

مقایسه خواص اکسایشی آلیاژ سه‌فازی

Mo_5Si_3 - Mo_5SiB_2 - MoSi_2

انعطاف‌پذیر مولیبدن و ترکیبات بین‌فلزی

پژمان رضائی طالقانی^{۱*}، سعیدرضا بخشی^۲، غلامحسین برهانی^۳، محمد عرفان منش^۱

^۱ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان.

^۲ استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان.

* نویسنده مسئول: Taleghani@mut-es.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۲/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۶/۲۳

چکیده:

در این پژوهش تاثیر ترکیبات بین‌فلزی در بهبود مقاومت به اکسایش قطعات آلیاژی Mo-Si-B بررسی شد. برای این منظور از طریق فرایند آلیاژسازی مکانیکی ترکیبات پودری $\text{Mo}_{30}\text{Si}_{47}\text{B}_{23}$ (اعداد برحسب درصد اتمی) و سپس زیترینگ تحت اتسفر کترل شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت، قطعات بالک Mo-Si-B ساخته شده و تحت آزمون اکسایش در دمای 1000°C قرار گرفتند. خصوصیات فازی و ریزساختاری قطعات آلیاژی با کمک دستگاه پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف‌ستجی توزیع ارزی بررسی شد. همچنین نتایج فازشناسی مطروح اکسید شده نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج آزمون‌های اکسایش نشان داد که در قطعات آلیاژی با ترکیب اولیه $\text{Mo}_{33}\text{Si}_{47}\text{B}_{10}$ علی‌رغم وجود حفرات بیشتر در مقایسه با قطعات آلیاژی با ترکیب اولیه $\text{Mo}_{30}\text{Si}_{47}\text{B}_{23}$ مقاومت به اکسایش بالاتری حاصل شد. در این قطعات حضور ترکیب بین‌فلزی Mo_5SiB_2 موجب شد تا پوسته مقاوم به اکسایش بوروسیلیکاتی تشکیل شود. در قطعات آلیاژی با ترکیب اولیه $\text{Mo}_{30}\text{Si}_{47}\text{B}_{23}$ ، وجود ریز ساختار کامپوزیتی ترکیبات بین‌فلزی + مولیبدن شرایط تشکیل پوسته مقاوم به اکسایش را مهیا نکرد. وزن این قطعات بطور پیوسته با شب ثابت $7\text{ mg/cm}^2\text{h}$ تا انتهای آزمون اکسایش کاهش یافت.

کلمات کلیدی: آلیاژسازی مکانیکی، پوسته بوروسیلیکات، کامپوزیت مولیبدن / ترکیبات بین‌فلزی، مقاومت به اکسایش.

A Comparative Oxidation Study of Mo_5Si_3 - Mo_5SiB_2 - MoSi_2 Three Phase System and a Composite Include Mo Ductile Phase and Intermetallic Compounds

Pejman Rezaei Taleghani^{1*}, Saeed Reza Bakhshi², Gholamhosein Borhani², Mohammad Erfanmanesh¹

¹ M. Sc. of material Engineering, Department of Materials Engineering,
Malek Ashtar University of Technology.

² Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of
Technology.

* Corresponding Author: Taleghani@mut-es.ac.ir

Submission: February 24, 2013 Acceptance: September 14, 2013

Abstract

In this study, the increasing oxidation resistance of Mo-Si-B alloys via intermetallic compounds was investigated. For this purpose, the Mo-Si-B bulk samples were fabricated by using mechanical alloying of 33Mo-57Si-10B and 30Mo-47Si-23B (at. %) powder compounds and subsequent sintering under Ar atmosphere at 1200 °C for 3 h. The sintered samples were subjected to oxidation test in 1000 °C. Microstructure properties, phase composition of sintered samples and phase composition of oxide surfaces were investigated using scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Energy dispersive spectroscopy. The results showed that more oxidation resistance in the 33Mo-57Si-10B alloy was acquired in comparison with 30Mo-47Si-23B alloy. However, this alloy had more pores. The presence of Mo_5SiB_2 compound in the microstructure of 33Mo-57Si-10B alloy caused formation of borosilicate protective scale. While, Composite microstructure composed of intermetallic compounds/Mo in 30Mo-47Si-23B alloy did not cause formation of oxidation resistance scale. Weight of this alloy was continuously decreased with $0.7\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$ slope to oxidation test end.

Keywords: Mechanical alloying, Borosilicate scale, Intermetallic compounds/Mo composite, Oxidation Resistance.

حدودی باعث بهبود چقرمگی شکست شده ولی کاهش مقاومت به اکسایش را در پی دارد [۱۲]. در آلیاژهای $\text{Mo}-\text{Si-B}$ به هنگام اکسایش در دماهای بالا، لایه شیشه‌ای بوروسیلیکاتی روی قطعات تشکیل شده و اکسایش از طریق نفوذ از میان این لایه کنترل می‌شود. برای محافظت از قطعه در برابر اکسایش ویسکوزیته لایه بوروسیلیکات باستی در هماندازهای باشد که بتواند سطح آلیاژ را به طور کامل پوشاند. با اضافه کردن بور ویسکوزیته لایه بوروسیلیکات کاهش می‌یابد. میزان این کاهش نباید به قدری باشد که انتقال اکسیژن از میان لایه بوروسیلیکات به شدت افزایش یابد [۱۳]. در آلیاژهای Mo-Si-B نسبت Si/B تأثیر بسزایی روی خواص اکسایشی دارند. نسبت Si/B ساختار کلی لایه $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ (بوروسیلیکات) را تعیین می‌کند [۱۴]. براساس تحقیقات سوپاتاروانیچ^۱ و همکارانش [۱۵]، در دماهای متوسط (800°C) فاز Mo_5SiB_2 و در دماهای بالا (1300°C) ترکیب بین‌فلزی Mo_3Si نقش مهمی در افزایش مقاومت به اکسایش آلیاژهای Mo-Si-B دارند. در دماهای متوسط پوسته محافظ SiO_2 آمورف تشکیل نمی‌شود. تحت این شرایط حضور عنصر بور سیالیت پوسته اکسیدی را افزایش می‌دهد و این امکان را فراهم می‌آورد که ترکهای افزایش بروز کنند. در دماهای بالا پوسته ویسکوز SiO_2 آمورف محافظت از آلیاژ را بر عهده دارد. افزایش بور (فاز Mo_5SiB_2) در این حالت ویسکوزیته پوسته را کاهش داده و آن را غیر محافظ می‌کند.

