

## سنتز نانوکامپوزیت Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> و ترکیب بین فلزی Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> به روش سنتز خوداحتراقی خودگستر

سهیلا اسماعیلی<sup>۱\*</sup>، محمدرضا رحیمی پور<sup>۱</sup> و سیدعلی طیبی فرد<sup>۲</sup>

۱- پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشگاه سرامیک

۲- پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشگاه نیمه هادی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۱۱/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۱۲/۲۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۰۲/۰۲

### چکیده

در این تحقیق، نانوکامپوزیت Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> و ترکیب بین فلزی Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> به روش سنتز خوداحتراقی خودگستر (SHS) سنتز شده است. پودرهای فلزی سیلیسیم و نایوبوم بر اساس نسبت استوکیومتری Nb:Si= ۵:۳ و حاوی صفر و ۲۰ درصد مولی Nb اضافه بر استوکیومتری Nb:Si= ۵:۳، مخلوط و پس از تهیه قرص در راکتور احتراق تحت اتمسفر آرگون سنتز شدند. جهت بررسی اثر آسیا بر سنتز، پودرهای اولیه با نسبت‌های ذکر شده توسط آسیا پراثری با نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱ و به مدت ۶ و ۱۰ ساعت آسیا و با تهیه قرص در راکتور سنتز شده است. به منظور بررسی فازهای تشکیل شده و تعیین اندازه بلورکها در نمونه‌های مختلف، از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، برای بررسی مورفولوژی نمونه‌های سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM/EDS)، جهت تایید نانوبلورکها از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و برای اندازه‌گیری میزان ناخالصی وارد شده در حین آسیا از طیف جذب اتمی (AAS) استفاده شده است. نتایج نشان داد که فازهای α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> و β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> با روش SHS و بدون پیش آسیا و hexagonal-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> با روش SHS و همراه با پیش آسیا سنتز شده است. همچنین با افزایش زمان آسیا و افزودن نایوبوم اضافه اندازه بلورکهای محصول نهایی کاهش یافته است و محصول نانوساختار سنتز شده است.

**واژه‌های کلیدی:** سنتز خوداحتراقی خودگستر، نانوکامپوزیت Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>، ترکیب بین فلزی Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

### ۱- مقدمه

بنابراین استفاده از این ماده را در دماهای بالاتر محدود می‌کند [۱]. برای حل این مشکل، مواد ساختاری دما بالایی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که از جمله آنها می‌توان به ترکیبات بین فلزی، آلیاژهای نسوز، سرامیک‌ها و کامپوزیت‌های پایه سرامیکی اشاره کرد. در بین این مواد، می‌توان به ترکیب بین فلزی Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> اشاره نمود. نقطه ذوب بالا (۲۵۱۵ °C) و دانسیته نسبتاً کم (۷/۱۶ g/cm<sup>3</sup>) نسبت به سوپرآلیاژهای پایه نیکل، مقاومت اکسیداسیون

کاربردهای نوین پره‌های توربین‌های زمینی و هوایی، نیازمند موادی با دمای کاری بالا، قابلیت مقاومت به اکسیداسیون، استحکام خزشی، استحکام دما بالا می‌باشد. امروزه سوپر آلیاژهای پایه نیکل نقش اصلی را در ساخت پره‌های توربین با شرایط کاری دما بالا ایفا می‌کنند. در هر حال، دمای کاری این آلیاژها تقریباً ۱۱۵۰ °C است.

\* عهده‌دار مکاتبات: سهیلا اسماعیلی

نشانی: کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشگاه سرامیک

تلفن: ۰۲۶۳-۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶۳-۶۲۰۱۸۸۸، پست الکترونیکی: set.esmaeily63@yahoo.com

