

ساخت نانوکامپوزیت $\text{MoSi}_2\text{-TiB}_2$ به وسیله آلیاژسازی مکانیکی و مقایسه خواص آن‌ها برای استفاده در فرایند پاشش گرمایی

اسماعیل رستمی‌زاده*، فخرالدین اشرفی‌زاده و محمدحسن عباسی
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۰۷/۰۹ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۰۲/۲۷)

چکیده - در این پژوهش، نانوکامپوزیت $\text{MoSi}_2\text{-TiB}_2$ با دو نسبت وزنی ۱۰ و ۲۰ درصد تقویت‌کننده TiB_2 از طریق آلیاژسازی مکانیکی به دو روش مختلف ساخته و مشخصه‌یابی شد. در روش اول، نمونه‌های پودری عناصر اولیه مولیبدن، سیلیسیم، تیتانیوم و بور تا زمان ۶۰ ساعت آسیاب‌کاری شدند. در روش دوم ابتدا MoSi_2 از Si و Mo طی ۳۰ ساعت آسیاب‌کاری تولید و سپس پودر TiB_2 تجاری به آن اضافه شد و آسیاب‌کاری تا ۶۰ ساعت ادامه یافت. پودرهای تولیدی از دو روش تحت عملیات گرمایی در دمای 1000°C به مدت یک ساعت قرار گرفتند. پیشرفت واکنش‌ها و ویژگی‌های ساختاری شامل اندازه دانه و کرنش شبکه بر مبنای روش ویلیامسون-هال به وسیله پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. خواص مکانیکی نمونه‌ها به وسیله آزمون سختی‌سنجی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمون سختی‌سنجی نشان داد با افزودن TiB_2 به ترکیب MoSi_2 سختی نمونه‌ها به‌طور قابل توجهی افزایش یافت. فرایند کلوخه‌سازی روی پودرها برای استفاده در فرایند پاشش گرمایی از روش خشک کردن پاششی انجام و فرآورده‌های خشک شده پس از فرایند کلوخه‌سازی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی و با کمک نرم‌افزار کلمکس میزان کروی بودن و آسیاب شده قبل و بعد از عملیات کلوخه‌سازی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی و با کمک نرم‌افزار کلمکس میزان کروی بودن و توزیع مساحت ذرات ارزیابی شد. نتایج نشان داد پودر نانوکامپوزیت تولید شده از روش اول، با توجه به بالاتر بودن سختی و میزان کرویت مطلوب پس از عملیات کلوخه‌سازی از کیفیت بالایی برای استفاده در فرایند پاشش گرمایی برخوردار است.

واژگان کلیدی: نانوکامپوزیت، آلیاژسازی مکانیکی، کلوخه‌سازی، TiB_2 ، MoSi_2

Synthesis of $\text{MoSi}_2\text{-TiB}_2$ Nanocomposite by Mechanical Alloying through Two Methods and Comparison of Their Properties for Use in Thermal Spraying Process

E. Rostamizadeh*, F. Ashrafizadeh and M. H. Abbasi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

Abstract: In this study, $\text{MoSi}_2\text{-TiB}_2$ nanocomposites with 10 and 20 wt.% of TiB_2 were synthesized by mechanical alloying through two different methods. In the first method, elemental powders of molybdenum, silicon, titanium and boron were milled

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: e.rostami@ma.iut.ac.ir

together for 60 hours. In the second method, MoSi_2 was made by 30-hours milling of Mo and Si. Then, commercial TiB_2 was added to the matrix and milling was continued for another 30 hours. Heat treatment was carried out on the resultant specimens at 1000°C for 60 min. The effect of mechanical alloying on grain size and lattice strain was investigated by Williamson-Hall method using XRD patterns. The mechanical properties of the samples were determined by hardness test. It was found that TiB_2 added to MoSi_2 increased hardness considerably. Agglomeration process was carried out on the powders to be used in thermal spray process. The morphology and microstructure of the milled powders before and after agglomeration process were studied by SEM. The sphericity and particle size distribution of agglomerated particles were evaluated using Clemex software. The results showed that the nanocomposite powder produced by the first method had a higher quality for thermal spray process due to its higher hardness compared to the second one. It also had adequate particles sphericity.

Keywords: Mechanical alloying, Agglomeration, MoSi_2 , TiB_2

۱- مقدمه

در فناوری‌های گرمایی مانند ساخت توربین‌های گازی، نیاز به موادی با چگالی پایین، مقاومت بالا در برابر اکسیداسیون و پایداری شیمیایی، مکانیکی و فیزیکی در دمای بالا توسعه روزافزون یافته، پژوهش‌های جامعی راجع به مواد مختلف مثل ترکیب‌های آلومینیوم-نیکل و آلومینیوم-تیتانیوم صورت گرفته است. لیکن از آنجایی که نقطه ذوب این ترکیب‌ها پایین و در محدوده 1600°C - 1400°C است، کارایی آن‌ها تا دمای 1200°C محدود می‌شود. برای غلبه بر این مشکل، پژوهشگران بسیاری در صدد برآمدن تا ترکیب‌های جدیدی را جایگزین مواد قبلی نمایند و در این راستا، یکی از بهترین پیشنهادات ترکیب بین‌فلزی MoSi_2 بوده است [۱]. نمودار فازی دو تایی Mo-Si دارای سه ترکیب بین‌فلزی MoSi_2 ، Mo_3Si و Mo_5Si_3 با نقاط ذوب به ترتیب 2030°C ، 2180°C و 2025°C است [۲]. ترکیب MoSi_2 دارای ساختار بلوری تتراگونال مرکزدار^۱ با شش اتم در هر واحد شبکه است. دی‌سیلیسیدمولیبدن در دمای محیط دارای ساختار تتراگونال C11b بوده که با نظم پرمانه و متشکل از سه شبکه مکعبی مرکزدار^۲ است که در جهت محور C به هم فشرده‌اند. در این ساختارها اتم‌های Si و Mo به‌طور یک‌در میان در مرکز قرار گرفته‌اند. پارامترهای شبکه این ماده برابر $a=3/202\text{Å}$ و $c=7/845\text{Å}$ است و دارای تتراگونالیتسه $c/a=2/452$ است [۳].

ترکیب بین‌فلزی MoSi_2 به‌عنوان یک سیلیسید با خواصی نظیر نقطه ذوب بالا (2030°C)، چگالی ($6/3\text{ g/cm}^3$)، پایداری شیمیایی بالا، رسانش گرمایی بالا، مقاومت به اکسیداسیون عالی

در محدوده 600°C - 1800°C ، سختی ($1/3$ - 1 GPa)، مدول یانگ 430MPa و استحکام خمشی 250MPa از جمله موادی است که برای کاربردهای دما بالای سازه‌های مانند المان‌های گرمایی کوره‌ها، قطعات داغ، دیواره آگزوز موشک، اتصال‌های احتراق موتور دیزل، فراوری شیشه و صنایع هوافضا به‌تازگی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند [۴-۹]. با این حال نقاط ضعف کاربرد MoSi_2 به‌سبب مقاومت به خزش کم آن در دمای بالا و چقرمگی شکست ضعیف در دمای اتاق است. بنابراین کاهش اندازه دانه تا مقیاس نانومتری و تولید نانوکامپوزیت با استفاده از فازهای دوم تقویت‌کننده نظیر TiB_2 ، Ta ، Nb ، Mo_5Si_3 ، SiC ، ZrO_2 و HfO_2 روش‌هایی امیدبخش برای بهینه‌سازی ویژگی‌های MoSi_2 هستند [۴، ۱۰، ۱۱].

ترکیب بین‌فلزی TiB_2 تقویت‌کننده‌ای است که به‌دلیل داشتن خواصی بی‌نظیر مانند دمای ذوب بالای 2970°C و چگالی پایین $4/52\text{ g/cm}^3$ ، سختی بالای 1800HK ، مدول الاستیک بالای 575 - 510 GPa ، رسانش گرمایی بالای 25 W/m.K ، ضریب انبساط گرمایی پایین، مقاومت به سایش عالی، رسانایی الکتریکی قابل قبول، خواص دیرگدازی عالی و نیز خستگی بودن شیمیایی به‌طور وسیع در برخی از شاخه‌های صنعت استفاده می‌شود. ساختار بلوری این ترکیب هگزاگونال است [۱۲]. ترکیب TiB_2 عموماً از احیای TiO_2 و B_2O_3 با کربن یا یک فلز فعال و به‌صورت یک واکنش احتراقی خودپیشرونده تولید می‌شود [۱۳].

از روش‌های تولید MoSi_2 ، متالورژی پودر، فشردن ایزواستاتیک داغ، آلیاژسازی مکانیکی، فرایندهای پلاسمایی

و فرایندهای رسوب از بخار را می‌توان نام برد. روش آلیاژسازی مکانیکی بر پایه واکنش حالت جامد در دمای اتاق به‌عنوان روشی جدید در تولید مواد پودری با ساختارهای بسیار ریز و نانو شناخته شده است. با توجه به این‌که تمام واکنش‌ها در طول این فرایند در حالت جامد انجام می‌شود، برای تولید ترکیبات با نقطه ذوب بالا نظیر MoSi_2 بسیار مناسب است [۱۴].

گزارش‌های بسیاری در مورد ساخت ترکیب بین‌فلزی MoSi_2 به روش آلیاژسازی مکانیکی ارائه شده است [۷-۹] و [۱۵-۱۷]. پژوهش‌هایی در زمینه ساخت کامپوزیت و نانوکامپوزیت MoSi_2 با تقویت‌کننده‌های مختلف صورت گرفته است. زمانی و همکاران [۴] گزارش کردند که تشکیل پودر نانوکامپوزیت $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ پس از ۴۸ ساعت آلیاژسازی مکانیکی رخ می‌دهد. ذاکری و همکاران [۳] نشان دادند با استفاده از عناصر اولیه، پودر نانو کامپوزیت $\text{MoSi}_2\text{-TiC}$ در ۳۰ ساعت تولید می‌شود. در همین راستا ذاکری و همکاران در پژوهش‌های اخیر خود از تقویت‌کننده SiC به جای TiC استفاده کردند و مشخص نمودند که در ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری نانوکامپوزیت $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ تولید می‌شود. در مراجع به‌ساخت نانوکامپوزیت زمینه MoSi_2 با ذرات تقویت‌کننده TiB_2 به‌وسیله روش آلیاژسازی مکانیکی برای تولید پودرهای مناسب برای فرایند پاشش گرمایی^۳ اشاره‌ای نشده است. هدف این مقاله بررسی ساخت ترکیب MoSi_2 و ساخت نانوکامپوزیت $\text{MoSi}_2\text{-TiB}_2$ از دو روش بود. بنابراین در این پژوهش عوامل موثر بر فرایند ساخت و تأثیر آن‌ها بر خواص فرآورده‌ای که خواص لازم برای فرایند پاشش گرمایی را داشته باشد مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش پژوهش

در این پژوهش برای انجام فرایند آلیاژسازی مکانیکی از پودر مولیبدن با خلوص ۹۹/۸ درصد ساخت شرکت رید-هین^۴، سیلیسیم با خلوص ۹۹ درصد ساخت شرکت آلد ریچ^۵، تیتانیوم

خلوص ۹۸ درصد ساخت شرکت مرک^۶ آلمان، پودر بور با خلوص ۹۹ درصد و اندازه ذرات میانگین ۲ میکرون ساخت شرکت مرک آلمان و پودر ترکیب تیتانیوم بوراید با خلوص ۹۸ درصد و اندازه ذرات میانگین ۵ میکرون ساخت کشور روسیه استفاده شد. برای انجام فرایند آلیاژسازی مکانیکی از آسیاب گلوله‌ای آزمایشگاهی دو محفظه‌ای، با دور 500 rpm و نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به ۱ و ۵ گلوله فولادی به قطر 2 cm استفاده شد. برای جلوگیری از اکسیدشدن ذرات پودر حین آلیاژسازی مکانیکی، عملیات در اتمسفر گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹ درصد انجام گرفت.

