



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

ارزیابی رفتار سایشی ترکیب بین فلزی MoSi_2 پاشش حرارتی فعال سازی شده توسط آسیاب کاری مکانیکی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد

عباس طوقیان چهارسوقی

استاد راهنما

دکتر مهدی صالحی

چکیده

در این پژوهش پودرهای خالص مولیبدن و سیلیسیم در دستگاه آسیاب مکانیکی شافتی در زمان‌های گوناگون مورد فعال‌سازی قرار گرفت. در این رابطه با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) و عملیات حرارتی در دماهای گوناگون و محاسبه متوسط اندازه ذرات پودر، زمان بهینه آسیابکاری بدست آمد. این زمان برای سیستم فوق و شرایط ویژه آن برابر ۱۵ ساعت می‌باشد. پودر بدست آمده از مرحله آسیابکاری به دلیل داشتن ابعاد کوچک، قابل استفاده در پاشش حرارتی نمی‌باشد. به همین دلیل روش شیمیایی کلوخه سازی با استفاده از کربوکسی متیل سلولز (CMC) به کار گرفته شد. در این قسمت، غلظت‌های متفاوتی از (CMC) در آب بدون یون وارد و توانایی آن در تولید کلوخه‌های مناسب بررسی شد. کلوئید حاوی یک درصد وزنی کربوکسی متیل سلولز به عنوان حالت بهینه انتخاب گردید. پس از تولید کلوخه‌های مورد نظر، با استفاده از خرد کردن و دانه بندی آنها پودر مناسب برای پاشش بدست آمد. در مرحله بعد، پودرهای تولیدی به روش پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) بر روی زیر لایه مسی نشانده شد. نتایج حاکی از آن است که در حین پاشش، ترکیبات بین فلزی MoSi_2 و Mo_5Si_3 و تعدادی فاز اکسیدی از قبیل SiO_2 و MoO_2 سنتز شده‌اند. رفتار تریبولوژیکی پوشش حاصله نیز به روش رفت و برگشتی مورد ارزیابی قرار گرفت و نمودارهای کاهش وزن بر حسب مسافت و همچنین ضریب اصطکاک محاسبه گردید.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	هشت
فهرست شکل ها	ده
فهرست جدول ها	یازده
چکیده	۱
فصل اول		
مقدمه	۲
فصل دوم		
مطالعات مروری	۴
۱-۲- مقدمه	۴
۲-۲- مواد متداول مصرفی در ساخت بخش های داغ توربین	۵
۳-۲- توسعه مواد جایگزین	۵
۴-۲- ترکیب بین $MoSi_2$	۶
۵-۲- نمودار فازی تعادلی Mo-Si	۵
۶-۲- ساختمان بلوری $MoSi_2$	۸
۷-۲- خواص فیزیکی و مکانیکی $MoSi_2$	۹
۸-۲- خواص دمای بالای $MoSi_2$	۱۰
۹-۲- رفتار اکسیداسیون $MoSi_2$	۱۲
۱۰-۲- روش های تولید $MoSi_2$	۱۶
۱۱-۲- راه حل های مورد نیاز برای کاربرد ساختمانی $MoSi_2$	۱۶
۱۲-۲- فرایند آلیاژ سازی و فعال سازی مکانیکی	۱۸
۱۳-۲- عوامل مؤثر بر آلیاژ سازی و فعال سازی مکانیکی	۱۹
۱۴-۲- تغییرات ریزساختار و مورفولوژی پودر در آلیاژ سازی مکانیکی	۲۳
۱۵-۲- مکانیزم آلیاژ سازی مکانیکی و فعال سازی مکانیکی	۲۴
۱۶-۲- فرایند پاشش حرارتی	۲۵
۱۷-۲- انتخاب مواد پوشش	۲۸
فصل سوم		
مواد و روش ها	۳۰
۱-۳- مواد	۳۰
۲-۳- تجهیزات مورد استفاده	۳۲
دستگاه آسیاب	۳۲

۳۳ کوره عملیات حرارتی
۳۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۳۴ آنالیز فازی توسط پراش پرتو ایکس (XRD)
۳۴ طیف سنجی جذب اتمی (AAS)
۳۴ پرس هیدرولیک
۳۵ تجهیزات کلوخه سازی
۳۵ دستگاه سایش
۳۵ ۳-۳- نحوه انجام آزمایشات
۳۵ آسیاب کاری مکانیکی
۳۷ آنالیز فازی توسط پراش پرتو ایکس
۳۷ تعیین توزیع اندازه ذره و متوسط اندازه دانه در حین آسیابکاری
۳۸ عملیات حرارتی
۳۸ کلوخه سازی و دانه بندی
۳۹ تهیه کلئید
۳۹ دانه بندی کلوخه ها
۴۰ پاشش حرارتی و بررسی های تریبولوژیکی
۴۰ پاشش حرارتی
۴۱ بررسی های تریبولوژیکی
	فصل چهارم
۴۲ نتایج و بحث
۴۲ ۴-۱- آسیابکاری
۴۲ آسیابکاری مولیبدن خالص
۴۲ آسیابکاری مخلوط مولیبدن و سیلیسیم
۴۹ عملیات حرارتی
۵۱ ۴-۲- کلوخه سازی و دانه بندی
۵۴ ۴-۳- پاشش حرارتی و ارزیابی رفتار سایشی
۵۴ بررسی خود پیش رونده بودن واکنش
۵۵ محاسبه تئوریک دمای آدیاباتیک واکنش تشکیل $MoSi_2$
۵۷ پاشش حرارتی
۵۵ مکانیزم تولید $MoSi_2$
۶۱ ارزیابی های سایشی

فصل پنجم

۶۹.....	نتیجه گیری و پیشنهادها.....
۶۹.....	نتایج.....
۷۰.....	پیشنهادات.....
۷۱.....	مراجع.....
۷۷.....	پیوست ۱.....