خوب و استحکام مکانیکی دما بالا از مزیت‌های این ترکیب بین فلزی می‌باشد [۵-۲]. ترکیب  $Nb_5Si_3$  دارای دو فاز  $\alpha$  (دما پایین) و  $\beta$  (دما بالا) با ساختار تتراگونال و فاز نیمه پایدار با ساختار هگزاگونال است که ساختار نیمه پایدار (پایدار شده با کربن) می‌باشد. ساختار هگزاگونال دارای خواص مکانیکی بهتری نسبت به تتراگونال می‌باشد [۵]. ترد بودن و تافنس شکست کم  $Nb_5Si_3$  در دمای اتاق، استفاده از این ماده را محدود می‌سازد [۶]. تردی سیلیساید‌ها منجر به تلاش فراوان برای بهبود تافنس آنها بدون تنزل استحکام دما بالا و مقاومت به اکسیداسیون آنها شده است. پیوستگی فاز نرم در میان فاز ترد منجر به افزایش تافنس و داکتیلیتی می‌شود [۹-۶]. فاز تقویت کننده باید از نظر شیمیایی و ضریب انبساط حرارتی با فاز زمینه سازگاری داشته باشد. تحقیقات نشان می‌دهد که فلز Nb نامزد خوبی برای افزایش تافنس  $Nb_5Si_3$  است [۱۱-۷]. فلز Nb دارای نقطه ذوب بالا ( $2472^\circ C$ )، تافنس شکست عالی و داکتیلیتی خوبی می‌باشد. ترکیب دو فازی  $Nb/Nb_5Si_3$ ، در دماهای بالای  $1500^\circ C$ ، خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب، پایداری ترموشیمیایی عالی و مقاومت به درشت شدن را از خود نشان می‌دهد. روش‌های مختلفی برای تولید ترکیب  $Nb_5Si_3$  و کامپوزیت  $Nb/Nb_5Si_3$  وجود دارد [۱۲].

سنتز خوداحتراقی خودگستر یکی از روش‌های سنتز مواد مختلف مانند کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی، سرامیک‌ها و بین فلزی‌هایی مانند سیلیساید‌های نایوبیوم است [۱۳]. سنتز خوداحتراقی خودگستر فرآیندی گرمازا است که در آن واکنش بین دو یا چند واکنش دهنده جامد یا گاز رخ می‌دهد و واکنش به صورت یک رژیم خود تقویت شونده که منجر به تشکیل محصول می‌شود، رخ می‌دهد. محصولات واکنش متخلخل هستند، بطوریکه معمولاً تا ۵۰٪ دانسیته تئوری را تخلخل‌ها تشکیل می‌دهند [۱۴]. البته تشکیل تخلخل‌ها به عنوان عیب محسوب نمی‌گردد، چون هدف سنتز، تشکیل پودر می‌باشد. مزایای این روش عبارتند از: ۱- محصولات این فرآیند در نتیجه دمای بالای واکنش و تبخیر ناخالصی‌هایی با دمای جوش پایین‌تر، خالص‌ترند، ۲- فرآیند ساده است و احتیاج به تجهیزات خیلی خاص ندارد، ۳- زمان این فرآیند کوتاه است که

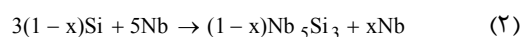
منجر به صرفه‌جویی در وقت و هزینه می‌شود، ۴- گرادیان دمایی بالا و سرعت سرمایش سریع می‌تواند فازهای نیمه تعادلی یا غیرتعادلی جدید را که با روش‌های متداول قابل دسترس نیستند، فراهم کند و ۵- مواد غیرآلی به صورت یک محصول نهایی همزمان می‌توانند سنتز و سینتر شوند [۱۵]. بدلیل دمای بالایی که نمونه در حین سنتز به آن می‌رسد، پودر سنتز شده با این روش درشت دانه است. برای حل این مشکل می‌توان از آسیا کردن اولیه واکنشگرها استفاده کرد. پیش آسیا کردن مواد اولیه قبل از سنتز خود احتراقی، می‌تواند موجب تشکیل محصولات نانو ساختار گردد. در این روش ترکیب پودر برای مدت زمانی کوتاه‌تر از آلیاژسازی مکانیکی، آسیا می‌گردد و سپس سنتز می‌شوند [۱۵]. Yeh و همکارانش [۱۲] ترکیب  $Nb_5Si_3$  را به روش SHS و با استفاده از مواد اولیه عنصری Nb و Si سنتز کرده‌اند. همچنین آنها [۸] کامپوزیت  $Nb/Nb_5Si_3$  را با استفاده از همین مواد اولیه سنتز کرده‌اند. میزان نایوبیوم اضافی تا ۱۵٪ مولی بوده است.  $Nb_5Si_3$  سنتز شده به صورت فاز  $\alpha$  و  $\beta$  می‌باشد. در این پژوهش سنتز ترکیب بین فلزی  $Nb_5Si_3$  و کامپوزیت  $Nb/Nb_5Si_3$  با در نظر گرفتن ۲۰ درصد مولی Nb اضافه بر استوکیومتری ۵:۳ Nb:Si، به روش سنتز خود احتراقی، انجام شده است. اثر پیش آسیا و افزودن Nb اضافه بر استوکیومتری ۵:۳ Nb:Si، بر اندازه بلورک‌های  $Nb_5Si_3$  و ساختار کریستالی بررسی شده است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