اولین بخش از آزمایش‌ها، ساخت MoSi_2 با روش آلیاژسازی مکانیکی از مخلوط پودرهای مولیبدن و سیلیسیم بود که برای تولید MoSi_2 ، آسیاب‌کاری تا ۶۰ ساعت انجام شد. بخش دوم آزمایش‌ها برای ساخت پودر نانوکامپوزیت زمینه MoSi_2 با دو نسبت وزنی ۱۰ و ۲۰ درصد تقویت‌کننده TiB_2 از طریق آلیاژسازی مکانیکی انجام شد. این نانوکامپوزیت از دو روش ساخته شد. در روش اول نمونه‌های پودری عناصر اولیه مولیبدن، سیلیسیم، تیتانیوم و بور با نسبت استوکیومتری تا زمان ۶۰ ساعت مورد آسیاب‌کاری قرار گرفتند. در روش دوم ابتدا MoSi_2 از مولیبدن و سیلیسیم طی ۳۰ ساعت آسیاب‌کاری تولید و سپس پودر TiB_2 تجاری به آن اضافه شد و آسیاب‌کاری تا ۶۰ ساعت ادامه یافت. سپس پودرهای تولیدی تحت عملیات گرمایی به مدت یک ساعت در دمای 1000°C قرار گرفتند.

ریزسختی ذرات پودرهای آسیاب شده، با استفاده از دستگاه ریزسختی سنج مدل M-400 ساخت شرکت بوهرلر^۷ اندازه‌گیری شد. برای این کار نمونه‌های پودری مانع گرم، سنباده‌زنی و پولیش شدند. در تمامی آزمایش‌ها بار اعمالی و زمان توقف به ترتیب ۲۵ گرم و ۱۰ ثانیه انتخاب شد. به دلیل پراکندگی اعداد ریزسختی، این آزمون روی هر نمونه ۱۰ مرتبه تکرار و متوسط اعداد به دست آمده گزارش شد. برای درشت کردن ذرات ریز و مناسب سازی اندازه ذرات،

پودرهای نانوکامپوزیت ساخته شده برای استفاده در فرایند پاشش گرمایی تحت عملیات خشک کردن پاششی^{۱۰} قرار گرفتند. محلول مورد استفاده در عملیات خشک کردن پاششی از چسب پلی‌وینیل‌الکل^۹ به میزان ۲٪ وزنی، پودر نانوکامپوزیت MoSi₂-TiB₂ به میزان ۱۸٪ وزنی و مابقی آب دیونیزه با استفاده از هم‌زن مغناطیسی ساخته شد و عملیات خشک کردن محلول در دمای ۱۳۰°C و با سرعت ۱۱۵ rpm انجام گرفت. استفاده از هم‌زن مغناطیسی برای ایجاد سوسپانسیونی کاملاً یکنواخت و همگن است و باعث می‌شود ذرات احتمالی ناخواسته‌ی فولادی در پودر نانوکامپوزیت MoSi₂-TiB₂ جذب هسته مغناطیسی شده، خلوص پودر ترکیبی افزایش یابد. سپس دانه‌بندی فرآورده خشک شده توسط سرندهایی با اندازه سوراخ ۲۵۰-۵۳ μm صورت گرفت. اندازه‌گیری میزان کروی بودن و توزیع مساحت ذرات بعد از عملیات کلوخه‌سازی به کمک نرم‌افزار Clemex-Vision 4.0 انجام شد. میزان کروی بودن ذرات میکروسکوپی را کروییت آن می‌نامند. فاکتور کروییت عددی بین ۰ تا ۱ است و هرچه فاز مورد بررسی کروی‌تر باشد، میزان فاکتور کروییت به‌دست آمده برای آن فاز به عدد ۱ نزدیک‌تر خواهد بود. برای شناسایی فازهای موجود در فرآورده‌های مراحل مختلف آلیاژسازی مکانیکی از پراش پرتو ایکس^{۱۱} استفاده شد. آزمایش‌های پراش پرتو ایکس با دستگاه فیلیپس مدل X'pert-MPD تحت ولتاژ ۴۰KV و جریان ۴۰mA صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از پرتو ایکس CuK تکفام با طول موج ۱/۵۴۰۶Å استفاده شد و گام روبش ۰/۰۴ و ۲ در محدوده ۲۰-۹۰ بود. هم‌چنین برای بررسی رفتار گرمایی و ارایه مکانیزم تشکیل نانوکامپوزیت نمونه‌های آسیاب‌کاری شده، از آزمون تحلیل گرمایی کالری‌متری روبشی تفاضلی^{۱۱} با دستگاه STA مدل PC Luxx تحت نرخ گرمایش ۱۰°C/min و در محدوده دمایی ۲۵ تا ۱۲۰۰°C در اتمسفر گاز آرگون استفاده شد.

ریخت (مورفولوژی) و ریزساختار سطح مقطع ذرات پودر مواد اولیه و نمونه‌های تولیدشده پس از فرایند آلیاژسازی

مکانیکی و توزیع اندازه ذرات بعد از عملیات کلوخه‌سازی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۲} فیلیپس مدل XL30 بررسی شد.

اندازه دانه پودرها پس از فرایند آلیاژسازی مکانیکی در انعکاس‌های زاویه کم و با استفاده از رابطه ۱ معروف به رابطه ویلیامسون - هال [۱۸ و ۱۹] محاسبه شد.

$$S_r \cos \theta = \frac{k\lambda}{d} + 2v \sin \theta \quad (1)$$

در رابطه ۱، کرنش داخلی، θ زاویه انعکاس، d اندازه دانه، r مجموع پهن‌شدگی ناشی از ریزدانه‌گی و کرنش داخلی و ثابت شرر $k=0.9$ است. منحنی قله الگوی پراش پرتو ایکس با تابع گوسی چهار متغیره برازش و r براساس روش وارن به‌صورت رابطه ۲ محاسبه شد.

$$S_r = \sqrt{S_o^2 - S_i^2} \quad (2)$$

در رابطه ۲، i و β_0 به‌ترتیب پهن‌شدگی ناشی از خطای دستگاه و پهن‌شدگی کل است. اندازه دانه d ، با رسم نمودار ویلیامسون-هال و تعیین عرض از مبدا به‌دست آمد.

۳- نتایج و بحث

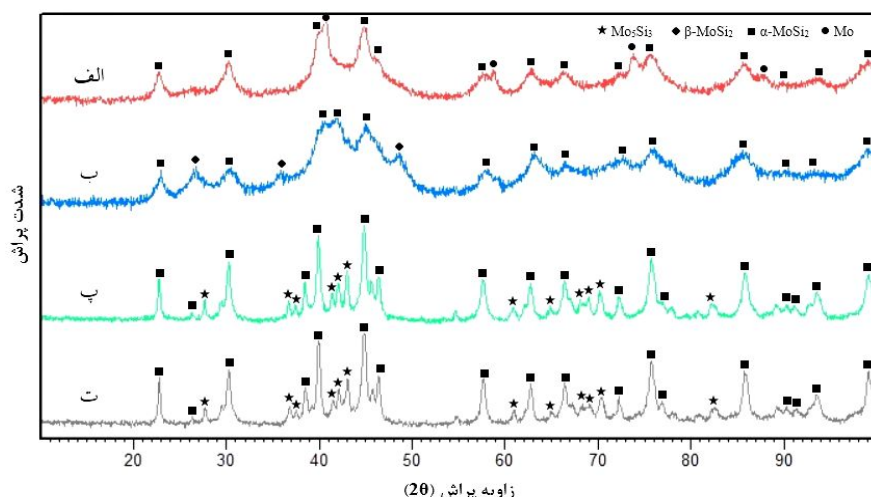
۳-۱- آلیاژسازی مکانیکی و عملیات گرمایی

۳-۱-۱- ساخت ترکیب بین‌فلزی MoSi₂ با عناصر اولیه

دو عنصر مولیبدن و سیلیسیم در آسیاب‌کاری با نسبت ۱ به ۲ وارد شده‌اند و باید طی یک واکنش گرمازا به ترکیب بین‌فلزی MoSi₂ تبدیل شوند. واکنش انجام شده در حین آسیاب‌کاری مطابق واکنش ۳ [۲۰] است:



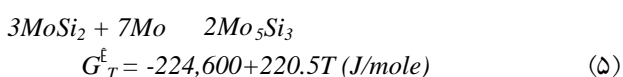
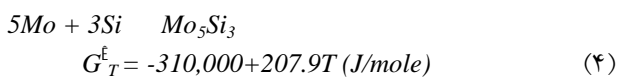
شکل ۱، الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب (MT0) MoSi₂ با دو ساختار فازی -MoSi₂(C11b) و -MoSi₂(C40) پس از ۳۰ و ۶۰ ساعت آسیاب‌کاری قبل و بعد از عملیات گرمایی را نشان می‌دهد. همان‌طورکه مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیاب‌کاری قله‌های عناصر اولیه (Si) ناپدید و از شدت برخی دیگر (Mo) کاسته می‌شود و پهنای آن‌ها



شکل ۱- الگوهای XRD از نمونه MT0 آسیاب شده: الف) ۳۰ ساعت آسیاب کاری، ب) ۶۰ ساعت آسیاب کاری، پ) ۳۰ ساعت آسیاب کاری و عملیات گرمایی و ت) ۶۰ ساعت آسیاب کاری و عملیات گرمایی

فازهای غیر تعادلی در دمای اتاق می‌شود. از سوی دیگر حرارت‌دهی منجر به تشکیل فاز تعادلی (MoSi_2) پس از سرد کردن تا دمای اتاق شد.

همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، پس از گرمادهی قله Mo_5Si_3 نیز ظاهر شده است. تشکیل Mo_5Si_3 را می‌توان به دو دلیل نسبت داد. اول اینکه در طی عملیات گرمایی مقداری از مولیبدن باقیمانده با سیلیسیم باقیمانده، که در اثر ضربه جذب بالای مولیبدن پراش پرتو آن محو شده است، واکنش داده و Mo_5Si_3 تشکیل می‌شود. دوم اینکه فاز MoSi_2 و مولیبدن باقی‌مانده به Mo_5Si_3 تبدیل می‌شود که مطابق با واکنش‌های ۴ و ۵ [۲۰] است.



با توجه به دو واکنش فوق و اطلاعات ترمودینامیکی ارائه شده تغییر انرژی آزاد استاندارد این دو واکنش در دمای اتاق و در دمای عملیات گرمایی منفی است. بنابراین امکان انجام واکنش ۴ نسبت به واکنش ۵ بیش‌تر است و تمام پودر مولیبدن در واکنش ۴ مصرف می‌شود.

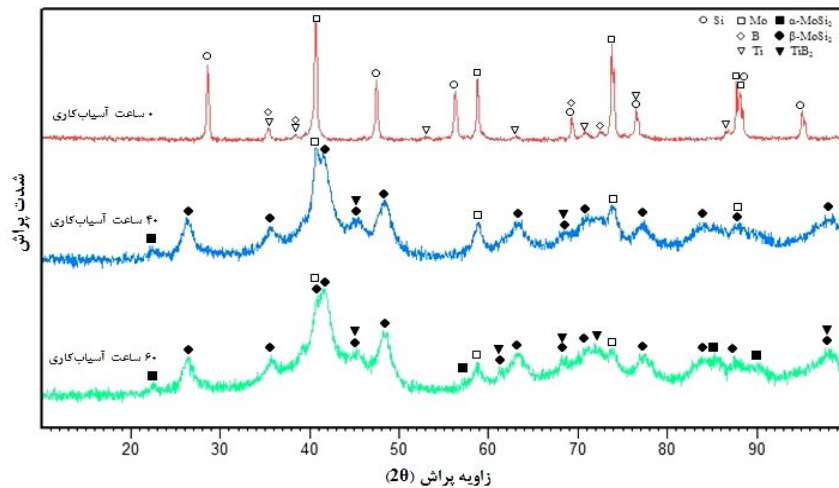
پهن شدن قله‌های MoSi_2 در الگوی پراش پرتو ایکس،

به‌طور تدریجی افزایش می‌یابد. کاهش شدت قله‌ها در اثر فرایند آلیاژسازی مکانیکی به ریز شدن دانه‌ها و افزایش کرنش شبکه مربوط می‌شود. کاهش اندازه دانه‌ها و افزایش کرنش شبکه ناشی از ایجاد نابجایی‌ها، مرز دانه‌ها و تشکیل مرزهای فرعی در طی فرایند است. با افزایش زمان آسیاب‌کاری، محلول جامد $\text{Mo}(\text{Si})$ به حالت اشباع می‌رسد و ترکیب بین‌فلزی MoSi_2 تشکیل می‌شود.

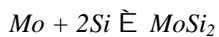
پس از ۳۰ ساعت آسیاب‌کاری، اندازه دانه فازهای موجود کاهش می‌یابد. هم‌چنین پس از گذشت ۳۰ ساعت از آسیاب‌کاری هم‌چنان قله اصلی مولیبدن (110) در نمودار الگوی پراش پرتو ایکس موجود است. افزایش زمان آسیاب‌کاری تا ۶۰ ساعت منجر به ناپدید شدن قله‌های Mo به دلیل کم بودن مقدار آن و نانوبلور شدن در الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۱) شد. این امر نشان می‌دهد که MoSi_2 با ساختار تتراگونال بعد از ۶۰ ساعت آسیاب‌کاری تشکیل شده است. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود پس از عملیات گرمایی، قله مولیبدن به سبب تشکیل MoSi_2 پس از حرارت‌دهی به‌طور کامل ناپدید شده است. هم‌چنین فاز MoSi_2 به MoSi_2 تبدیل شده است. به این دلیل که آلیاژسازی مکانیکی فرایندی غیر تعادلی است، منجر به تشکیل

جدول ۱- میانگین اندازه دانه و میکروکرنش پودر MoSi_2 آسیاب شده پیش و پس از عملیات گرمایی

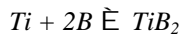
| ساختار بلوری | زمان (ساعت) | | | | زمان (ساعت) | | | |
|-------------------|----------------------|------|---------------------|------|----------------------|------|---------------------|------|
| | پیش از عملیات گرمایی | | پس از عملیات گرمایی | | پیش از عملیات گرمایی | | پس از عملیات گرمایی | |
| | d(nm) | (%) | d(nm) | (%) | d(nm) | (%) | d(nm) | (%) |
| - MoSi_2 | ۱۵/۹ | ۰/۷۴ | ۳۳/۸ | ۰/۱۹ | ۲۱ | ۰/۱۵ | ۹/۴ | ۱/۰۲ |
| - MoSi_2 | - | - | - | - | ۱۷/۷ | ۰/۷۵ | - | - |



شکل ۲- الگوهای XRD از نمونه MT1-10 آسیاب شده در زمان‌های مختلف



$$G_T^E = -131,800 + 65.1T \text{ (J/mole)} \quad (6)$$



$$G_T^E = -319,900 + 28.5T \text{ (J/mole)} \quad (7)$$

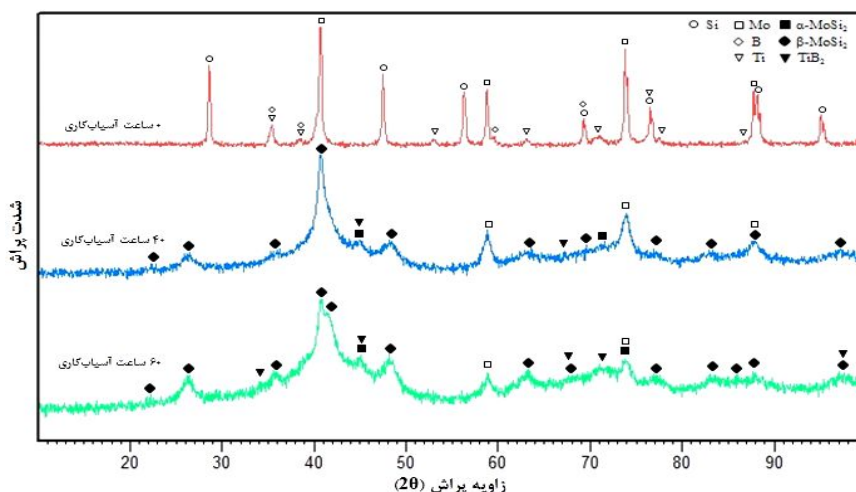
طبق اطلاعات ترمودینامیکی واکنش‌های ۶ و ۷، تغییر انرژی آزاد استاندارد این دو واکنش در دمای اتاق منفی است. البته به دلیل وجود سدهای سینتیکی، امکان انجام یک واکنش در دمای محیط دلیلی بر قطعی بودن انجام آن واکنش نخواهد بود. به خوبی شناخته شده که آلیاژسازی مکانیکی از طریق افزایش مرزانه‌ها به عنوان روش‌های نفوذ سریع، افزایش عیوب بلوری و خروج دینامیکی فراورده‌ها تولیدی در فصل مشترک مواد واکنش دهنده به گونه موثری قابلیت افزایش سینتیک واکنش‌ها در دمای محیط را داراست. شکل ۲، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه MT1-10 قبل از آسیاب کاری و پس از ۴۰ و ۶۰ ساعت آسیاب کاری را نشان می‌دهد. افزایش شدت، گسترده شدن قله و ناپدید شدن بعضی قله‌ها از اثرات افزایش زمان آسیاب کاری

ناشی از افزایش کرنش و ریز شدن دانه‌ها است. با استفاده از رابطه ۱ اندازه دانه و کرنش محاسبه شد. جدول ۱ اندازه دانه و کرنش شبکه MoSi_2 را در زمان ۳۰ و ۶۰ آسیاب کاری پیش و پس از عملیات گرمایی نشان می‌دهد.

۳-۱-۲- ساخت نانوکامپوزیت $\text{MoSi}_2\text{-TiB}_2$ تک مرحله‌ای

با عناصر اولیه

در این روش ساخت درجای نانوکامپوزیت زمینه MoSi_2 با ذرات تقویت کننده TiB_2 بدون تشکیل ترکیب‌های ناخواسته مانند Mo_5SiB_2 و TiSi_2 مورد نظر بود. برای تولید درجای نانوکامپوزیت $\text{MoSi}_2\text{-TiB}_2$ ، آلیاژسازی مکانیکی تک مرحله‌ای مخلوط پودرهای مولیبدن، سیلیسیم، تیتانیم و بور با دو ترکیب مطلوب $\text{MoSi}_2\text{-10wt\%TiB}_2$ (MT1-10) و $\text{MoSi}_2\text{-20wt\%TiB}_2$ (MT1-20) بر مبنای واکنش‌های ۶ و ۷ [۲۰] مورد مطالعه قرار گرفت.



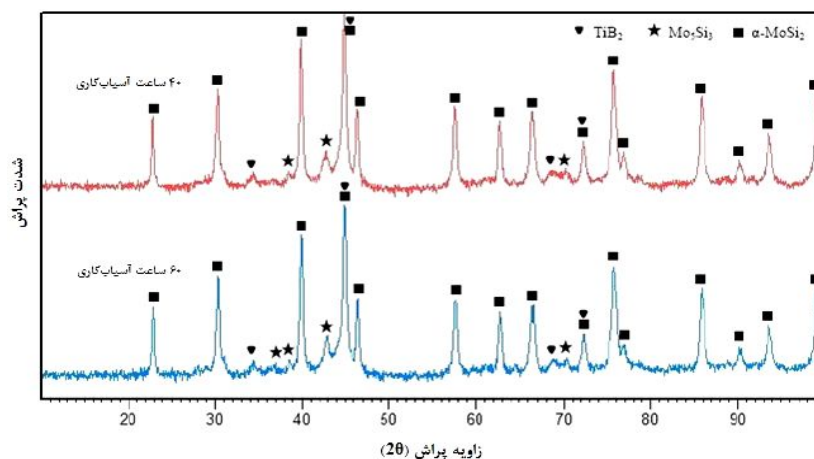
شکل ۳- الگوهای XRD از نمونه MT1-20 آسیاب شده در زمان‌های مختلف

کاهش اندازه دانه زمینه شود که منجر به کاهش شدت قله‌ها و عریض شدن آن‌ها شده است.