فهرست شکل ها

- شکل ۲-۱: نمودار فازی Mo و Si ۷
- شکل ۲-۲: ساختمان بلوری α -MoSi₂ ۹
- شکل ۲-۳: الف) فشرده ترین صفحه بلوری MoSi₂ ب) نحوه قرارگیری اتمها در این صفحه ۹
- شکل ۲-۴: هدایت حرارتی MoSi₂ در مقایسه با دیگر مواد دما بالا ۱۰
- شکل ۲-۵: انبساط حرارتی MoSi₂ در مقایسه با دیگر مواد دما بالا ۱۱
- شکل ۲-۶: تنش تسلیم وابسته به دمای مواد دما بالا ۱۲
- شکل ۲-۷: مقاومت الکتریکی وابسته به دمای مواد حرارتی مقاومتی ۱۳
- شکل ۲-۸: نمودار انرژی آزاد گیبس برای دو واکنش اکسیداسیون دما بالای MoSi₂ ۱۴
- شکل ۲-۹: تعادل فازهای کندانس در سیستم Mo-Si-O در دمای ۱۲۵۰ کلوین ۱۴
- شکل ۲-۱۰: شماتیک انواع آسیاب گلوله ای ۲۰
- شکل ۲-۱۱: تغییرات اندازه ذرات پودر در زمان های مختلف آسیاب کاری ۲۴
- شکل ۲-۱۲: شمایی از اجزای مختلف دستگاه پاشش حرارتی ۲۶
- شکل ۲-۱۳: شماتیک تفنگ پاشش پلاسمایی ۲۸
- شکل ۳-۱: الف) مرفولوژی پودر سیلیسیم خالص ب) الگوی پراش سیلیسیم خالص ۳۱
- شکل ۳-۲: الف) مرفولوژی پودر مولیبدن خالص ب) الگوی پراش مولیبدن خالص ۳۲
- شکل ۳-۳: شمایی از دستگاه آسیابکاری شافتی مورد استفاده ۳۳
- شکل ۳-۴: غلاف فولاد زنگ نزن حاوی پودر مواد اولیه ۳۴
- شکل ۳-۵: دستگاه مخلوط کن غلطشی ۳۶
- شکل ۳-۶: مراحل محاسبه متوسط اندازه دانه ها ۳۸
- شکل ۳-۷: شمای کلی فرایند تهیه پودر تغذیه ۴۰
- شکل ۳-۸: الف) کلوخه اولیه ب) پودر تغذیه ۴۱
- شکل ۴-۱: اثر آسیابکاری بر مولیبدن خالص در زمانهای ۰، ۵، ۲۰، و ۲۵ ساعت ۴۳
- شکل ۴-۲: اثر آسیابکاری بر مخلوط مولیبدن و سیلیسیم خالص در پراش پرتو ایکس ۴۴
- شکل ۴-۳: نمودار تغییرات متوسط اندازه ذرات در طول آسیابکاری ۴۵
- شکل ۲-۲: مرفولوژی ذرات پس از ۲ تا ۳۰ ساعت آسیابکاری ۴۶
- شکل ۴-۵: نمودار تنش - کرنش مولیبدن ۴۷
- شکل ۴-۶: آسیابکاری سیستم ترد - نرم الف) مرحله اولیه ۴۸
- شکل ۴-۷: الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف ۴۹
- شکل ۴-۸: الف) شدت پیک فاز MoSi₂ و ب) نسبت بلندترین پیک های ۵۰
- شکل ۴-۹: الگوهای پراش نمونه های ۱۵ و ۳۰ ساعت آسیابکاری شده و عملیات حرارتی ۵۲
- شکل ۴-۱۰: الف) شمایی از چسبیدن کربوکسی متیل سلولز پلی مری شده به ذره ۵۳

- شکل ۴-۱۱: مقایسه اثر فشردگی بر پیشرفت واکنش ۵۴
- شکل ۴-۱۲: شمای مکانیزم تولید MoSi_2 ۵۶
- شکل ۴-۱۳: الگوی پراش نمونه پاشش شده بر زیر لایه مسی. ۵۷
- شکل ۴-۱۴: مقطع پاشش در بزرگنمایی و دتکتورهای مختلف ۵۸
- شکل ۴-۱۵: نتایج حاصل از آنالیز EDS مربوط به نقطه الف) منطقه ۱ ب) منطقه ۲ ج) منطقه ۳ ۶۰
- شکل ۴-۱۶: الگوی پراش نمونه عملیات حرارتی شده پس از پاشش در 900°C ۶۲
- شکل ۴-۱۷: مقطع پاشش پس از عملیات حرارتی با دو دتکتور الف) SE و ب) BSE ۶۲
- شکل ۴-۱۸: نمودارهای کاهش وزن بر حسب مسافت ۶۳
- شکل ۴-۱۹: نمودار تغییرات ضریب اصطکاک بر حسب مسافت ۶۴
- شکل ۴-۲۰: محصولات سایش در بزرگنمایی‌های مختلف ۶۵
- شکل ۴-۲۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطوح سایش تحت بارهای مختلف ۶۶
- شکل ۴-۲۲: سطوح پین تحت بارهای مختلف ۶۷

فهرست جدول ها

- جدول ۱-۲: اطلاعات ساختاری مربوط به سیستم دوتایی Mo-Si..... ۷
- جدول ۲-۲: خواص $MoSi_2$ در دمای اتاق..... ۱۰
- جدول ۲-۳: مزایا و معایب روش های مختلف پاشش حرارتی..... ۲۹
- جدول ۱-۴: درصد ناخالصی های موجود در پودر ۳۰ ساعت آسیابکاری شده..... ۵۱
- جدول ۴-۲: توانایی تولید کلوئید و کلوخه در مقادیر مختلف CMC..... ۵۳

چکیده

در این پژوهش پودرهای خالص مولیبدن و سیلیسیم در دستگاه آسیاب مکانیکی شافتی در زمان‌های گوناگون مورد فعال‌سازی قرار گرفت. در این رابطه با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) و عملیات حرارتی در دماهای گوناگون و محاسبه متوسط اندازه ذرات پودر، زمان بهینه آسیابکاری بدست آمد. این زمان برای سیستم فوق و شرایط ویژه آن برابر ۱۵ ساعت می‌باشد. پودر بدست آمده از مرحله آسیابکاری به دلیل داشتن ابعاد کوچک، قابل استفاده در پاشش حرارتی نمی‌باشد. به همین دلیل روش شیمیایی کلوخه سازی با استفاده از کربوکسی متیل سلولز (CMC) به کار گرفته شد. در این قسمت، غلظت‌های متفاوتی از (CMC) در آب بدون یون وارد و توانایی آن در تولید کلوخه‌های مناسب بررسی شد. کلئوئید حاوی یک درصد وزنی کربوکسی متیل سلولز به عنوان حالت بهینه انتخاب گردید. پس از تولید کلوخه‌های مورد نظر، با استفاده از خرد کردن و دانه بندی آنها پودر مناسب برای پاشش بدست آمد. در مرحله بعد، پودرهای تولیدی به روش پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) بر روی زیر لایه مسی نشانده شد. نتایج حاکی از آن است که در حین پاشش، ترکیبات بین فلزی MoSi_2 و Mo_5Si_3 و تعدادی فاز اکسیدی از قبیل SiO_2 و MoO_2 سنتز شده‌اند. رفتار تریبولوژیکی پوشش حاصله نیز به روش رفت و برگشتی مورد ارزیابی قرار گرفت و نمودارهای کاهش وزن بر حسب مسافت و همچنین ضریب اصطکاک محاسبه گردید.