سرعت اکسایش و مورفو‌لوزی پوسته اکسیدی وابسته به کسر حجمی فاز $\text{Mo}-\alpha$ می‌باشد. این فاز نسبت به سایر فازهای تشکیل شده در سیستم سه جزئی Mo-Si-B مقاوم به اکسایش کمتری دارد. در این مورد دو سیستم آلیاژی عمدۀ در ترکیبات Mo-Si-B بررسی شده‌اند. یکی حضور هم زمان ترکیبات بین‌فلزی (Mo_3Si و Mo_5SiB_2) با محلول جامد مولیبدن ($\text{Mo}-\alpha$) می‌باشد [۱۶]. سیستم آلیاژی دوم از فازهای Mo_5SiB_2 ، Mo_3Si و $\text{T}_2(\text{Mo}_5\text{SiB}_2)$ تشکیل شده

۱- مقدمه

موادی که اصولاً به منظور کاربردهای سازه‌ای دمای بالا به کار گرفته می‌شوند حداقل تا دمای 1000°C قابلیت کاربرد دارند. از جمله این مواد می‌توان سوپرآلیاژهای پایه نیکل و کبالت و همچنین ترکیبات آلمینیمی را نام برد. در مورد کاربردهای سازه‌ای در دماهای بالاتر از 1000°C سرامیک‌ها و ترکیبات بین‌فلزی پیشرفتی به کاربرده می‌شوند. در زمینه ترکیبات بین‌فلزی پیشرفتی سیلیسایدهای مولیدن گرینه مناسبی به شمار می‌روند. ترکیبات بین‌فلزی Mo_3Si_3 و MoSi_2 دو ماده پرکاربرد در این زمینه به شمار می‌روند [۱]. MoSi_2 دارای خواص ویژه‌ای از قبیل نقطه ذوب بالا (2020°C)، دانسیته پایین (6.24 gr/cm^3)، مقاومت به اکسایش بسیار بالا و مقاومت به شوک حرارتی عالی می‌باشد [۲-۴]. فاز Mo_3Si_3 نسبت به MoSi_2 نقطه ذوب بالاتری داشته و همچنین از مقاومت به خرزش بهتری نیز برخوردار است [۵]. نقطه ضعف این ترکیب، اکسایش تشدید یافته آن در دمای 800°C می‌باشد. به طور کلی تشکیل فیلم SiO_2 چسبنده روی سطح سیلیسایدهای مولیدن در حین آزمون اکسایش در دمای بالا باعث مقاومت به اکسایش بالای این ترکیبات می‌شود. اکتیویته کمتر سیلیسیم در ترکیب بین‌فلزی Mo_3Si_3 امکان تشکیل پوسته پوسته SiO_2 را فراهم نمی‌کند [۶]. یکی از راههای بهبود مقاومت به اکسایش Mo_3Si_3 آلیاژسازی آن با حدود ۲ درصد وزنی عنصر بور می‌باشد [۶ و ۷]. آلیاژهای Mo-Si-B بدليل مقاومت به اکسایش بالا تا دماهای نزدیک به 1450°C چقرمگی شکست نسبتاً بالا در دمای اتفاق و مقاومت به خرزش عالی در دماهای بالاتر از 1200°C اخیراً از لحاظ علمی و فنی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۸ و ۹]. در سیستم سه‌جزئی $\text{Mo}-\text{Si-B}$ ترکیبات بورایدی مولیدن و ترکیب بین‌فلزی Mo_5SiB_2 از مقاومت به اکسایش عالی و استحکام حرارتی بالایی برخوردارند [۱۰-۱۱]. ترکیب بسیار مهم دیگر در سامانه (سیستم) سه‌تایی Mo-Si-B محلول جامد مولیدن $\text{Mo}-\alpha$ است. حضور این فاز در آلیاژهای Mo-Si-B تا

^۱- Supatarawanich

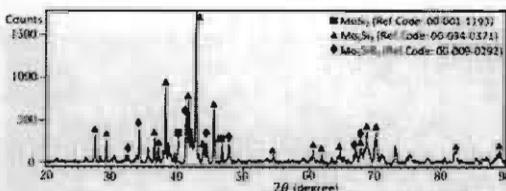
پودری استفاده شده در فرایند آلیازسازی مکانیکی بر اساس مقطع ایزوترم 1600°C دیاگرام سه‌تایی Mo-Si-B انتخاب شدند [۱۹]. در محدوده ترکیبات پودری این تحقیق شرایط مناسبی فراهم می‌شود تا بتوان در دماهای زیتر نسبتاً پایین مقادیر قابل توجهی از ترکیبات بین‌فلزی بورایدی و سیلیسایدی مولیبدن را مستقر کرد. پودرهای آسیاب کاری شده تحت عملیات گاززدایی در دمای 450°C به مدت ۲ ساعت قرار گرفتند. در ادامه قطعات دیسکی شکل با ابعاد ۱۵ میلی‌متر توسط فشردن پودرهای گاززدایی شده تحت فشار 600 MPa تولید شدند. عملیات زیتر قطعات خام در کوره مقاومتی لوله‌ای تحت اتسفر آرگون در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت صورت پذیرفت. قطعات ساخته شده تحت آزمون اکسایش در دمای 1000°C بر طبق استاندارد ASTM E1131-03 قرار گرفتند. دستگاه مورد استفاده در تست اکسایش دمای بالا دارای دقت دمایی $\pm 5^{\circ}\text{C}$ و دقت توزین $1\text{mg}\text{r} \pm 1\text{mg}$ بود. این دستگاه در دانشگاه صنعتی مالک اشتراخ ساخته شده و به تأیید سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران نیز رسیده است. نمودارهای تغییرات دما و وزن بر حسب زمان همزمان با روشن کردن کوره، توسط نرم افزار مربوط به دستگاه اکسایش رسم می‌شد. نمونه‌های زیتر شده درون نگهدارنده آلومینایی کوره اکسایش قرار گرفته (به صورت معلق در داخل کوره) و پس از ۹۰ دقیقه حرارت دهی دمای کوره تا 1000°C افزایش یافت. سپس نمونه‌ها در دمای ثابت 1000°C تحت آزمون اکسایش قرار گرفتند. اتسفر داخل کوره نیز هوای معمولی بوده و نمونه‌ها از طریق اکسیژن هوا تحت اکسایش قرار می‌گرفتند. جهت بررسی آنالیز فازی قطعات ساخته شده پس از زیتر از دستگاه MPD-Xpert با اشعه تکفام CuK α با طول موج $1,542\text{ Å}$ آنگstrom، زمان هر گام ۲ ثانیه و اندازه گام $0,05^{\circ}$ درجه استفاده شد. به منظور مشاهده توزیع فازها در ریزساختار قطعات زیتر شده، میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل U-VEGA-XMTU با ولتاژ ۱۵ کیلو ولت مورد استفاده قرار گرفت. برای تعیین غلظت عناصر مولیبدن، سیلیسیم و بور در فازهای نمونه، آنالیز