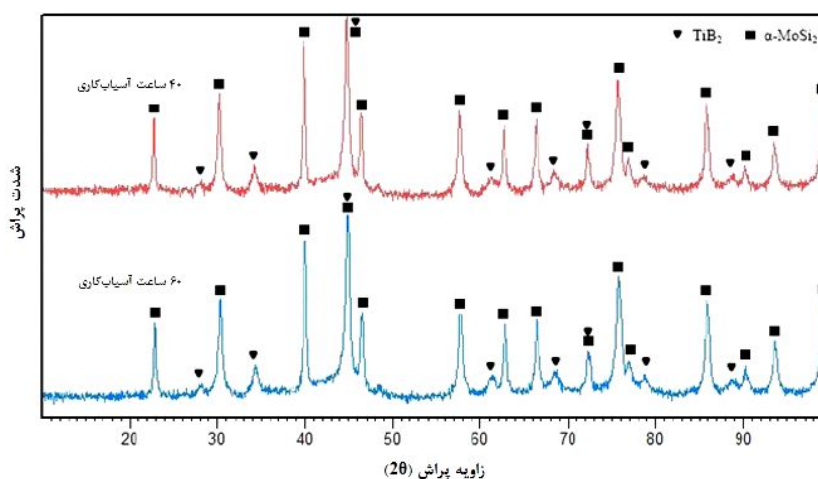
گرمادهی نمونه‌های آسیاب شده ۴۰ و ۶۰ ساعت برای هر دو نمونه در 1000°C در اتمسفر آرگون پس از یک ساعت انجام شد تا تأثیر عملیات گرمایی بر تبدیل فاز MoSi_2 به MoSi_2 ، اندازه دانه و کرنش شبکه ارزیابی شود. در نمونه‌های آسیاب شده MoSi_2 تشکیل شده دارای فاز α - MoSi_2 - شش‌وجهی است. به این دلیل که آلیاژسازی مکانیکی فرایندی غیر تعادلی است، منجر به تشکیل فازهای غیر تعادلی در دمای اتاق می‌شود. از سوی دیگر گرمادهی منجر به تشکیل فاز تعادلی (MoSi_2 -) شده است. هم‌چنین گرمادهی به واکنش جزئی مواد اولیه منجر شد. همان‌طور که در شکل‌های ۴ و ۵ دیده می‌شود، فازهای MoSi_2 و TiB_2 پس از گرمادهی تشکیل شد. به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که برای کامل شدن واکنش، انرژی بیشتری باید به وسیله روش مکانیکی تأمین شود. برای این هدف ابتدا انرژی مکانیکی بیشتری با ۶۰ ساعت آسیاب کاری به نمونه داده شد. در مرحله دوم انرژی گرمایی به وسیله گرمادهی در دمای بالا تأمین شد. در نهایت پودر نانوکامپوزیت MoSi_2 - TiB_2 در 1000°C پس از یک ساعت با موفقیت ساخته شد. هم‌چنین مشاهده می‌شود در نمونه MT1-20 نسبت به نمونه MT1-10 قله‌های TiB_2 بیش‌تری ظاهر شده است که این هم به دلیل بیش‌تر بودن درصد

است. همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود. پس از گذشت ۴۰ ساعت از زمان آسیاب کاری، بیش‌تر قله‌های مواد اولیه ناپدید (Si ، Ti ، B) و از شدت برخی دیگر (Mo) کاسته شده است. در عوض در الگوی پراش قله‌های جدیدی مربوط به ترکیب‌های MoSi_2 و قله‌های ضعیفی مربوط به TiB_2 پدیدار شده است. در واقع می‌توان گفت که مواد اولیه با یکدیگر واکنش داده، نانوکامپوزیت مورد نظر را تشکیل داده‌اند. تشکیل MoSi_2 با هر دو فاز و آغاز شده است که با توجه به شدت قله‌ها مشخص است مقدار فاز بیش‌تر است. پس از گذشت زمان ۶۰ ساعت آسیاب کاری از شدت قله مولیبدن در الگوی پراش کاسته (در محدوده $40^{\circ} = 2\theta$) و به میزان کمی بر شدت قله‌های فرآورده (MoSi_2 - و MoSi_2 - و TiB_2) افزوده شده است.

شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط نمونه MT1-20 قبل از آسیاب کاری و پس از ۴۰ و ۶۰ ساعت آسیاب کاری را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار می‌توان دریافت که با افزایش درصد تقویت‌کننده، کمی بر شدت قله‌های مربوط به TiB_2 افزوده شده است. هم‌چنین شدت قله‌های نمونه MT1-20 نسبت به نمونه MT1-10 با افزایش زمان آسیاب کاری کاهش بیش‌تری یافته است. دلیل این امر می‌تواند افزایش مقدار تقویت‌کننده TiB_2 باشد. TiB_2 یک فاز سخت است و می‌تواند خود به‌عنوان یک عامل ساینده به آسیاب کاری کمک کند و باعث



شکل ۴- الگوهای XRD نمونه MT1-10 پس از عملیات گرمایی در زمان ۴۰ و ۶۰ آسیاب کاری



شکل ۵- الگوهای XRD نمونه MT1-20 پس از عملیات گرمایی در زمان ۴۰ و ۶۰ آسیاب کاری

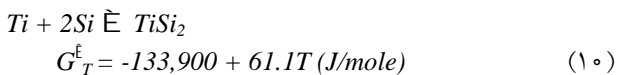
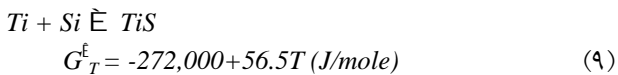
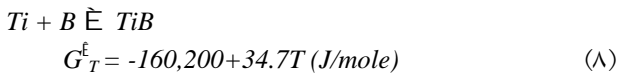
دوره طولانی تر از آسیاب کاری نیاز است.

گفتنی است مشابه تمامی مواد، این ترکیبها نیز به دلیل از بین رفتن کرنش شبکه و درشت تر شدن دانهها قلههایی تیزتر و با عرض کم تر دارند.

برای ارزیابی دقیق تر تشکیل نانوکامپوزیت، آزمون تحلیل گرمایی DSC برای نمونه MT1-20 انجام گرفت و نتایج حاصل در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶ یک قله گرماگیر در محدوده 100°C - 70°C وجود دارد که طبیعتاً در اثر خروج مولکولهای آب از پودر است. هم چنین دو قله گرمازا در حدود 500°C و 1080°C مشاهده می شود. در واقع قلههای اصلی مورد نظر و قابل بحث همین قلههای گرمازا هستند. قله

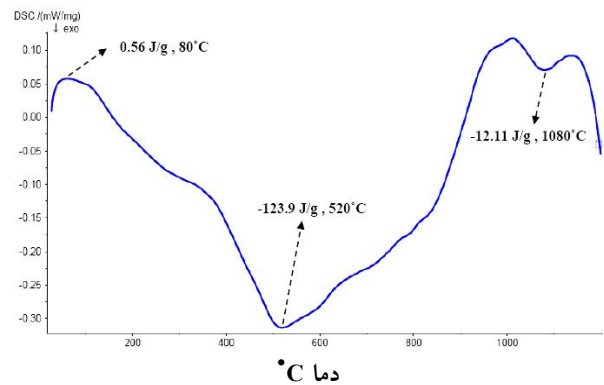
تیتانیوم و بور در نمونه MT1-20 است. هم چنین فاز Mo_5Si_3 در نمونه MT1-20 تشکیل نشده است، در حالی که در نمونه MT1-10 قله Mo_5Si_3 ظاهر شده است. به نظر می رسد با افزایش درصد تقویت کننده از ۱۰ به ۲۰ درصد تبدیل MoSi_2 به MoSi_2 در زمان کمتری صورت گرفته است. سوریانارایانا [۲۱] گزارش کرده است تبدیل MoSi_2 به MoSi_2 در اثر کاهش اندازه ذرات است که کاهش اندازه ذرات سبب پایین آمدن دمای تبدیل به می شود و تشکیل فاز MoSi_2 در زمان کمتری اتفاق می افتد. در این راستا یین و همکارانش [۱۵] مشخص کردند که تشکیل فاز MoSi_2 در مراحل اولیه آسیاب کاری صورت می گیرد و برای تشکیل Mo_5Si_3 به یک

ترکیب‌های احتمالی که بین عناصر تیتانیم، سیلیسیم و بور علاوه بر واکنش تشکیل تیتانیم بوراید (واکنش ۷) رخ می‌دهد مطابق واکنش‌های زیر است [۲۲].

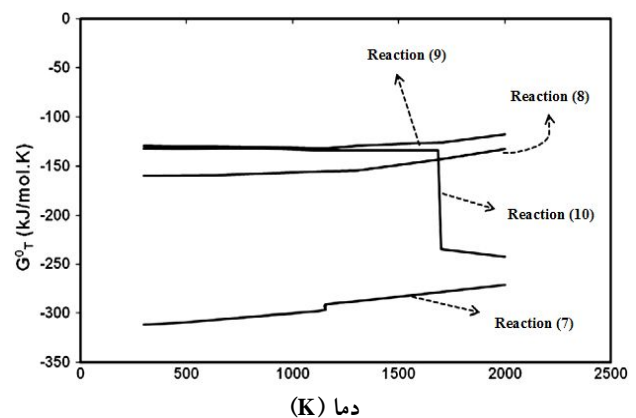


شکل ۷ تغییرات انرژی آزاد گیبس بر حسب دما برای واکنش‌های ۷ تا ۱۰ را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که فاز TiB_2 انرژی آزاد منفی تری نسبت به سایر فازها دارد یعنی به لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر است. هم‌چنین دمای تشکیل ترکیب TiB_2 در محدوده $1100^\circ C$ است که با نتایج تحلیل گرمایی مطابقت دارد. می‌توان نتیجه گرفت اگر شرایط جنبشی در طی آسیاب‌کاری فراهم باشد فاز TiB_2 قبل از بقیه تشکیل می‌شود. بنابراین مکانیزم تشکیل نانوکامپوزیت در این نمونه دو مرحله‌ایست و بدون شک قله گرمزای دوم که در دمای حدود $1080^\circ C$ اتفاق می‌افتد مربوط به تشکیل TiB_2 است. این نتایج گواهی بر صحت مطالعات حاصل از الگوهای پراش پرتو ایکس است. هم‌چنین نتایج مشابهی برای نمونه MT1-10 می‌توان مشاهده کرد.

در جدول ۲ تغییرات اندازه دانه و تغییرات میکروکرنش با زمان آسیاب‌کاری نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان آسیاب‌کاری، اندازه دانه برای دو نمونه MT1-10 و MT1-20 کاهش و میکروکرنش افزایش می‌یابد. ولی عملیات گرمایی منجر به رشد دانه‌ها و کاهش میکروکرنش شده است. هم‌چنین با توجه به جدول ۲ پس از عملیات گرمایی هنوز در ساختار نمونه‌ها کرنش باقی مانده است، برای حذف کامل کرنش در ساختار، به دما و زمان بیش‌تری برای آنیل نمونه‌ها نیاز است که با افزایش زمان یا دمای آنیل دانه‌هایی درشت و فاقد کرنش ایجاد می‌شود ولی رشد دانه‌ها باعث خارج شدن از محدوده نانومتری می‌شود.



شکل ۶- تحلیل گرمایی DSC برای نمونه MT1-20 با نرخ گرمایش 10 K/min در اتمسفر گاز آرگون

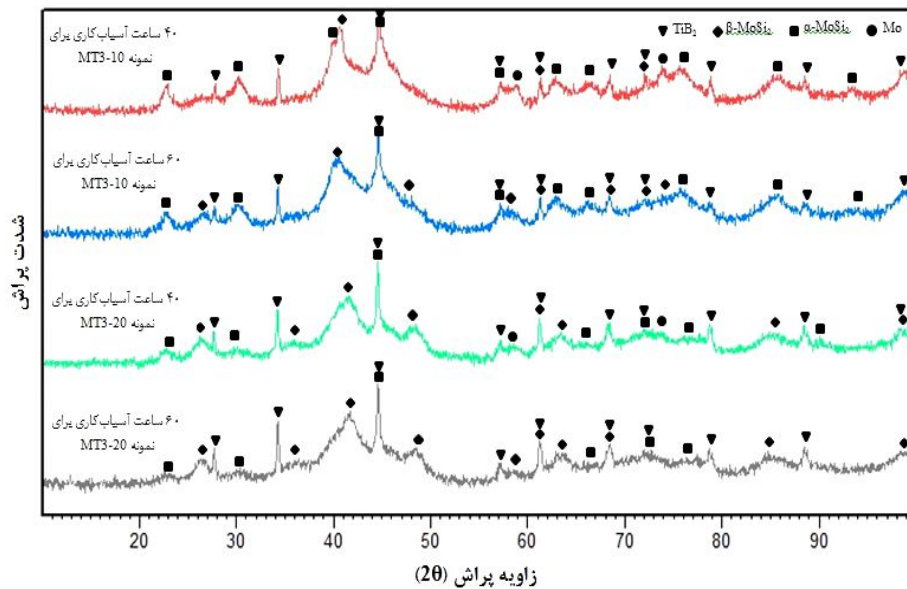


شکل ۷- تغییرات انرژی آزاد گیبس بر حسب دما برای واکنش‌های (۷) تا (۱۰) [۲۲]

گرمزای در محدوده $500^\circ C$ مربوط به تشکیل دی‌سیلیسیدمولیدن است. طبق مکانیزم تشکیل دی‌سیلیسیدمولیدن پیشنهاد شده توسط پژوهشگران [۹ و ۱۵-۱۷]، در طی فرایند آسیاب‌کاری، سیلیسیم (با شعاع اتمی 132 nm) در شبکه مولیدن (با شعاع اتمی 136 nm) حل شده، محلول جامد $Mo(Si)$ به اشباع رسیده است و طی یک واکنش گرمازا ترکیب بین‌فلزی $MoSi_2$ تشکیل می‌شود. بنابراین اولین مرحله در فرایند تشکیل نانوکامپوزیت $MoSi_2-TiB_2$ ، تشکیل $MoSi_2$ است. آنچه که توسط پژوهشگران [۲۲ و ۲۳] پیشنهاد شده این است که در مرحله بعد تیتانیم و بوری باقی‌مانده با هم واکنش می‌دهد و تیتانیم بوراید به دلیل بیش‌تر (منفی‌تر) بودن گرمای تشکیلش از بقیه ترکیباتی که احتمالاً می‌توانند به وجود آیند، تشکیل می‌شود.

جدول ۲- میانگین اندازه دانه و میکروکرنش نمونه MT1 آسیاب شده پیش و پس از عملیات گرمایی

| ساختار بلوری | ۴۰ ساعت آسیاب کاری | | | | ۶۰ ساعت آسیاب کاری | | | |
|--------------------|----------------------|-------|---------------------|-------|----------------------|-------|---------------------|-------|
| | پیش از عملیات گرمایی | | پس از عملیات گرمایی | | پیش از عملیات گرمایی | | پس از عملیات گرمایی | |
| | (%) | d(nm) | (%) | d(nm) | (%) | d(nm) | (%) | d(nm) |
| -MoSi ₂ | - | - | ۰/۲۸ | ۴۹/۵ | ۰/۶۱ | ۲۳/۵ | ۰/۷۷ | ۱۴ |
| -MoSi ₂ | ۰/۵۸ | ۳۴/۳ | - | - | - | - | ۰/۷۲ | ۱۳/۵ |
| TiB ₂ | ۰/۷ | ۸۶/۵ | ۰/۵ | ۹۲/۴ | ۰/۳۸ | ۵۳/۵ | ۱/۱ | ۳۵/۵ |
| -MoSi ₂ | - | - | ۰/۲۱ | ۴۲ | ۰/۸ | ۲۳/۹ | - | - |
| -MoSi ₂ | ۰/۶۳ | ۳۸/۵ | - | - | - | - | ۰/۹۷ | ۱۶/۹ |
| TiB ₂ | ۰/۷۴ | ۷۲/۹ | ۰/۴۵ | ۸۱/۵ | ۰/۱۵ | ۴۷/۸ | ۰/۹۷ | ۳۴/۶ |



شکل ۸- الگوهای XRD از نمونه‌های MT2-10 و MT2-20 آسیاب شده در زمان‌های مختلف

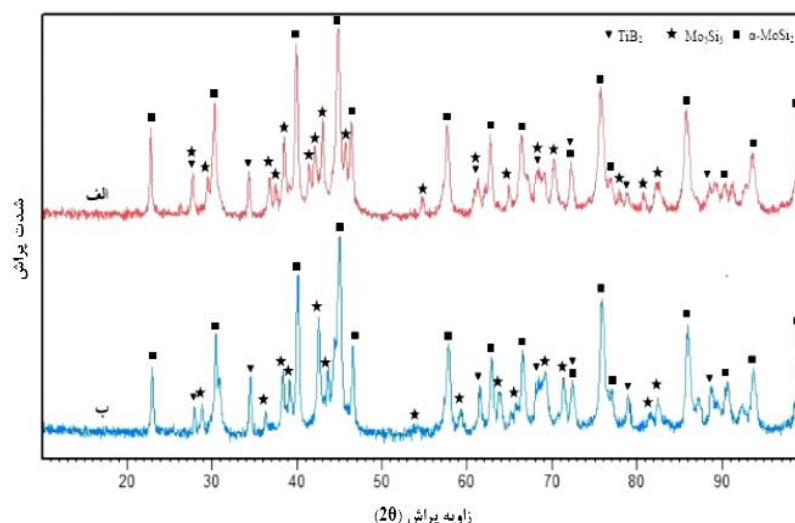
روش طی ۶۰ ساعت آسیاب کاری قله‌های مولیبدن ناپدید شده‌اند که به دلیل کم بودن مقدار مولیبدن و نانوبلور شدن، قله‌های مولیبدن ناپدید شده و قله MoSi₂ ظاهر شده است. قله‌های تقویت‌کننده تیزتر و نیز با عرض کم‌ترند که نشان می‌دهد فاز TiB₂ با دانه‌های بزرگتر در زمینه MoSi₂ قرار دارند. ولی در روش اول (MT1) با توجه به شدت کم قله‌های TiB₂ می‌توان گفت به دلیل عوامل متعددی مانند کرنش بالای ایجاد شده در شبکه بلوری تیتانیم بوراید و نانوبلوری شدن دانه‌های ذرات

۳-۱-۳- ساخت نانوکامپوزیت MoSi₂-TiB₂ دو مرحله‌ای با استفاده از پودر آماده تجاری TiB₂ در مرحله اول، ابتدا MoSi₂ از مولیبدن و سیلیسیم طی ۳۰ ساعت آسیاب کاری تولید شد و در مرحله دوم، پس از ساخت زمینه، پودر TiB₂ تجاری با دو درصد وزنی ۱۰ و ۲۰ افزوده شد و آسیاب کاری تا ۶۰ ساعت ادامه یافت.

شکل ۸، الگوهای XRD دو نمونه MT2-10 و MT2-20 پس از ۴۰ و ۶۰ ساعت آسیاب کاری را نشان می‌دهد. در این

جدول ۳- میانگین اندازه دانه و میکروکرنش نمونه MT2 آسیاب شده پیش و پس از عملیات گرمایی

| ۳۰ ساعت آسیاب کاری در مرحله دوم | | ۱۰ ساعت آسیاب کاری در مرحله دوم | | ساختمان بلوری | |
|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|---------------|---|
| پس از عملیات گرمایی | پیش از عملیات گرمایی | پس از عملیات گرمایی | پیش از عملیات گرمایی | | |
| d(nm) | d(nm) | d(nm) | d(nm) | | |
| ۰/۱۸ | ۳۷/۴ | ۱/۹۳ | ۱۲/۱ | - | - |
| - | - | ۰/۵۸ | ۱۶/۱ | - | - |
| ۰/۲۵ | ۷۷ | ۰/۷ | ۴۷/۸ | - | - |
| ۰/۵ | ۲۸/۸ | ۰/۹۵ | ۱۱/۷ | - | - |
| - | - | ۱/۳۴ | ۱۴/۴ | - | - |
| ۰/۲۵ | ۱۰۶/۶ | ۰/۷۲ | ۵۱/۳ | - | - |



شکل ۹- الگوهای XRD: الف) نمونه MT2-10 ۶۰ ساعت آسیاب کاری شده پس از عملیات گرمایی و ب) نمونه MT2-20 ۶۰ ساعت آسیاب کاری شده پس از عملیات گرمایی

مثبت $(\Delta G^\circ(8)/1273 = +100.43 \text{ kJ/mole})$ نشان دهنده انجام نشدن واکنش ۱۱ حین عملیات گرمایی است. بنابراین مولیبدن باقی مانده با بور واکنش نمی دهد و با نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس شکل ۹ سازگار است.