فصل اول

مقدمه

ترکیب بین فلزی دی سیلیسید مولیبدن دارای خواص ویژه‌ای نظیر مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا، هدایت الکتریکی و حرارتی خوب، چگالی نسبتاً پایین و نقطه ذوب بالا می‌باشد. خواص فیزیکی و مکانیکی این ماده با خواص فیزیکی و مکانیکی فلزات و سرامیک‌ها همپوشانی دارد. دلیل این امر مربوط به ماهیت پیوندهای آن است. رفتار اکسیداسیونی MoSi_2 در شرایط دما - فشار مختلف، متفاوت است. مقاومت به اکسیداسیون آن در محدوده $600 - 400^\circ\text{C}$ کم بوده و تحت سیکل‌های حرارتی و تنش‌های مکانیکی به یکباره تخریب می‌شود که به آن پدیده Pest گفته می‌شود. در دماهای بالاتر از 1000°C با تشکیل شدن یک لایه محافظ سیلیسی، مقاومت به اکسیداسیون بسیار خوبی را از خود نشان می‌دهد به طوری که این لایه در دماهای بین $1100 - 1600^\circ\text{C}$ حتی از لایه آلومینا که بر روی AlNi و کرومیا که بر روی Ni-Cr 30\% ایجاد می‌شود، محافظت کننده تر است. از این ماده در المان کوره‌ها، لانس فلزات مذاب، مشعل‌های گازی تولید شیشه، پوشش محافظ در برابر اکسیداسیون در دمای بالا و... استفاده می‌شود. تحقیقات گسترده‌ای در خصوص MoSi_2 و سایر ترکیبات بین فلزی Mo و Si انجام گرفته و یا در حال انجام است. به طور نمونه لیو^۱ و سویی^۲ در زمینه آلیاژسازی مکانیکی سیلیسیم / فلز دیرگداز مطالعاتی انجام داده‌اند [۱]. همچنین تولید MoSi_2 نانوبلوری بوسیله آلیاژسازی مکانیکی [۲] و یا اثرات انرژی آسیاب بر تولید و مکانیزم تشکیل MoSi_2 [۳] و حتی فازهای تشکیل شده در حین آنیل پودرهای آسیاب شده Mo و Si [۴] مورد بررسی محققین قرار گرفته است. مثلاً شوارز^۳ و همکارانش تولید پودرهای آلیاژی MoSi_2 و Mo_5Si_3 و WS_2 را توسط آلیاژسازی مکانیکی بررسی کرده‌اند [۵]. از طرفی محققین دیگری آلیاژسازی مکانیکی و سنتز احتراقی MoSi_2 را با سایر عناصر و ترکیبات به منظور بهبود خواص مکانیکی و اکسیدی مورد بررسی قرار داده‌اند [۶ - ۱۳]. از دیگر مسائلی که توجه پژوهشگران را به سوی خود جلب کرده است، رفتار اکسیداسیونی این ترکیب در شرایط متفاوت است [۱۴ - ۱۶] زیرا مهمترین دلیل توسعه این ترکیبات،

1 - Lio

2 - Cui

3 - Schwarz

مقاومت اکسیداسیونی عالی آنها است. با توجه به امکان ساخت قطعات با استفاده از پاشش پودرها و تولید قطعات در نزدیکی شکل اصلی آنها و یا ساخت **Functionary Gradient Materials** و همچنین برخی از مشکلات پاشش ترکیبات بین فلزی از قبیل تجزیه برخی از آنها حین پاشش و چسبندگی نامطلوب آنها به زیرلایه، در صورتی که بتوان این ترکیبات را با خلوص مناسب حین پاشش سنتز نمود، امکان تولید محصولات یاد شده از این مواد فراهم می‌گردد.

در این تحقیق سعی گردید تا شرایط سنتز پودرهای مواد اولیه با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی و فعال‌سازی آنها مهیا شود و زمان بهینه آسیابکاری از طریق اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات و همچنین عملیات حرارتی در دماهای مختلف بدست آید و سپس از پودرهای بدست آمده، حین پاشش پلاسمایی ترکیبات بین فلزی مخصوصاً MoSi_2 بدست آید. در انتها نیز رفتار سایشی محصول و ضریب اصطکاک نمونه توسط آزمون سایش رفت و برگشتی مورد ارزیابی قرار گرفت.

فصل دوم

مطالعات مروری

۲-۱- مقدمه

گفته می شود توسعه توربین های گازی مرسوم توسعه مواد دما بالا بوده است به گونه ای که ساخت موتورهای حرارتی با بازده بالا ارتباط مستقیمی با حد تحمل مواد به کار رفته در بخشهای داغ این تجهیزات دارد [۱۷]. حداکثر دمای گاز خروجی از توربین های گازی توسط ماده بکار رفته در پره های کمپرسور تعیین می شود [۱۸]. دمای گاز خروجی در توربین های جدید به قدری زیاد است که نمی تواند مستقیماً از توربین بگذرد. این دما تقریباً برابر با $2000 - 1800^{\circ}\text{C}$ است بنابراین فنونی به کار می رود تا دمای گاز وارد شده به توربین ها به حد تحمل مواد مورد استفاده کاهش یابد [۱۹]. دمای احتراق بالاتر، بازده بیشتری دارد. به همین دلیل تحقیقات بسیار وسیعی روی مواد دما بالا در حال انجام است. اینچنین افزایش دمایی در گاز، ناشی از کاربرد مواد جدید و طراحی های جدید می باشد. در یک توربین جت دمای گاز می تواند $1200 - 2000^{\circ}\text{C}$ بیشتر از دمای ذوب پره های توربین باشد در نتیجه طراحی فنون خاصی را برای خنک کردن پره ها و به منظور جلوگیری از تخریب آنها به کار می برند. می توان دمای آدیاباتیک شعله را بوسیله انتخاب صحیح سوخت بسیار بالا برد. گازهای داغ از میان پره های توربین می گذرند و حداکثر دمای ممکن بوسیله توانایی پره های توربین در تحمل تنش های ناشی از چرخش آنها در دمای معین تعیین می شود.