است. این ترکیب سه‌فازی دارای مقاومت به اکسایش بسیار خوبی در دماهای بالا (حدود 1300°C) بوده که از سیستم آلیازی اول بیشتر می‌باشد. در سیستم آلیازی اول بسته به کسر حجمی و چگونگی توزیع فاز Mo_5 - α تفاس شکست می‌تواند به طور قابل توجهی افزایش یابد [۱۷]. در اینگونه آلیازها در محدوده دمایی $1700-800^{\circ}\text{C}$ اکسایش فاز $\alpha\text{-Mo}$ منجر به تشکیل فاز MoO_3 و تغییر سریع آن شده و در نتیجه باعث بوجود آمدن حفرات بزرگ روی پوسته اکسیدی سطح آلیاز می‌شود. در دماهای بالاتر با اکسایش انتخابی فازهای T_2 و Mo_3Si پوسته اکسیدی محافظ بوروسیلیکاتی خود ترمیمی تشکیل شده و سرعت اکسایش به شدت کاهش می‌یابد [۱۸]. در سیستم آلیازی شامل فازهای Mo_3Si و Mo_5Si_3 به دلیل وجود سیلیسیم بیشتر مقاومت به اکسایش بالاتر است. حضور فاز T_2 در این آلیاز موجب تشکیل پوسته بوروسیلیکات محافظ و در نتیجه افزایش مقاومت به اکسایش می‌شود [۱۵]. در این تحقیق به بررسی خواص اکسایشی قطعات Mo-Si-B مسدود شده از طریق فرایند زیتر واکنشی پرداخته و تأثیر کسر حجمی فازهای مختلف روی مقاومت به اکسایش این آلیازها در دمای 1000°C مورد بررسی قرار گرفته است.

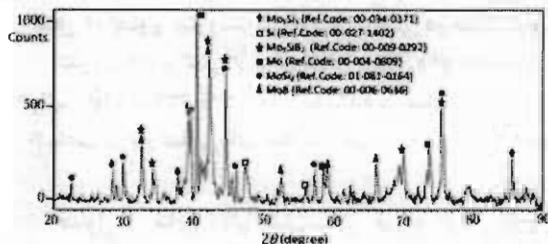
۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق ابتدا ترکیبات پودری $33\text{Mo}-5\text{VSi}-10\text{B}-5\text{Si}$ و $23\text{B}-47\text{Si}-30\text{Mo}$ (اعداد بر حسب درصد اتمی) بوسیله فرایند آلیازسازی مکانیکی پودرهای خالص مولیبدن، سیلیسیم و بور با متوسط اندازه ذرات به ترتیب برابر با $1,10$ و 2 میکرومتر در آسیاب سایشی تحت شرایط مناسب تولید شدند. آلیازسازی مکانیکی با سرعت 365 rpm در محیط خشی و آب گرد در مدت 20 ساعت انجام گرفت. به منظور جلوگیری از چسیدن پودرهای محفظه آسیاب از اسید استاریک به میزان 75 g درصد وزنی کل مخلوط پودری به عنوان عامل کنترول کننده فرایند استفاده شد. ترکیبات

کوپل نفوذی تشکیل داده و در موقع زیستر در دماهای تسبیح می‌توان تشکیل یک یا چند نوع ترکیب بین فلزی سیلیسایدی MoSi_3 و MoSi_2 و بوروسیلیسایدی $(\text{Mo}_5\text{SiB}_2)$ بر یاره مولیدن را انتظار داشت.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس قطعات با ترکیب اولیه $10\text{-}B\text{-}5\text{-Si-}2\text{-Mo}$ زیستر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت.



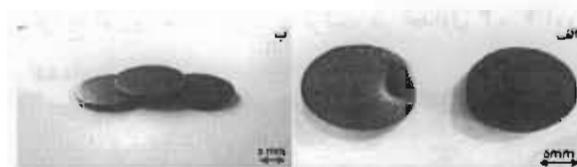
شکل ۳- الکوی پراش پرتو ایکس قطعات با ترکیب اولیه $3\text{-}Mo_{23}\text{-}Si_{47}\text{-}B_{23}$ زیستر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت.

همانطوریکه از شکل ۳ پیداست، با انجام فرایند زیتر در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت، ترکیبات بین فلزی Mo_5SiB_2 ، Mo_5Si_3 و MoSi_2 ، MoB تشکیل شده است. تحت این شرایط زیتر مقادیر قابل توجهی از مولیبدن نیز در قطعه وجود دارد. حضور این فاز به همراه ترکیبات بین فلزی سیلیسایدی و بورایدی برپایه مولیبدن با استحکام بالا ساختار کامپوزیتی را بوجود می آورد که چقرمگی شکست نسبتا بالای را موجب می شود [۱۷ و ۱۲]. تصاویر میکروسکوپی الکترونی رویشی قطعات با ترکیب اولیه $\text{Mo}-5\text{VSi}-33\text{Mo}-10\text{B}$ و $\text{Mo}-47\text{Si}-23\text{B}-47\text{Si}$ زیتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت به ترتیب در شکل های ۴ و ۵ آورده شده اند. همانطوریکه از شکل ۴ پیداست کتراست مشهودی در تصویر میکروسکوپی مشاهده نمی شود. فازهای غالب در این نمونه مطابق با الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۲) ترکیبات بین فلزی Mo_5SiB_2 و Mo_5Si_3 بودند. کسر اتمی مولیبدن (عنصر سنگنی تر) در فازهای مورد نظر با هم برابرند، در نتیجه نمی توان به راحتی کتراست

طیف سنجی توزیع انرژی به صورت نقطه‌ای با استفاده از دستگاه مدل RONTEC نصب شده روی میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA-XMU به کار گرفته شد. در تمامی موارد آنالیز طیف سنجی توزیع انرژی، قطر پر و بک میکرومتر در نظر گرفته شد.

٣- نتائج و بحث

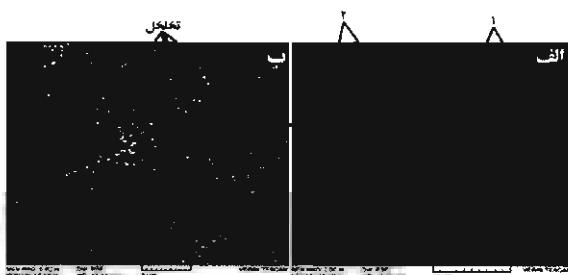
آلیاژسازی مکانیکی به مدت ۲۰ ساعت موجب شد تا پودرهایی با توزیع یکنواخت، ریزتر و فعال تر تولید شوند. در پژوهش قبلی که از محلوطهای پودری Mo-Si-B با ترکیب مشابه با این پژوهش استفاده شد نیز نتایج مشابهی پس از آلیاژسازی مکانیکی حاصل شد [۲۰]. در شکل ۱ تصاویر قطعات زیپر شده در دمای 1200°C نشان داده شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌های بدون گاززدایی دچار پیله باد کردگی شده‌اند، اما انجام عملیات گاززدایی منجر به ایجاد نمونه‌های سالم شده است (شکل ۱-ب). در واقع هیدروژن ناشی از اسید استاریک در موقع زیپر در دمای نزدیک به 383°C تبخیر شده و موجب ترک خوردن باشد که دگرگه، قطعه می‌شود.



شکل ۱- تصاویر قطعات با ترکیب اولیه $57\text{Si}-33\text{Mo}-10\text{B}$ - آزیتر در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت: الف- بدون انجام عملیات گاززاده‌بی. ب- با انجام عملیات گاززاده‌بی.

الگوهای پراش پرتو ایکس قطعات زیتر شده با ترکیب اولیه $23\text{B}-4\text{VSi}-30\text{Mo}$ و $10\text{B}-5\text{VSi}-33\text{Mo}$ به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ آورده شده‌اند. با در نظر گرفتن شکل ۲ مشخص می‌شود که، زمان ۳ ساعت نگهداری در دمای 1200°C موجب تشکیل فاز غالب Mo_5Si_3 و فازهای ثانویه Mo_5SiB_2 و دی سیلیساید مولیبدن شده است. وقتی ذرات ریز مولیبدن، سیلیسیم و بور در اثر آلیاژسازی مکانیکی به صورت کاملاً فعال شده در کنار یکدیگر قرار گیرند، با هم

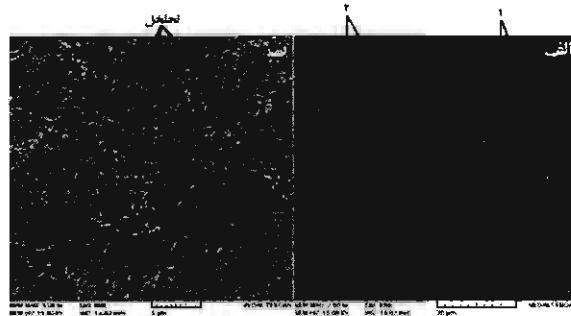
چندانی با درصد وزنی مولیبدن و سیلیسیم شناسایی شده در جدول ۱ ندارند. در مناطق تیره‌تر شکل ۴-الف (نقاط ۲) به‌خاطر وجود عنصر بسیار سبک بور نمی‌توان به آنالیز کمی استناد کرد (جدول ۲)، ولی با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس نمونه مورد نظر (شکل ۲) و همچنین شناسایی نقاط ۱ به عنوان فاز Mo_5Si_3 ، نقاط ۲ به احتمال زیاد ترکیبات بین‌فلزی MoSi_2 و Mo_5SiB_2 می‌باشد. حفرات زیادی در تصاویر میکروسکوپی الکترونی رویشی شکل‌های ۴-الف و ب به صورت لکه‌های سیاه رنگ قابل رویت است. حضور بالای ترکیبات بین‌فلزی (بدون حضور فاز انعطاف‌پذیر مولیبدن) در این آلیاژ، موجب کندشدن مکانیزم‌های زیسترو به‌تبع آن افزایش خلل و فرج‌ها شده است [۲۱ و ۲۲]. حضور ترکیبات بین‌فلزی متنوع در کنار فاز مولیبدن در الگوی پراش قطعات با ترکیب اولیه $23\text{B}-47\text{Si}-30\text{Mo}$ زیستر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت (شکل ۳) این امکان را فراهم نکرد که بتوان کنتراست مشهودی در تصویر میکروسکوپی این قطعات بدست آورد. بهر حال با در نظر گرفتن شکل ۵-الف، به سختی می‌توان دو کنتراست روشن (۱) و تیره (۲) را از هم تشخیص داد. آنالیز طیف‌سنجمی توزیع انرژی نقاط ۱ و ۲ به ترتیب در جداول ۳ و ۴ آورده شده‌اند.



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی رویشی در حالت تصویری الکترون‌های برگشتی از سطح مقطع پولیش و اج شده قطعه با ترکیب اولیه $23\text{B}-47\text{Si}-30\text{Mo}$ زیستر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت در بزرگنمایی‌های متفاوت؛ الف- ۲۰۰۰ و ب- ۵۰۰۰ برابر.

بر مبنای نتایج آنالیز طیف‌سنجمی توزیع انرژی نقاط ۱ (جدول ۳) می‌توان دریافت که، درصد بالای مولیبدن شناسایی شده در این مناطق (۹۸/۸۸ درصد) اشاره به فاز

مشهودی در تصویر میکروسکوپی رویت کرد. با این وجود دو کنتراست ۱ و ۲ (روشن و تیره) را در شکل ۴ الف می‌توان به سختی تشخیص داد. نتایج آنالیز طیف‌سنجمی توزیع انرژی این نقاط به ترتیب در جداول ۱ و ۲ آورده شده است.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی رویشی در حالت تصویری الکترون‌های برگشتی از سطح مقطع پولیش و اج شده قطعه با ترکیب اولیه $10\text{B}-57\text{Si}-33\text{Mo}$ زیستر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت در بزرگنمایی‌های متفاوت؛ الف- ۲۰۰۰ و ب- ۵۰۰۰ برابر.

جدول ۱- نتایج آنالیز طیف‌سنجمی توزیع انرژی نقاط ۱
شکل ۴-الف.

عناصر	توزاوهای انرژی	درصد وزنی	درصد اتمی
Mo	L	۷۸,۸۰	۵۳,۱۲
Si	K	۲۱,۲۰	۴۶,۸۸
B	-	-	-

جدول ۲- نتایج آنالیز طیف‌سنجمی توزیع انرژی نقاط ۲
شکل ۴-الف.