$$\Delta G^\circ(8)/1273 = +100.43 \text{ kJ/mole}$$

در جدول ۳ تغییرات اندازه دانه و تغییرات میکروکرنش با زمان آسیاب کاری نشان داده شده است. مشاهده می شود که با

تیتانیم بوراید در زمان آسیاب کاری طولانی باشد. همان طور که در شکل ۹ مشخص است، پس از گرمادهی قله Mo_5Si_3 ظاهر شده است. تشکیل Mo_5Si_3 را می توان به دلایلی که در بخش ۳-۱-۱ توضیح داده شد، نسبت داد. همچنین ترکیب TiB_2 افزوده شده براساس واکنش ۱۱ [۲۰] و اطلاعات ترمودینامیکی ارایه شده، در زمینه پایدار است که به دلیل تغییر انرژی آزاد استاندارد این واکنش در دمای عملیات گرمایی مثبت است. این تغییر انرژی آزاد استاندارد

جدول ۴- مقادیر میانگین سختی سه نمونه ساخته شده و درصد افزایش سختی

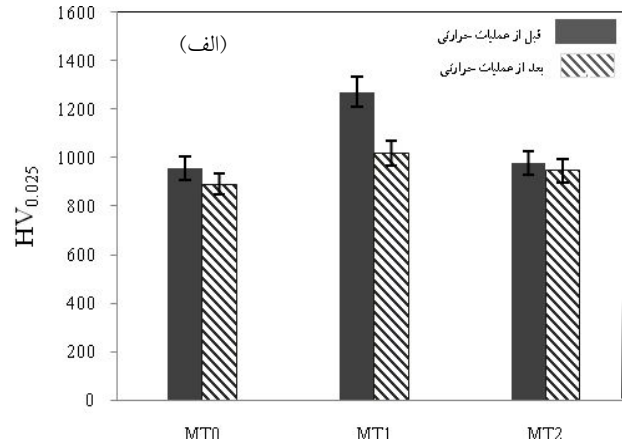
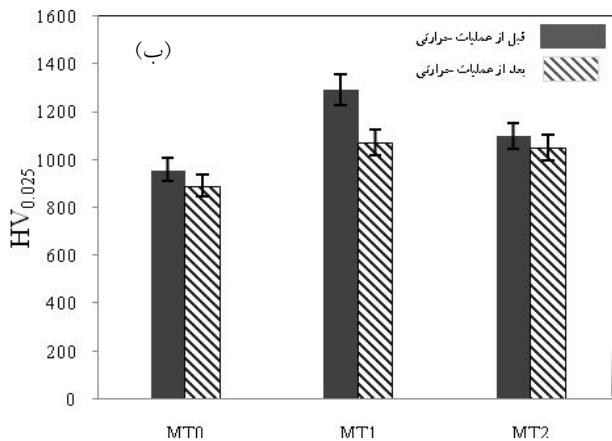
| نمونه | میانگین سختی ($HV_{0.025}$) | | درصد افزایش سختی نسبت به MT0 | |
|-------|-------------------------------|---------------------|------------------------------|---------------------|
| | پیش از عملیات گرمایی | پس از عملیات گرمایی | پیش از عملیات گرمایی | پس از عملیات گرمایی |
| MT0 | ۹۵۷ | ۸۹۱ | - | - |
| MT1 | ۱۲۷۲ | ۱۰۱۸ | ۱۴/۲ | ۳۲/۹ |
| | ۱۲۹۳ | ۱۰۷۲ | ۲۰/۳ | ۳۵/۱ |
| MT2 | ۹۷۹ | ۹۴۷ | ۶/۳ | ۲/۳ |
| | ۱۰۹۸ | ۱۰۵۱ | ۱۷/۹ | ۱۴/۷ |

۳-۲- ارزیابی سختی ذرات پودر

برای ارزیابی روند تغییرات سختی نمونه حین آلیاژسازی مکانیکی و بررسی اثر تشکیل ساختار نانومتری در سه نمونه، MT1 و MT2 آزمون ریزسختی سنجی روی نمونه‌ها انجام شد. جدول ۴ مقادیر سختی به دست آمده از سه نمونه و درصد افزایش سختی را نشان می‌دهد. افزودن فاز سخت TiB_2 تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر سختی $MoSi_2$ داشته است. شکل ۱۰ مقایسه مقادیر ریزسختی ذرات پودر سه نمونه MT0، MT1 و MT2 را نشان می‌دهد.

با توجه به جدول ۴، سختی نمونه‌ی MT1-10 نسبت به نمونه‌ی MT0 با حضور فاز سخت (TiB_2) افزایش می‌یابد و درصد افزایش سختی در نمونه نانوکامپوزیتی به حدود ۳۳٪ می‌رسد. با افزایش مقدار TiB_2 از ۱۰ به ۲۰٪، افزایش سختی به حدود ۳۵٪ می‌رسد. در مقایسه میکروسختی نمونه‌ی MT2-10 با نمونه‌ی MT0 افزایش سختی به ۲/۳٪ می‌رسد که نشان می‌دهد افزودن ۱۰ درصد وزنی TiB_2 تجاری تأثیر قابل توجهی بر سختی نانوکامپوزیت نداشته است، در حالی که با افزایش مقدار TiB_2 از ۱۰ به ۲۰٪، افزایش سختی به حدود ۱۵٪ می‌رسد. پس از عملیات گرمایی سختی کاهش می‌یابد، این کاهش سختی پس از عملیات گرمایی را می‌توان به از بین رفتن اثرات کارسختی در اثر فرایندهای بازایی با قرار گرفتن نمونه در دمای بالا نسبت داد. افزایش سختی نمونه MT1 نسبت به نمونه MT2 می‌تواند به دلیل ریزتر بودن اندازه ذرات و اندازه

افزایش زمان آسیاب‌کاری، اندازه دانه برای دو نمونه MT2-10 و MT2-20 کاهش و میکروکرنش افزایش می‌یابد. براساس این جدول با افزودن TiB_2 تجاری میزان کاهش اندازه دانه $MoSi_2$ در نمونه MT2 نسبت به کاهش اندازه دانه $MoSi_2$ در نمونه MT1 بیش‌تر است. مجدداً می‌توان این مطلب را به حضور فاز سخت TiB_2 نسبت داد که تغییر فرم کم‌تری نسبت به زمینه می‌یابد و به صورت الاستیک مقداری از فشار اعمالی را تحمل می‌کند. در این حالت مقدار فشار موثر روی فاز پلاستیک افزایش می‌یابد. در واقع نیاز به تغییر شکل بیش‌تر ذرات نرم برای پرکردن فضاهای خالی در نقاط تماس با ذرات سخت دارد. بنابراین ذرات درشت‌تر در مقایسه با ذرات ریز به دلیل نرخ انتقال بار بالاتر به زمینه باعث افزایش نرخ کار سختی می‌شوند. هم‌چنین پس از عملیات گرمایی دانه‌های $MoSi_2$ - در نمونه MT2 رشد بیش‌تری نسبت به نمونه MT1 داشته‌اند. این به دلیل آن است دانه‌های $MoSi_2$ - در نمونه MT2 نسبت به نمونه MT1 ریزترند و دانه‌های ریزتر به دلیل داشتن انحنای بیش‌تر در مرز دانه، نیرو محرکه^{۱۳} بیش‌تری برای رشد دارند. به عبارتی دانه‌های ریز با نرخ رشد بیش‌تری نسبت به دانه‌های درشت‌تر MT0 رشد می‌یابند. بنابراین به ازای دما و زمان ثابت دانه‌های ریزتر (نمونه MT2) نسبت به دانه‌های درشت‌تر (نمونه MT1) رشد بیش‌تری دارند [۲۴].



شکل ۱۰- مقایسه سختی MT0، MT1 و MT2 در ۶۰ ساعت آسیاب کاری قبل و بعد از عملیات گرمایی: الف) MoSi_2 و $\text{MoSi}_2\text{-}10\text{wt}\%\text{TiB}_2$ و ب) MoSi_2 و $\text{MoSi}_2\text{-}20\text{wt}\%\text{TiB}_2$

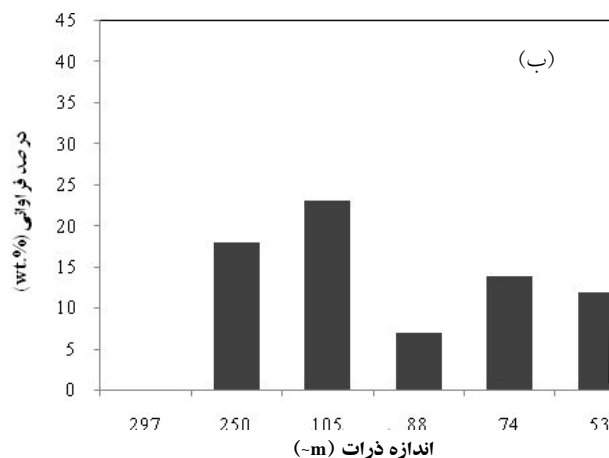
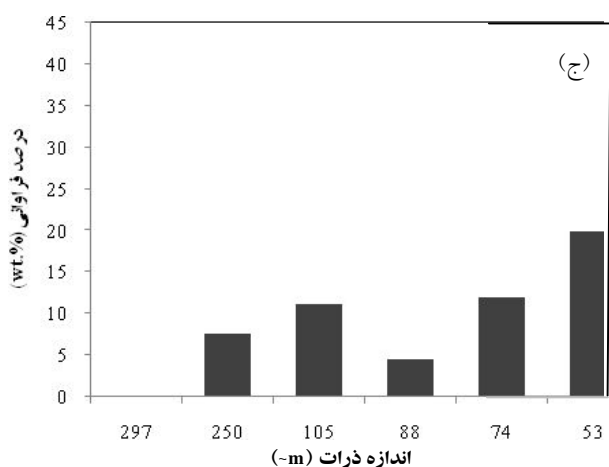
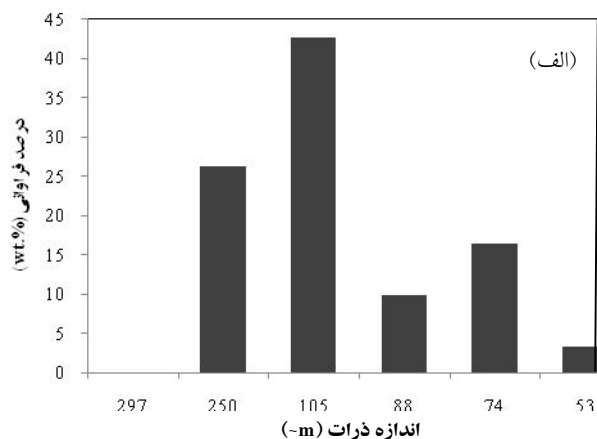
برای این فرایند وجود دارد [۲۵]. در این پژوهش از کلوخه‌سازی، به دلیل تولید پودری با کیفیت از نظر ریخت و استحکام پودر، مورد توجه قرار گرفت. شکل ۱۱ توزیع اندازه ذرات نمونه‌های MT0، MT1 و MT2 پس از عملیات کلوخه‌سازی را نشان می‌دهد. نمودارهای شکل ۱۱ با توجه به نتایج حاصل از تحلیل سرند مخلوط‌های پودری به دست آمده‌اند. همان‌طور که در شکل ۱۱ دیده می‌شود بیش‌تر از ۴۰٪ ذرات MT0 در بازه ۲۵۰-۱۰۵ میکرومتر است ولی تقریباً ۲۰٪ اندازه ذرات MT1 و MT2 در بازه ۲۵۰-۱۰۵ میکرومتر است. با توجه به پایین بودن دقت آنالیز سرند برای تایید توزیع اندازه ذرات از تصاویر میکروسکوپی استفاده شد. شکل ۱۲ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع ذرات پودرهای MoSi_2 پس از ۶۰ ساعت آسیاب کاری و $\text{MoSi}_2\text{-}20\text{wt}\%\text{TiB}_2$ قبل از آسیاب کاری و پس از ۶۰ ساعت آسیاب کاری و هم‌چنین از سطح مقطع ذرات بعد از عملیات کلوخه‌سازی در دو روش را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۱۲-الف دیده می‌شود مخلوط پودرهای اولیه قبل از آسیاب کاری، توزیع اندازه ذره متفاوتی دارند. آسیاب کردن این مخلوط به مدت ۶۰ ساعت به تشکیل ذرات بسیار ریزی منجر شد. ماهیت و شکل ذرات کاملاً متفاوت از مواد اولیه است و ذرات به یک‌دیگر آگلومره شده‌اند. با گذشت ۶۰ ساعت

دانه TiB_2 در روش اول (با استفاده از عناصر تیتانیم و بور که از همان ابتدا به مدت ۶۰ ساعت آسیاب کاری شد) نسبت به TiB_2 تجاری که در روش دوم با زمان آسیاب کاری کم‌تری افزوده شد.

با بررسی نتایج حاصل، مشخص شد پودرهای تولیدی از روش اول حاوی ذرات TiB_2 ریزتر، پرشدن راحت‌تر فضاهای خالی میان TiB_2 به وسیله زمینه نرم و با قابلیت تراکم‌پذیری بیش‌تر دارای ریزسختی بالاتری است. این ذرات ریز برای کلوخه‌سازی مستعدترند، در حالی که پودرهای تولیدی از روش دوم حاوی ذرات TiB_2 درشت‌تر، جابه‌جایی ذرات زمینه را محدود کرده، باعث کند شدن مکانیزم تراکم شدن می‌شوند و دارای ریزسختی کم‌تری هستند.

۳-۳- کلوخه‌سازی پودر آلیاژسازی شده

نانوذرات را به دلایلی مثل نرخ سیلان کم، تمایل به کلوخه شدن شدید حین پاشش، نیاز به جریان زیاد گاز برای پاشش، نرخ رسوب ناکارآمد به زیرلایه (به دلیل تمایل کم ساکن شدن نانوذرات) و چسبندگی زیاد به دیواره تغذیه‌کننده‌ی تفنگ پاشش، نمی‌توان به صورت مستقیم پاشش گرمایی داد. از این رو باید اندازه ذرات را از نانومتر به میکرومتر تبدیل نمود. معمولاً دو روش اصلی شامل تف جوشی-خردکردن و کلوخه‌کردن



شکل ۱۱- توزیع اندازه ذرات: الف) MT0، ب) MT1-20، ج) MT2-20

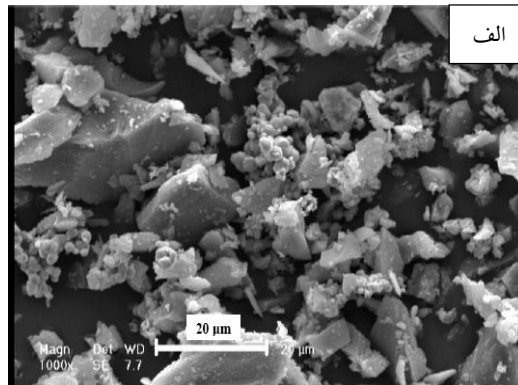
MT1 و MT2 تقریباً با هم یکی بوده و بیش‌تر از نمونه MT0 است. به‌نظر می‌رسد با افزودن ترکیب TiB_2 به‌عنوان تقویت‌کننده به $MoSi_2$ میزان کروی شدن ذرات بیش‌تر شده است و اندازه ذرات مطلوبی به‌دست‌آمده است. از مقایسه نمودارهای شکل ۱۳ می‌توان دریافت که توزیع مساحت ذرات نمونه MT0 پراکنده است ولی بیش‌تر توزیع مساحت ذرات دو نمونه MT1 و MT2 در محدوده $600-300 \mu m^2$ است که با توزیع اندازه ذرات دو نمونه در محدوده $74-53 \mu m$ متناسب است.

۴- نتیجه‌گیری

پودر نانوکامپوزیت $MoSi_2-TiB_2$ با دو روش با استفاده از عناصر اولیه و TiB_2 تجاری به‌وسیله آسیاب گلوله‌ای تولید شد.

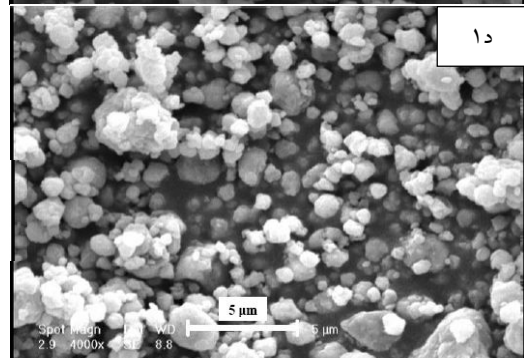
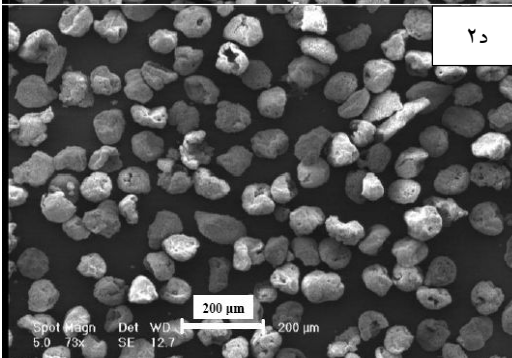
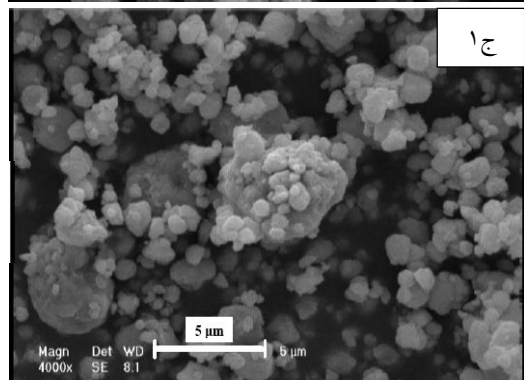
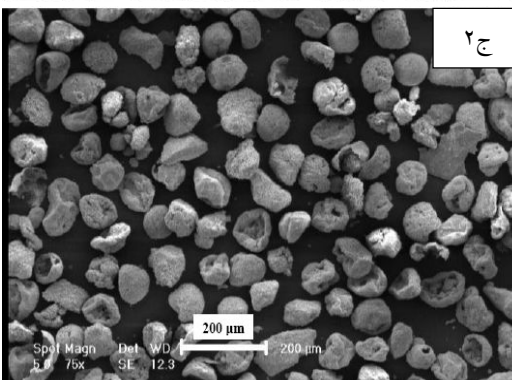
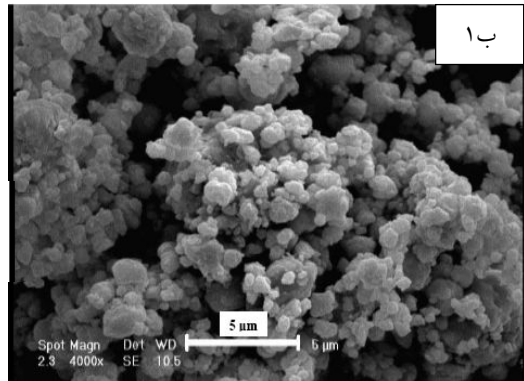
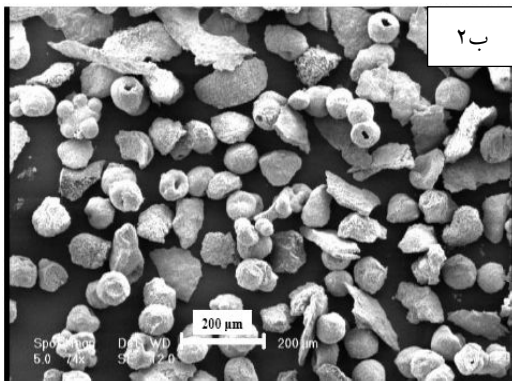
آسیاب‌کاری کاهش قابل توجه در اندازه ذرات اتفاق افتاده است. متوسط اندازه ذرات پودر حاصل از فرایند آلیاژسازی مکانیکی 500 nm است، لذا این‌گونه ذرات از قابلیت مطلوب برای پاشش برخوردار نیست و بخش زیادی از پودر به محض قرار گرفتن در افشانک (تفنگ پلاسما) در فضا معلق و به‌سمت زیرلایه پرتاب نمی‌شوند. برای رفع این مشکل و درشت شدن ذرات از روش خشک کردن پاششی استفاده شد. همان‌طور که در تصاویر ب ۲ تا د ۲ در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود متوسط اندازه ذرات بعد از عملیات کلوخه‌سازی $100 \mu m$ است.