۲-۲- مواد متداول مصرفی در ساخت قسمت های داغ توربین

سوپرآلیاژ به گروهی از مواد اتلاق می شود که ترکیب پیچیده ای از عناصر را دارند و یکی از عناصر کبالت، تیتانیوم، نیوبوم، و آهن به عنوان عنصر اصلی استفاده می شود. موادی که در گروه سوپرآلیاژها دسته بندی می شوند می توانند خواص مکانیکی، سطحی و ساختاری خود را در دماهای بالا و تحت شرایط تنش و در محیط های خورنده حفظ کنند [۲۰]. این مواد بطور عمده در بخش های بسیار گرم موتورهای جت استفاده می شوند. آلیاژهای بسیار مهم در این گروه، آلیاژهای پایه نیکل هستند که مکانیزم های استحکام دهی γ و γ' را بکار می گیرند. γ به زمینه fcc و γ' به رسوبات همگن Ni_3Al باز می گردد. همین مکانیزم باعث می شود که این آلیاژ قابلیت تحمل دمایی در حدود ۸۵ درصد دمای ذوب خود را داشته باشد. مکانیزم

استحکام‌دهی γ' که باعث چنین قابلیت‌هایی می‌شود بر پایه تاثیرات پیچیده رسوبات منظم Ni_3Al و زمینه fcc نیکل است. رسوبات γ' در محدوده دمایی $1100^\circ C$ در زمینه نیکلی حل می‌شوند و این موضوع مانع از گسترش کاربرد سوپرآلیاژهای نیکلی در دماهای بالاتر است. بنابراین افزایش بیشتر دمای گاز ورودی به موتور جت، تنها هنگامی قابل دستیابی است که از مواد جدیدتر استفاده شود. سرامیک‌های دارای پیوند کوالانسی و ترکیبات بین فلزی حاوی پیوندهای دوگانه بهترین انتخاب می‌باشند.

۲-۳- توسعه مواد جایگزین

در سال ۱۹۹۳ پتروویچ^۱ در گزارشی بیان داشت که مواد ساختمانی برای کاربرد تحت شرایط اکسیداسیونی در دماهای بین $1600 - 1200^\circ C$ به سرامیک‌های پایه سیلیکونی مثل Si_3Ni_4 و SiC و دسته‌ای جدید از سیلیسیدهای ساختمانی دمای بالا محدود می‌شود. این مواد به دلیل مقاومت اکسیداسیون بالا و استحکامشان انتخاب شدند [۲۱]. ولی این دو مزیت تحت الشعاع چکش‌خواری کم این مواد در دمای پایین قرار می‌گرفت. چنین رفتاری در دماهای پایین، مربوط به نوع پیوندهای آنها می‌باشد که برای سرامیک‌های ساختمانی، کوالانسی یا یونی است. در مقایسه، پیوندها در سیلیسیدهای فلزات دیرگداز مثل $MoSi_2$ دارای خواص کوالانسی و یونی است [۲۲ و ۲۳]. وجود خاصیت فلزی در این پیوندها فرصتی را برای آلیاژسازی این مواد برای کاهش تدریج دمای پایین آنها فراهم می‌آورد. آنتون^۲ و شا^۳ با توجه به تنش‌نهایی، استحکام خزش و مقاومت به اکسیداسیون، هفت ترکیب بین فلزی با دمای ذوب بالای $1600^\circ C$ را برای جایگزینی مواد دمای بالای قدیمی انتخاب کردند. این ترکیبات عبارتند از $MoSi_2$ ، Co_2Nb ، Cr_3Si ، Nb_3Al ، Mo_5Si_3 و Nb_2Al . با توجه به میزان استحکام نهایی و مقاومت اکسیداسیونی، $MoSi_2$ بهترین گزینه می‌باشد [۲۴].

۲-۴- ترکیب بین فلزی $MoSi_2$

سامسونوف^۴ در مقاله‌ای تاریخ توسعه ترکیب بین فلزی $MoSi_2$ را بررسی کرده است [۲۵]. او بیان می‌کند اولین بار در سال ۱۸۹۵ مويسان^۵ در مقاله‌ای که راجع به ذوب مولیبدن و سیلیسیم با استفاده از قوس الکتریکی بوده است، تشکیل سیلیسید مولیبدن را گزارش کرده است. او گزارش داده بود که از این آزمایش ماده‌ای به دست می‌آید که دمای ذوب بسیار بالایی دارد. این آزمایشات دوباره در سال ۱۸۹۹ توسط ویگوروروکس^۶ انجام شد و او فرمول $MoSi_3$ را برای این ترکیب پیشنهاد نمود [۲۶]. برای اولین بار در سال

1- Petrovic

2 -Anton

3 -Shah

4 - Samsonov

5 - Moissan

6 - Vigouroux

۱۹۰۶ واتس^۱ (آمریکا) تولید و تهیه MoSi₂ را شرح داده است. سپس این ماده توسط هونینگ^۲ اشمید (آلمان) در سال ۱۹۰۸ دوباره سنتز شد. با استفاده از اشعه ایکس زاچاریاسون^۳ در سال ۱۹۲۷ ساختمان بلوری MoSi₂ را تعیین کرد. او پیشنهاد کرد MoSi₂ دارای ساختار تتراگونال با پارامتر شبکه $a = 0.3200 \pm 0.0005 \text{ nm}$ و $c = 0.7861 \pm 0.0005 \text{ nm}$ می باشد. در سال ۱۹۹۸ صحیح ترین اصلاحی که بر پارامترهای شبکه MoSi₂ انجام شده است، توسط هارادا^۴ و همکاران و با مقادیر $a = 0.32064$ و $c = 0.78478 \text{ nm}$ [۲۷].