عناصر	توزاوهای انرژی	درصد وزنی	درصد اتمی
Mo	L	۸۲,۵۶	۵۶,۸۶
Si	K	۱۶,۸۸	۳۹,۷۲
B	K	۰,۵۶	۳,۴۳

با توجه به نتایج آنالیز طیف‌سنجمی توزیع انرژی در مناطق روشن تر شکل ۴-الف (جدول ۱) و الگوی پراش پرتو ایکس نمونه مذکور (شکل ۲)، به نظر می‌رسد که این نقاط منطبق بر ترکیب بین‌فلزی Mo_5Si_3 باشند. ترکیب MoSi_2 بر خلاف Mo_5Si_3 یک ترکیب استوکیومتری نبوده و دارای یک محدوده باریک همگنی می‌باشد که در حالت ایده‌آل، درصد وزنی مولیبدن در این ترکیب برابر با ۸۵ درصد وزنی و سیلیسیم برابر با ۱۵ درصد وزنی است. این اعداد اختلاف

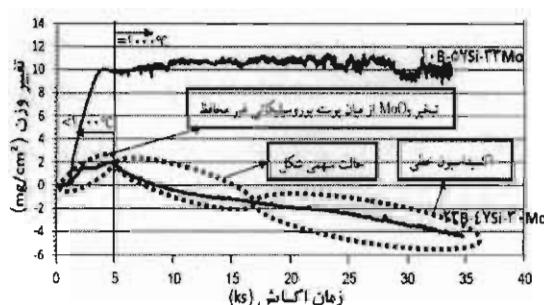
قبل و بعد از آزمون اکسایش پیوسته در دمای 1000°C نیز به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده‌اند.

جدول ۳- نتایج آنالیز طیف‌سنگی توزیع انرژی نقاط ۱
شکل ۵-الف.

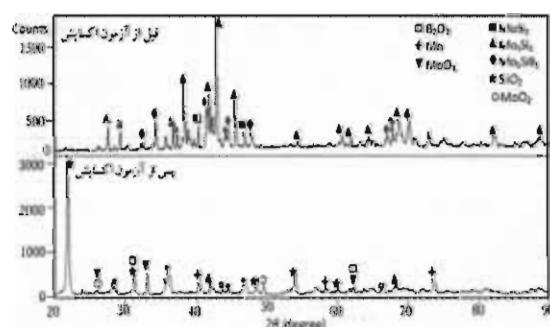
عناصر	ترازهای انرژی	درصد وزنی	درصد اتمی
Mo	L	۹۸,۸۸	۹۶,۱۲
Si	K	۱,۰۸	۳۵۹
B	K	۰,۰۳	۰,۲۹

جدول ۴- نتایج آنالیز طیف‌سنگی توزیع انرژی نقاط ۲
شکل ۵-الف.

عناصر	ترازهای انرژی	درصد وزنی	درصد اتمی
Mo	L	۷۹,۰۲	۵۱,۸۹
Si	K	۲۰,۶۹	۴۶,۴۰
B	K	۰,۲۹	۱,۷۱



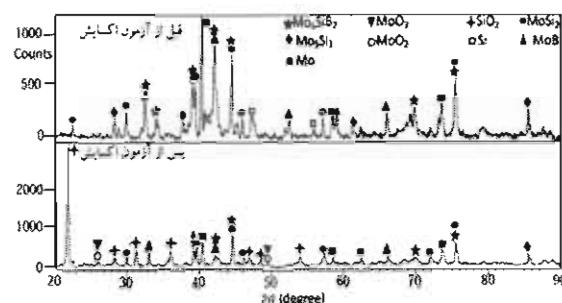
شکل ۶- نمودارهای اکسایش پیوسته قطعات آلیاژی با ترکیب اولیه $10\text{-B}-5\text{VSi}-3\text{Mo}$ و $2\text{VSi}-2\text{Mo}-5\text{B}$ زیتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت، در دمای اکسایش 1000°C .



شکل ۷- الگوهای پراش پرتو ایکس قطعه آلیاژی با ترکیب اولیه $10\text{-B}-5\text{VSi}-3\text{Mo}$ زیتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت، قبل و بعد از آزمون اکسایش در دمای 1000°C .

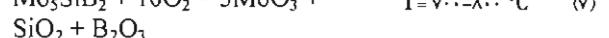
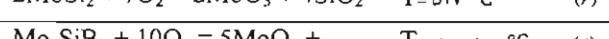
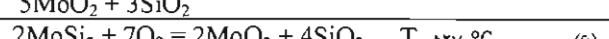
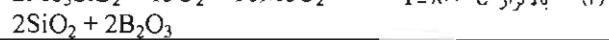
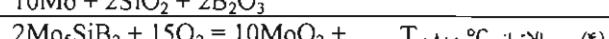
مولیبدن دارد. در صد بالای سیلیسیم شناسایی شده در نقاط ۲ و ۵-الف (جدول ۴) نیز با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس نمونه مذکور (شکل ۳) و شناسایی نقاط ۱ به عنوان فاز Mo ، به نظر می‌رسد مطابق با ترکیبات بین‌فلزی سیلیسایدی و بوراییدی بر پایه مولیبدن باشند. با توجه به نتایج آنالیز طیف‌سنگی توزیع انرژی در نقاط ۱ و ۲ و با دقت بیشتر در شکل ۵-الف می‌توان توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات فاز مولیبدن را در زمینه‌ای از ترکیبات بین‌فلزی مشاهده کرد. لکه‌های سیاه رنگ ریزی نیز در شکل ۵ قابل مشاهده است (تلخلخل‌ها) که نسبت به تصویر میکروسکوپی الکترونی رویشی در شکل ۴ ریزتر بوده و یکنواخت‌تر توزیع شده‌اند. وجود حفرات ریزتر در این نمونه‌ها ناشی از وجود فاز مولیبدن انعطاف‌پذیر به همراه ترکیبات بین‌فلزی سخت سیلیسایدی و بوراییدی برپایه مولیبدن است. همزمان با تشکیل شدن ترکیبات بین‌فلزی در دمای زیتر 1200°C فرایند زیتر کند می‌شود. این ترکیبات از ماهیت منظمی برخوردار بوده و در ساختار آنها اکثراً پیوندهای جهت‌دار قوی کووالانت وجود دارند [۲۱]، در نتیجه انرژی فعال‌سازی لازم برای انجام فرایند خود دیفوزیونی اجزاء اتمی در این ترکیبات بسیار بالا بوده که به تبع آن سرعت نفوذ پایینی را موجب خواهد شد. نفوذ کند ترکیبات بین‌فلزی به عنوان مانع در برابر مکانیزم‌های انتقال ماده عمل کرده که در نهایت باعث کاهش دانسته نمونه پس از زیتر خواهد شد. در نمونه‌های با ترکیب اولیه $10\text{-B}-5\text{VSi}-3\text{Mo}$ در دمای زیتر $23\text{B}-47\text{Si}-30\text{Mo}$ در دمای 1200°C ، وجود مقادیری از فاز مولیبدن کمک نسبی به تسريع مکانیزم‌های زیتر کرد و قطعات زیتر شده از حفرات نسبتاً کمتر و ریزتری نسبت به قطعات با ترکیب اولیه $10\text{-B}-5\text{VSi}-3\text{Mo}$ زیتر شده در دمای 1200°C برخوردار بودند. نمودار اکسایش قطعات با ترکیب اولیه $10\text{-B}-5\text{VSi}-3\text{Mo}$ و $23\text{B}-47\text{Si}-30\text{Mo}$ زیتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت، در دمای اکسایش 1000°C در شکل ۶ و الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های مذکور

در مراحل اولیه اکسایش در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۷۵۰°C هر دو عنصر مولیبدن و سیلیسیم مطابق با واکنش‌های ۲، ۶ و ۷ اکسید شده و افزایش وزن قابل توجهی را موجب می‌شوند. اکسید شده و افزایش وزن قابل توجهی را موجب می‌شوند. در زیر ۶۵۰°C پوسته اکسیدی غنی از سیلیسیم و اکسیژن بوده و شامل مقداری مولیبدن نیز می‌باشد. رشد کریستال‌های MoO_3 در پوسته اکسیدی تا دماهای حدوداً ۷۰۰°C ادامه پیدا می‌کند. در دماهای ۷۰۰°C - ۷۵۰°C MoO_3 شروع به تبخیر کرده و به تبع آن از میزان کریستال‌های MoO_3 کاسته می‌شود. در دماهای بالاتر از ۷۰۰°C تبخیر اکسید مولیبدن کاهش وزن اندکی را سبب می‌شود، زیرا توسط پوسته بوروسیلیکاتی تشکیل شده روی سطح آلیاز، محافظت نسی در برابر اکسایش شدید صورت گرفته است. با ادامه فرایند اکسایش و غنی‌تر شدن مقدار SiO_2 پوسته اکسیدی، مانع قویتری در برابر اکسایش ایجاد می‌شود [۲۵ و ۲۶]. در نمودار اکسایش پیوسته قطعه مذکور نیز در دماهای حدوداً ۹۰۰°C افزایش وزن قابل توجهی رخ نداده و تا انتهای فرایند اکسایش در مقدار 10 mg/cm^2 ثابت باقی می‌ماند. پوسته محافظت بوروسیلیکات انتقال اکسیژن به سطح آلیاز را محدود کرده و باعث کاهش فشار جزئی اکسیژن در فصل مشترک MoO_2 -آلیاز می‌شود، که در نتیجه تشکیل اکسید MoO_2 (واکنش‌های ۴ و ۵) و همچنین فاز مولیبدن (واکنش‌های ۱ و ۳) نیز میسر خواهد شد. در این صورت لایه‌هایی از MoO_2 و Mo (به صورت دو لایه مجزا از هم) بین پوسته اکسیدی بوروسیلیکاتی و سطح آلیاز تشکیل می‌شوند [۲۷]. همانطور که از نمودار تغییر وزن قطعه مذکور مشخص است، نمودار اکسایش شامل دو مرحله می‌باشد. در مرحله اول یا مرحله گذران، افزایش وزن قابل توجهی رخ داده و سپس با افزایش بیشتر دما، مرحله دوم که همان مرحله اکسایش پایدار با شبیه صفر است شروع می‌شود. واقع نشدن کاهش وزن قابل توجه در حین اکسایش، علی‌رغم حضور مقادیر قابل توجهی از فاز Mo_5Si_3 در نمونه، به خصوص در محدوده دماهای نزدیک به ۸۰۰°C که فاز Mo_5Si_3 کاهش وزن شدیدی را متحمل می‌شود، به حضور ترکیب



شکل ۸- الکتوهای پراش پروتوبیکس قطعه آلیازی با ترکیب اولیه $23\text{B}-27\text{Si}-30\text{Mo}$ زیست شده در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۳ ساعت، قبل و بعد از آزمون اکسایش در دمای ۱۰۰۰°C.

تعایل واکنش عنصر مولیبدن با اکسیژن منجر به تولید اکسیدهای MoO_3 و MoO_2 می‌شود. در اغلب موارد در فشارهای جزئی بالاتر اکسیژن واکنش اکسایش مولیبدن از طریقی پیش می‌رود که محصول نهایی اکسایش MoO_3 بوده و در فشار جزئی کم، محصول اکسایش MoO_2 می‌باشد. در مورد عنصر سیلیسیم ترکیب شدن آن با اکسیژن در اغلب موارد تولید SiO_2 جامد می‌کند. اما در بعضی موارد در اثر فشارهای جزئی کم اکسیژن و یا تجزیه SiO_2 بخار B_2O_3 نیز سنتر می‌شود. اکسایش بور نیز منجر به تولید B_2O_3 می‌شود. اگرچه در بعضی موارد خاص مانند تجزیه B_2O_3 بخار BO نیز تولید خواهد شد [۲۳]. در قطعه آلیازی با ترکیب اولیه $10\text{B}-57\text{Si}-33\text{Mo}$ زیست شده در دمای ۱۲۰۰°C به مدت ۳ ساعت، با در نظر گرفتن الگوی پراش پرتو ایکس آن قبل و پس از اکسایش (شکل ۶)، واکنش‌های نمودار اکسایش پیوسته نمونه مذکور (شکل ۶)، واکنش‌های محتمل در حین اکسایش به ترتیب زیر می‌باشند [۲۴ و ۲۵]:



پیدا کرده و شب نمودار در مرحله خطی نمودار اکسایش حدوداً برابر با $7 \text{ mg/cm}^2\text{h}$ شد. از آنجاییکه در ریزساختار قطعه مذکور مقادیر زیادی فاز مولیدن نیز موجود است (شکل ۳) و این فاز مقاومت به اکسایش پایینی به خصوص در دماهای نزدیک به 750°C دارد، شب نمودار کاهش وزن در مرحله اکسایش یکنواخت (مرحله کاهش وزن خطی) پیشتر از قطعه آلیاژی با ترکیب اولیه $10\text{-}5\text{VSi-}33\text{Mo}$ بدست آمد. در قطعه مذکور اکسایش شدید مولیبدن و تبخیر آن در دماهای بالاتر از 750°C باعث بوجود آمدن پوسته حفرات درشت روی پوسته اکسیدی شد. در نتیجه تحت این شرایط حضور فاز Mo_5SiB_2 نیز کمک چنانی به مقاومت اکسایشی قطعه نکرد و در نهایت موجب شد که روند کاهش وزن نمونه بطور دائم تا انتهای فرایند اکسایش ادامه یابد. رفتار اکسایشی مشاهده شده در مورد این قطعه، شباهت زیادی با یافته‌های محققان دیگر در زمینه خواص اکسایشی آلیاژهای سه‌فازی $\alpha\text{-Mo}$, Mo_5SiB_2 , Mo_3Si داشت [۲۷ و ۲۸].

۴-نتیجه‌گیری

- ۱- پس از انجام فرایند زیتر در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت در قطعات با ترکیب اولیه $10\text{-}5\text{VSi-}33\text{Mo}$ ریزساختاری مشکل از ترکیب بین‌فلزی اصلی Mo_5Si_3 و MoSi_2 ترکیبات ثانویه Mo_5SiB_2 و Mo_3Si حاصل شد.
- ۲- انجام فرایند زیتر در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت در قطعات آلیاژی با ترکیب اولیه $23\text{B-}47\text{VSi-}30\text{Mo}$, شرایطی را فراهم کرد که بتوان به ریزساختار کامپوزیتی شامل ذرات مجزایی فاز مولیبدن در زمینه‌ای از ذرات بین‌فلزی سیلیسایدی و بورایدی برپایه مولیبدن دست پیدا کرد.
- ۳- وجود فاز مولیبدن در نمونه‌های با ترکیب اولیه $23\text{B-}47\text{VSi-}30\text{Mo}$ زیتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت، به تسریع مکانیزم‌های زیتر شده از حدودی کمک کرد. در این مورد قطعات زیتر شده از حفرات ریزتر و یکنواخت‌تری در مقایسه با قطعات آلیاژی با ترکیب

بین‌فلزی Mo_5SiB_2 در ریزساختار نمونه آلیاژی برمی‌گردد. در این مورد حضور بور در لایه اکسیدی ($\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$)، باعث افزایش نفوذپذیری اکسیژن در دماهای نسبتاً بالا شد و در نتیجه پوسته اکسیدی محافظ بوروسیلیکاتی سریعتر تشکیل و به تبع آن از میزان اکسید شدن مولیبدن و تولید گازهای MoO_3 نیز جلوگیری به عمل آمد [۲۸].

در مورد نمونه آلیاژی با ترکیب اولیه $23\text{B-}47\text{VSi-}30\text{Mo}$ زیتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت با در نظر گرفتن شکل‌های ۶ و ۸، مرحله توقف نسبی اکسایش همانند نمونه آلیاژی با ترکیب اولیه $10\text{-}5\text{VSi-}33\text{Mo}$ رخ نداده و تا انتهای فرایند اکسایش کاهش وزن بطور پوسته ادامه یافت. در این مورد نیز با افزایش دما از 600 تا 750°C رفتار اکسایشی بوسیله افزایش تبخیر MoO_3 از میان پوسته بوروسیلیکاتی غیر محافظ کنترل شد. در این مرحله افزایش وزن با یک شب کاهشی (تصویرت سهموی) ادامه پیدا کرد. با افزایش پیشتر دما تا نزدیک به 900°C تبخیر سریع اکسید مولیبدن کاهش وزن شتاب یافته‌ای را موجب شد. در این حالت نیز به دلیل اکتیویته کم سیلیسیم و بور امکان تشکیل پوسته محافظ وجود نداشت. بطور کلی در دماهای 600 - 800°C علی رغم اینکه انرژی آزاد تشکیل SiO_2 منفی تر از MoO_3 است، سرعت رشد سهموی برای اکسید مولیبدن پیشتر از SiO_2 می‌باشد و بنابراین تحت این شرایط امکان تشکیل پوسته پوسته و محافظ سیلیکاتی وجود ندارد [۲۸]. در ادامه فرایند اکسایش با افزایش پیشتر دما، شرایط لازم برای تشکیل پوسته محافظ بوروسیلیکاتی فراهم گردید و از میزان کاهش وزن کاسته شد. با پوشانده شدن سطح آلیاژ توسط پوسته اکسیدی، فرایند اکسایش از طریق نفوذ اکسیژن از میان پوسته محافظ کنترل شد. تحت این شرایط، فشار جزئی اکسیژن در فصل مشترک افت کرده و سیلیسیم موجود در آلیاژ (و همچنین بور) اکسید شد که ضخیم شدن پوسته محافظ و کاهش شب منحنی اکسایش را نیز در پی داشت (حالت سهموی منحنی اکسایش در دمای ثابت 1000°C). در نهایت نمودار کاهش وزن از حالت سهموی به خطی تغییر

بوروسیلیکاتی سریعتر تشکیل شود. در این قطعات واکنش اکسایش پس از افزایش وزن نزدیک به 10 mg/cm^2 تقریباً به طور کامل متوقف شد. اما وجود ساختار کامپوزیتی مولیبدن + ترکیبات بین‌فلزی در آلیاژ‌های $\text{23B}-\text{47Si}-\text{30Mo}$ شرایطی را بوجود نیاورد که پوسته محافظت‌بخواند به طور کامل جلوی اکسایش قطعه را بگیرد.

اولیه $\text{10B}-\text{57Si}-\text{33Mo}$ زینتر شده در دمای 1200°C به مدت ۳ ساعت برخوردار بودند.

-۴ در قطعات زینتر شده با ترکیب اولیه $\text{10B}-\text{57Si}-\text{33Mo}$ مقاومت به اکسایش بالاتری در مقایسه با قطعات آلیاژی با ترکیب اولیه $\text{23B}-\text{47Si}-\text{30Mo}$ حاصل شد. حضور ترکیب بین‌فلزی مقاوم به اکسایش Mo_5SiB_2 در قطعات آلیاژی $\text{10B}-\text{57Si}-\text{33Mo}$ موجب شد تا پوسته اکسیدی محافظ

مراجع

- [1] V. Behrani, A. J. Thom, M. J. Kramer and M. Akinc, Microstructure and oxidation behavior of Nb–Mo–Si–B alloys, *Intermetallics*, Vol. 14, 2006, Pp. 24–32.
- [2] P. Feng, J. Wu, S.H. Islam, W. Liu, J. Niu, X. Wang and Y. Qiang, Effects of boron addition on the formation of MoSi_2 by combustion synthesis mode, *Alloys and Compounds*, Vol. 494, 2010, Pp. 161–165.
- [3] C. Suryanarayana, Structure and properties of ultrafine-grained $\text{MoSi}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$ composites synthesized by mechanical alloying, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 479, 2008, Pp. 23–30.
- [4] R. B. Schwarz, S. R. Srinivasan, J. J. Petrovic and C. J. Maggiore, Synthesis of molybdenum disilicide by mechanical alloying, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 155, 1992, Pp. 75–83.
- [5] J. Yan, H. Xu, H. Zhang and S. Tang, MoSi_2 oxidation resistance coatings for $\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{MoSi}_2$ composites, *Rare metals*, Vol. 28, 2009, Pp. 418–422.
- [6] R. Mitra, Mechanical behaviour and oxidation resistance of structural silicides, *International Materials Reviews*, Vol. 51, 2006, Pp. 13–64.
- [7] N. Nomura, T. Suzuki, K. Yoshimi and S. Hanada, Microstructure and oxidation resistance of a plasma sprayed Mo–Si–B multiphase alloy coating, *Intermetallics*, Vol. 11, 2003, Pp. 735–742.
- [8] J. S. Park, J. M. Kim, H. Y. Kim, S. Yi, and J. H. Perepezko, Oxidation Resistance Coatings of Mo-Si-B Alloys via a Pack Cementation Process, *Metals and materials International*, Vol. 14, No. 1, 2008, Pp. 1–7.
- [9] S. Katrych, A. Grytsiv, A. Bondar, P. Rogl, T. Velikanova and M. Bohn, Structural materials: metal–silicon–boron on the melting behavior of Mo–Si–B alloys, *Alloys and Compounds*, Vol. 347, 2002, Pp. 94–100.
- [10] T. G. Nieh, J. G. Wang and C. T. Liu, Deformation of a multiphase Mo-9.4Si-13.8B alloy at elevated temperatures, *Intermetallics*, Vol. 9, 2001, Pp. 73–79.
- [11] R. Sakidja and J. H. Perepezko, Phase Stability and Alloying Behavior in the Mo-Si-B System, *Metallurgical and materials transactions A*, Vol. 36, 2005, Pp. 507–514.
- [12] R. Sakidja, J. Myers, S. Kim and J. H. Perepezko, The effect of refractory metal substitution on the stability of $\text{Mo}(\text{ss}) + \text{T}_2$ two-phase field in the Mo-Si-B system, *Refractory Metals & Hard Materials*, Vol. 18, 2000, Pp. 193–204.
- [13] D. A. Helmick, G. H. Meier and F. S. Pettit, The Development of Protective Borosilicate Layers on a Mo-3Si-1B (Weight Percent) Alloy, *Metallurgical and materials transactions A*, Vol. 36A, 2005, Pp. 3371–3383.
- [14] R. Sakidja, J. S. Park, J. Hamann and J. H. Perepezko, Synthesis of oxidation resistant silicide coatings on Mo–Si–B alloys, *Scripta Materialia*, Vol. 53, 2005, Pp. 723–728.

- [15] V. Supatarawanich, D. R. Johnson and C. T. Liu, Effects of microstructure on the oxidation behavior of multiphase Mo-Si-B alloys, Materials Science and Engineering A, Vol. 344, 2003, Pp. 328-339.
- [16] I. Rosales and J. H. Schneibel, Stoichiometry and mechanical properties of Mo_3Si , Intermetallics, Vol. 8, 2000, Pp. 885-889.
- [17] J. H. Schneibel, J. J. Kruzic and R. O. Ritchie, Proc. Conf. Fossil Energy Materials 17, Oak Ridge, USA, 2003.
- [18] S. Paswan, R. Mitra and S.K. Roy, Isothermal oxidation behaviour of Mo-Si-B and Mo-Si-B-Al alloys in the temperature range of 400–800 °C, Materials Science and Engineering A, Vol. 424, 2006, Pp. 251–265.
- [19] H. Nowotny, E. Dimakopoulou and H. Kudielka, Untersuchungen in den dreistoffsystmen: Molybdän –Silizium – Bor, Wolfram-Silizium-Bor und in dem System: VSi_2 - $TaSi_2$, Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, Vol. 88, 1957, Pp. 180-192.
- [20] S. R. Bakhshi, M. Salehi, H. Edris and G. H. Borhani, Preparation of Mo-Si-B nanocomposite powders by mechanical alloying and heat treating, Powder Metallurgy, Vol. 54, 2011, Pp. 108-112.
- [21] R. W. Cahn, A. G. Evans and M. McLean, High-temperature structural materials, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A, Vol. 351, 1995, Pp. 417-632.
- [22] K. Ito, K. Ihara, K. Tanaka, M. Fujikura and M. Yamaguchi, Physical and mechanical properties of single crystals of the T_2 phase in the Mo-Si-B system, Intermetallics, Vol. 9, 2001, Pp. 591-602.
- [23] D. A. Helmick, High temperature oxidation behavior of Mo-Si-B base alloys, thesis for the degree of Doctor of Philosophy, MEng Rensselaer Polytechnic Institute, University of Pittsburgh, 2003.
- [24] P. Mandal, A. J. Thom, M. J. Kramer, V. Behrani and M. Akinc, Oxidation behavior of Mo-Si-B alloys in wet air, Materials Science and Engineering A, Vol. 371, 2004, Pp. 335–342.
- [25] M. K. Meyer, A. J. Thom and M. Akinc, Oxide scale formation and isothermal oxidation behavior of Mo-Si-B intermetallics at 600–100 °C, Intermetallics, Vol. 7, 1999, Pp. 153-162.
- [26] T. A. Parthasarathy, M. G. Mendiratta and D. M. Dimiduk, Oxidation mechanisms in Mo-reinforced $Mo_5SiB_2(T_2)$ – Mo_3Si alloys, Acta Materialia, Vol. 50, 2002, Pp. 1857–1868.
- [27] J. S. Park, R. Sakidja and J. H. Perepezko, Coating designs for oxidation control of Mo-Si-B alloys, Scripta Materialia, Vol. 46, 2002, Pp. 765–770.
- [28] M. G. Mendiratta, T. A. Parthasarathy and D. M. Dimiduk, Oxidation behavior of α -Mo– Mo_3Si – Mo_5SiB_2 (T_2) three phase system, Intermetallics, Vol. 10, 2002, Pp. 225–232.