شکل ۱۳ میزان کروی بودن ذرات و توزیع مساحت ذرات را توسط نرم افزار Clemex نشان می‌دهد. با توجه به نتایج حاصل مشخص شد که میزان کروی بودن ذرات نمونه‌های

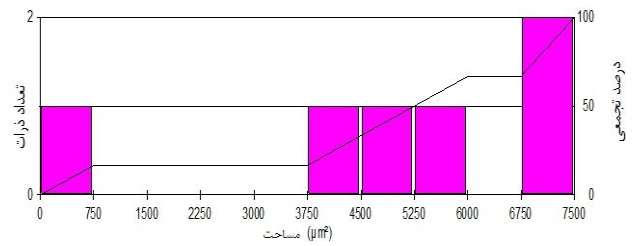
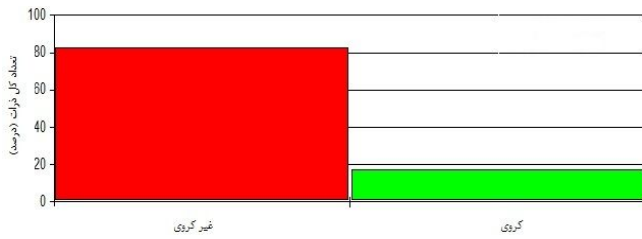


بعد از فرایند کلوخه‌سازی

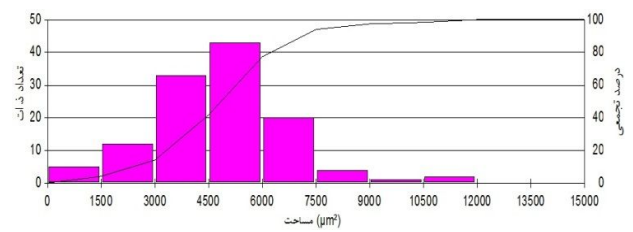
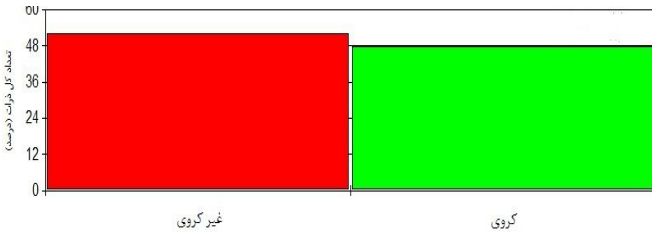
بعد از فرایند آلیاژسازی مکانیکی



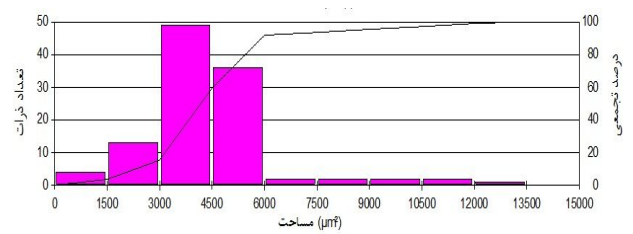
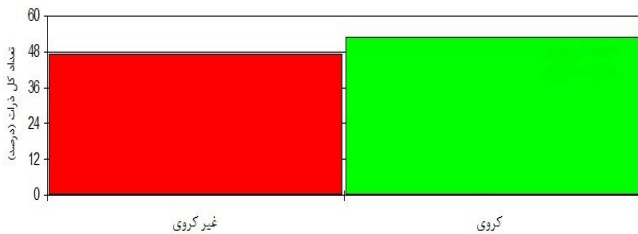
شکل ۱۲- تصاویر SEM از سطح مقطع ذرات پودر نمونه‌های MT0، MT1-20 و MT2-20 (الف) قبل از آسیاب کاری نمونه MT1، (ب) ۶۰ ساعت آسیاب کاری نمونه MT0، (ج) ۶۰ ساعت آسیاب کاری نمونه MT1، (د) ۶۰ ساعت آسیاب کاری نمونه MT2 و (۲ تا ۲د) ذرات کلوخه و دانه‌بندی شده نمونه‌های MT0، MT1، MT2



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱۳- میزان کروی بودن ذرات و توزیع مساحت ذرات: الف) MT0، ب) MT1 و ج) MT2

کمترین میزان کروییت ذرات (۱۷٪) مربوط به نمونه MT0 و بیشترین میزان کروییت (۵۳٪) مربوط به نمونه MT2-20 است. براساس یافته‌های پژوهش مشخص شد پودر نانوکامپوزیت تولید شده از روش اول (MT1-20) با توجه به بالاتر بودن ریزسختی آن و میزان کروییت مطلوب پس از عملیات کلوخه‌سازی از کیفیت بالایی برای استفاده در فرایند پاشش گرمایی برخوردار است.

نتایج نشان داد پودر تولیدی از روش اول حاوی ذرات ریز TiB_2 دارای ریز سختی بالاتری نسبت به پودر تولیدی از روش دوم است. بیشترین سختی مربوط به نمونه MT1-20 برابر $1293HV$ و کم‌ترین سختی مربوط به نمونه MT0 برابر $957HV$ است. کلوخه‌سازی پودرها برای استفاده در فرایند پاشش گرمایی از روش خشک کردن پاششی انجام شد و با کمک نرم‌افزار Clemex میزان کروی بودن ذرات مشخص شد.

واژه‌نامه

- | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|---|
| 1. body-centered tetragonal | 6. Merck | 11. differential scanning calorimetry (DSC) |
| 2. body-centered cubic | 7. Buehler | 12. scanning electron microscopy (SEM) |
| 3. thermal spraying | 8. spray drying | 13. driving force |
| 4. Riedel-de Haën | 9. poly vinyl alcohol | |
| 5. Aldrich | 10. X-ray diffraction (XRD) | |

- Petrovic J.J., and Vasudevan A.K., "Key Developments in High Temperature Structural Silicides", *Materials Science and Engineering*, Vol. A261, pp.1-5, 1999.
- ادریس، ح.، بخشی، ر.، برهانی، غ. ح.، صالحی، م.، "ارزیابی مقاومت به اکسایش پیوسته پوشش پاشش حرارتی Mo-Si-B روی فولاد ساده کربنی"، *مجله علمی پژوهشی دانشگاه صنعتی اصفهان (استقلال)*، سال ۲۹، شماره ۱، ص ۳۰-۳۱، بهار ۱۳۸۹.
- Harada, Y., M. Morinaga, D., Saso, Takata M., Sakatab, M., "Refinement in Crystal Structure of MoSi₂", *Intermetallics*, Vol.6, pp. 523-527, 1998.
- Zakeri, M., Ramezani, M., "Synthesis of MoSi₂ -TiC Nanocomposite Powder via Mechanical Alloying and Subsequent Annealing", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 1353-1357, 2012.
- Zamani, Sh., Bakhsheshi-Rad, H.R., Shokuhfar, A., Vaezi, M.R., Abdul Kadir, M.R., Mohammad Shafiee, M.R., "Synthesis and Characterization of MoSi₂-Mo₅Si₃ Nanocomposite by Mechanical Alloying and Heat Treatment", *Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 31, pp. 236-241, 2012.
- Zakeri, M., Ahmadi, M., "Mechanochemical Synthesis of MoSi₂-SiC Nanocomposite Powder", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 2977-2982, 2012.
- Zuo, K., Xi, Sh., Zhou, J., "Structure Evolution and Thermodynamic Analysis of MoSi₂ During Mechanical Alloying", *Materials Science and Engineering*, Vol. A445, pp. 48-53, 2007.
- Zakeri, M., Yazdani Rad, R., Enayati, M.H., Rahimpour, M.R., Mobasherpour, I., "Mechanochemical Reduction of MoO₃/SiO₂ Powder Mixtures by Al and Carbon for the Synthesis of Nano Crystalline MoSi₂", *Alloys and Compounds*, Vol. 430, pp. 170-174, 2007.
- Zakeri, M., Yazdani Rad, R., Enayati, M.H., Rahimpour, M.R., "Synthesis of Nanocrystalline MoSi₂ by Mechanical Alloying", *Alloys and Compounds*, Vol. 403, pp. 258-261, 2005.
- Zhang, H., Long, Ch., Chen, P., Tang, G., Liu, X., "Synthesis and Properties of MoSi₂ Alloyed with Aluminum", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 21, pp.75-79, 2003.
- Chen, H., Ma, Q., Song, Q.x., "Rapid Synthesis of Mo₅Si₃-Al₂O₃ Nanocomposite Powders by Mechanochemical Reduction Method", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol 21, pp.1557-1562, 2011.
- Nozari, A., Ataie, A., Heshmati-Manesh, S., "Synthesis and Characterization of Nano-Structured TiB₂ Processed by Milling Assisted SHS Route", *Materials Characterization*, Vol 73, pp.96-103, 2012.
- Tang Wen, M., Zheng Zh, X., Wu Yu, C., Wang Jian, M., Lu, M., Liu Jun, W., "Synthesis of TiB₂ Nanocrystalline Powder by Mechanical Alloying", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 16, pp. 613-617, 2006.
- Petrovic, J.J., Bhattacharya, A.K., Honnell, R.E., Mitchell, T.E., "ZrO₂ and ZrO₂-SiC Particle Reinforced MoSi₂ Matrix Composites", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 155, pp. 259-266, 1992.
- Aizawa, T., Kihara, J., Yen, B.K., "Synthesis and Formation Mechanisms of Molybdenum Silicides by Mechanical Alloying", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 220, pp. 8-14, 1996.
- Schwarz, R.B., Srinivasan, S.R., Petrovic, J.J., Maggiore, C.J., "Synthesis of Molybdenum Disilicide by Mechanical Alloying", *Materials Science and Engineering A*, Vol.155, pp. 75-83, 1992.
- Kang, C.P., Yin, Z.D., "Formation Mechanism and Nanocrystalline Phase Transformation of Molybdenum Disilicide by Mechanical Alloying", *Nanotechnology*, Vol. 15, pp. 851-855, 2004.
- Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1978.
- Williamson, G.K., Hall, W.H., "X-Ray Crystallography Line Broadening from Field Aluminium and Wolfram", *Acta Metalurgical*, Vol. 1, pp. 22-31, 1953.
- Kubaschewski, O., *Materials Thermochemistry*, Sixth ed., Oxford Pergamon Press, 1993.
- Suryanarayana, C., *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker, New York, 1998.
- Hwang, Y., Lee, J. K., "Preparation of TiB₂ Powders by Mechanical Alloying", *Materials Letters*, Vol. 54, pp. 1 - 7, 2002.
- Nozari, A., Heshmati-Manesh, S., Ataie, A., "A Facile Synthesis of TiB₂ Nano-Particles via Mechano-Thermal Route", *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 33, pp. 107-112, 2012.
- Porter, D.A., Easterling, K.E., *Phase Transformation in Metals and Alloys*, 2nd ed, Chapman and Hall, 1992.
- Nandiyanto, A.B.D, Okuyama, K., "Progress in Developing Spray-Drying Methods for the Production of Controlled Morphology Particls: From the Nanometer to Submicrometer Size Ranges", *Advanced Powder Technology*, Vol. 22, pp. 1-19, 2011