تا قبل از سال ۱۹۴۷ که MoSi₂ به عنوان یک ماده برای المنت های حرارتی پیشنهاد شد، به این ماده تنها به عنوان یک موضوع علمی توجه می شد. در سال ۱۹۶۳ اولین کاربرد اقتصادی MoSi₂ به عنوان المنت حرارتی در سوئد به ثبت رسید. بریور^۵ و همکاران در سال ۱۹۵۰ مولیدن و سیلیسیم بسیار خالص را به صورت القایی تحت اتمسفر آرگون ذوب نمودند و Mo₃Si و MoSi_{0.65} (Mo₅Si₃) را تهیه کردند. کرونگا و همکاران در سال ۱۹۵۰ گزارش دادند که ترکیبات Mo₃Si و Mo₃Si₂ (که بعداً آرونسون^۶ نشان داد که Mo₅Si₃ می باشد) و MoSi₂ از سینترینگ مخلوط مولیدن و سیلیسیم در دماهای بین ۱۶۰۰ - ۱۱۰۰ بدست می آید. از آن پس MoSi₂ به شیوه های متفاوتی تولید شده است که مثلاً واکنش گازی SiCl₄ با سیم مولیدنی در اتمسفر هیدروژن در دماهای زیاد یکی از آنها بوده است [۲۶].

۲-۵ - نمودار فازی تعادلی Mo-Si

همانطور که در شکل ۲-۱ دیده می شود مولیدن سه ترکیب استوکیومتری سیلیسیدی Mo₃Si، Mo₅Si₃ و MoSi₂ را تشکیل می دهد. فاز Mo₃Si بصورت پریتکتیکی در دمای ۲۰۲۵ °C ذوب می شود. دمای ذوب Mo₅Si₃، ۲۱۸۰ °C است و در مقایسه با دو سیلیسید دیگر این فاز در دمای اتاق تا ۳۵ درصد سیلیسیم پایدار است. MoSi₂ در دمای اتاق دارای ساختمان تتراگونال است و در دمای ۱۹۰۰ °C به فاز هگزاگونال تبدیل می شود و فاز هگزاگونال در دمای ۲۰۲۰ °C ذوب می شود [۲۸]. هر چند MoSi₂ دارای دمای ذوب کمتری نسبت به Mo₅Si₃ است و دارای تغییرات فازی هم می باشد ولی در مقایسه با دیگر سیلیسیدها کاربردهای بسیار زیادی دارد زیرا می تواند یک لایه محافظ SiO₂ را در محیط های اکسیدی تشکیل دهد. تشکیل این پوشش با استفاده بیش از ۳۶/۸۶ درصد سیلیسیم که برای تشکیل فاز سیلیسیدی استوکیومتری لازم است تشدید می شود.

1 - Watts

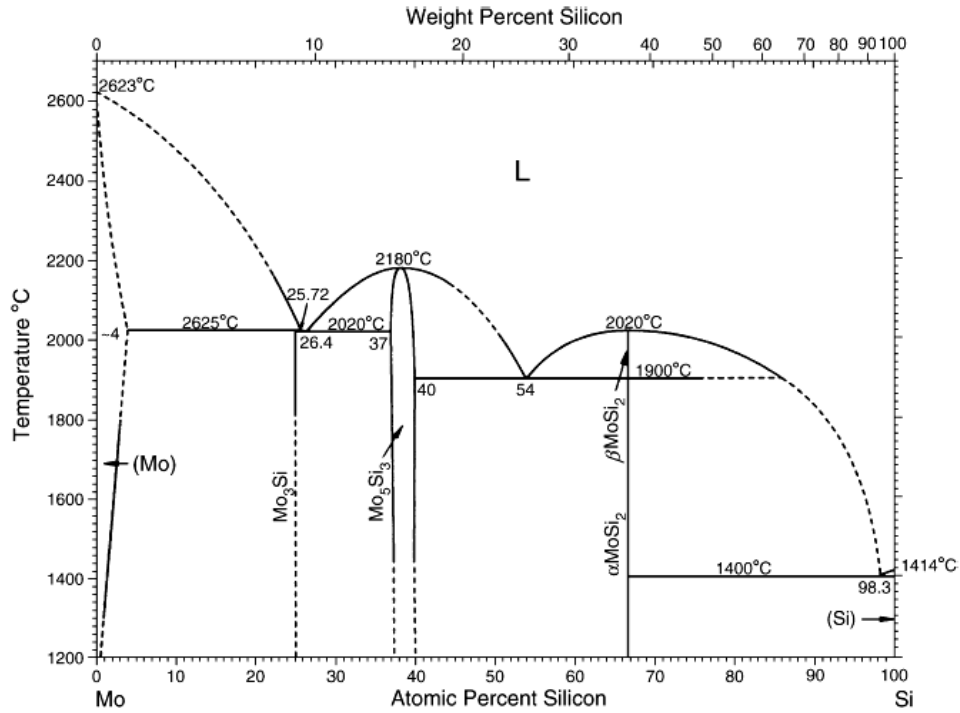
2 - Hoenigschmid

3 - Zachariasen

4 - Harada

5 - Brewer

6 - Aronson



شکل ۱-۲: نمودار فازی Mo و Si [۵۵]

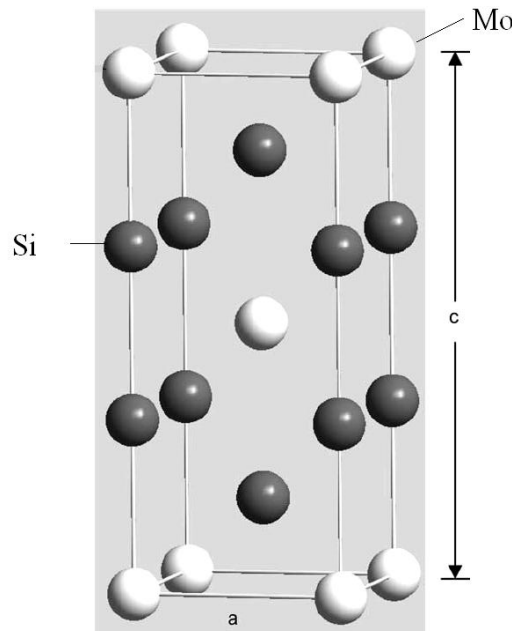
همانطور که نمودار فاز نشان می‌دهد، مقادیر اضافی فاز سیلیسیم در دماهای بالاتر از ۱۴۰۰°C ذوب می‌شود و تشکیل پوشش محافظ مذاب می‌دهد. $MoSi_2$ را می‌توان در شرایط اکسیداسیونی حتی تا نزدیک دمای ذوب آن یعنی ۲۰۲۰°C هم بکار برد. در عمل حداکثر دمای مورد استفاده به دمای بالایی SiO_2 یعنی ۱۷۰۰°C محدود می‌شود [۲۹ و ۳۰]. اطلاعات ساختاری مربوط به سیستم دوتایی Mo-Si در جدول ۱-۲ موجود می‌باشد.

جدول ۱-۲: اطلاعات ساختاری مربوط به سیستم دوتایی Mo-Si [۳۱].

ت ترکیب	دمای ذوب (°C)	سیستم بلوری	پارامتر شبکه
Mo_3Si	۲۰۲۵	مکعبی	$a = ۰/۴۸۹۰$
Mo_5Si_3	۲۱۰۰	تتراگونال	$a = ۰/۹۶۴۸$ $c = ۰/۴۹۱۰$
$\alpha - MoSi_2$	۱۹۰۰	تتراگونال	$a = ۰/۳۲۰۶$ $c = ۰/۷۸۴۷$
$\beta - MoSi_2$	۲۰۲۰	هگزاگونال	$a = ۰/۴۶۴۲$ $c = ۰/۶۵۲۹$

۲-۶- ساختمان بلوری MoSi_2

MoSi_2 که دارای ساختمان بلوری تتراگونال مرکزدار است، با استفاده از علائم پیرسون به صورت tI6 نشان داده می‌شود. همانطور که در شکل ۲-۲ دیده می‌شود اتم‌های Mo در گوشه‌ها و در موقعیت‌های $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ شبکه قرار دارند. اتم‌های Si در موقعیت‌های $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{6}$ ، $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{6}$ ، $0 \ 0 \ \frac{1}{3}$ و $0 \ 0 \ \frac{2}{3}$ قرار گرفته‌اند. اتم‌های Si دارای شعاع اتمی $1/1758 \text{ \AA}$ هستند که بسیار بزرگتر از اتم‌های حل‌شونده جانشینی مانند $\text{H} (0/46 \text{ \AA})$ ، $\text{B} (0/91 \text{ \AA})$ ، $\text{C} (0/77 \text{ \AA})$ و $\text{N} (0/71 \text{ \AA})$ می‌باشد در نتیجه همانطور که گولداسمید^۱ هم ذکر نموده است، MoSi_2 را نمی‌توان با اطمینان جزء ترکیبات بین فلزی بین نشینی به حساب آورد [۳۲ و ۳۳].

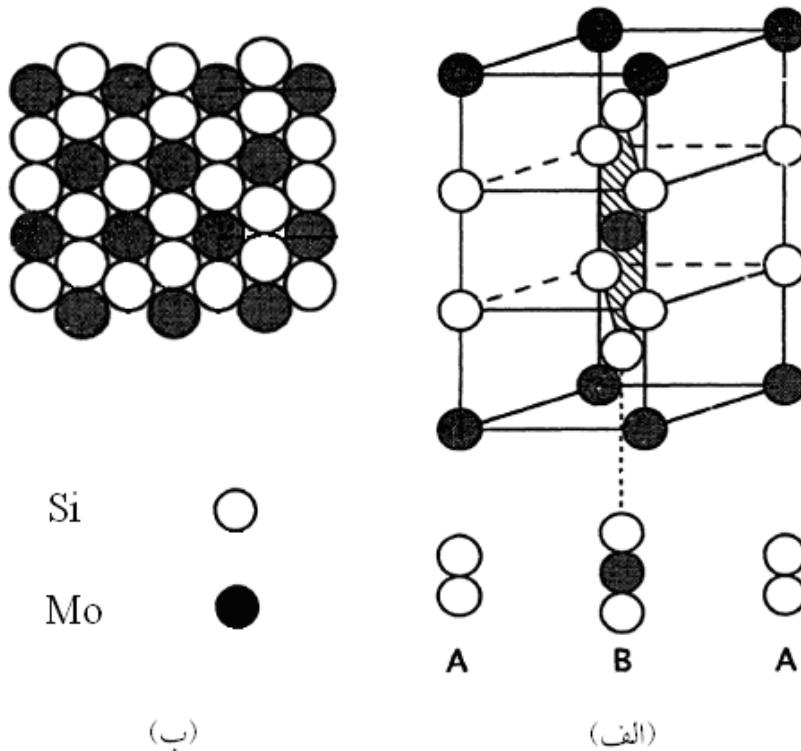


شکل ۲-۲: ساختمان بلوری $\alpha\text{-MoSi}_2$ [۳۴].

طبق قانون هاگک^۲ ترکیبات بین نشینی با نسبت شعاع‌های $\Gamma_x / \Gamma_m < 0/59$ که Γ_x شعاع جزء غیر فلزی و Γ_m شعاع اتم‌های فلزی است، مشخص می‌شوند. این در حالی است که Γ_x / Γ_m در MoSi_2 برابر $0/863$ می‌باشد. این ترکیب دارای جایگاه دوگانه‌ای بین محلول‌های جامد بین نشینی و جانشینی می‌باشد. همانطور که در شکل ۲-۳ نشان داده شده است، فشرده‌ترین صفحه کریستالی MoSi_2 همان صفحه‌های (۱۱۰) است که هم اتم‌های Si و هم اتم‌های Mo را در یک آرایه به هم فشرده هگزاگونالی در بر دارد. در این صفحه هر اتم Mo بوسیله ۶ اتم Si احاطه شده است و هر اتم Si سه اتم Mo و سه اتم Si دیگر در همسایگی خود دارد. صفحات به هم فشرده هگزاگونالی به صورت ABAB... ساخته شده‌اند و هر اتم در این صفحات تنها دو

1 -Goldschmidt
2 -Hägg

همسایه نزدیک در صفحات مجاور دارد. پیوندها در MoSi_2 اساساً فلزی است ولی به دلیل غلظت بالای اتم‌های Si گرایش به سمت پیوندهای کووالانسی بین اتم‌های Si مجاور هم وجود دارد. ماهیت فلزی MoSi_2 بوسیله اندازه گیری‌های دقیق رسانایی الکتریکی تایید شده است و تردی و سختی بالای آن به ماهیت سرامیکی آن که ناشی از پیوندهای کووالانسی بین اتم‌های Si است، نسبت داده می‌شود [۳۳].



شکل ۲-۳: الف) فشرده ترین صفحه بلوری MoSi_2 (ب) نحوه قرارگیری اتمها در این صفحه [۳۳].

۲-۷- خواص فیزیکی و مکانیکی MoSi_2

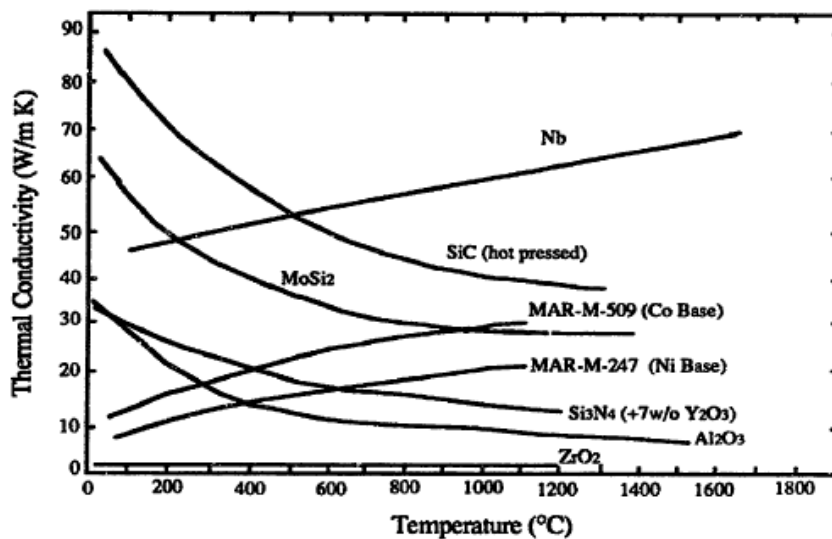
همپوشانی خواص فیزیکی و مکانیکی MoSi_2 با خواص فیزیکی و مکانیکی سرامیکها و فلزات در جدول ۲-۲ ملاحظه می‌شود. MoSi_2 مقاومت اکسیداسیون عالی در نزدیکی 1700°C دارد زیرا می‌تواند یک لایه محافظ SiO_2 را در دماهای بالا تشکیل دهد [۳۵]. هدایت حرارتی آن در دمای اتاق برابر 66w/mk است که کمی از هدایت حرارتی SiC کمتر است. همچنین ضریب انبساط حرارتی آن برابر $7/9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ است که از SiC بیشتر است ولی به طور قابل ملاحظه‌ای از انبساط حرارتی آلومینایدها کمتر می‌باشد. برخی دیگر از خواص آن که مربوط به ماهیت سرامیکی آن است عبارتند از: دمای ذوب بالا، چگالی کم تا متوسط، سختی نسبتاً بالا و تافنس کم. MoSi_2 دارای دمای تبدیل تردی به نرمی در محدوده 1000°C می‌باشد و بر خلاف اغلب سرامیک‌ها، دارای مقاومت الکتریکی نسبتاً پایین و برابر $21/6 \times 10^{-6} \Omega/\text{cm}$ می‌باشد [۳۶].

جدول ۲-۲: خواص MoSi_2 در دمای اتاق [۳۳].

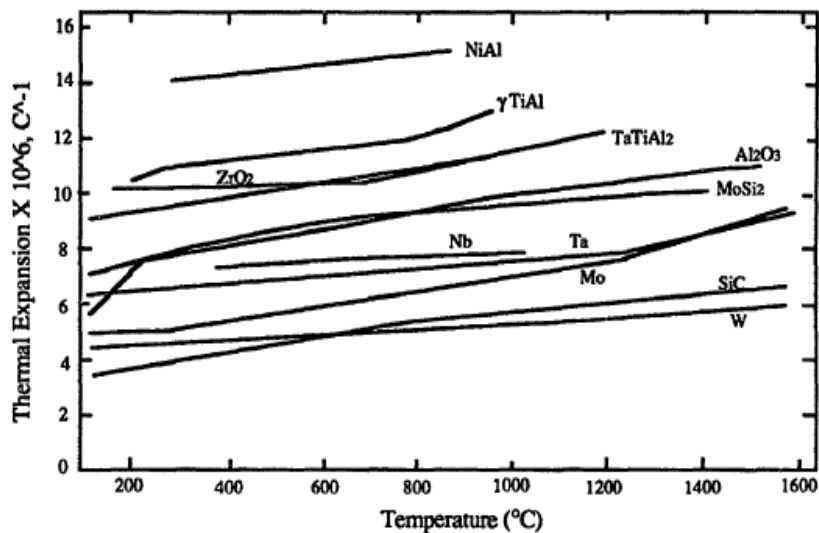
بزرگی	خاصیت
$6/2 \text{ g/cm}^3$	چگالی
2020°C	دمای ذوب
1000°C	دمای تبدیل تردی به نرمی
$7/9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	ضریب انبساط
$21/6 \times 10^{-6} \text{ Ohm cm}$	مقاومت الکتریکی
۱۰ GPa	سختی ویکرز
$2/58 \text{ MPa m}^{1/2}$	چقرمگی شکست
$225/4 \text{ MPa}$	استحکام خمشی

۲-۸- خواص دمای بالای MoSi_2

وابستگی دمایی هدایت حرارتی MoSi_2 در مقایسه با دیگر مواد دما بالا در شکل ۲-۴ آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که در مقایسه با دیگر سرامیک‌ها، هدایت حرارتی MoSi_2 از SiC کمتر ولی از Si_3N_4 ، ZrO_2 و Al_2O_3 بیشتر است. همچنین از شکل نتیجه می‌شود که هدایت حرارتی این مواد سرامیکی با افزایش دما کاهش می‌یابد در حالی که مواد فلزی مثل Nb و سوپرآلیاژهای MAR-M-509 و MAR-M-247 ضریب هدایت حرارتی مثبتی دارند.

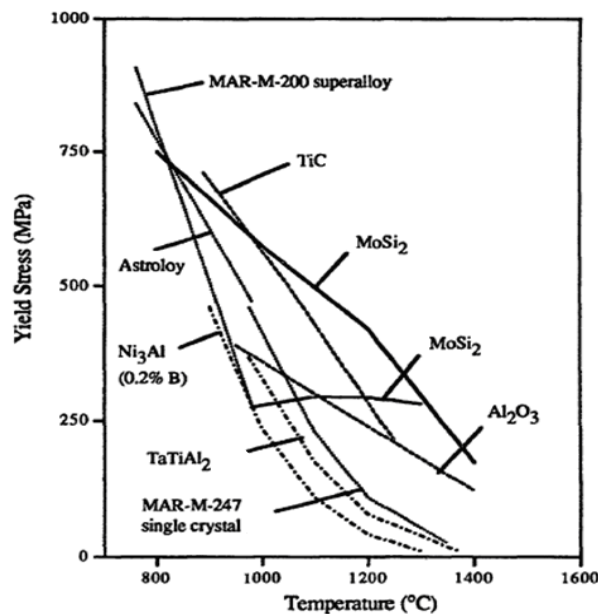
شکل ۲-۴: هدایت حرارتی MoSi_2 در مقایسه با دیگر مواد دما بالا [۳۶].

در شکل ۲-۵ اطلاعات مربوط به انبساط حرارتی مواد ساختمانی دما بالا نشان داده شده است. انبساط حرارتی MoSi_2 به آرامی با افزایش دما افزایش یافته و در دمای 600°C با Al_2O_3 برابر می‌شود. انبساط حرارتی MoSi_2 از SiC و فلزات دیرگداز مثل Ta ، Mo ، Nb و W بیشتر است و از سرامیک ZrO_2 و از NiAl ، TiAl و TaTiAl کمتر می‌باشد.



شکل ۲-۵: انبساط حرارتی MoSi_2 در مقایسه با دیگر مواد دما بالا [۳۶].

هدایت حرارتی بالا به همراه انبساط حرارتی کم یک مزیت بسیار زیاد برای مواد ساختمانی دما بالا به منظور افزایش بازده خنک شدن، کاهش تنش‌های حرارتی و بهبود مقاومت به شوک حرارتی می‌باشد. یکسان بودن ضریب انبساط حرارتی زمینه و فاز استحکام بخش در کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی بسیار مهم است زیرا استعداد ترک خوردن‌های سطحی را کاهش می‌دهد و چکش خواری را افزایش می‌دهد [۳۷]. قابلیت‌های عالی MoSi_2 به عنوان یک ماده دما بالا از داده‌های شکل ۲-۶ که تغییرات خواص مکانیکی را با دما نشان می‌دهد، آشکار می‌شود. در این شکل تنش تسلیم بر حسب دما برای چند نوع سرامیک، سوپرآلیاژ و آلومیناید در محدوده دمایی $1400 - 800^\circ\text{C}$ مشاهده می‌شود. تنش تسلیم خمیدگی MoSi_2 از سرامیک‌های Al_2O_3 و TiC در دماهای بالای 1000°C بیشتر است. تنش تسلیم کششی MoSi_2 به شدت از تنش تسلیم خمیدگی آن در 1000°C کمتر است. به هر حال دمای تبدیل تردی به نرمی در این دما اتفاق می‌افتد و باعث می‌شود تنش تسلیم کششی تا محدوده دمایی $1300 - 1000^\circ\text{C}$ افزایش یابد. بنابراین در 1300°C هر دو تنش تسلیم کشش و خمش یکسان می‌شود. اطلاعات این شکل نشان می‌دهد که تنش تسلیم کشش MoSi_2 با سوپرآلیاژ MAR-M-200 و ترکیب بین فلزی $\text{Ni}_3\text{Al}(2\%B)$ در 1000°C یکسان است و از TaTiAl_2 و تک بلور MAR-M-247 در بالاتر از 1050°C بیشتر می‌شوند.



شکل ۲-۶: تنش تسلیم وابسته به دمای مواد دما بالا [۳۶].

مقاومت الکتریکی بر حسب دما برای چند ماده در شکل ۲-۷ آمده است. مقاومت MoSi_2 در دمای 1500°C تقریباً ۴ برابر کمتر از SiC و LaCrO_3 است و ۵ برابر کمتر از ZrO_2 می‌باشد. در مقایسه با مواد حرارتی فلزی مثل Pt و W مقاومت MoSi_2 دو برابر بیشتر است. همچنین MoSi_2 مانند هادی‌های فلزی Pt و W ضریب مقاومت گرمایی مثبتی را دارا است. به علاوه مقاومت الکتریکی کم آن در دماهای اتاق که برابر $21/6 \times 10^{-6} \Omega/\text{cm}$ می‌باشد به MoSi_2 اجازه می‌دهد که جریان‌های زیادی را نسبت به دیگر سرامیک‌ها تحمل کند. همچنین دمای ذوب بالا، آن را قادر می‌کند که دماهای کاری بالاتری را نسبت به Pt و آلیاژ $\text{Pt} - \text{Rh}$ تحمل کند و مقاومت به اکسیداسیون آن مزیتی نسبت به W می‌باشد، زیرا W را تنها در المان‌های حرارتی تحت خلاء می‌توان استفاده کرد. خواص کلیدی MoSi_2 که آن را برای کاربردهای دما بالا جذاب ساخته است مقاومت اکسیداسیونی، پایداری ترمودینامیکی آن با بسیاری از مواد استحکام بخش دیگر و چگالی پایین آن است. به علاوه این ماده در پوشش‌های محافظتی و به عنوان اتصالات در فناوری‌های بسیار بزرگ (VLSI) بکار می‌رود.

۲-۹- رفتار اکسیداسیون MoSi_2

MoSi_2 به دلیل مقاومت اکسیداسیونی بالای آن از زمانی که هونینگ اشמיד در سال ۱۹۰۷ آن را به عنوان پوشش محافظ برای فلزات بکار برد شناخته می‌شود. در دمای بالای 1000°C ، MoSi_2 برای تشکیل یک لایه محافظ سیلیسی با سرعت کم اکسید می‌شود. بین $1600 - 1100^\circ\text{C}$ سیلیکا حتی از آلومینا که روی NiAl تشکیل می‌شود و یا کرومیا که بر $30\% \text{Cr} - \text{Ni}$ تشکیل می‌شود محافظت کننده تر است.