به منظور سنتز ترکیب بین فلزی  $Nb_5Si_3$ ، پودرهای فلزی Nb و Si به عنوان مواد آغازین برطبق واکنش ۱ مورد استفاده قرار گرفت:



همچنین جهت سنتز کامپوزیت  $Nb/Nb_5Si_3$  و برای افزودن Nb اضافه بر استوکیومتری ۵:۳ Nb:Si به میزان ۲۰ درصد مولی، از معادله ۲ استفاده شده است:



در نصف ارتفاع،  $\lambda$  طول موج اشعه مورد استفاده بر حسب نانومتر،  $\theta$  زاویه تفرق پیک بر حسب رادیان،  $\varepsilon$  کرنش شبکه و  $D$  قطر متوسط بلورکها بر حسب نانومتر می‌باشد.

میکروساختار محصولات سنتز شده بوسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cambridge S360 مطالعه شده است. به منظور اثبات دستیابی به ذرات در ابعاد نانو از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. دستگاه TEM مورد استفاده Philips است و تحت ولتاژ ۱۵۰ kV کار می‌کند.

به منظور آماده‌سازی نمونه‌های TEM پودرها با استفاده از آلتراسونیک در متانول مخلوط و پس از رقیق‌سازی مخلوط، لایه‌ای بسیار نازک از سوسپانسیون حاصل بر روی توری مسی ریخته شد. در این پژوهش، وسایل استفاده شده از جنس فولاد ضد سایش هستند، اما با این وجود مقادیری سایش و ورود عمدتاً آهن به پودر غیرقابل اجتناب است. مقدار ناخالصی‌های وارد شده معمولاً کمتر از آن است که با روش XRD قابل آشکارسازی باشد، به همین دلیل مقدار آهن نمونه‌های نهایی بوسیله روش طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) اندازه‌گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

یکی از پارامترهای مهم برای انجام سنتز به روش خوداحتراقی خودگستر، دمای آدیباتیک واکنش است. دمای آدیباتیک، بیشینه دمای واکنش، تحت شرایط آدیباتیک و بدون اتلاف انرژی و گرما است. این مقدار به ترمودینامیک و دمای اولیه نمونه بستگی دارد [۱۵، ۱۶]. معادله زیر برای بدست آوردن دمای آدیباتیک سنتز به کار برده می‌شود:

$$\Delta H_{T_0} = -\int_{T_0}^{T_{ad}} \Delta C_p dt \quad (5)$$

که  $\Delta H_{T_0}$ ، آنتالپی واکنش در دمای  $T_0$  و  $\Delta C_p$  اختلاف بین ظرفیت گرمایی محصولات و مواد اولیه می‌باشد. بطور تجربی ثابت شده است که اگر دمای آدیباتیک بالاتر از ۱۸۰۰ K باشد، مستعد سنتز خود احتراقی خودگستر است. دمای آدیباتیک برای سنتز  $Nb_5Si_3$  با استفاده از

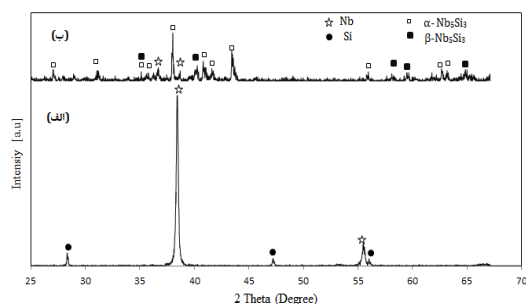
که  $x$  درصد مولی نایوبیوم اضافی بر استوکیومتری است. پس از مخلوط کردن مواد اولیه بر طبق واکنش ۱ و ۲، از پودرهای مخلوط شده، قرص‌هایی به قطر ۱۰ mm و با فشار ۲۵۰ MPa تهیه شد. قرص‌ها در راکتور احتراق اتمسفر کنترل تحت اتمسفر آرگون و فشار ۲ بار سنتز شدند. محفظه راکتور احتراق از فولاد زنگ‌نزن ساخته شده و دارای فیلامان تنگستنی می‌باشد. با افزایش ولتاژ در راکتور، دمای فیلامان افزایش و انرژی لازم را برای سنتز نمونه‌ها فراهم می‌کند. در واقع، در این روش، قرص‌ها توسط فیلامان تنگستنی از یک طرف گرم می‌شوند و واکنش ابتدا در یک حجم کم آغاز می‌شود و به تدریج در سراسر نمونه گسترش می‌یابد. زمانیکه واکنش آغاز می‌گردد، موج احتراق کل نمونه را در بر می‌گیرد و محصول نهایی تشکیل می‌گردد. همچنین یکبار هم، پودرهای اولیه، بر طبق واکنش‌های ۱ و ۲ توسط آسیای پراثری مدل Retsch با نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱ و سرعت چرخش ۳۰۰ دور در دقیقه به مدت ۶ و ۱۰ ساعت آسیاکاری و با تهیه قرص در راکتور سنتز شده است. برای جلوگیری از آگلومراسیون اضافی در حین آسیا، از عامل کنترل کننده اسید استئاریک ( $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$ ) استفاده شده است. برای تعیین فازهای بدست آمده و تعیین اندازه بلورکها در نمونه‌های سنتز شده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Philips PW 3710 استفاده گردید. این دستگاه تحت ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA کار می‌کند. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس  $CuK_{\alpha}$  استفاده شده است. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام  $0.02^\circ$  درجه و محدوده روبش بین  $25^\circ$  تا  $70^\circ$  درجه انتخاب گردید. اندازه متوسط بلورکها و کرنش شبکه با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال بر مبنای روابط ۳ و ۴ تعیین گردید.

$$B = \sqrt{B_0^2 - B_s^2} \quad (3)$$

$$B \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2\varepsilon \sin \theta \quad (4)$$

که در این رابطه،  $B$  پهنای پیک اصلاح شده،  $B_0$  پهنای پیک مورد نظر در نصف ارتفاع،  $B_s$  پهنای پیک استاندارد

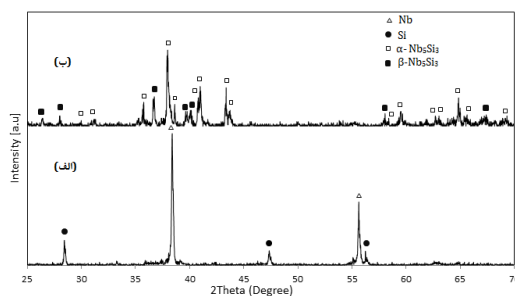
$Nb_5Si_3$  کاهش یافته است. در واقع نایوبیوم اضافه به صورت کند کننده عمل کرده و دمای احتراق را کاهش می‌دهد، بنابراین احتمال تشکیل فاز  $\beta$  به عنوان فاز دما بالا را کاهش می‌دهد. همانطور که در قسمت مقدمه ذکر شد، ترکیب  $Nb_5Si_3$  دارای تافنس شکست پایین است و این مشکل از کاربردهای عملی آن جلوگیری می‌کند. یکی از راه‌های حل این مشکل ایجاد کامپوزیت می‌باشد. پیوستگی ذرات نایوبیوم به عنوان فاز زمینه و نرم موجب می‌شود تا زمانی که ترک به این ذرات می‌رسد، نوک ترک در فاز نرم فرو رفته، از انرژی آن کاسته شده و به تدریج متوقف گردد و از این طریق تافنس شکست افزایش یابد.



شکل ۲: الگوی XRD از نمونه‌های، الف) پودر اولیه مخلوط شده و ب) نمونه سنتز احتراقی شده با ۲۰٪ Nb اضافی.

Yeh و همکارانش [۸،۱۲] در سنتز ترکیب بین فلزی  $Nb_5Si_3$  و کامپوزیت  $Nb/Nb_5Si_3$  به روش سنتز خوداحتراقی دریافتند که برای تشکیل ترکیب  $Nb_5Si_3$  مکانیزم انحلال-رسوب رخ می‌دهد، ابتدا مذاب Si تشکیل می‌شود، سپس Nb جامد در آن حل شده، محلول فوق اشباع تشکیل می‌شود و  $Nb_5Si_3$  تشکیل شده، رسوب می‌کند. این مکانیزم در سایر تشکیل سیلیساید‌های بین فلزی نیز دیده شده است [۱۷]. شکل ۳ الگوی XRD از نمونه‌های پیش آسیا شده در زمان ۶ ساعت و سپس سنتز شده، با نسبت استوکیومتری ۵:۳ Nb:Si را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود ترکیب  $Nb_5Si_3$  هگزاگونال سنتز شده است. در شکل ۳-الف پیک‌های فاز  $\alpha$ ،  $\beta$  و هگزاگونال دیده می‌شود، در شکل ۳-ب تغییر ساختار به صورت کامل صورت گرفته و تمامی پیک‌ها  $Nb_5Si_3$  هگزاگونال می‌باشند. در طول پیش آسیا، ذرات پودری واکنشگر در حین مخلوط شدن، مرتباً شکسته

نرم‌افزار FactSage، ۲۵۰۰ K محاسبه شده است. بنابراین سنتز به روش خوداحتراقی می‌تواند در این سیستم انجام شود. شکل ۱ الگوی XRD از نمونه پودری اولیه و نمونه سنتز شده با نسبت استوکیومتری ۵:۳ Nb:Si را نشان می‌دهد. در شکل ۱-الف، پیک‌های Nb و Si مشاهده می‌شود. در شکل ۱-ب،  $Nb_5Si_3$  با موفقیت سنتز شده است و تمام پیک‌ها شامل این فاز می‌باشد. ترکیب  $Nb_5Si_3$  دارای دو فاز  $\alpha$  (دما پایین) و  $\beta$  (دما بالا) است که مقدار فاز  $\alpha$  بیشتر است. با توجه به دیگرام تعادلی در سیستم Nb-Si، دمای انتقال فاز  $\alpha$  به  $\beta$ ،  $1935^\circ C$  می‌باشد، ولی دمای احتراق نمونه‌ها از این مقدار کمتر است. بدلیل غیرتعادلی بودن سنتز احتراقی امکان ایجاد فازهای نیمه پایدار وجود دارد، بنابراین فاز  $\beta$  نیز سنتز شده است. فاز  $\alpha$  و  $\beta$  دارای ساختار کریستالی تتراگونال می‌باشند.

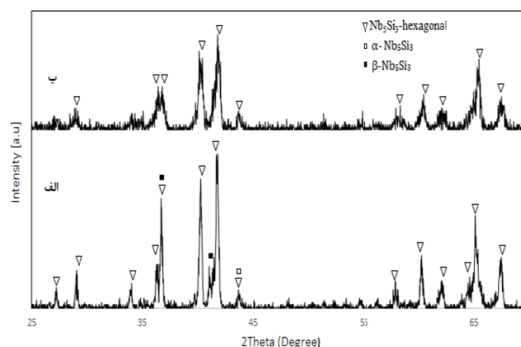


شکل ۱: الگوی XRD از نمونه‌های، الف) پودر اولیه مخلوط شده و ب) نمونه سنتز احتراقی شده با نسبت استوکیومتری ۵:۳ Nb:Si.

شکل ۲ الگوی XRD از نمونه پودری اولیه، و نمونه سنتز شده با نسبت استوکیومتری ۵:۳ Nb:Si به همراه ۲۰٪ مولی نایوبیوم اضافه بر استوکیومتری را نشان می‌دهد. در شکل ۲-ب، پیک‌های Nb و  $Nb_5Si_3$  مشاهده می‌شود. پیک Nb مربوط به مقادیر نایوبیوم اضافی بر استوکیومتری  $Nb_5Si_3$  است که برای تشکیل کامپوزیت اضافه شده است. می‌توان بیان کرد کامپوزیت مورد نظر با موفقیت سنتز شده است. همانطور که مشاهده می‌شود  $Nb_5Si_3$  به صورت فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  دیده می‌شود. مقدار فاز  $\beta$  در کامپوزیت سنتز شده نسبت به ترکیب  $Nb_5Si_3$  سنتز شده بدون افزودن نایوبیوم اضافه، کمتر است. به نظر می‌رسد که مقدار فاز  $\beta$  با افزودن نایوبیوم اضافه بر استوکیومتری

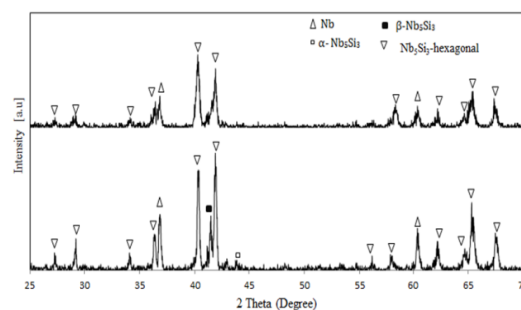
پهن تر شدن و کاهش بیشتر شدت پیک‌ها شده است. به نظر می‌رسد افزودن نایوبیوم اضافه می‌بایست موجب کاهش اندازه دانه شده باشد. فاز  $Nb_5Si_3$  دارای ساختار کریستالی هگزاگونال می‌باشد. تغییرات ساختار همانند شکل ۳ است. افزودن نایوبیوم اضافه در تغییر ساختار از تتراگونال به هگزاگونال اثری نداشته است. جدول ۱ اندازه بلورک‌های محاسبه شده با استفاده از روش ویلیامسون-هال را نشان می‌دهد. با افزایش زمان پیش آسیا اندازه بلورک‌ها کاهش و کرنش شبکه افزایش یافته است. در نمونه فاقد Nb اضافه بر استوکیومتری  $Nb_5Si_3$ ، افزایش زمان آسیاکاری از ۶ به ۱۰ ساعت، باعث کاهش اندازه بلورک‌ها از ۶۳ به ۵۱ nm شده است. این یافته با یافته‌های سایر محققین در سنتز مواد دیگر با این روش، تطابق دارد [۱۶]. در نمونه با ۲۰ درصد مولی Nb اضافه بر استوکیومتری  $Nb_5Si_3$ ، زمان آسیاکاری از ۶ به ۱۰ ساعت، موجب کاهش اندازه بلورک‌ها از ۴۸ به ۳۹ nm شده است. چنانچه در جدول ۱ مشاهده می‌شود، در مقایسه اندازه بلورک‌ها در نمونه‌های فاقد و حاوی Nb اضافه بر استوکیومتری  $Nb_5Si_3$  با زمان آسیاکاری یکسان، افزودن Nb اضافه موجب کاهش اندازه بلورک‌ها شده است. افزودن Nb اضافه، به عنوان کند کننده عمل کرده، مانع رشد دانه شده و از این طریق، اندازه دانه‌ها را کاهش می‌دهد. در واقع افزودن کند کننده‌ها از دو طریق به کاهش اندازه بلورک‌ها کمک می‌کنند. اول اینکه دمای احتراق را پایین می‌آورند. کاهش دمای احتراق منجر به عدم رشد دانه‌ها می‌شود. علاوه بر این کند کننده‌ها به عنوان مراکز جوانه‌زنی ناهمگن عمل می‌کنند، بنابراین در نهایت با تعداد زیادی از دانه‌ها روبرو می‌شویم که در حداقل اندازه (ناشی از کاهش انرژی سطحی ذرات جوانه‌زای ناهمگن) شکل گرفته‌اند. یکی از راه‌های افزایش تافنس علاوه بر ایجاد کامپوزیت، اصلاح ریزساختار است که از جمله عواملی است که می‌تواند در بهبود ویژگی‌های محصول نهایی نقش قابل توجهی را ایفا کند. نکته‌ای که به نظر می‌رسد در پژوهش‌های قبلی چندان مورد توجه قرار نگرفته است، استفاده از قابلیت‌های مواد نانو ساختار برای بهبود ویژگی‌های محصول نهایی است. در اکثر نمونه‌ها تافنس شکست بطور قابل توجهی با کاهش اندازه دانه‌ها،

می‌شوند و جوش سرد می‌خورند. این مساله موجب ریزدانه شدن پودرهای اولیه واکنشگر، فعال شدن آنها و افزایش سطح تماس و دانسیته عیوب پودرها و بالا رفتن انرژی سیستم و تمایل به تشکیل ساختار نیمه پایدار می‌گردد.



شکل ۳: الگوی XRD نمونه‌های سنتز احتراقی شده پس از زمان آسیا، الف) ۶ ساعت و ب) ۱۰ ساعت.

$Nb_5Si_3$  هگزاگونال، فاز پایدار شده با کربن است و میزان بسیار کم (حدود ۱ تا ۲٪) کربن در سیستم کافی است تا  $Nb_5Si_3$  تغییر ساختار دهد و از ساختار کریستالی تتراگونال به هگزاگونال تبدیل شود. به نظر می‌رسد افزودن PCA (حاوی کربن) در تغییر ساختار موثر بوده و پیش آسیا تغییر ساختار را تشدید کرده است. شکل ۴ الگوی XRD از نمونه‌های پیش آسیا شده و سپس سنتز شده را برای نسبت استوکیومتری Nb:Si= ۵:۳ همراه با ۲۰ درصد مولی Nb اضافه نشان می‌دهد.



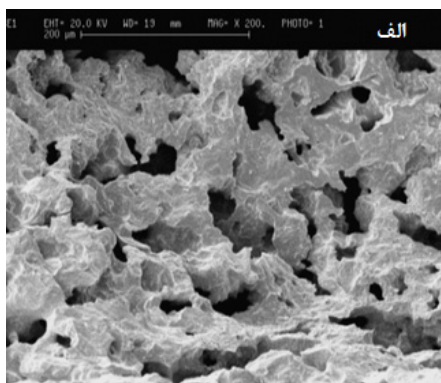
شکل ۴: الگوی XRD نمونه‌های سنتز احتراقی شده (کامپوزیت Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) پس از زمان آسیا، الف) ۶ ساعت و ب) ۱۰ ساعت.

تأثیر افزودن نایوبیوم در شدت و پهنای پیک‌ها مشهود است. افزودن نایوبیوم اضافه به عنوان کند کننده، موجب

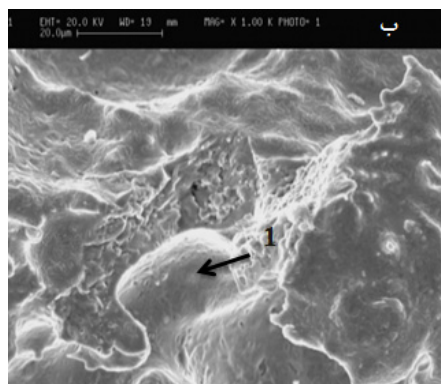
جدول ۱: اندازه بلورک‌های  $Nb_5Si_3$  با افزایش زمان آسیا برای نمونه‌های سنتز شده.

۱۰ ساعت آسیاکاری		۶ ساعت آسیاکاری		ترکیب
میکرو کرنش (%)	اندازه بلورک (nm)	میکرو کرنش (%)	اندازه بلورک (nm)	
۰/۲۴	۵۱	۰/۲۱	۶۳	$Nb_5Si_3$
۰/۲۲	۳۹	۰/۱۹	۴۸	$Nb_5Si_3-20Nb$

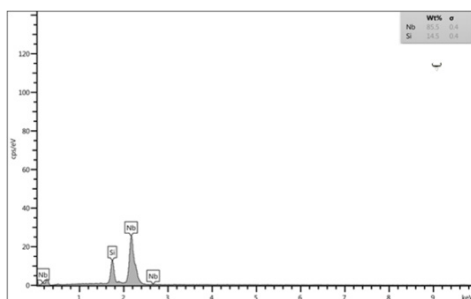
کوچک هستند، مقداری سیلیکون در نقطه ۱ نشان داده شده است.



(الف)



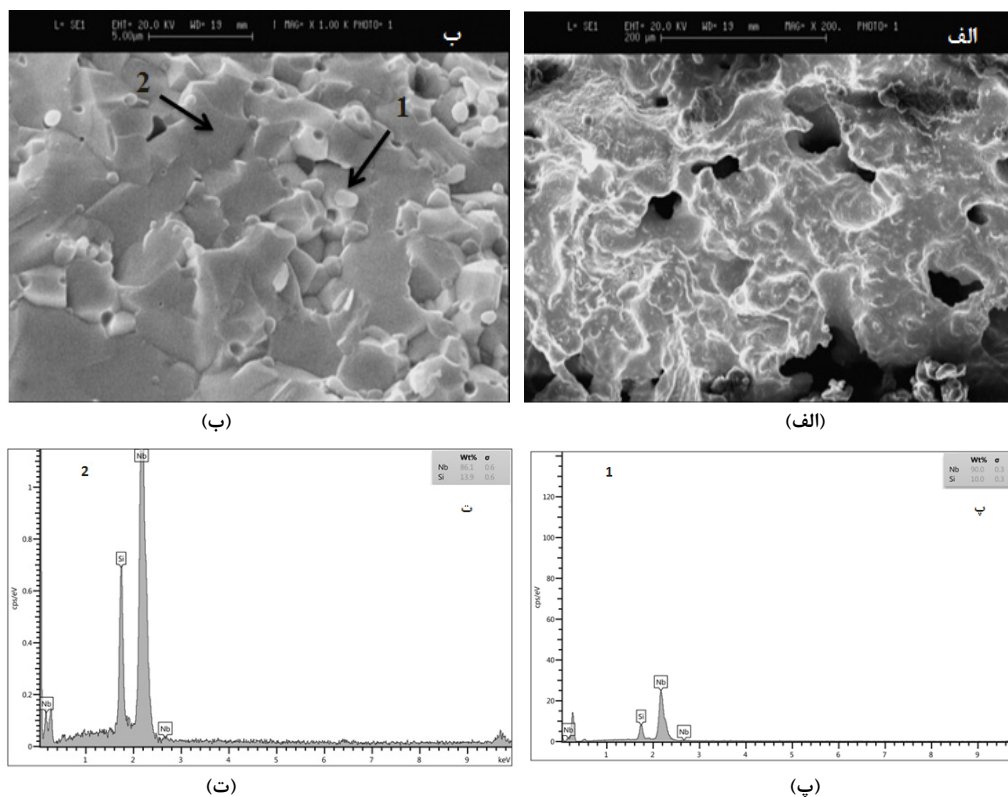
(ب)



(ج)

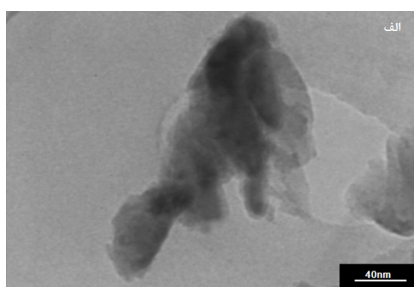
شکل ۵: تصاویر SEM از نمونه سنتز احتراقی ( $Nb_5Si_3$ ) در بزرگنمایی، الف (۲۰۰، ب) ۱۰۰۰ و پ) EDS از نقطه ۱.

افزایش می‌یابد. کاهش اندازه دانه، موجب افزایش مرزدانه شده و از این طریق مانع رشد ترک می‌گردد. زمانیکه ترک به مرزدانه می‌رسد، مسیرش را تغییر می‌دهد تا بتواند در جهتی دیگر رشد کند، از این رو باید مسیری پر پیچ و خم را بپیماید، بنابراین انرژی آن به تدریج کاسته شده و متوقف می‌گردد. همچنین طول ترک با کاهش اندازه دانه، کاهش می‌یابد. ترک با طول کوتاه‌تر، به تنش بیشتری برای انتشار نیاز دارد. شکل ۵، تصاویر SEM و EDS از نمونه سنتز شده ( $Nb_5Si_3$ ) را در بزرگنمایی ۲۰۰ و ۱۰۰۰ برابر نشان می‌دهد. در شکل ۴-الف، در نمونه‌های سنتز شده حفراتی مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از یک یا چند عوامل باشد. حجم ویژه پایین‌تر (چگالی بالاتر) محصولات موجب انقباض می‌شود که معنی آن افزایش ذاتی تخلخل است. تخلخل در مخلوط اولیه و در حین پرس می‌تواند موجب ایجاد حفرات گردد. ناخالصی‌ها در مخلوط اولیه با توجه به دمای زیاد ایجاد شده از واکنش SHS تبخیر می‌شوند، نتیجه آن افزایش تخلخل است. گرمای تولید شده در حین واکنش SHS منجر به افزایش دمای نمونه می‌شود که مستقیماً موجب ایجاد فشار داخلی قابل توجهی می‌شود. ایجاد تخلخل در نمونه‌های سنتز شده به عنوان عیب محسوب نمی‌گردد، زیرا هدف سنتز و بدست آوردن پودر می‌باشد. آنالیز EDS گرفته شده از نقطه ۱ نشان می‌دهد که این نقطه دارای ۸۵/۵٪ نایوبیوم و ۱۴/۵٪ سیلیکون است. این مقادیر نشان دهنده نسبت استوکیومتری ۵:۳ Nb:Si است. شکل ۶ تصاویر EDS و SEM از نمونه سنتز شده ( $Nb/Nb_5Si_3$ ) را در بزرگنمایی ۲۰۰ و ۱۰۰۰ برابر نشان می‌دهد. در شکل ۶-الف حفرات مشهود است که دلایل آن ذکر شده است. شکل ