این امر دوغاب در حال اختلاط را توسط هیتز همزن گرم کرده تا متانول تبخیر شود.

سپس برای تبخیر کامل حلال، مخلوط به مدت ۲ ساعت در خشک کن خلاء و در نهایت در هوا خنک می شد.

از خشک کن خلاء (Vacuum Oven) با مارک Gallenhamp و ساخت انگلیس استفاده می شد. گرانوله های سست بوجود آمده در هاون عقیق کاملاً نرم می شد و پودری یکنواخت بدست می آمد. در این مرحله طبق دستورالعمل ASTM D2320-87(1991) توسط پیکنومتر دانسیته پودر مخلوط محاسبه می شد.

سپس پودر مخلوط با آنالیزهای XRD, SEM, PSA بررسی می شد.

از میکروسکوپ الکترونی SEM با مدل Stereo Scan 360-Leica Cambridge و

دستگاه XRD با مدل Cuka PW 3710 Philips و لثاژ شتاب دهنده 40KV با شدت میدان 30mA

استفاده می شد.

۵-۳-۳- پرس پودر مخلوط

در حدود ۵g از پودر توزین شده و در قالب فولادی با مشخصات زیر ریخته می شد.

- قطر داخلی قالب $12/2 \text{ mm}$

- قطر خارجی قالب 40 mm

- ارتفاع قالب $45/4 \text{ mm}$

قالب توسط پرس هیدرولیک تک محور با مشخصات زیر تحت فشار قرار می گرفت. پرس مورد استفاده با مارک CARLZEISS با توانایی اعمال ۴۰ton نیرو ساخت آلمان شرقی سابق بود.

جهت توزیع یکنواخت فشار در طول نمونه های (استوانه ای شکل) پرس شده، قالب در ماکزیمم فشار اعمالی به مدت ۲ دقیقه نگهداشته می شد. نمونه های بدست آمده استوانه هایی به قطر $12/3 \text{ mm}$ و بسته به فشار اعمالی ارتفاعی حدود $16-13 \text{ mm}$ را دارا بودند.

فشار پرس اعمالی بین $45-90 \text{ MPa}$ متغیر بود.

در این مرحله دانسیته خام بدنه (نمونه ها) محاسبه می شد. برای این منظور ابتدا نمونه ها توسط ترازوی دیجیتال توزین شده و سپس ابعاد نمونه ها توسط کولیس بدست می آمد.

دانسیته نمونه ها از فرمول زیر قابل محاسبه بود. (۱-۳)

$$d_g = \frac{W}{(\pi D^2/4) \cdot H}$$

که در آن W وزن، D قطر و H ارتفاع نمونه پرس شده می باشد.

۶-۳-۳- آماده سازی نمونه ها جهت فرستادن به رآکتور احتراق

این بخش شامل ایجاد شیار بر سطح بالایی نمونه و سوراخ کردن بدنه نمونه ها (دو سوراخ با فاصله از هم مشخص از هم جهت ترموکوپل گذاری، قراردادن نمونه ها در محفظه احتراق روی پایه (از جنس MoSi_2) و بالاخره قراردادن نوک اتصال ترموکوپلها در محل های تعبیه شده بود. سپس سیستم بسته و آب بندی می شد.

مرکز اطلاعات مدرک علمی
تمت مدرک

۳-۷- کنترل اتمسفر

الف - برقراری خلاء: با روشن شدن پمپ خلاء و بازکردن شیرارتباطی آن با محفظه عملیات خلاء آغاز شده و تا رسیدن به فشار حداقل 5×10^{-2} torr ادامه پیدا می‌کند.

در صورتیکه محیط آرگن انتخاب می‌شد مرحله زیر نیز باید اضافه می‌شد.

ب - برقراری اتمسفر خنثی (آرگن): ابتدا با اعمال گاز آرگن در حالیکه سیستم تحت خلاء بود محفظه شستشو داده می‌شد و سپس دریچه خلاء را بسته و محفظه از گاز آرگن تا حدود ۱ bar پر می‌شد.

۳-۸- پیش گرمایش (Preheating)

توسط سیم پیچ تنگستن حلقوی که حول نمونه پیچیده شده بود نمونه پیش گرم می‌شد. بدین صورت که ولتاژ Variac متصل به این سیم پیچ بر حسب دمای لازم که از روی meter ترموکوپل خوانده می‌شد قابل تنظیم بود.

۳-۹- افروزش (Ignition) و سنتز نمونه

فیلامان تنگستنی مخصوصی که از بالا به فاصله ۱-۲ mm سطح بالایی نمونه قرار می‌گرفت عهده‌دار این امر بود. با عبور جریان الکتریکی از این فیلامان و تشعشع حرارت به سطح نمونه انرژی لازم جهت واکنش لااقل به یک نقطه از نمونه می‌رسید، و واکنش احتراقی شروع می‌شد. تنها در مدت چند ثانیه موج احتراق واکنش، کل نمونه را فرا گرفته و محصول بدست می‌آمد.

تا رسیدن دمای نمونه به دمای اطاق صبر کرده و بالاخره محفظه باز می‌شد. در این مرحله دانسیته نمونه‌ها اندازه‌گیری می‌شد با توجه به اینکه تقریباً تمامی نمونه‌ها تغییر فرم پیدا کرده بودند. لذا برای اندازه‌گیری دانسیته می‌بایست از روش محاسبه چگالی غوطه‌وری ارشمیدس طبق دستورالعمل ASTM C20-87(1997) استفاده می‌شد.

با توجه به منحنیهایی که رکورد (Recorder) ارائه می‌داد دمای افروزش و دما و سرعت احتراق واکنش

برای هر نمونه قابل محاسبه بود.

محور عمودی این منحنیها درصد ولتاژ ترموالکتریکی گسیل شده از ترموکوپلها به نسبت مقیاس انتخابی ولتاژ (mv) از روی Recorder و محور افقی نشانگر زمان عبور موج احتراق از ترموکوپلها بود. مسأله بعدی کالیبره کردن محورها بر حسب دما بود. میلی ولت ارائه شده در محور عمودی توسط جداول مخصوصی (مثلاً "LPTS 1968") به درجه سانتیگراد تبدیل می شد. محاسبه دما و زمان افروزش نمونه ها وابسته به تعیین مکان نقطه تغییر شیب منحنی افروزش است، (شکل (۴-۲۱)) لذا برای محاسبه ماکزیمم دمای احتراق کافی بود دمایی که قله پیک هر منحنی نشان می داد ثبت می شد. سرعت احتراق نیز از اختلاف زمانی بین دو پیک منحنی های احتراق و فاصله ای که دو ترموکوپل با هم روی نمونه داشتند محاسبه می شد (برحسب mm/s).
آنالیزهای انجام شده در این مرحله روی محصول شامل XRD و SEM بود.

۳-۳-۱۰- آماده سازی پودر محصول

این مرحله شامل خردایش و آسیاب نمونه ها و دانه بندی پودر محصول می شد. باتوجه به اینکه نمونه ها کاملاً متخلخل (حتی بعضی نمونه ها تا ۷۰٪ تخلخل داشتند) و ترد بودند لذا عملیات خردایش و آسیاب با سرعت و نتیجه مطلوب پی گیری می شد.

سپس دانسیته پودر محصول توسط پیکنومتر اندازه گیری می شد. آنالیزهای انجام شده روی پودر بدست

ICP, PSA, XRF, SEM, XRD

آمده شامل:

بود.

فصل چهارم

بحث و نتایج

۴-۱- مقدمه

عوامل موثر بر خواص محصول را می‌توان به ۳ بخش عمده تقسیم کرد.

- | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| ۴-۲-۴-۱- مواد اولیه | ۴-۲-۴-۲- پارامترهای پیش از احتراق |
| ۴-۲-۴-۲- آماده سازی پودر مخلوط | |
| ۴-۲-۴-۳- پرس پودر مخلوط | |
| ۴-۲-۴-۴- پیش گرمایش (Preheating) | |
| ۴-۳-۴-۱- اتمسفر محفظه احتراق | ۴-۳-۴-۳- پارامترهای در حین احتراق |
| ۴-۳-۴-۲- افروزش (Ignition) | |
| ۴-۳-۴-۳- مکانیزم واکنش | |
| ۴-۳-۴-۱- خردایش، آسیاب و دانه‌بندی | ۴-۳-۴-۴- پارامترهای پس از احتراق |

در ادامه فصل خواص و ویژگیهایی از فرآیند سنتز و محصول که مورد مطالعه قرار گرفت به ترتیب زیر بیان

می شود.

۴-۵- محاسبه پارامترهای شبکه، حجم سلول واحد، دانسیته تثوریک و دانسیته پودر

۴-۶- خلوص

۴-۷ محاسبه انرژی اکتیواسیون (E) واکنش

۴-۸- شکل نهایی محصول سنتزی

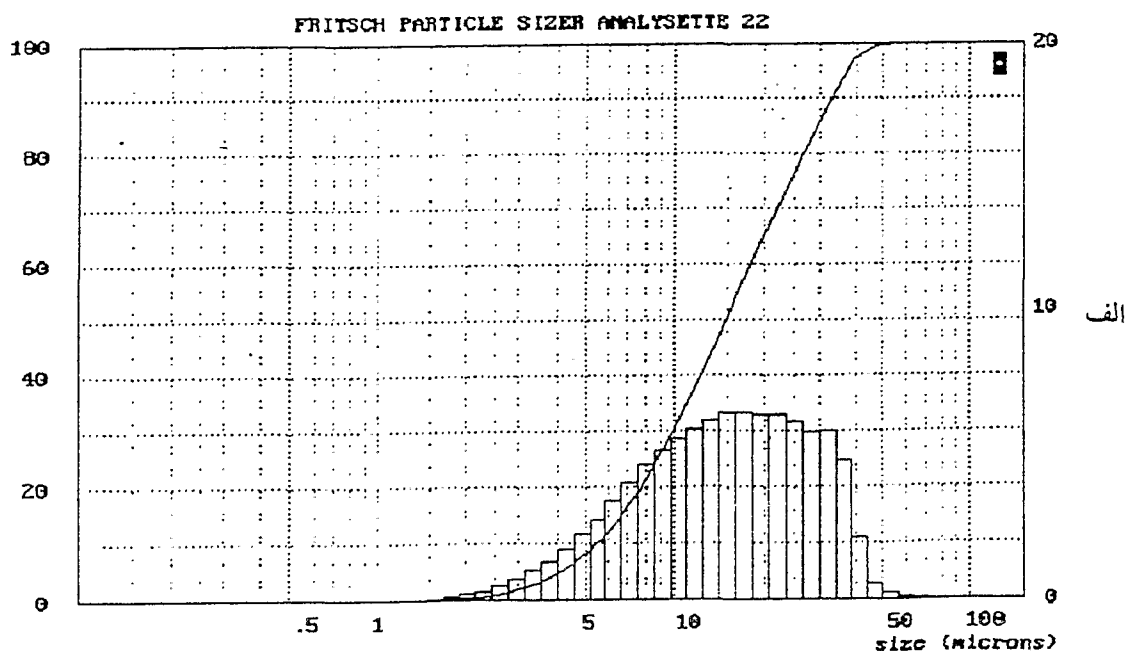
۴-۲- بحث و بررسی پارامترهای پیش از احتراق

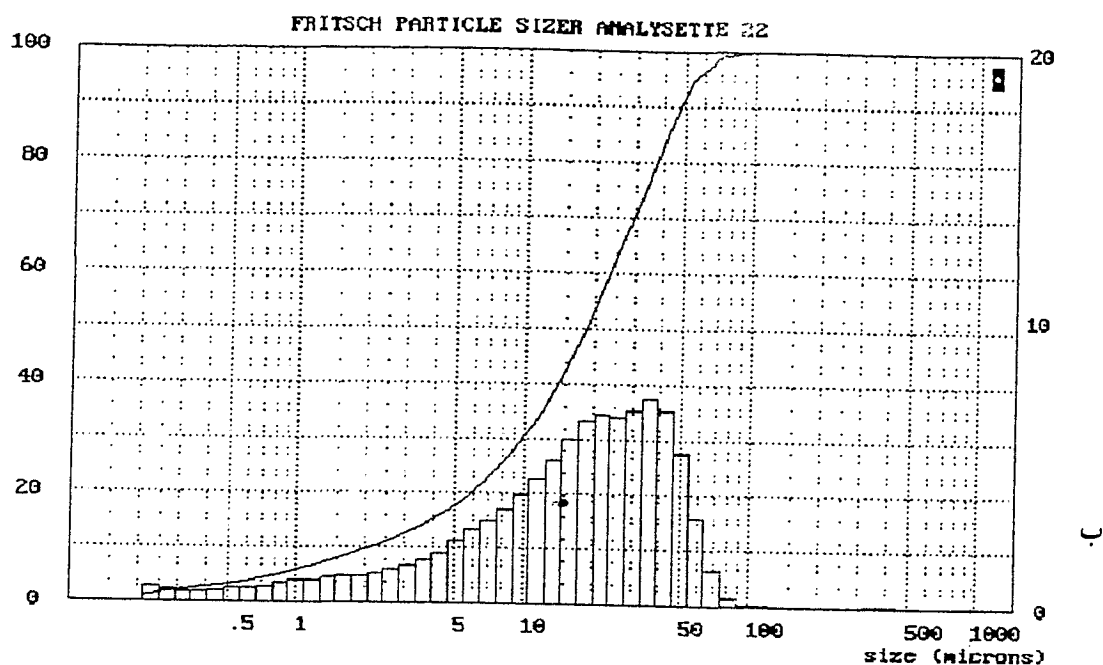
۴-۲-۱- بررسی مواد اولیه

۴-۱-۱-۱- توزیع اندازه ذرات - همانطور که در منابع اشاره شده (جدول (۲-۴)) در محدوده خاصی از اندازه ذرات واکنش بسادگی شروع شده و بطور خودبخودی انتشار می یابد، برای اطمینان از این مساله مواد اولیه تحت آنالیز PSA قرار گرفتند.

نتایج حاصل از این آنالیز در شکل (۲-۴) الف و ب درج شده.

با مقایسه این منحنیها و جدول (۲-۴) متوسط اندازه ذرات پودرهای مواد اولیه (Si, Mo) در محدوده ای بودند که از نظر شروع و انتشار واکنش مشکلی نداشتند.



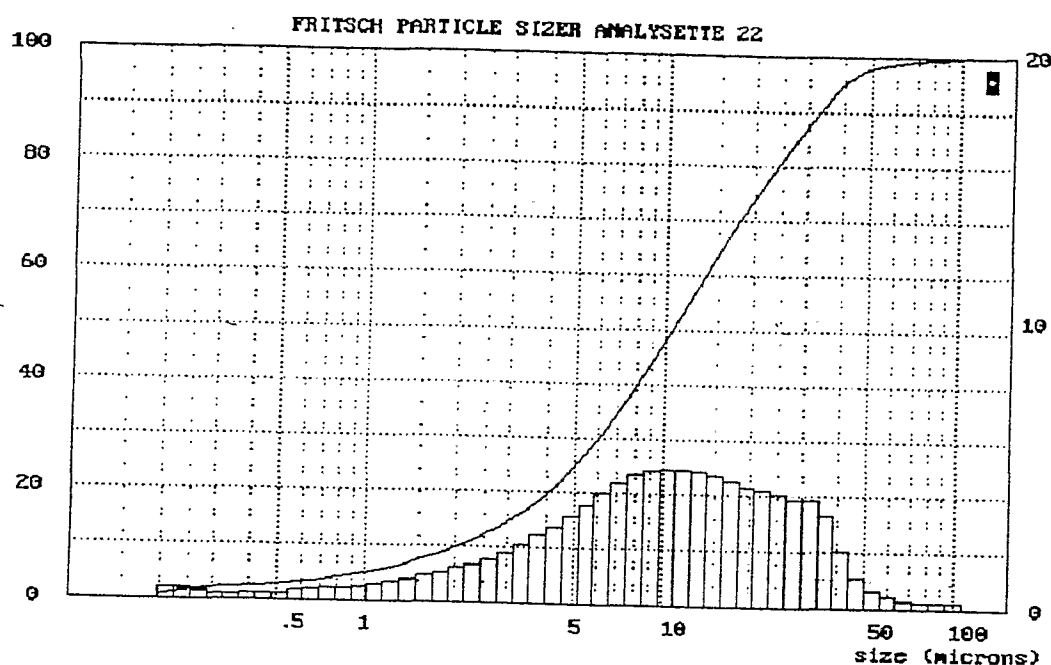


شکل (۱-۴) الف و ب - بترتیب توزیع اندازه ذرات پودر فلز Mo و Si

۲-۱-۲-۴- آنالیز شیمیایی برای اطمینان از درصد عناصر اصلی مواد اولیه (Major) آنالیز XRF پیش‌بینی شد. سپس با آنالیز ICP عناصر فرعی و Trace تعیین شدند که در جدول (۷-۴) نتایج حاصله مندرج است.

۲-۲-۴- بررسی پودر مخلوط (Mo+2Si)

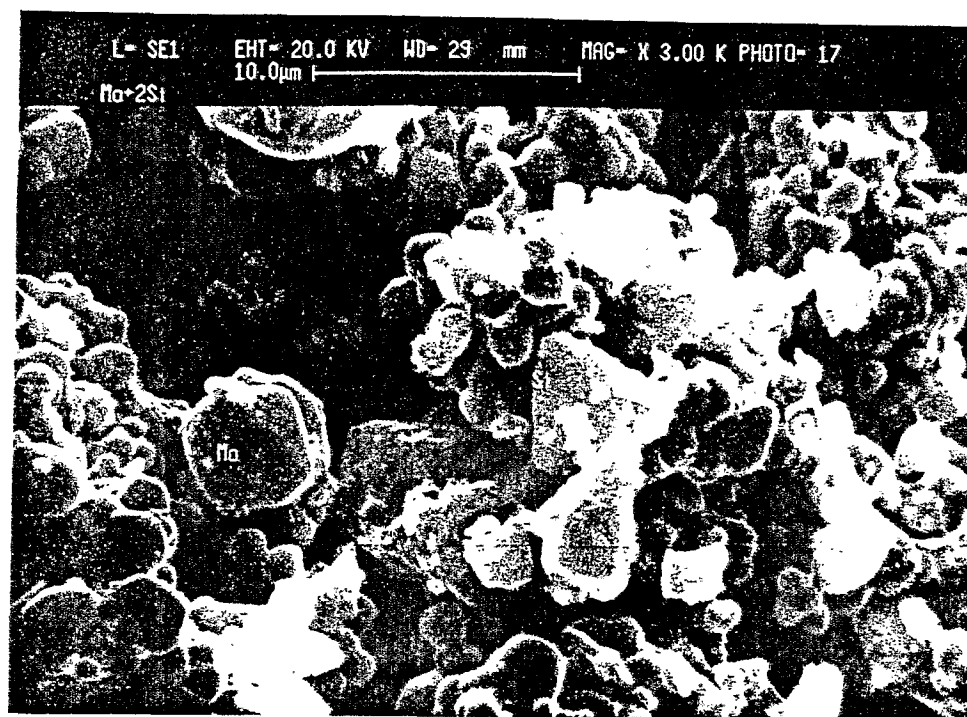
۱-۲-۲-۴- توزیع اندازه ذرات - نظر به اینکه این پودر می‌بایست پرس می‌شد، لذا توزیع یکنواخت اندازه ذرات (نرمال بودن منحنی) با اهمیت بود. شکل (۲-۴) نتایج آنالیز PSA پودر مخلوط را نشان می‌دهد.



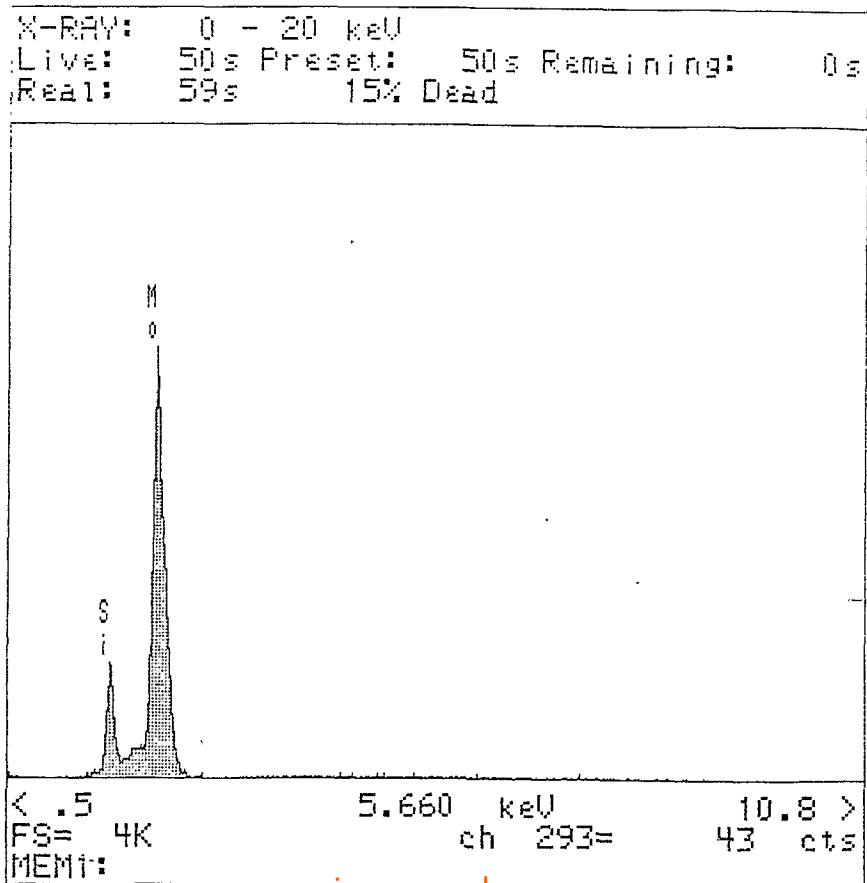
شکل (۲-۴) - توزیع اندازه ذرات پودر مخلوط ($\text{Mo} + 2\text{Si}$)

۲-۲-۲-۴- آنالیز ریز ساختاری - با مشاهده ریز ساختار پودر مخلوط به نحوه اختلاط دو پودر غیر همجنس، چگونگی قرار گرفتن ذرات دو پودر نسبت به هم، شکل ظاهری ذرات دو پودر و بالاخره اندازه ذرات اجزاء پودر می توان پی برد.

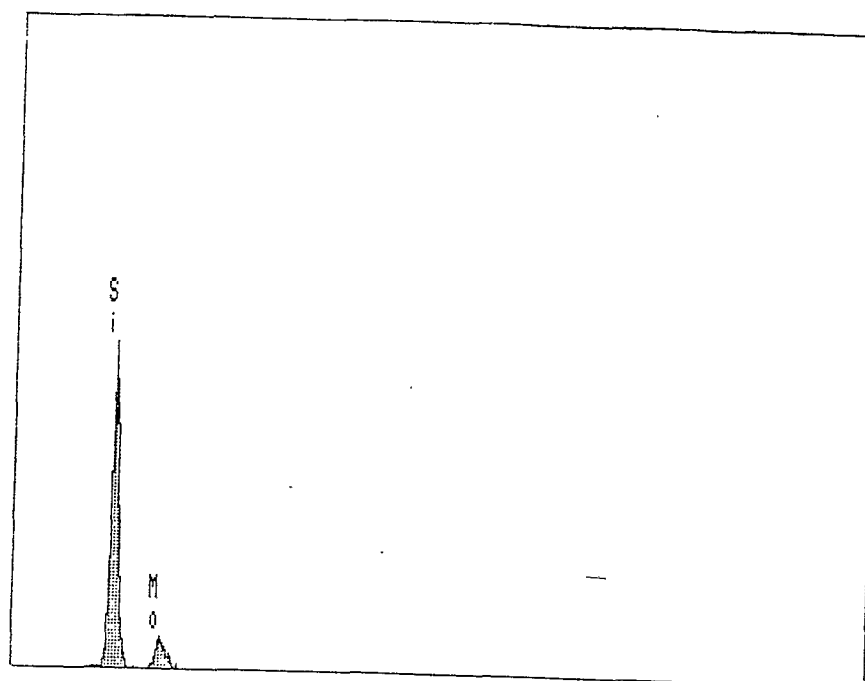
شکل (۳-۴) - تصویر میکروگراف تهیه شده توسط SEM از پودر مخلوط را نشان می دهد. همانطور که در این شکل دیده می شود و آنالیز EDS چنین مدعایی را ثابت می کند (شکل (۴-۴)) مورفولوژی ذرات Mo کروی و نسبت به Si ریزدانه تر است. ذرات Si نیز به صورت دانه های گوشه دار و چند وجهی نمود کرده اند.



شکل (۳-۴) تصویر SEM تهیه شده از پودر مخلوط



الف



شکل (۴-۴) - الف - آنالیز EDS دانه با علامت Mo

ب - آنالیز EDS دانه یا علامت Si

۴-۲-۲-۳- اندازه گیری دانسیته پودر مخلوط - توسط پیکنومتر دانسیته پودر مخلوط محاسبه شد و رقم $4/52 \text{ gr/cm}^3$ که قابل مقایسه با رقم دانسیته تئوریک پودر مخلوط ($4/54 \text{ gr/cm}^3$) می باشد بدست آمد.

۴-۲-۳- بررسی پرس پودر مخلوط

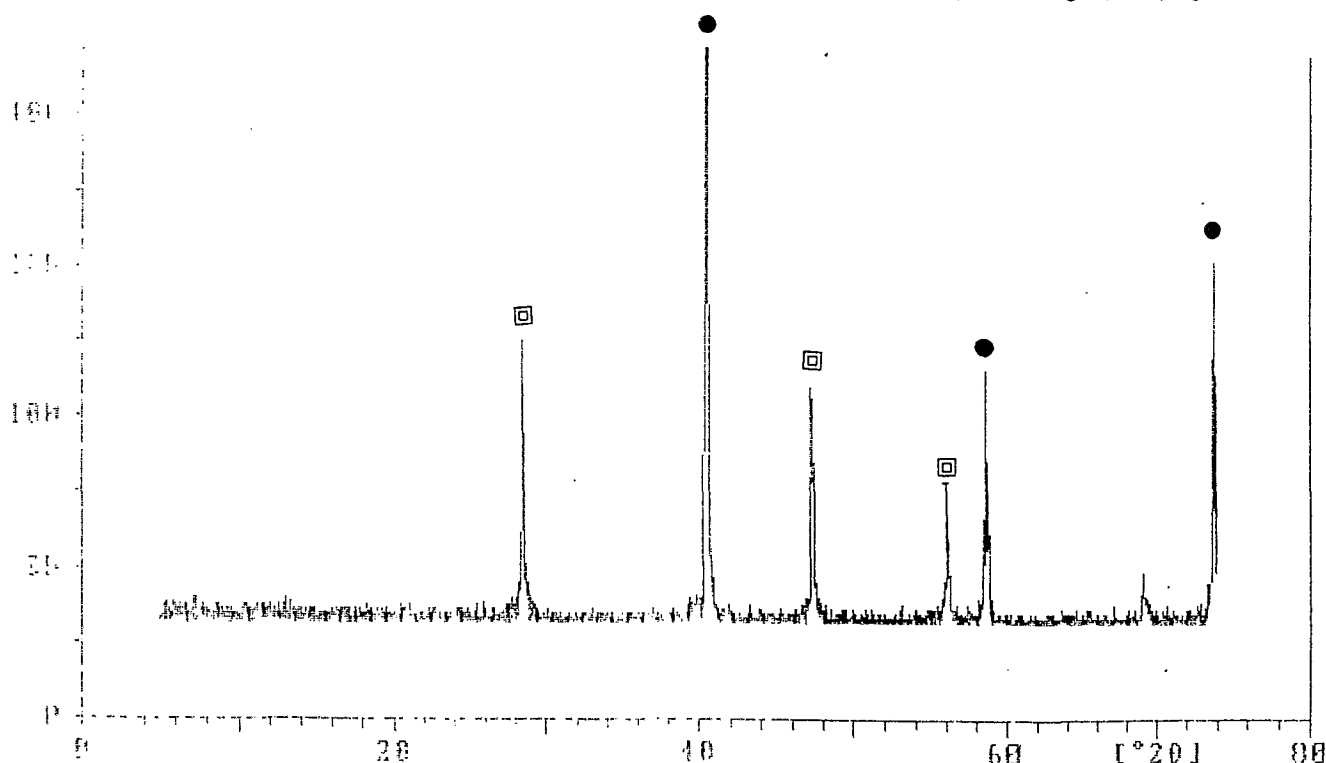
- طبق مطالعات و آزمایشات انجام شده فشردگی پودر مخلوط برای سهولت شروع و انتشار واکنش لازم است. برای اثبات این مدعا ابتدا مخلوط به صورت پودری شکل تحت سنتز قرار گرفت. و لیکن مشاهده شد که شروع واکنش بسیار زمان بر است و بعلاوه موج احتراق سریعاً بعد از شروع متوقف می شود. در نتیجه لایه های تحتانی و جانبی پودر سنتز نمی شوند. علت این مساله را می توان در عدم نزدیکی و اتصال کافی ذرات

واکنشگر در مخلوط و اتلاف حرارت به محیط و جانمونه‌ای جستجو کرد.

نمونه‌ها در رنج فشاری ۴۵-۴۵۰ MPa پرس شدند. انتخاب فشار کمتر از ۴۵ MPa نمونه‌های با استحکام بسیار کم و مشکل ساز برای مرحله ترموکوپل‌گذاری و اعمال فشار بالاتر از ۴۵۰ MPa نیز علاوه بر مشکلات تکنیکی پرس و قالب منجر به نمونه‌های سنتزی با دانسیته بالا می‌شد که خردایش و آسیاب این نمونه‌ها بسادگی صورت نمی‌گرفت. البته آزمایشات اولیه با فشارهای بالاتر، حتی تا ۹۰۰ MPa انجام شد، منتهی چون در فشارهای بالا ($< 450 \text{ MPa}$) پارامترهای مورد اندازه‌گیری تغییرات غیر عادی از خود نشان نمی‌دادند به همان محدوده فشاری اشاره شده برای مرحله اصلی پروژه بسنده شد.

۴-۳-۱- آنالیز فازی نمونه خام- بررسی فازی نمونه خام توسط الگوی پراش اشعه X (XRD) انجام و نتیجه این آنالیز در شکل (۴-۵) به تصویر کشیده شده است. مطابق این شکل در محدوده 2θ اعلام شده ۶ پیک دیده می‌شود که ۳ پیک مربوط به Mo و ۳ پیک دیگر مربوط به Si است.

جدول (۴-۱) موقعیت دقیق (2θ)، فاصله صفحات (d) و شدت پیکها را به نمایش می‌گذارد.



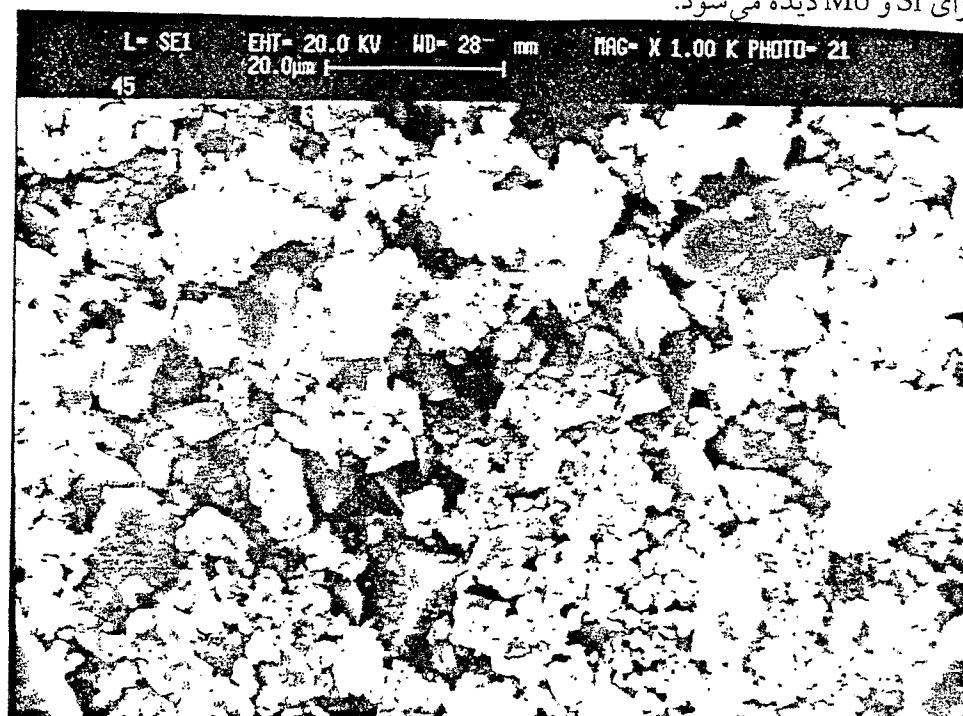
شکل (۴-۵) - الگوی پراش اشعه X از نمونه خام Mo ● Si □

جدول (۴-۱) - اطلاعات عددی حاصل از شکل (۴-۵)

شماره پیکها	2θ	d	I/I ₀	فاز
۱	۲۸/۴۳	۳/۱۳۷	۴۰	Si
۲	۴۰/۵۳	۲/۲۲۴	۱۰۰	Mo
۳	۴۷/۳۰	۱/۹۲۰	۳۴	Si
۴	۵۶/۲۹	۱/۶۳۳	۲۱	Si
۵	۵۸/۶۸	۱/۵۷۲	۳۷	Mo
۶	۷۳/۷۹	۱/۲۸۳	۵۱	Mo

۴-۲-۳-۲-۴ ریز ساختار نمونه خام شکل (۴-۶) ریز ساختار نمونه پرس شده را نشان می‌دهد. در این شکل

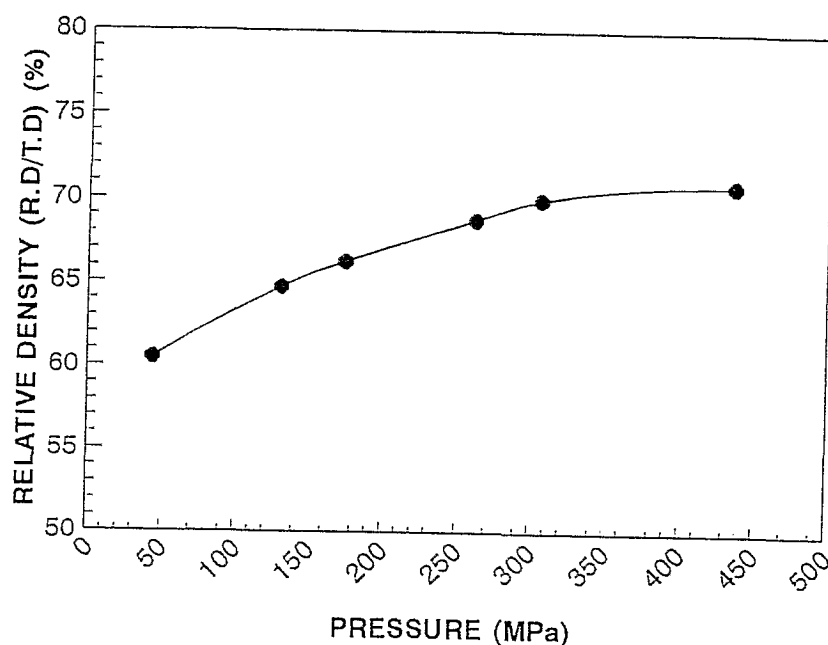
ذرات مجزای Si و Mo دیده می‌شود.



شکل (۴-۶) - تصویر SEM از نمونه خام پرس شده (با دانسیته نسبی (R.D.) = ۰.۷۱)

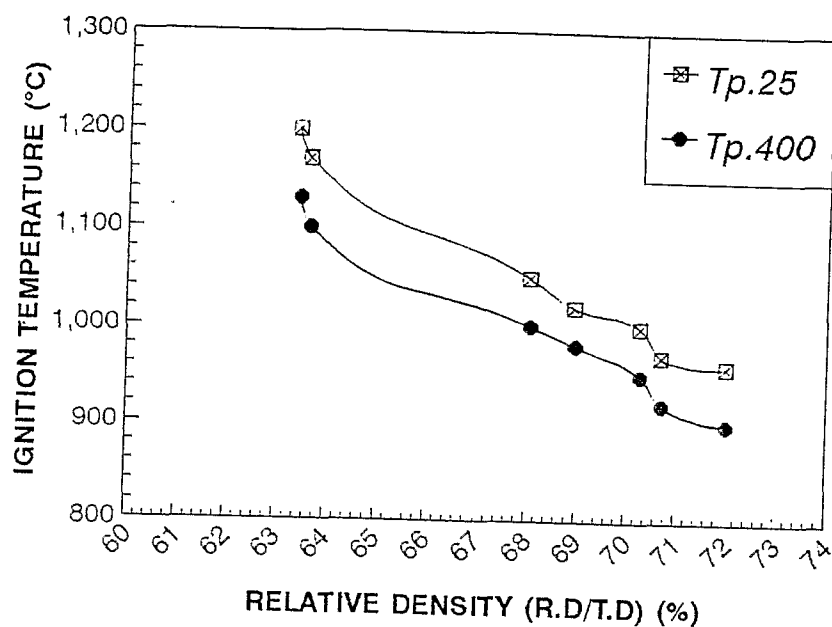
۴-۳-۳-۳- تاثیر فشار پرس بر دانسیته نمونه خام- در محدوده ۴۵-۴۵۰ MPa تقریباً "بطور خطی" با افزایش

فشار پرس دانسیته (نسبی) نمونه خام افزایش پیدا می‌کند (شکل ۴-۷)



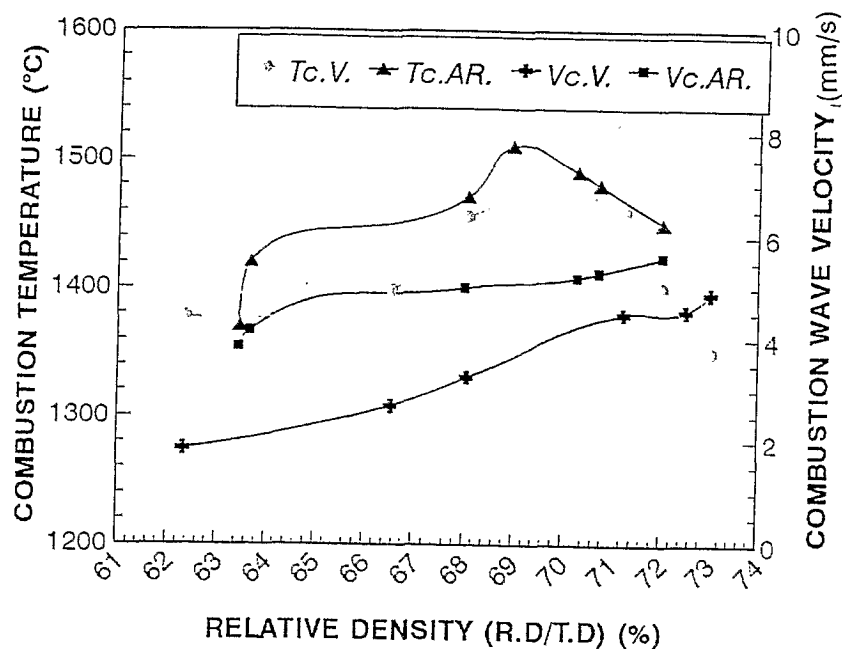
شکل (۴-۷) - تاثیر فشار پرس بر دانسیته نمونه‌های خام

۴-۳-۳-۴- تاثیر فشار پرس بر دمای افروزش (Ignition) - مطابق شکل (۴-۸) با افزایش فشار پرس (دانسیته نسبی نمونه خام) دمای افروزش نمونه کاهش می‌یابد. علت این امر را می‌توان اینطور بیان کرد که افزایش فشار پرس مساوی با نزدیکی و اتصال بیشتر بین دانه‌ها است، در نتیجه با سهولت بیشتر و در دمای پائین‌تر نمونه محترق می‌شود.

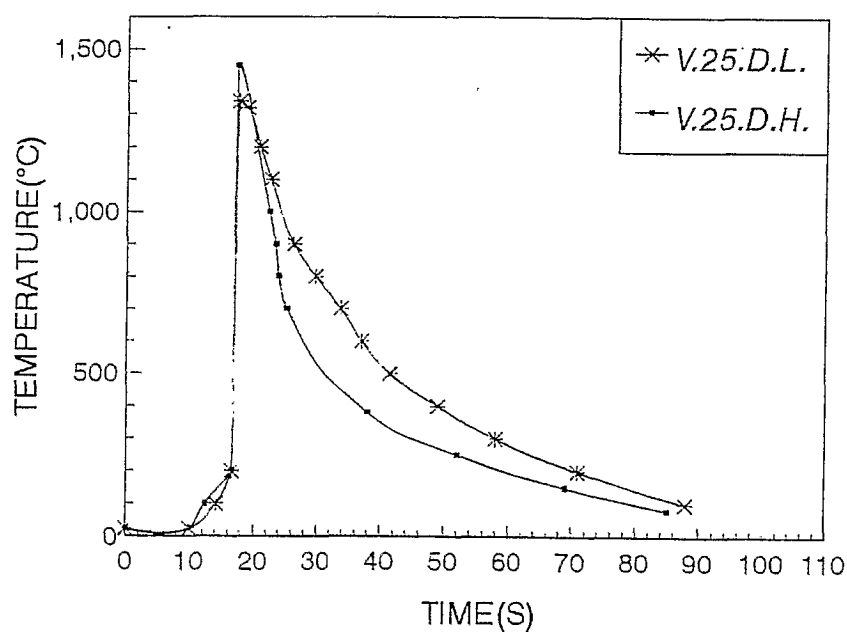


شکل (۴-۸) - تاثیر فشار پرس (دانسیته نسبی خام نمونه) بر دمای افروزش (Ignition) با دماهای پیش گرمایش مختلف

۴-۳-۵- تاثیر فشار پرس بر دمای احتراق - با افزایش فشار پرس (دانسیته خام نمونه) دمای احتراق نمونه‌ها افزایش پیدا می‌کند و لیکن بعد از طی یک ماکزیمم، افزایش فشار پرس موجب کاهش دمای احتراق نمونه‌ها خواهد شد. شکل (۴-۹) معرف این واقعیت است. کاهش دمای احتراق در فشارهای پائین (پرس) را می‌توان به دلیل عدم تماس ذرات واکنش دهنده، و افت مجدد آن در فشارهای بالا را به سبب ازدیاد هدایت حرارتی و جریان گرمایی در صفحه واکنش و نهایتاً "اتلاف حرارت از منطقه واکنش" داشت. برای جمع‌بندی مباحث اخیر منحنی‌های احتراق برای دو نمونه با فشارهای پرس مختلف ارائه می‌شود (شکل (۴-۱۰)).



شکل (۴-۹) - تاثیر فشار پرس (دانسیته خام نمونه) بر دما و سرعت احتراق در اتمسفر آرگن و خلاء



شکل (۴-۱۰) - تاثیر فشار پرس بر منحنی احتراق نمونه‌ها

V.25D.L. = نمونه با فشار پرس ۴۵MPa سنتزی در خلاء

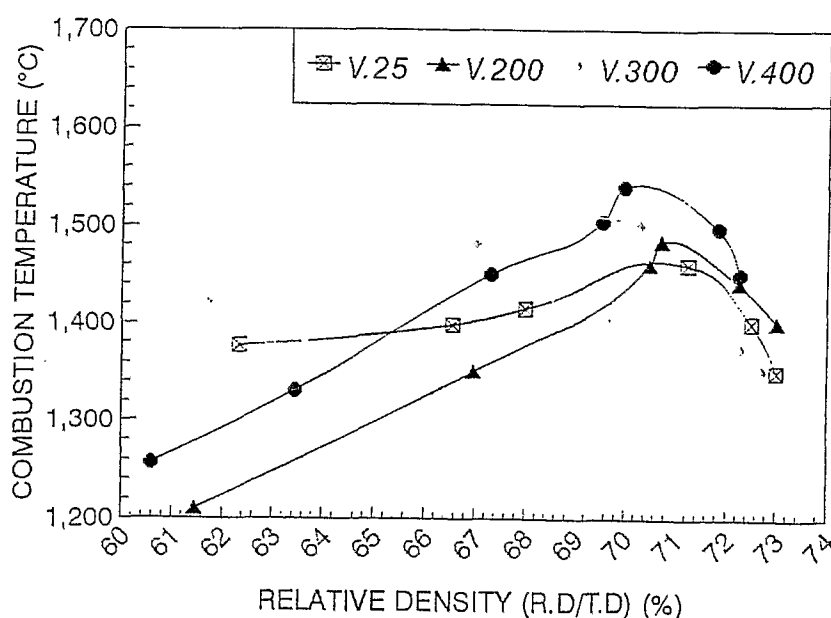
V.25.D.H. = نمونه با فشار پرس ۴۵۰MPa سنتزی در خلاء

همچنین شکل (۴-۱۱) الف و ب تاثیر تغییرات فشار پرس بر دمای احتراق به ترتیب برای اتمسفرهای خلاء و آرگن با دمای پیش‌گرمایش مختلف نمونه‌ها را به نمایش می‌گذارد.

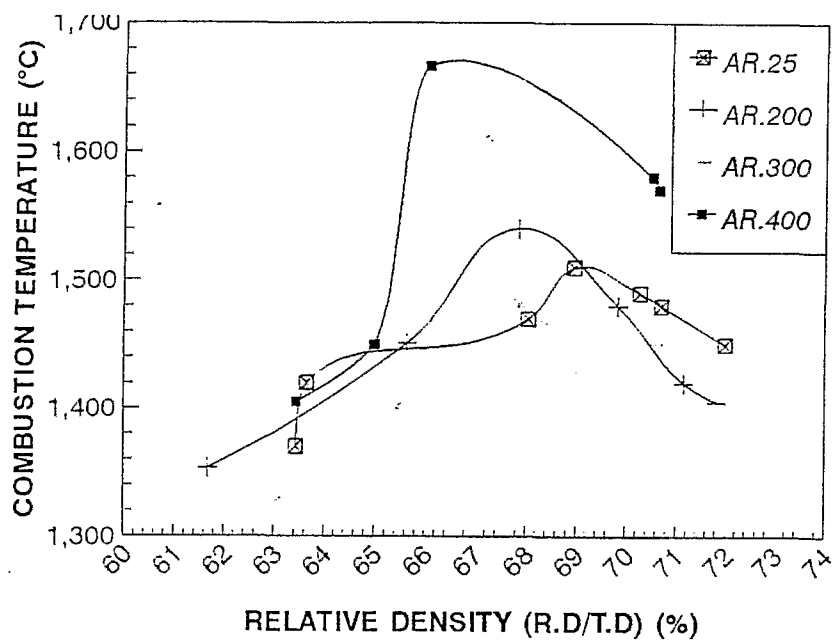
در این منحنی‌ها علاوه بر سیر صعودی و نزولی دمای احتراق با افزایش دانسیته نسبی (فشار پرس) نمونه‌ها و افزایش دمای احتراق با افزایش دمای پیش‌گرمایش، همچنین دیده می‌شود که با افزایش دمای پیش‌گرمایش نقطه ماکزیمم دمایی در دانسیته‌های پائین‌تری شکل می‌گیرد. چنین مساله‌ای بخصوص در اتمسفر آرگن مشهودتر است.

۴-۲-۳-۶- تاثیر فشار پرس بر سرعت احتراق - سرعت احتراق با افزایش فشار پرس بطور پیوسته زیاد می‌شود. شکل (۴-۱۲) بخوبی چنین امری را نشان می‌دهد.

شکل (۴-۱۲) الف و ب - تاثیر تغییرات فشار پرس بر سرعت احتراق به ترتیب برای اتمسفرهای خلاء و آرگن با دمای پیش‌گرمایش مختلف نمونه‌ها را به نمایش می‌گذارد. در این منحنی‌ها علاوه بر سیر صعودی سرعت احتراق با افزایش دانسیته نسبی خام نمونه‌ها (فشار پرس) افزایش سرعت احتراق با افزایش دمای پیش‌گرمایش نمونه‌ها نیز دیده می‌شود.



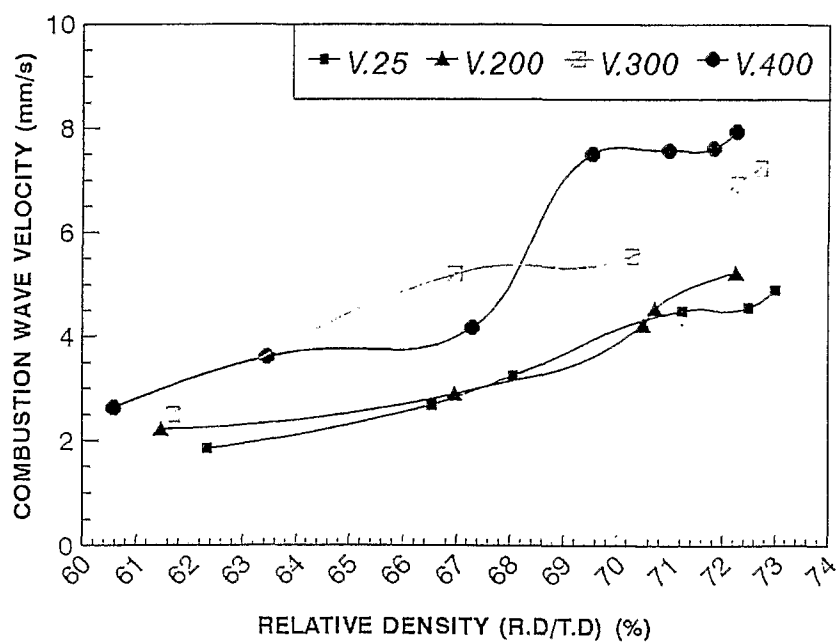
الف



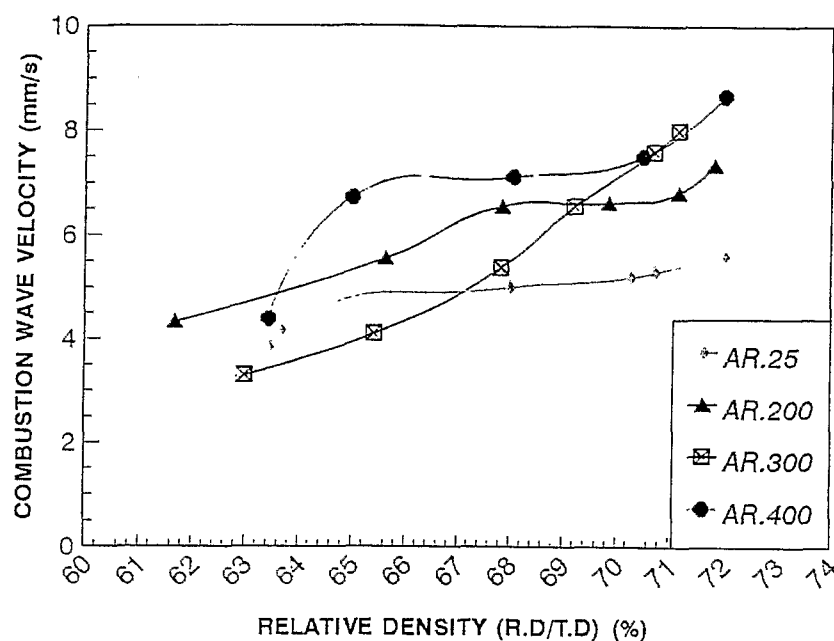
ب

شکل (۴-۱۱) الف و ب - تاثیر افزایش دانسیته نسبی خام نمونه‌ها (فشار پرس) بر دمای احتراق به ترتیب در اتمسفر

خلأ و آرگن و با دمای پیش گرمایش مختلف



الف



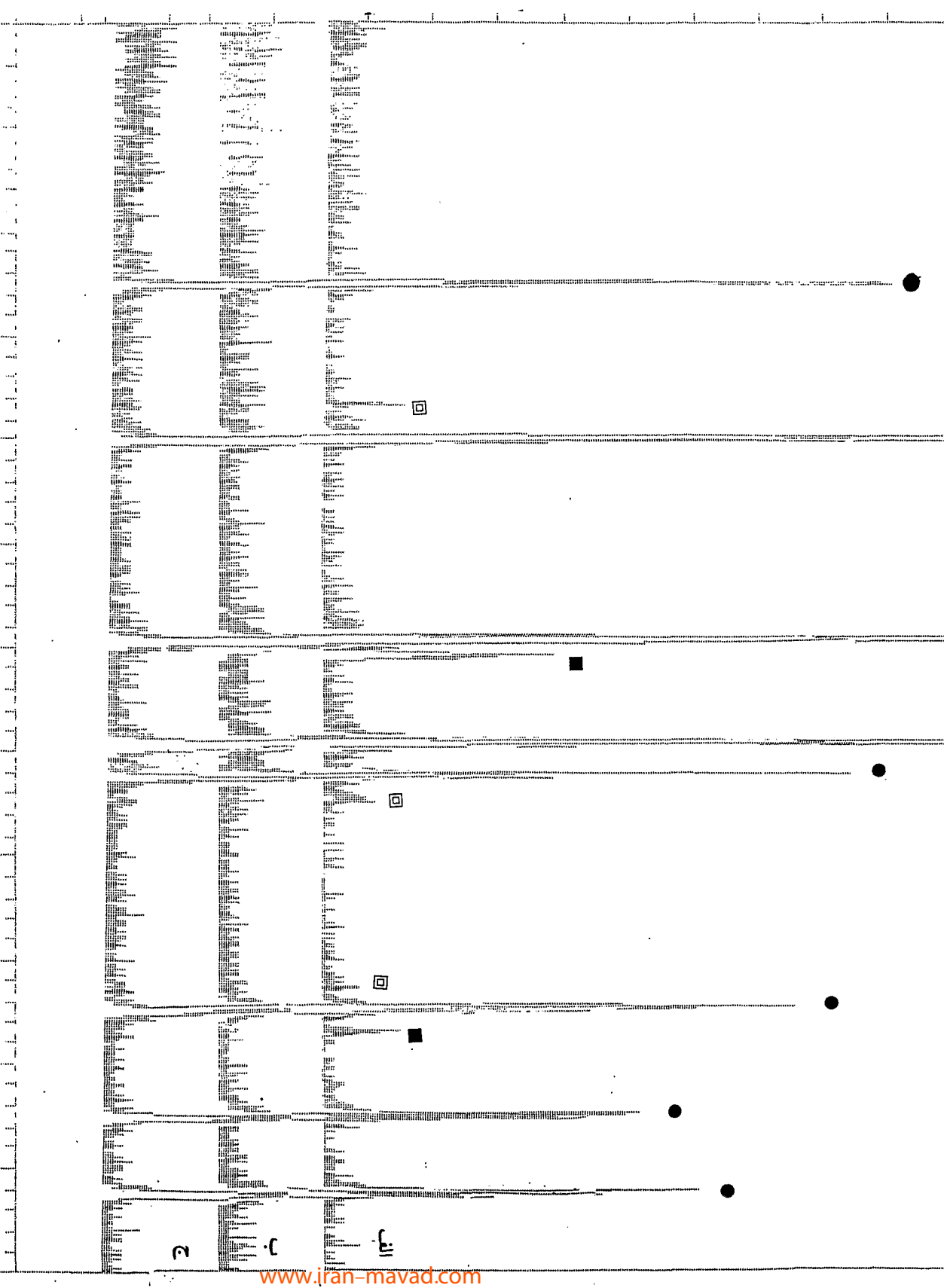
ب.

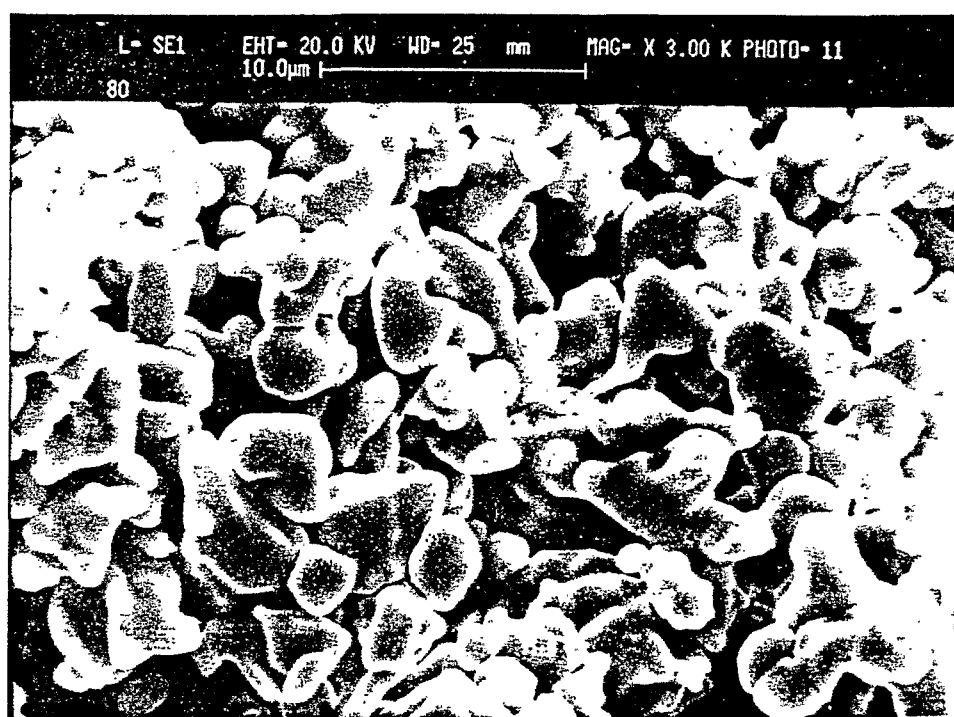
شکل (۴-۱۲) الف و ب - تاثیر افزایش دانسیته نسبی خام نمونه‌ها بر سرعت احتراق بترتیب در اتمسفر خلاء و آرگن بادمای پیش‌گرمایش مختلف

۴-۳-۷- تاثیر فشار پرس بر فاز محصول - طبق الگوهای بدست آمده از آنالیز (XRD) (شکل (۴-۱۳)) نمونه‌هاییکه با فشار پایین (45MPa) پرس شده‌اند. کاملاً "سنتز نشده و ذرات واکنش نکرده Mo و Si اگر چه بسیار کم ولی قابل تشخیص هستند.

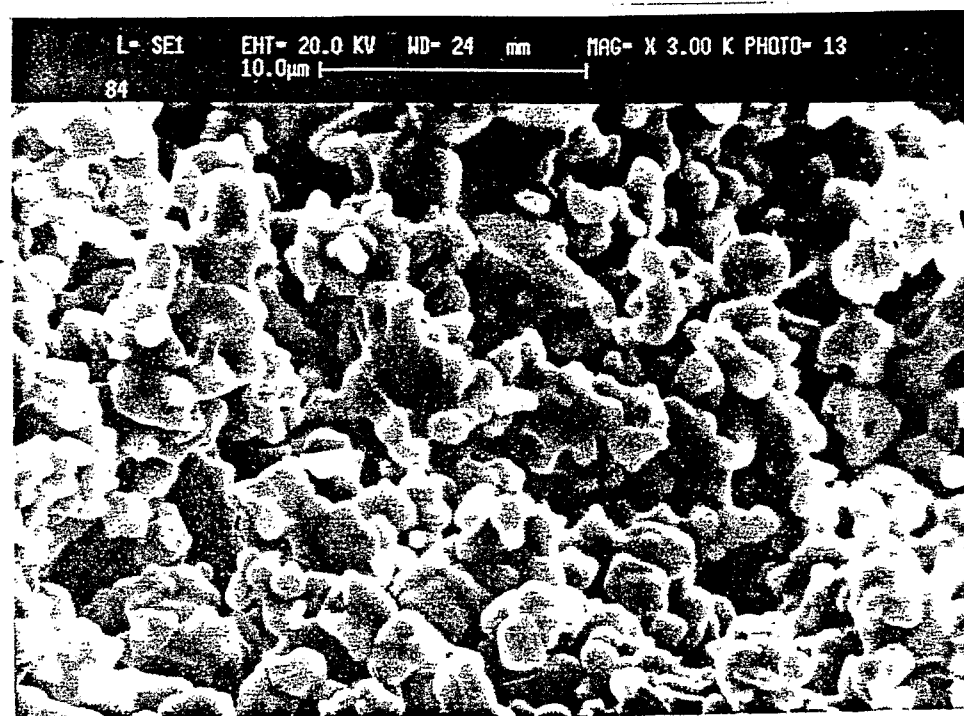
دلیل این مساله را می‌توان در فاصله زیاد موجود بین ذرات واکنش دهنده و در نتیجه اتصال ناقص بین آنها و بالاخره سنتز ناقص نمونه‌ها دانست. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز XRD، برای رسیدن به سنتز کامل MoSi_2 فشار پرس می‌بایست حداقل 150MPa و بالاتر باشد.

۴۵۰ MPa ۱۵۰ MPa ۴۵ MPa
 ج - با فشار پرس ب - با فشار پرس الف - با فشار پرس
 شکل (۴-۱۳) - الگوهای پراش اشعه X (XRD) از نمونه‌های سنتزی در حلال بدون پیش گرمایش: الف - MoSi_2 ● ب - Si □ ج - Mo ■





الف



ب

شکل (۴-۱۴) الف و ب - تصویر SEM تهیه شده از نمونه‌های سنتزی در خلاء بترتیب با فشار پرس ۴۵MPa و

۴۵۰ MPa

۴-۲-۳-۸- تاثیر فشار پرس بر ریز ساختار محصول - با افزایش فشار پرس (دانسیته خام) نمونه‌ها، تغییرات زیر روی ریز ساختار محصول بوجود می‌آید:

● کاهش تخلخل نمونه سنتزی

● نزدیکی دانه‌ها به هم و در نتیجه اتصال بیشتر بین آنها

● مورفولوژی یکنواختتر

مقایسه شکل (۴-۱۴) الف و ب این تغییرات را نشان می‌دهد.

و آخرین نکته اینکه اگر افزایش فشار پرس همراه با هواگیری مناسب و توزیع یکنواخت فشار در طول نمونه همراه نباشد، نمونه بعد از سنتز با افزایش حجم و تغییر فرم زیادی دیده می‌شود.

برای توضیح این پدیده ابتدا می‌بایست علل تغییر حجم (افزایش حجم) نمونه‌های سنتزی نسبت به حالت خام بیان شود. افزایش حجم نمونه‌های سنتزی در ارتباط مستقیم با تخلخل در این نمونه‌هاست.

تخلخلهایی نهایی در محصول نهایتاً "به سه عامل نسبت داده می‌شود:

الف - تخلخلهای اولیه که در نمونه خام موجود است و به محصول منتقل می‌شود. (با افزایش فشار پرس این تخلخلها کاهش می‌یابند)

ب - تخلخلهای ناشی از تغییر حجم محصول نسبت به واکنشگرهای اولیه. بطوریکه مولیدن دی‌سیلیساید (MoSi_2) نسبت به واکنشگرهای ابتدایی (Si, Mo) تا ۴۰٪ کاهش حجم دارد [۱۶] و این انقباض حجمی موضعی و غیریکنواخت با خود افزایش تخلخل را به همراه خواهد داشت.

ج - تخلخلهای ناشی از خروج گازهای محبوس از نمونه در طی سنتز - افزایش فشار پرس در صورتیکه با هواگیری مناسب همراه نباشد موجب افزایش گازهای حبس شده و در نهایت افزایش تخلخلهای نهایی در محصول می‌شود.

۴-۲-۴- بررسی پیش گرمایش (Preheating)

طبق دیاگرام فاز Mo-Si (شکل (۲-۱)) سه فاز Mo_3Si , Mo_5Si_3 و Mo_3Si_2 دیده می‌شود. دمای

آدیاباتیک احتراق این فاز ۳ در جدول (۲-۴) مندرج است.

جدول (۲-۴) - دمای آدیاباتیک فازهای سیستم Mo-Si [۴]

فاز	Tad [°C(K)]
Mo ₃ Si	۱۱۵۰(۱۴۲۳)
Mo ₅ Si ₃	۱۴۵۲(۱۷۲۵)
MoSi ₂	۱۶۴۰(۱۹۱۳)

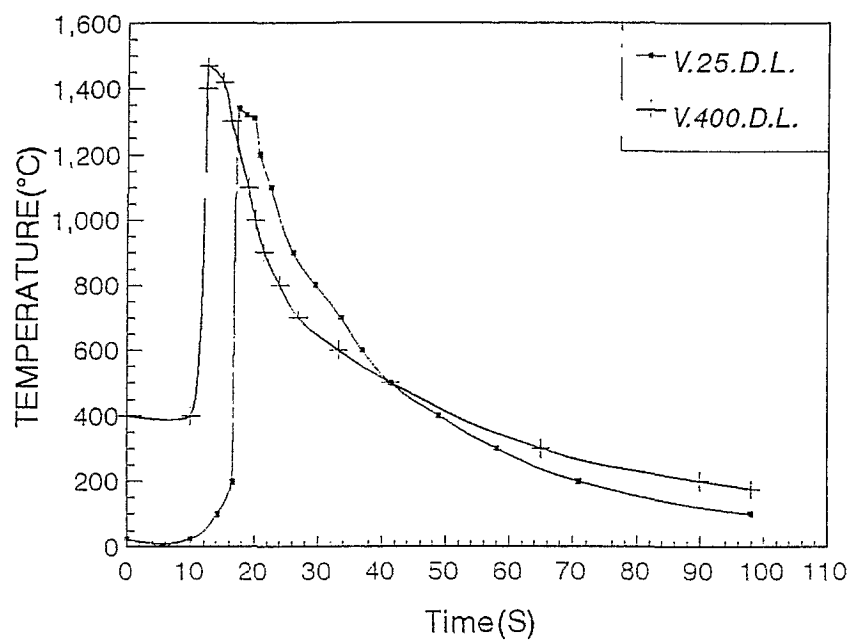
از طرف دیگر همانطور که در فصل دوم (مروری بر منابع مطالعاتی) ذکر شد ترکیبات با دمای احتراق کمتر از (۱۸۰۰K) ۱۵۲۷°C بدون استفاده از انرژی خارجی افروزش نمی‌یابند. یکی از راههای فراهم شدن این انرژی، پیش‌گرمایش (Preheating) است. با توجه به این فرض از سه فاز موجود در سیستم Mo-Si تنها فاز مولیبدن دی سیلیساید (MoSi₂) بدون پیش‌گرمایش قابل سنتز است و دو فاز دیگر برای سنتز نیاز به پیش‌گرم دارند. گفته می‌شود نمونه خام با ترکیب 3Mo+Si (برای دستیابی به Mo₃Si) نیاز به پیش‌گرم تا ۵۰۰°C دارد و نمونه خام با ترکیب 5Mo+3Si (برای دستیابی به Mo₅Si₃) نیاز به پیش‌گرمایش تا ۳۰۰-۴۰۰°C دارد که در این حالت نیز موج احتراق سریعاً متوقف می‌شود.

با توجه به این مقدمه، اگر چه سنتز فاز MoSi₂ نیازی به پیش‌گرمایش ندارد ولیکن با توجه به سوق واکنش به سمت تعادلی این پارامتر مورد بررسی قرار گرفت.

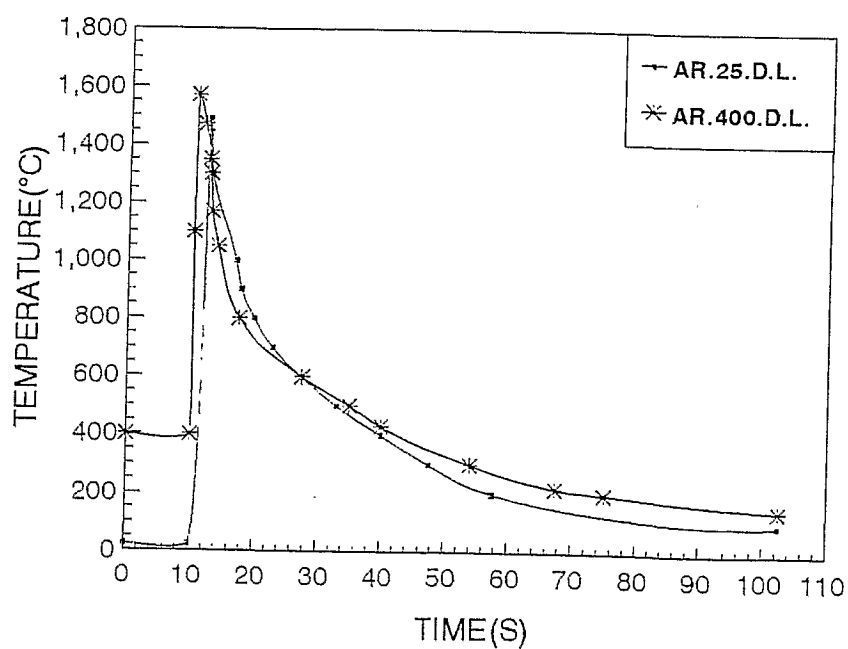
۴-۲-۱- تاثیر پیش‌گرمایش بر منحنیهای احتراق - شکل (۴-۱۵) الف و ب معرف تاثیر پیش‌گرمایش روی منحنیهای احتراق نمونه‌ها بترتیب در خلاء و آرگن است. همانطور که این منحنیها نشان می‌دهند (در هر دو حالت الف و ب)

- نمونه‌هایی که پیش‌گرمایش شده‌اند در مدت زمان کمتری افروزش یافته و به دمای احتراق می‌رسند.

- نمونه‌های پیش‌گرمایش شده دارای دمای احتراق بالاتری هستند.



الف



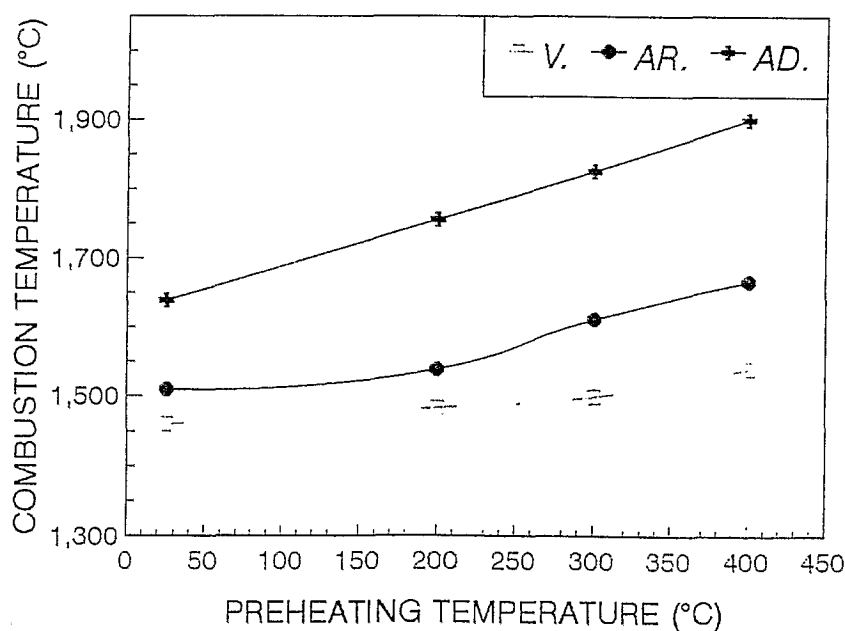
ب.

شکل (۴-۱۵) الف و ب - تاثیر پیش گرمایش نمونه ها بر منحنیهای احتراق سنتزی بترتیب در اتمسفر خلاء و آرگن

۲-۴-۲-۴- تاثیر پیش گرمایش بر دمای افروزش نمونه‌ها - طبق شکل (۸-۴) با افزایش دمای پیش‌گرمایش نمونه‌ها، کاهش دمای افروزش دیده می‌شود.

دلیل این پدیده را می‌توان به کاهش انرژی اکتیواسیون برای واکنش عنوان کرد بطوریکه با انرژی کمتری (دمای افروزش پائین‌تر) به مرحله افروزش (Ignition) رسیده و محترق می‌شود.

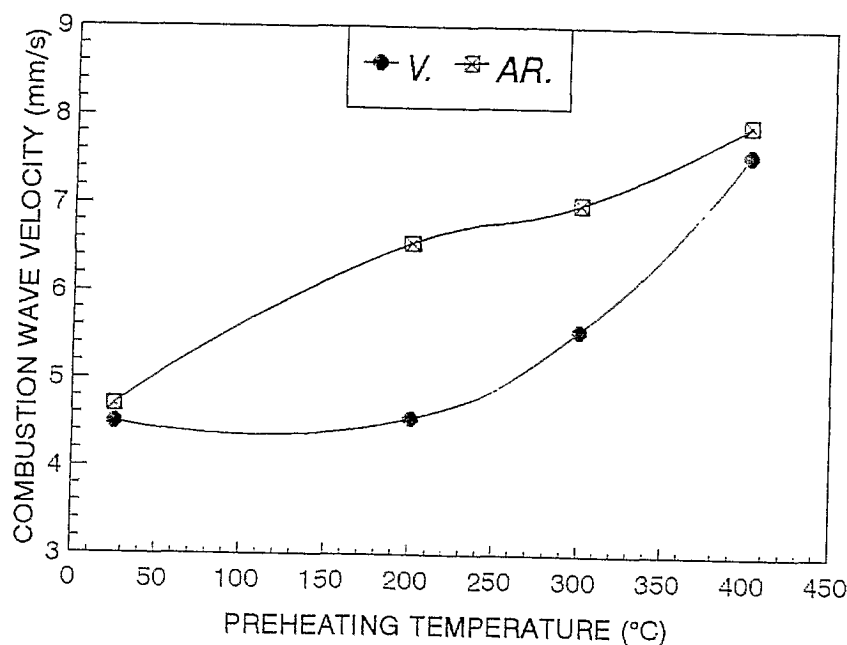
۳-۴-۲-۴- تاثیر پیش گرمایش بر دمای احتراق نمونه‌ها - مطابق شکل (۱۶-۴) افزایش دمای پیش‌گرمایش نمونه‌ها باعث افزایش دمای احتراق می‌شود. تغییر اتمسفر (از خلاء به خنثی) در این مورد تاثیری نخواهد داشت. همچنین روند رشد خطی دمای (آدیاباتیک) احتراق با پیش‌گرمایش نمونه‌ها بصورت محاسباتی نیز در این شکل دیده می‌شود.



شکل (۱۶-۴) - وابستگی دمای احتراق به دمای پیش‌گرمایش نمونه‌ها در سه حالت

الف - محاسباتی (آدیاباتیک) [۴]، ب - اتمسفر آرگن و ج - اتمسفر خلاء

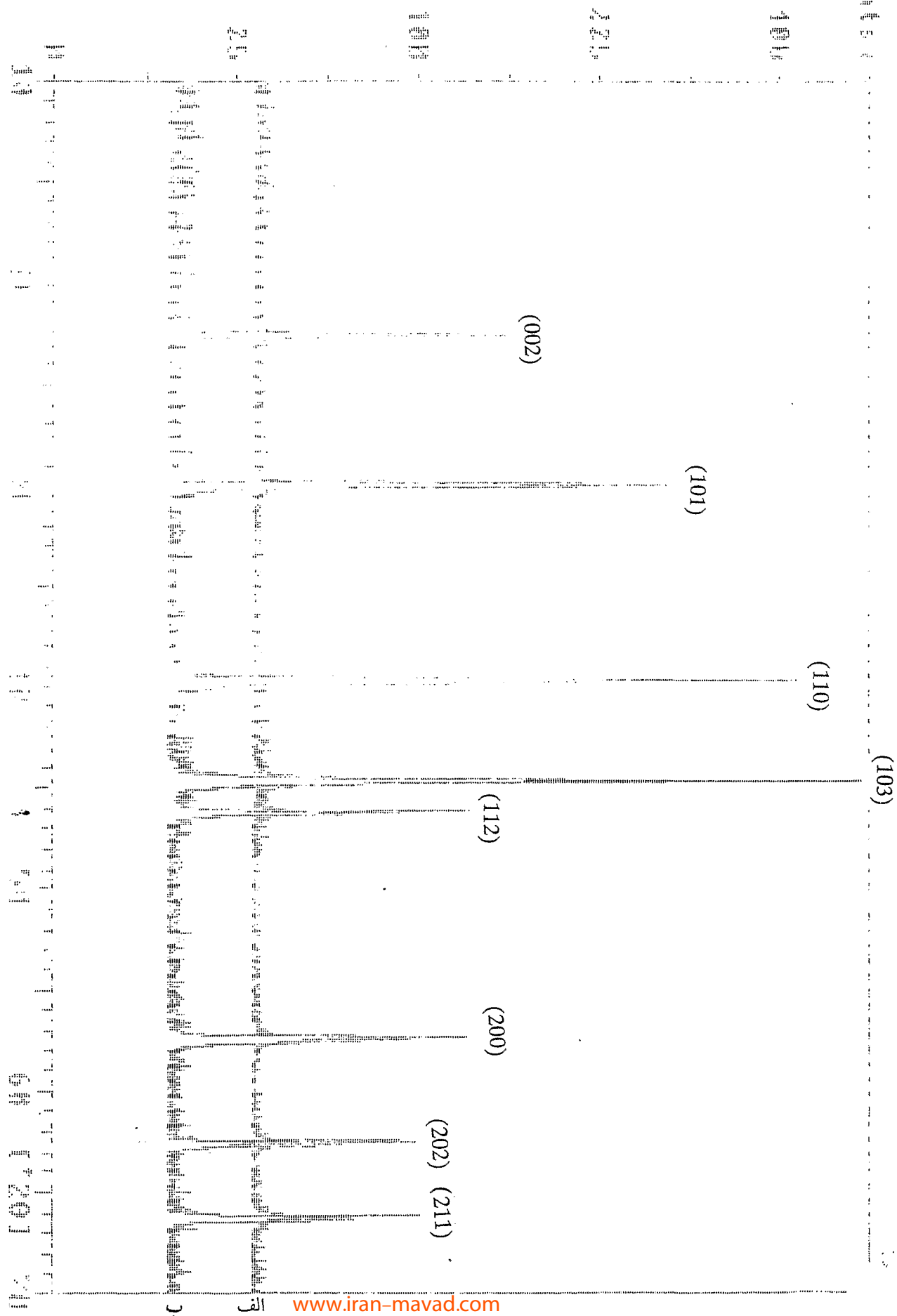
۴-۴-۲-۴- تاثیر پیش گرمایش نمونه‌ها بر سرعت موج احتراق- با افزایش دمای پیش‌گرمایش نمونه‌ها سرعت موج احتراق در آنها نیز افزایش پیدا می‌کند (شکل (۴-۱۷))



شکل (۴-۱۷) - ارتباط بین سرعت موج احتراق و دمای پیش‌گرمایش نمونه‌ها در اتمسفر خلاء آرگن

۴-۴-۲-۵- تاثیر پیش گرمایش نمونه‌ها بر فاز محصول با توجه به الگوهای پراش اشعه X (XRD) از نمونه‌های تهیه شده در شرایط یکسان (با فشار پرس یکسان) و در دو حالت بدون پیش‌گرمایش ($T_p = 25^\circ\text{C}$) و با پیش‌گرمایش ($T_p = 400^\circ\text{C}$) مشاهده می‌شود. با اعمال پیش‌گرمایش پیک اضافی بوجود نمی‌آید. شکل

۴-۱۸



شکل (۱۸-۴) الف و ب الگوی پراش اشعه X (XRD) از نمونه‌های سنتزی با فشار پرسی یکسان در دو حالت، با پیش‌گرمایش و بدون پیش‌گرمایش

۴-۲-۴-۶- تاثیر پیش گرمایش نمونه‌ها بر ریز ساختار محصول - در نمونه پیش گرم شده نسبت به نمونه بدون پیش گرمایش رشد دانه‌ها، اتصال بیشتر و زینترینگ بین دانه‌ای، کاهش تخلخل و تقریباً "حذف دانه‌های گوشه‌دار دیده می‌شود. شکل (۴-۱۹) الف و ب چنین تغییراتی را نشان می‌دهد.

مساله دیگر دمای پیش گرم است. نمونه‌ای که از دمای پیش گرمایش بالاتری برخوردار بوده دارای دانه‌های بزرگتر و اتصالات بیشتر بین دانه‌ای خواهد بود. (جدول (۴-۳))

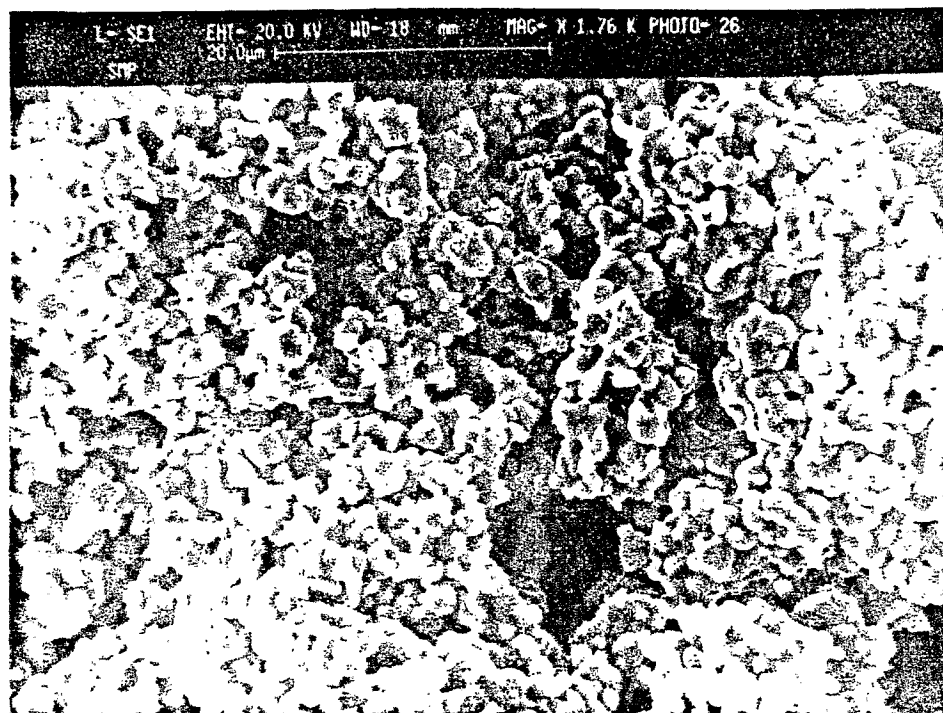
جدول (۴-۳) - تاثیر پیش گرمایش بر اندازه دانه نمونه‌ها

متوسط قطر دانه (μm)	دمای پیش گرمایش ($^{\circ}\text{C}$)
۵	۲۵
۱۰	۴۰۰
۲۰	۵۰۰

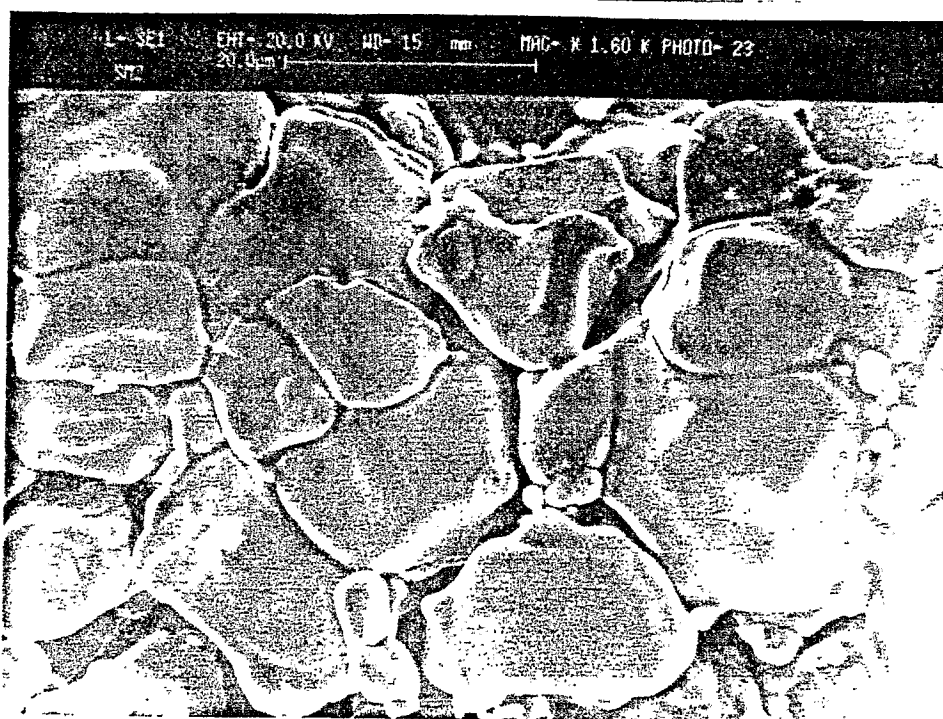
برای پاسخ به علت این تغییرات در ریز ساختار محصول ناشی از پیش گرمایش باید توجه کنیم که همانطور که گفته شد افزایش دمای اولیه نمونه سنتزی (دمای پیش گرم) باعث افزایش دمای احتراق می‌شود. درانی حالت محصول بوجود آمده دچار انحلال و رسوب مجدد در مرز دانه‌ها شده و سبب رشد دانه‌ها، حذف تخلخلها، افزایش دانسیته و اتصال بین دانه‌ای خواهد شد.

با ادامه عملیات پیش گرمایش در دماهای بالا به مد انفجار حرارتی (Thermal Explosion) می‌رسیم (ر.ک. فصل دوم). در این حالت کل نمونه به سرعت به دمای بالا رسیده و بدون اعمال حرارت اضافی بعنوان افروزش، سنتز می‌شود. نمونه حاصله استحکام و دانسیته بیشتری نسبت به نمونه بدون پیش گرمایش دارد.

برای جمع بندی این بحث باید گفت اگر هدف تولید قطعه باشد، پیش گرمایش نمونه و یا استفاده از مد انفجار حرارتی مناسبتر است. ولی برای تهیه پودر محصول روش سنتز با حداقل پیش گرمایش بدلیل ریزدانه بودن، تخلخل بالاتر و اتصال کمتر بین ذرات نمونه سنتزی انتخاب بهتری است، بطوریکه با این اوصاف نمونه‌ها بسادگی خرد و آسیاب می‌شوند.



الف



ب

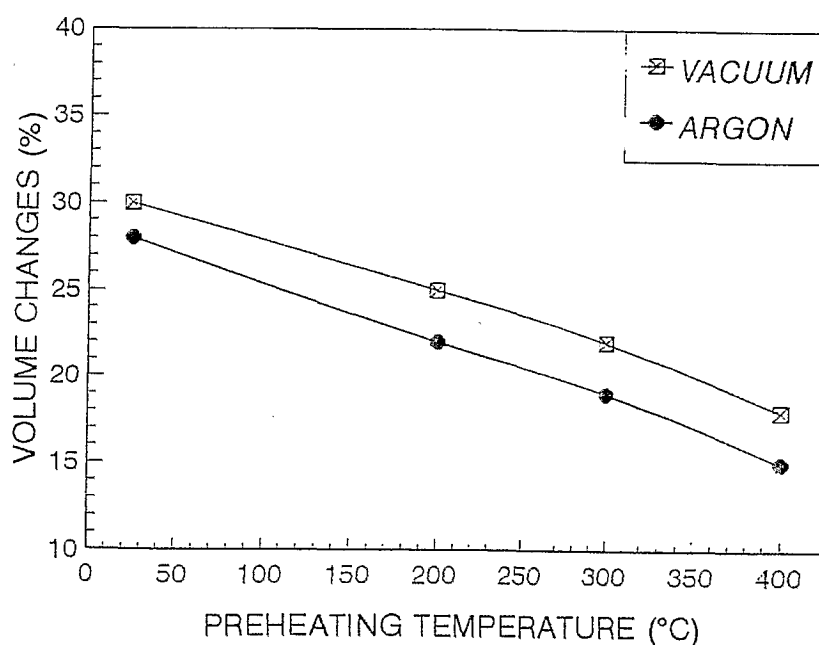
شکل (۴-۱۹) الف و ب - تصویر SEM از نمونه‌های پرس شده با فشار ۱۵۰ MPa و سنتزی در خلاء بترتیب بدون

پیش‌گرمایش ($T_p=25^\circ$) و با پیش‌گرم ($T_p=500^\circ$)

۴-۲-۴-۷- تاثیر پیش گرمایش نمونه‌ها بر تغییر حجم نمونه سنتزی

همانطور که در بخش‌های قبلی ذکر شد یکی از دلایل افزایش تخلخل (افزایش حجم) محصول بدلیل خروج گازهای محبوس از نمونه در حال سنتز است، با پیش گرمایش می‌توان در خروج این گازها قبل از سنتز نمونه سرعت بخشید و از تغییر حجم نمونه در حین سنتز تا جای ممکن جلوگیری کرد. شکل (۴-۲۰) تاثیر افزایش دمای پیش‌گرمایش تغییر حجم نمونه سنتزی را در دو اتمسفر خلاء و خنثی نشان می‌دهد.

همانطور که در این شکل دیده می‌شود، افزایش دمای پیش‌گرمایش نمونه‌ها منجر به تغییر حجم (افزایش حجم) کمتری می‌شود.



شکل (۴-۲۰) - تاثیر افزایش دمای پیش‌گرمایش نمونه‌ها بر افزایش حجم محصول سنتزی در اتمسفر آرگن و خلاء

۴-۳- بحث و بررسی پارامترهای موثر در هنگام احتراق

۴-۳-۱- بررسی اتمسفر

۴-۳-۱-۱- تاثیر اتمسفر بر منحنی‌های احتراق - شکل (۴-۲۱) معرف منحنی احتراق نمونه‌ها در دو

اتمسفر خلاء و آرگن است. مطابق این شکل در اتمسفر آرگن

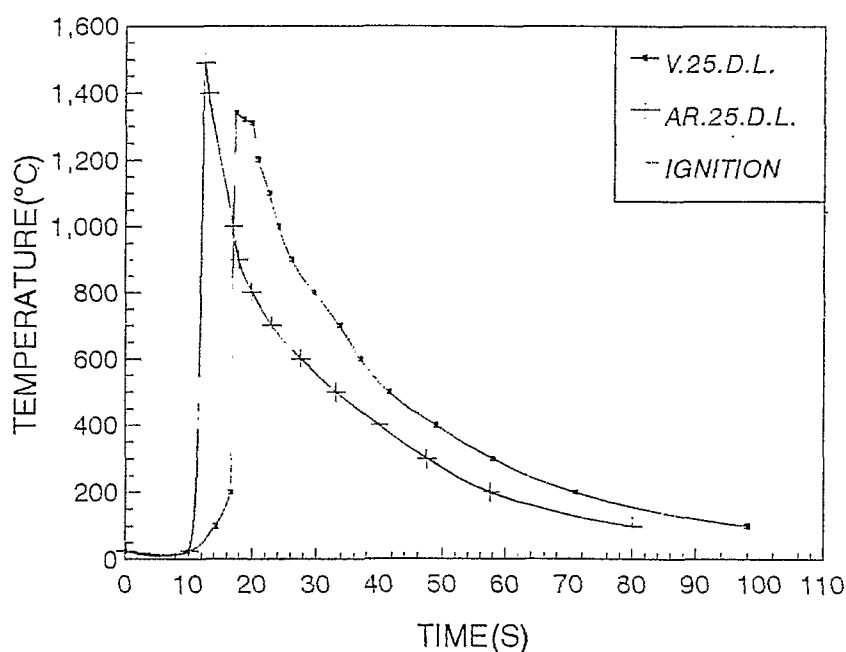
- نمونه سریعتر افروزش می‌یابد (حدود ۸S زودتر)

- به دمای احتراق بالاتری (حدود 2000°C) بالاتر می‌رسد.

- مدت زمان کمتری در دمای ماکزیمم باقی می‌ماند.

- و در مدت زمان کمتری به دمای محیط می‌رسد (۱۸S) زودتر.

علت اختلاف بین منحنی احتراق در محیط آرگن و خلاء را می‌توان در هدایت حرارتی بالای آرگن دانست.



شکل (۴-۲۱) - منحنی‌های احتراق در دو اتمسفر خلاء و آرگن و منحنی افروزش نمونه‌ها در این شرایط

۴-۳-۱-۲- تاثیر اتمسفر بر دمای احتراق - طبق شکل (۴-۹) و (۴-۱۶) دمای احتراق نمونه‌های سنتزی در

محیط آرگن بالاتر از محیط خلاء است.

۴-۳-۱-۳- تاثیر اتمسفر بر سرعت احتراق - طبق شکل (۴-۹) و (۴-۱۷) سرعت احتراق نمونه‌های

سنتزی در محیط آرگن بالاتر از محیط خلاء است. دلیل این امر نیز به هدایت حرارتی بالای آرگن باز می‌گردد که به کمک انتقال حرارت تشعشعی و هدایت اسکلت جامد نمونه آمده است.

۴-۳-۱-۴- تاثیر اتمسفر بر فاز محصول - شکل (۴-۲۲) معرف الگوی پراش اشعه X (XRD) نمونه‌ها در دو اتمسفر خلاء و آرگن می‌باشد.

با توجه به این شکل می‌توان گفت نمونه‌های سنتزی در اتمسفر خلاء کاملاً "سنتز شده‌اند و در الگوی پراش پیکی که نشانگر ذرات واکنش نکرده، فازهای واسطه ... دیده نمی‌شود. و لیکن در نمونه سنتزی در اتمسفر آرگن الگوهای اشعه X بعضاً" به مقدار خیلی محدود ذرات واکنش نکرده Mo و فاز ثانویه اکسید مولیبدن MoO_3 را نشان می‌دهد دلیل این مساله را می‌توان در ناخالصی آرگن جستجو کرد.

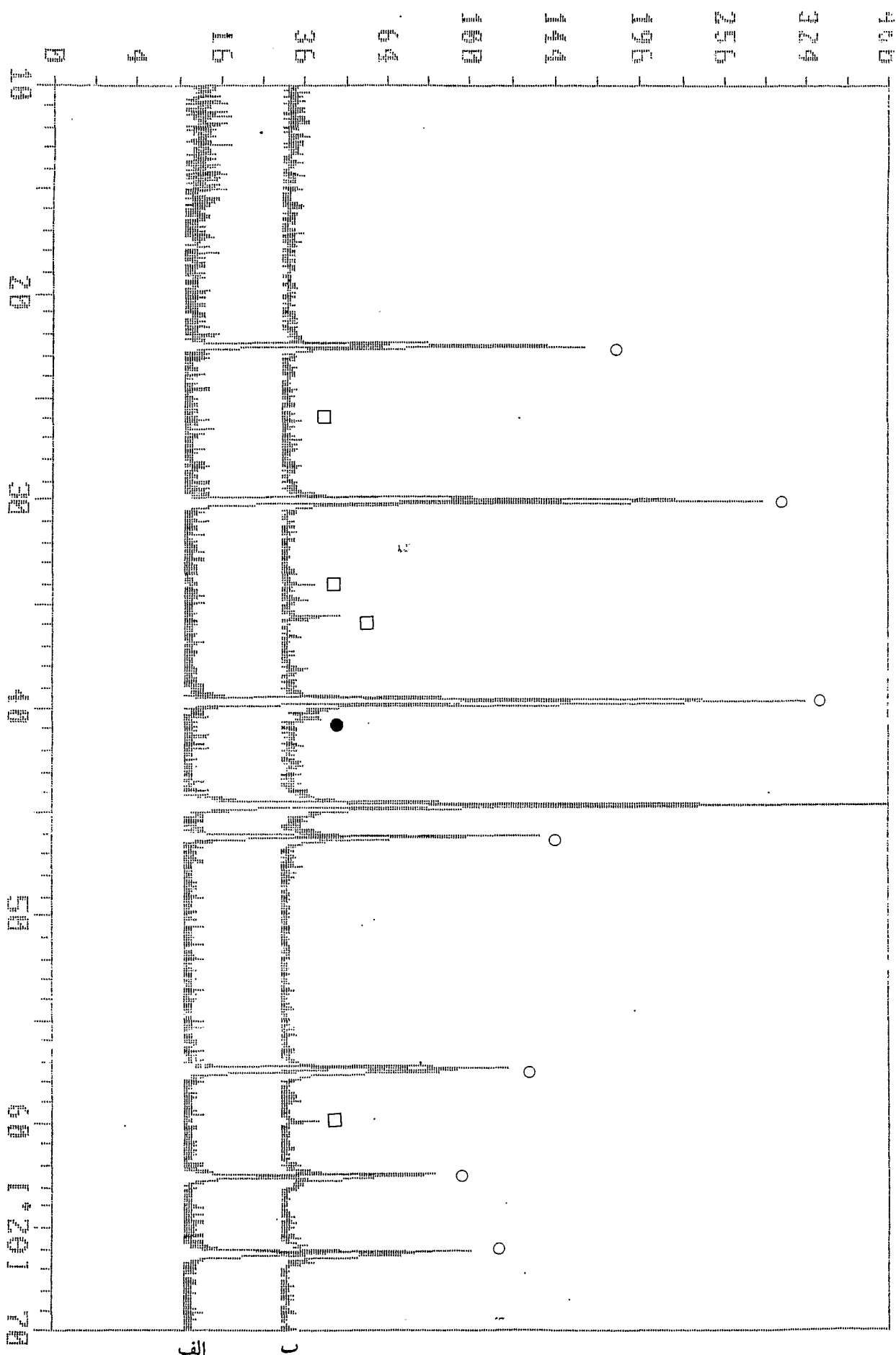
علاوه بر این میزان خلاء نیز اهمیت دارد بطوریکه با خلاء نامناسب احتمال وجود فازهای غیر از $MoSi_2$ زیاد می‌شود. (شکل (۴-۲۳ الف و ب))

۴-۳-۱-۵- تاثیر اتمسفر بر ریز ساختار محصول - شکل (۴-۲۴) الف و ب ریز ساختار محصول به ترتیب سنتزی در اتمسفر خلاء و آرگن را نشان می‌دهد.

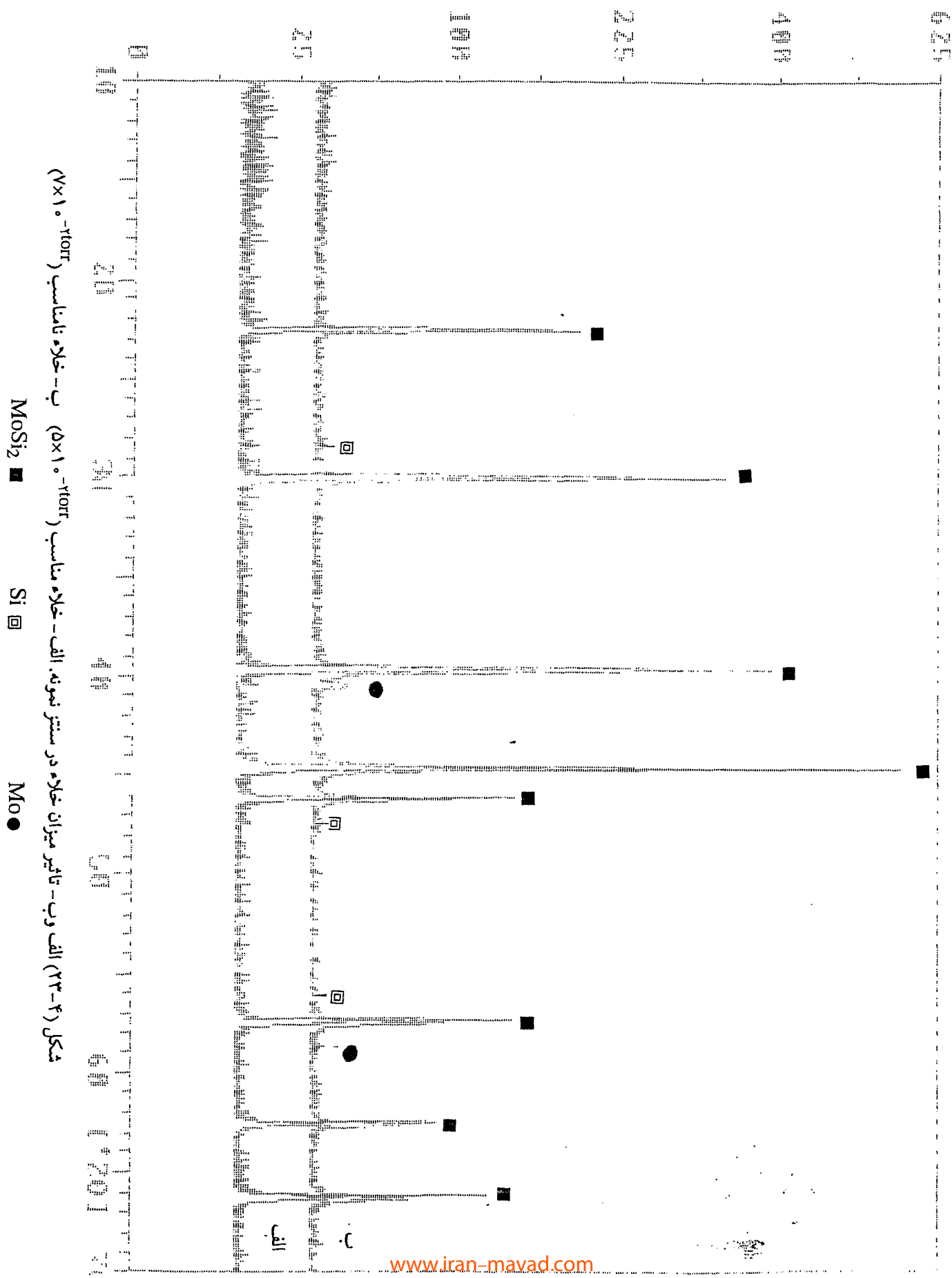
با مقایسه این دو شکل به وجود ذراتی ناهمگون با زمینه در مرز دانه‌های نمونه مربوط به آرگن می‌توان پی برد. این ذرات در حقیقت فازهای ناخواسته می‌باشند.

۴-۳-۱-۶- تاثیر اتمسفر بر تغییر حجم محصول - شکل (۴-۲۵) نشان می‌دهد نمونه‌های سنتزی در اتمسفر آرگن نسبت به خلاء تغییر حجم (افزایش حجم) کمتری دارند. برای توضیح این پدیده می‌توان گفت چون در حالیکه محفظه تحت اتمسفر آرگن قرار دارد نمونه تحت فشار هیدرواستاتیک ناشی از آرگن است، خروج گازهای محبوس در هنگام احتراق بسادگی صورت نمی‌گیرد. ولی در محیط خلاء گازهای آزاد شده با کشش خلاء از نمونه خارج شده و لذا در این حالت نمونه سنتزی افزایش حجم بیشتری خواهد داشت.

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تهیه مدارک



شکل (۴-۲۲) الف-ب - الگوی XRD از نمونه‌های سنتزی در خلأ و آرگن





الف

ب

شکل (۴-۲۴) الف و ب - تصویر SEM از نمونه‌های سنتزی بترتیب در اتمسفر خلاء و آرگن با دمای پیش‌گرمایش

$T_p = 400^\circ\text{C}$ و پرس شده در فشار 450 MPa

۴-۳-۲- بررسی افروزش نمونه (Ignition)

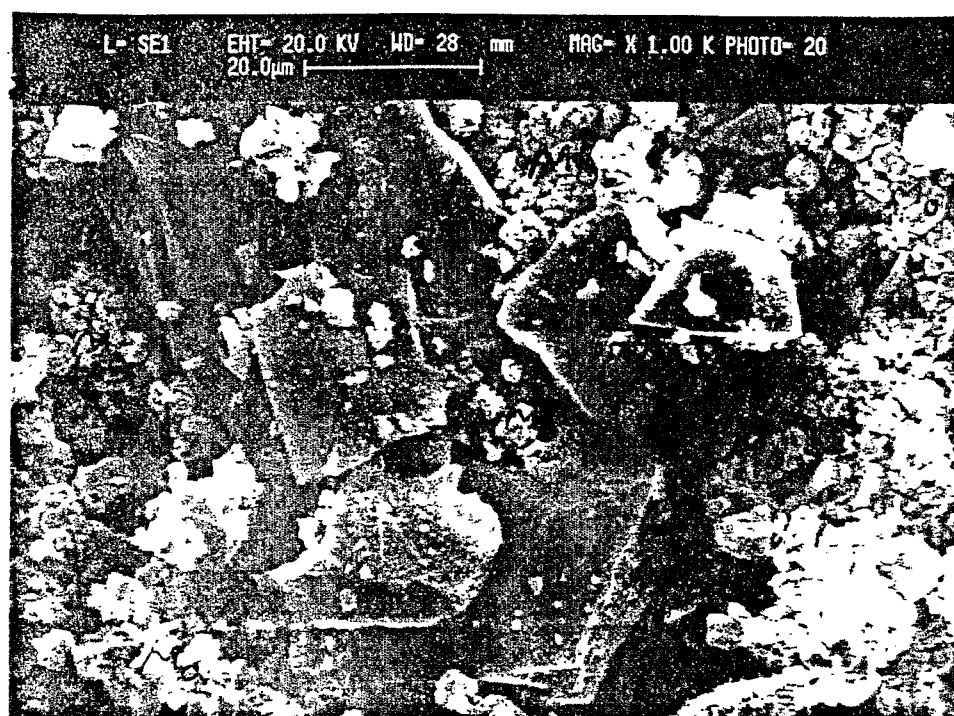
وظیفه ثبت منحنی افروزش نمونه بر عهده ترموکوپلی است که بر شیار تعبیه شده بر سطح نمونه جای می‌گیرد. با مشاهده منحنی افروزش (Ignition) در شکل (۴-۲۱) شاهد دو منطقه اصلی خواهیم بود. منطقه اول ناشی از تشعشع حرارتی فیلامان تنگستنی بر سطح بالایی نمونه و ترموکوپل می‌باشد. دمای نمونه بصورت نمایی افزایش پیدا می‌کند تا جاییکه واکنش در نمونه شروع می‌شود. در این حالت منطقه دوم منحنی به صورت خطی و با شیب زیاد تا به دمای ماکزیمم احتراق برسد شروع می‌شود. در این منطقه دمای نمونه بطور ناگهانی بالا می‌رود.

دمای افروزش نمونه تحت تاثیر:

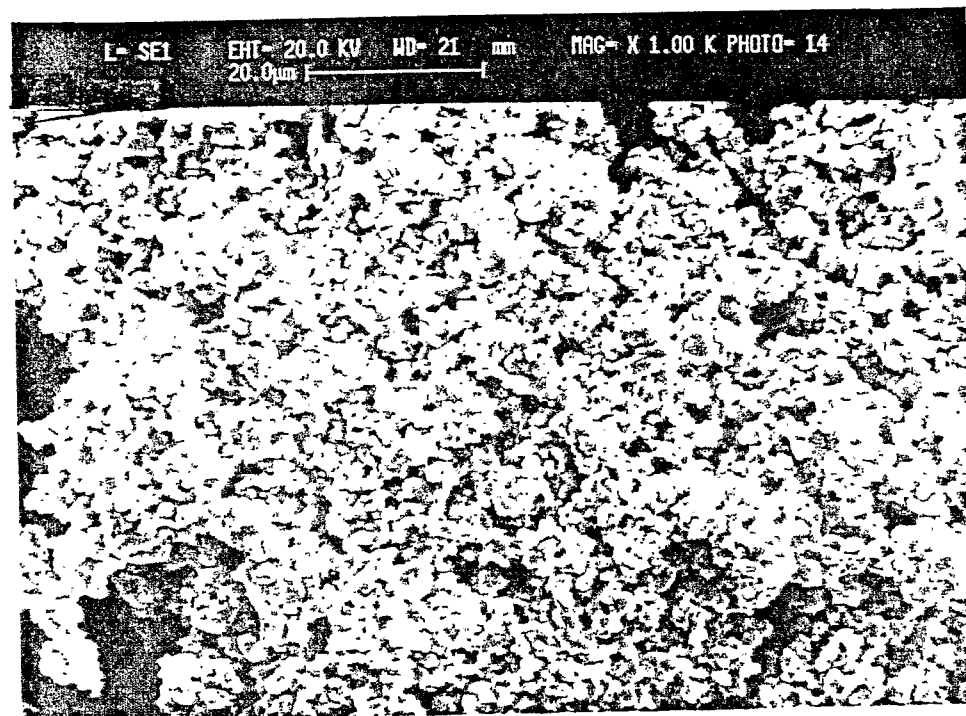
فشار پرس و دمای پیش‌گرمایش نمونه است.

شکل (۴-۸) بیانگر این مساله است بطوریکه با افزایش فشار پرس و افزایش دمای پیش‌گرمایش نمونه دمای افروزش کاهش می‌یابد.

۴-۳-۳- بررسی مکانیزم پیشرفت واکنش - همانطور که قبلاً ذکر شد، مکانیزم غالب پیشرفت و گسترش واکنش در مورد سنتز MoSi_2 به روش SHS نفوذ مذاب سیلیکون به ذرات جامد مولیدن و انجام واکنش بین آنهاست. با این فرض دانه‌های MoSi_2 تشکیل یافته می‌بایست با پایه اولیه (ذرات مولیدن) شباهت داشته باشد. شکل (۴-۲۵) الف و ب معرف این واقعیت است.



الف



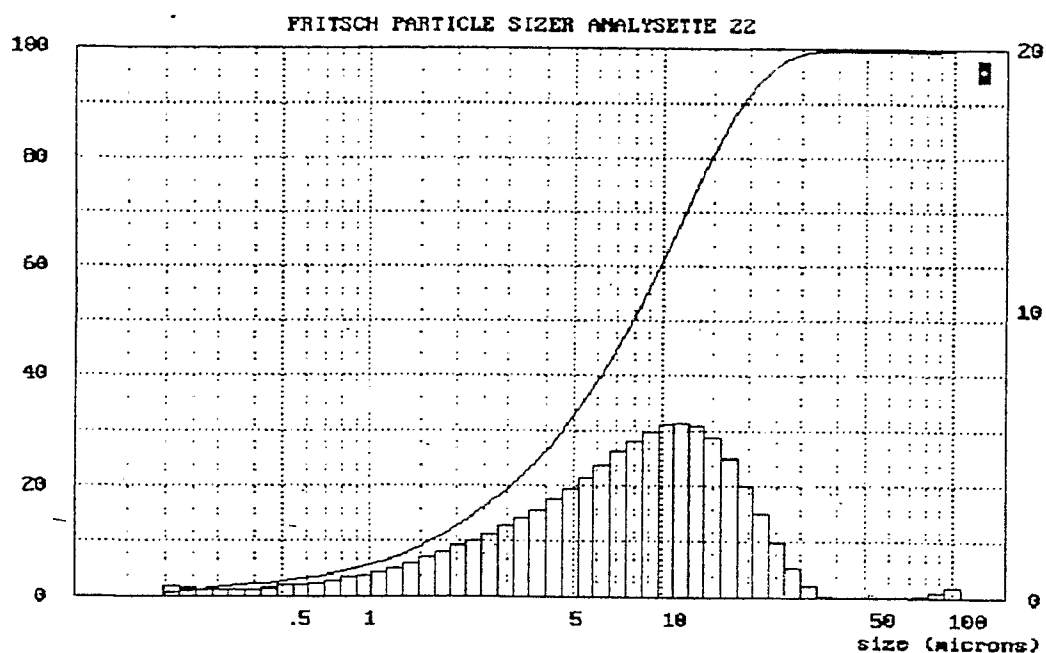
ب

شکل (۴-۲۵) - الف و ب - به ترتیب تصاویر SEM از نمونه خام و نمونه ستنزی

۴-۴- بررسی پارامترهای پس از احتراق

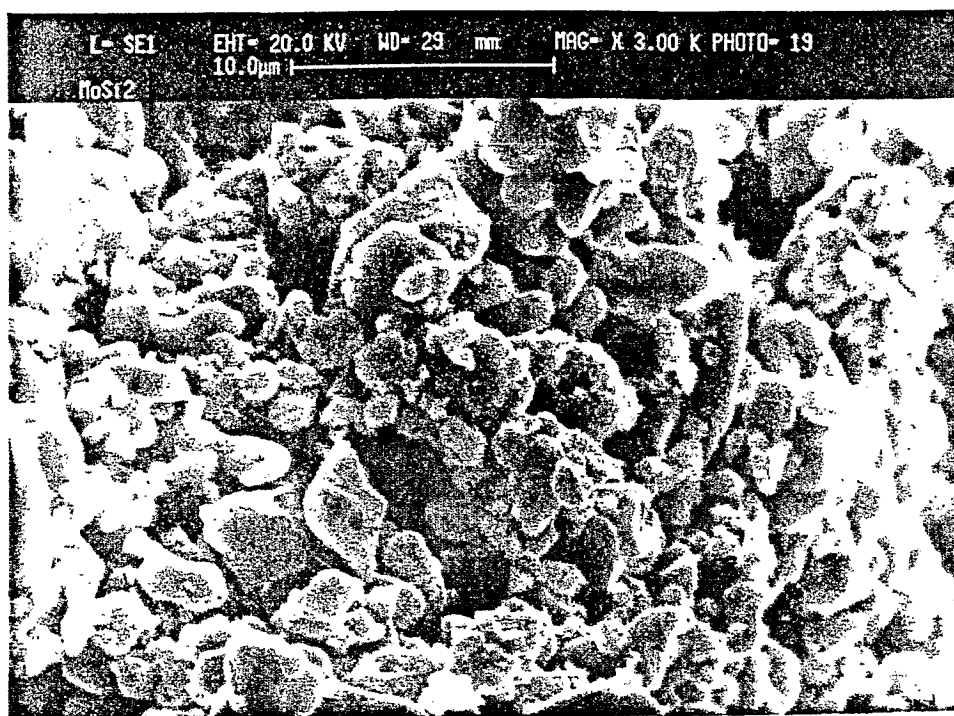
۴-۴-۱- بررسی عملیات خردایش، آسیاب و دانه‌بندی

همانطور که پیشتر گفته شد محصول سنتزی متخلخل (درصد کل تخلخل تا ۷۰٪ هم می‌رسد) و ترد بود. ایندو خاصیت سبب خردایش و آسیاب آسانتر محصول می‌شد، بطوریکه با خردایش و سایش دستی (در هاون عقیق) و صرف مدت کوتاهی پودری یکنواخت و ریز دانه‌تر از پودر مخلوط اولیه، (با متوسط اندازه ذرات $< 7/9 \mu m$) بدست آمد. شکل (۴-۲۶) توزیع اندازه ذرات پودر محصول را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۲۶) - توزیع اندازه ذرات پودر محصول

همچنین شکل (۴-۲۷) تصویر SEM از پودر محصول را به نمایش می‌گذارد.



شکل (۴-۲۷) - تصویر SEM تهیه شده از پودر محصول

۴-۵- بررسی پارامترهای شبکه، حجم سلول واحد اولیه و دانسیته MoSi_2

۴-۵-۱- بررسی ویژگیهای فوق در مورد MoSi_2 استاندارد

فاز تعادلی MoSi_2 در شبکه تتراگونال (C_{11b} -type) متبلور می شود. شکل (۴-۲۸) سلول واحد

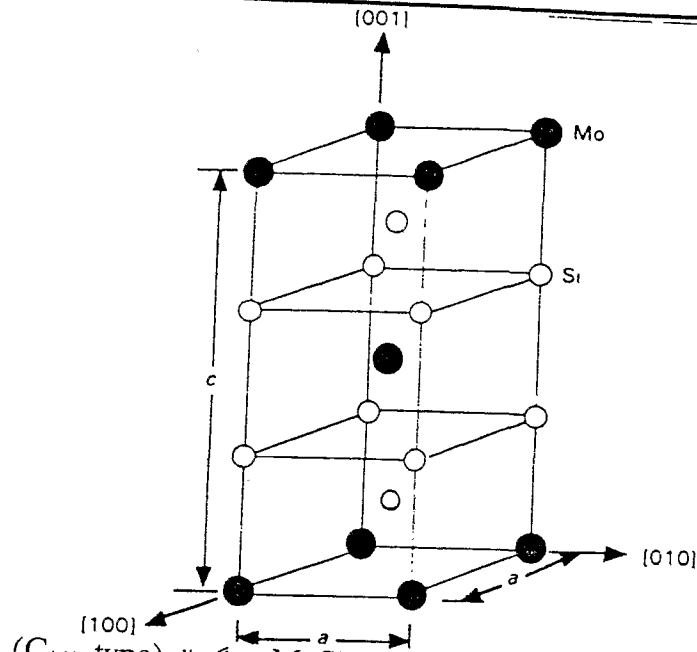
MoSi_2 را نشان می دهد. [۲]

مطابق الگوهای استاندارد پراش اشعه X (JCPDS) از فاز تتراگونال مولیبدن دی سیلیساید [۱۳]

پارامترهای شبکه این فاز برابر است با $a = 3/2047 \text{ \AA}$ و $C = 7/8449 \text{ \AA}$

بنابراین حجم سلول واحد MoSi_2 برابر است با $8/056 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ و چون سلول واحد از دو اتم

مولیبدن و چهار اتم سیلیکون تشکیل شده پس دانسیته سلول واحد $6/27 \text{ gr/cm}^3$ بدست می آید.



شکل (۴-۲۸) - ساختار سلول واحد MoSi_2 تراگونال (C_{11b} -type)

۴-۵-۲- محاسبه پارامترهای شبکه حجم سلول واحد و دانسیته MoSi_2 محصول:

دو نمونه با شرایط سنتز زیر انتخاب شدند:

اتمیسفر: آرگن

اتمیسفر: خلاء

نمونه ۲ فشار پرس: 350 MPa

نمونه ۱ فشار پرس: 350 MPa

دمای پیش گرم: 400°C

دمای پیش گرم: 400°C

جدول (۴-۴) حاوی اطلاعات آنالیز XRD این نمونه‌ها و شکل (۴-۲۹) الگوهای XRD این نمونه‌ها را نشان می‌دهد و رابطه بین پارامترهای شبکه (a, c)، اندیس میلر صفحات کریستالی ($h k l$) و فاصله صفحات

(d) در مورد شبکه تراگونال مطابق عبارت زیر:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

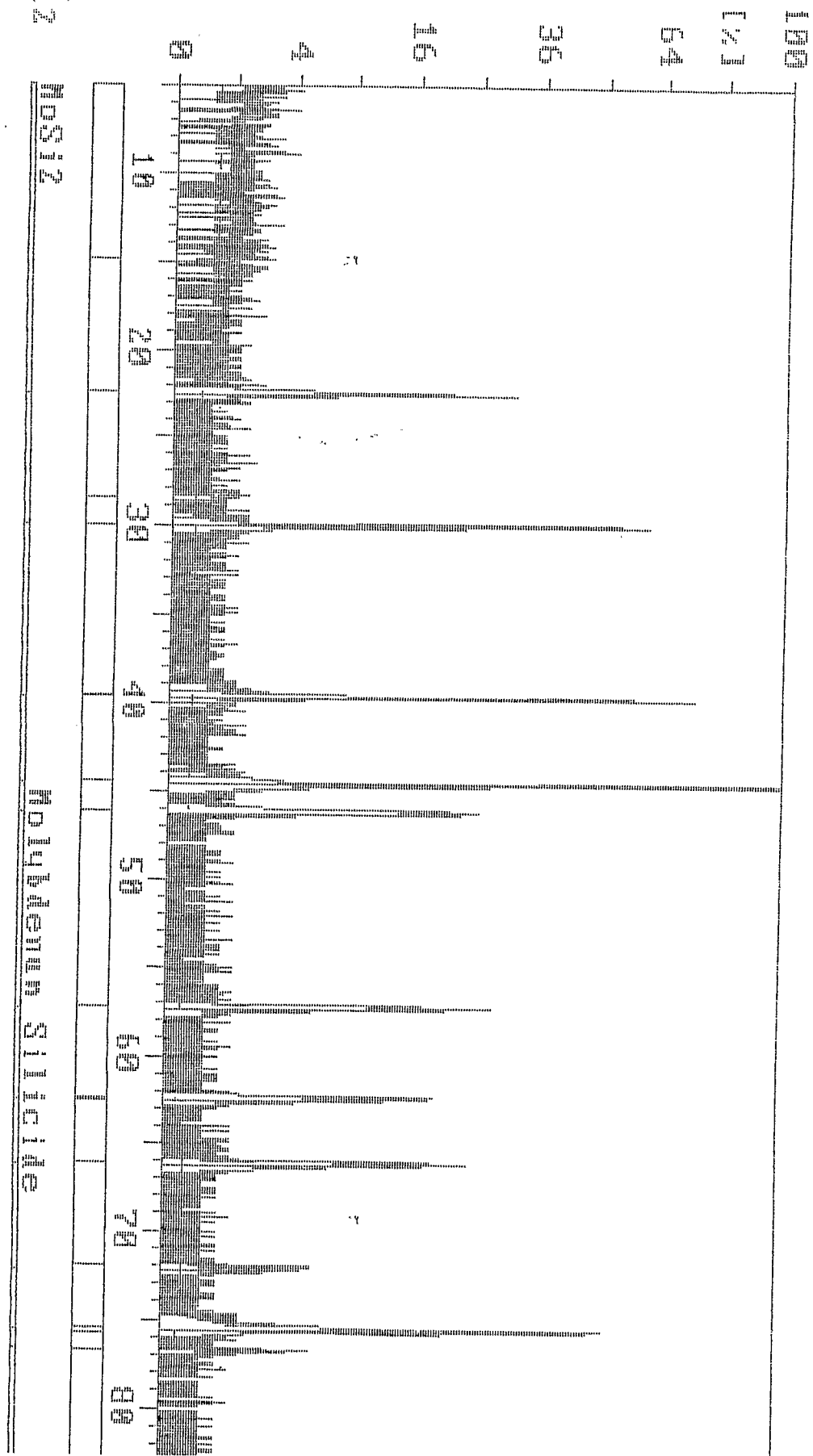
(۴-۱)

جهت محاسبه پارامترهای فوق استفاده شد. (جدول (۴-۵))

سپس توسط پیکنومتر دانسیته پودر دو نمونه ۱ و ۲ بدست آمده که در جدول (۴-۵) مندرج است این جدول نزدیکی ارقام بدست آمده برای محصول و نمونه استاندارد را نشان می‌دهد.

جدول (۴-۴) - اطلاعات عددی حاصله از آنالیز XRD روی نمونه ۱ و ۲

زاویه (2θ)	اندیس میلیر صفحات (h k l)	فاصله صفحات کریستالی برای نمونه اول d(A°)	فاصله صفحات کریستالی برای نمونه دوم d(A°)
۲۲/	۲ ۰ ۲	۳/۹۲۸۵	۳/۹۲۵۱
۳۰/	۱ ۰ ۱	۲/۹۶۷۹	۲/۹۶۹۴
۳۹/	۱ ۱ ۰	۲/۲۶۷۱	۲/۲۶۷۷
۴۴/	۱ ۰ ۳	۲/۰۲۷۲	۲/۰۲۷۶
۴۶/	۱ ۱ ۲	۱/۹۶۲۹	۱/۹۶۳۵
۵۷/	۲ ۰ ۰	۱/۶۰۳۲	۱/۶۰۳۲
۶۲/	۲ ۰ ۲	۱/۴۸۳۶	۱/۴۸۴۱
۶۶/	۲ ۱ ۱	۱/۴۰۹۷	۱/۴۱۰۰
۷۲/	۰ ۰ ۶	۱/۳۰۸۲	۱/۳۰۸۶



شکل (۴-۲۹) - الگوی XRD نمونه‌های (۲۰۱)

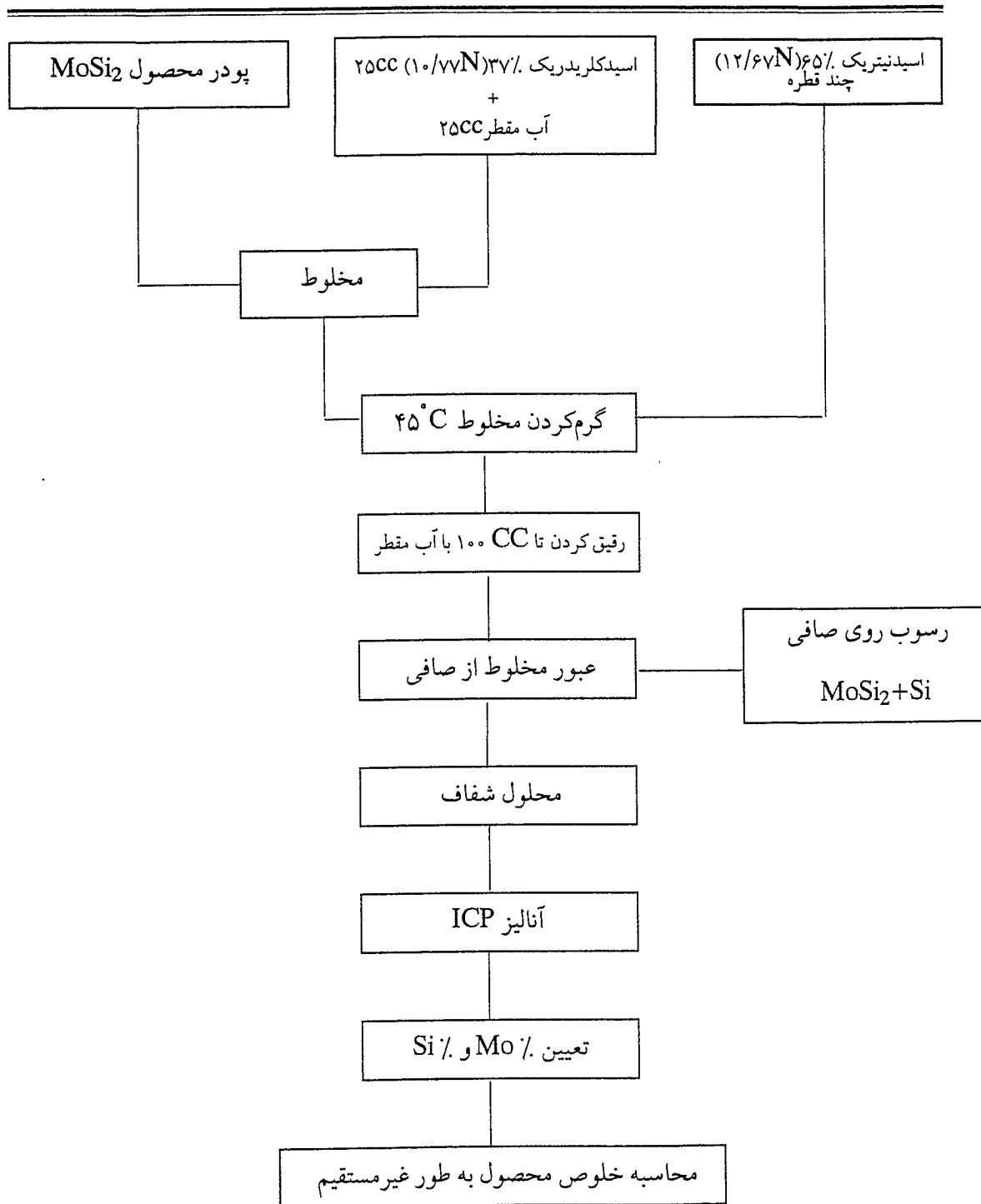
جدول (۴-۵) - مقایسه بین ارقام بدست آمده برای پارامترهای شبکه دانسیته سلول واحد MoSi_2 در نمونه‌های

استاندارد و محصول

	نمونه استاندارد	نمونه ۱		نمونه ۲	
$a(\text{\AA})$	۳/۲۰۴۷	۳/۲۰۶۳		۳/۲۰۶۷	
$C(\text{\AA})$	۷/۸۴۴۹	۷/۸۵۳		۷/۸۶۰۶	
$V(\text{Cm}^3)$	$۸/۰۵۶ \times ۱۰^{-۲۳}$	$۸/۰۷۳۳ \times ۱۰^{-۲۳}$		$۸/۰۸۹ \times ۱۰^{-۲۳}$	
			دانسیته پودر		دانسیته پودر
$d(\text{gr/cm}^3)$	۶/۲۷	۶/۲۶	۶/۲۳	۶/۲۵	۶/۲۲

۴-۶- اندازه‌گیری درصد مواد اولیه واکنش نکرده در محصول

چون آنالیز XRD فازهای زیر ۵٪ را بسادگی نشان نمی‌دهد، بنابر این جهت تعیین ذرات واکنش نکرده در محصول با دقت بیشتر، هنگامیکه آنالیز XRD پیک‌های ناخالصی را بوضوح نشان نمی‌داد روش خاص زیر تدارک دیده شد. (شکل (۴-۳)) مبنای این روش عدم حلالت MoSi_2 و Si و حلالت Mo و دیگر ترکیبات سیستم Mo-Si در محیط اسیدی HCl و HNO_3 بود. بطوریکه اگر Mo واکنش نکرده در محصول می‌بود در محیط اسیدی حل می‌شد و با صاف کردن از رسوب MoSi_2 و Si جداشده و برای تعیین درصد Mo واکنش نکرده، محلول عبوری از صافی تحت آنالیز ICP قرار می‌گرفت. با تعیین درصد Mo در محصول و نسبت استوکیومتری Si و Mo درصد Si واکنش نکرده نیز محاسبه می‌شد. و بالاخره بطور غیرمستقیم درصد مواد واکنش یافته بدست می‌آمد.



شکل (۴-۳) فلوچارت محاسبه درصد مواد واکنش نکرده در محصول

نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های ۱ و ۲ در جدول (۴-۶) مشخص شده.

جدول (۴-۶) - محاسبه درصد مواد واکنش نکرده (درصد مواد واکنش کرده بطور غیرمستقیم) از نمونه های ۱ و ۲

شماره نمونه	وزن اولیه نمونه (mgr)	وزن مولیدن موجود در محلول (mgr)	درصد مجموع مواد واکنش نکرده (Mo, Si)	مواد واکنش یافته
۱	۵۰۰	۰/۲۷۵	۰/۰۹	۹۹/۹۱٪
۲	۵۰۰	۳/۷۶۴	۱/۲	۹۸/۸٪

یکی از مزایای روش SHS حذف یکسری از ناخالصیهاست جدول (۴-۷) مقایسه ای بین عناصر فرعی و Trace از مواد اولیه و محصول سنتزی را در برخواهد داشت. همانطور که از این جدول بر می آید در محصول سنتزی بسیاری از عناصر ناخالصی یا حذف شده اند و یا از مقدار آنها کاسته شده. بنابراین انتظار می رود محصول سنتز شده از خلوص بالاتری برخوردار باشد.

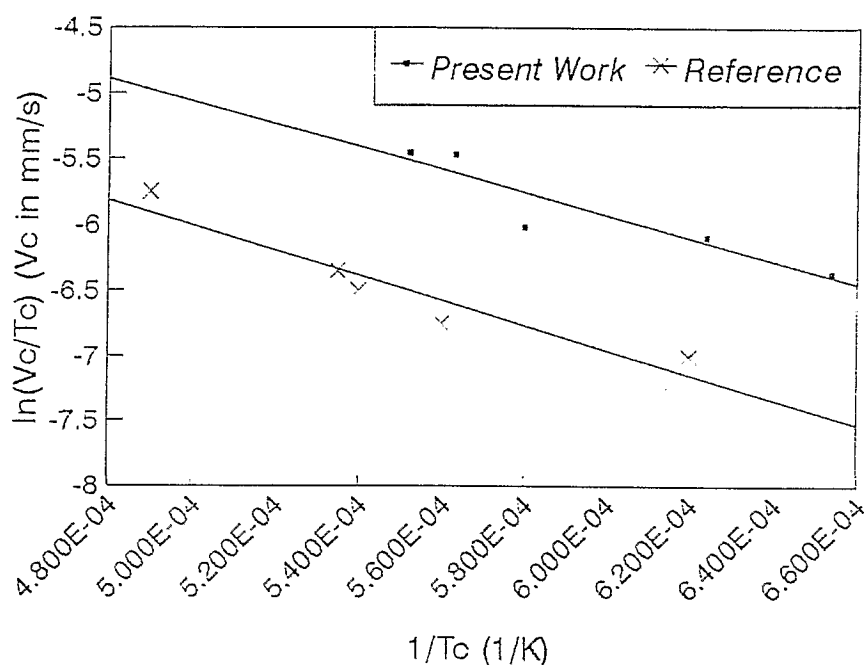
جدول (۷-۴) - مقایسه آنالیز شیمیایی (در عناصر فرعی و Trace) مواد اولیه و محصول

عنصر	درصد وزنی		
	Mo	Si	محصول MoSi ₂
V	-	۰/۰۱۷	۰/۰۱
Cr	-	۰/۰۱۵	-
Mn	۰/۰۱	-	-
Fe	-	۰/۰۳۹	۰/۰۳۹
Co	۰/۰۷۳	-	۰/۰۶۱
Ni	۰/۰۹۱	-	۰/۰۳۸
Zn	۰/۱۵	-	-
As	۰/۰۳۴	-	-
Rh	۰/۰۲۱	-	-
Pd	۰/۰۴۵	-	۰/۰۲۲
Ag	۰/۰۲۹	-	۰/۲۹
Cd	۰/۰۲۲	-	۰/۰۱۲
In	۰/۰۲۳	-	-
Sn	۰/۰۱۶	-	-
Co	۰/۰۱۱	-	-
Sm	۰/۰۳۷	-	-
Gd	۰/۰۱۴	-	۰/۰۱۴
Tb	۰/۰۲۲	-	۰/۰۲۲
Hf	۰/۰۱۱	-	۰/۰۱۱
Ta	۰/۳۹	-	۰/۱
W	۰/۳۱	-	۰/۲۵
Tl	۰/۳۱	-	۰/۰۱۵
Pb	۰/۰۲	-	-
Bi	۰/۱۶	-	-
U	۰/۰۱۲	-	-

* مقادیر کمتر از ۱۰۰ppm

۴-۷- محاسبه انرژی اکتیواسیون (E) واکنش

با توجه به معادله سرعت موج احتراق (معادله ۲-۱۴) و رسم دیاگرام $\ln(V_c/T_c)$ بر حسب $1/T_c$ (شکل ۴-۳۱) می توان E واکنش را محاسبه کرد. مقدار بدست آمده در این تحقیق $E = 144.03 \text{ KJ/mol}$ است که با مقدار ارائه شده انرژی اکتیواسیون در مراجع 139.4 KJ/mol [۴] نزدیکی دارد.



شکل (۴-۳۱) - وابستگی دمای احتراق به سرعت موج در سنتز MoSi_2

۴-۸- بررسی شکل نهایی محصول

همانطور که قبلاً اشاره شد نمونه سنتزی همواره با تغییر حجم حدود ۳۰-۲۰٪ [۶] (تقریباً ۲۰٪ در طول و ۵٪ در قطر) همراه است نمونه های سنتزی به علت خروج گازهای محبوس دچار افزایش حجم می شوند علاوه بر این چون سطح مقطع دایره ای نمونه های خام فشرده تبدیل به بیضی می شود. (شکل ۴-۳۲) بنابر این انتظار می رود نمونه های سنتزی دچار انحناء و خمیدگی نیز بشوند. چنین مساله ای در شکل (۴-۳۳) بوضوح مشخص است.



شکل (۴-۳۲) - مقایسه سطح مقطع نمونه خام پرس شده (۱) و نمونه سنتزی (۲)



شکل (۴-۳۳) - مقایسه شکل ظاهری نمونه خام پرس شده (۱) و نمونه سنتزی (۲)

فصل پنجم

نتیجه گیری

با توجه به قابلیت‌های بالای روش SHS (انرژی محرکه پائین، سرعت بالای واکنش، خلوص بالای محصول سنتزی و ...) و انطباق خواص ترمودینامیکی و کینتیکی مواد واکنش دهنده (Si و Mo) با شرایط SHS، سنتز احتراقی (SHS) به عنوان شیوه‌ای مناسب جهت تهیه MoSi_2 انتخاب شد. بهینه‌سازی سنتز MoSi_2 به روش SHS نیازمند بررسی پارامترهای موثر بر این واکنش است.

از جمله این پارامترها که در این پروژه نیز مدنظر قرار گرفتند می‌توان به :

فشار پرس وارده بر پودر مخلوط جهت تهیه نمونه‌های مورد نیاز برای سنتز، پیش گرمایش نمونه‌ها قبل از افروزش و اتمسفر محفظه احتراق اشاره کرد.

تغییر پارامترهای مذکور خواص محصول سنتزی را تحت تاثیر قرار می‌دهند بطوریکه :

۱- استفاده از پودر مخلوط بدون اعمال فشار (بصورت پودری شکل) مشکل افروزش توقف موج احتراق بلافاصله بعد از انتشار را به همراه خواهد داشت. در این حالت تنها لایه‌های سطحی از پودر که تحت تشعشع مستقیم حرارت قرار گرفته‌اند سنتز شده و لایه‌های زیرین به صورت واکنش نکرده باقی می‌مانند.

۲- فشار پرس پودر مخلوط بین $45-450 \text{ MPa}$ انتخاب شد. در این محدوده بدون نیاز به بایندر نمونه‌های سالم و بی‌عیب بدست می‌آمد.

۳- افزایش فشار پرس (در محدوده اعلام شده) موجب :

- کاهش زمان و دمای افروزش
- افزایش دمای احتراق در ابتدا و سپس کاهش آن
- افزایش سرعت احتراق
- کاهش زمان رسیدن دمای نمونه به محیط (Cooling)
- حذف پیکهای ناشی از ذرات واکنش نکرده، فازهای ثانویه و واسطه
- یکنواختی ریز ساختار
- کاهش تخلخلهای نهایی محصول
- افزایش اتصال و زینترینگ موضعی بین دانه‌ها می‌شود.

۴- اعمال پیش‌گرمایش (Preheating) و افزایش دمای پیش‌گرمایش بر نمونه‌ها، قبل از سنتز موجب :

- کاهش دما و زمان افروزش
- افزایش دمای احتراق
- افزایش سرعت احتراق
- افزایش زمان خنک شدن (Cooling)
- واکنش احتراقی تعادلی
- کاهش تغییر شکل و تغییر حجم بعد از سنتز
- رشد چشمگیر دانه‌ها و گرد شدن مرز دانه‌ها
- افزایش اتصال و زینترینگ بین دانه‌ای و کاهش تخلخل نهایی محصول می‌شود.

۵- سنتز نمونه‌ها در محیط خلاء ($>10^{-2}$ Torr) موجب :

- انطباق الگوهای XRD نمونه‌های سنتزی با الگوی استاندارد MoSi_2 (تتراگونال) و عدم روئیت پیکهای اضافی

● ریز ساختار یکنواخت

● خلوص بالای محصول (۹۹/۹٪)

می‌شود.

وجود شرایط بالا حاکی از سنتز MoSi_2 تک فاز (با ساختار تتراگونال) در خلاء (مناسب) بود.

۶- سنتز نمونه‌ها در محیط آرگن موجب :

● افزایش دمای احتراق نسبت به نمونه‌های سنتزی در خلاء

● کاهش زمان باقی ماندن در دمای ماکزیمم نسبت به نمونه‌های سنتزی در خلاء

● افزایش سرعت احتراق نسبت به نمونه‌های سنتزی در خلاء

● کاهش زمان خنک شدن (Cooling) نسبت به نمونه‌های مشابه سنتزی در خلاء

می‌شود.

لازم به ذکر است با توجه به شرایط مذکور برای سنتز در محیط آرگن، بنظر می‌رسد نمونه‌ها می‌بایست بطور یکنواخت و کامل سنتز می‌شدند و لیکن چون گاز آرگن مورد استفاده از درصد ناخالصی اکسیژن قابل توجهی برخوردار بود لذا نمونه‌های سنتزی در این محیط دارای کیفیت مطلوبی نبودند.

برای تهیه پودر MoSi_2 با خلوص بالا و ریزدانه به روش SHS پارامترهای فوق به شکل زیر می‌بایست

انتخاب شوند :

● فشار پرس اعمالی بر پودر مخلوط می‌بایست بین حداقل فشار پرس لازم (عدم مشاهده ذرات واکنش

نکرده و فازهای ثانویه و واسطه) و حداکثر فشار پرس (رسیدن به ماکزیمم دمای احتراق و در عین حال

جلوگیری از اتصال و افزایش زیترینگ موضعی بین دانه‌ها) بهینه شود.

فشار پرس بین $150-250 \text{ MPa}$ شرایط بالا را فراهم سازد.

در اینجا هدف از پیش گرمایش نمونه‌ها تنها فراهم آوردن شرایط تعادلی برای واکنش احتراقی است لذا

انتخاب حداقل دمای پیش گرمایش ممکن برای جلوگیری از عدم رشد و زیترینگ موضعی بین دانه‌ها

ضروری است.

دمای پیش‌گرمایش 200°C از این لحاظ مناسب است.

● اتمسفر محیط احتراق می‌بایست شرایط سنتز تک فاز محصول (و عدم اکسیداسیون و فازهای

ناخواسته) را فراهم سازد.

اتمسفر خلاء ($5 \times 10^{-2} \text{ torr} >$) جوابگوی این نیاز می‌باشد.

فصل ششم

پیشنهادهای

- ۱- بررسی مراحل قطعه سازی (شکل دهی، پخت و زینترینگ) پودر MoSi_2 بعنوان مقدمه ای بر ساخت المانهای حرارتی MoSi_2 (سوپر کنتال Super Kanthal)
- ۲- بررسی روشهای مناسب جهت ساخت قطعات چگال در حین سنتز. طبق مطالعاتی که در این پروژه انجام شد. تغییر شکل محصول اولاً به خروج گازهای محبوس و ثانیاً به تغییر حجم ذاتی محصول (MoSi_2) نسبت به مواد اولیه (Si, Mo) وابسته است. جهت کنترل عوامل بالا راهکارهای زیر پیشنهاد می شود.
- ۱-۲- استفاده از مواد افزودنی مناسب جهت انقباض کنترل شده محصول و پرکردن تخلخلها در اثر ایجاد فاز مذاب.
- ۲-۲- استفاده از کندکننده (diluent) مثلاً پودر MoSi_2 جهت انقباض کنترل شده و کاهش و کنترل دمای احتراق نمونه سنتزی
- ۳-۲- اعمال فشار در حین سنتز نمونه
- ۳- استفاده از آرگن با خلوص بالا و سنتز نمونه ها در این محیط. با توجه به اینکه محیط آرگن شرایطی نزدیک به حالت تئوریک (دمای احتراق بالا، واکنش تعادلی و ...) را فراهم می سازد، بنظر می رسد محصولی یکنواخت با خلوص فوق العاده بالا بدست آید.

۴- بررسی روشهای مناسب جهت جایگزینی پودر فلز مولیبدن با اکسید مولیبدن (MoO_3) و در مراحل بعد سولفور مولیبدن (مولیبدنیت MoS_2) در جهت سنتز احتراقی MoSi_2 در اینصورت صرفه اقتصادی قابل توجهی فراهم می شود.

۵- بررسی Infiltration فلز مس در محصول متخلخل سنتزی MoSi_2 و بکارگیری قطعه Infilter شده بعنوان الکترودا سپارک

در این جهت آزمایشات اولیه ای که انجام شد مؤید قطعاتی چگال، با هدایت حرارتی و الکتریکی بالا، دیرگداز و مقاوم در برابر اکسیداسیون در دماهای بالا بود. با این اوصاف به نظر می رسد قطعات Infilter شده MoSi_2 چشم انداز مناسبی بعنوان الکترودا سپارک داشته باشد.

مراجع

1. W. Chen, W. Pascheto, A. Pant. R.Rsood, R. T. Holt and R. Berriche, "*Characterization of SHS MoSi₂ and MoSi₂/SiC/20W Composites*", Ceramic Transaction Vol.56, American Ceramic Society,(1995), P.85-94.
2. Y.L. Jeng, E. J. Larenia, "*Review Processiong of Molybdenum Disilicide* ", Journal of Materials Science, 29(1994) P. 2557-2571.
3. Zuhair A. Munir, "*Synthesis of High-Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods*," Ceramic Bulletin, 76, No.2, (1988) P. 342-349.
4. S. Zhang, Z. A. Munir, "*Synthesis of Molybdenum Silicides by the Self-Propagating Combustion Method*", Journal of Materials Science, 26(1991) P. 3685-3688.
5. H.C. Yi, J.J. Moore, "*Review Self Propagating High-Temperature (Combustion) Synthesis (SHS) of Powder-Compated Materials, Journal of Materials Science*" , 25 (1990) P. 1159-1168.
6. S. C. Deevi, " *Self-Propagating high-Temperature Synthesis of Molybdenum Disilicide*", *Journal of Materials Science* ", 26(1991) P. 3343-3353.
7. Gi-Wooklee, Hyun-Woolee, Young-Dokim and Young-Seagkim, " *Synthesis and densification of MoSi₂ by Self-Propagating High-Temperature Synthesis*", Ceramic Transaction, Vol.56, American Ceramic Society, (1995) P.5766.
8. J. Subrahmanyam, M. Vijayakumar, " *Review Self-Propagating high -Temperature Synthesis*", Journal of Materials Science, 27(1992) P. 6249-6273.

9. S.C. Deevi, " *Differential Thermal analysis of Exothermic Reaction in the Synthesis of MoSi₂*", Journal of Materials Science letters, 13(1994) P. 868-871.
10. C. Bartuli, " *Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS) for the Production of Ceramics: Current Technology and Applications*", Ceramic, Acta, 8, No.2 (1996) P. 59-70.
- ۱۱- رحیم یزدانی راد، "تهیه سیلیسایدهای فلزات دیرگداز به روش رشد از محلول مذاب"، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۶۴.
- ۱۲- علی اکبر فراشیانی، مولیدن دی سیلیساید و کاربردهای آن، سمینار Ph.D، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۷۳.
13. Powder Diffraction Files, (International Joint Committee on powder Diffraction Standards (JCPDS), Philadelphia, USA, (1994).
14. A.G. Merzhnove, " *History of and developments in SHS*", Ceramic Trnsaetion Vol 56, American Ceramic Society, 1995, P.3-23.
15. Roy W.Rice and William J. McDonough, " *Intrinsic Volume Change of Self - Propagating Synthesis*", Journal of American Ceramic Society, 68, No.5 (1985), P. C-122-C123.
16. I.J.Shon, Z.A.Munir K.Yamazaki, K.Shoda, " *Simultaneous Synthesis and Densification of MoSi₂ by Field - Activated Combustion* " Journal of American Ceramic Society, 79, No.7(1996) P. 1875-80

Abstract

Molybdenum disilicide (MoSi_2) was synthesized from Mo and Si by utilizing a self-propagating exothermic reaction process in vacuum and argon atmospheres. Experiments were conducted using powder compacts of various green densities. In some cases the powder compacts were preheated prior to ignition.

Powder compacts were then subjected to ignition which gave rise to the conversion of the whole compacts to MoSi_2 in a few seconds. Combustion temperature and the speed with which the reaction front propagated was found to depend on green density, chamber atmosphere and preheating temperature. Analysis of the synthesis products by XRD indicated the presence of MoSi_2 phase in the products, which by optimizing the reaction parameters mentioned above only tetragonal MoSi_2 phase was detected. Further examinations by XRF and ICP techniques, Confirmed that at optimum process conditions, 99.9 wt% of the reaction product was MoSi_2 in the form of a fine powder of the average size about $7\mu\text{m}$ the optimum process parameters were obtained as follows:

- *Compaction pressure in the range of 150- 250 Mpa*
- *Vacuum in the range: $5 \times 10^{-2} > \text{torr}$*
- *Preheating temperature about 200°C*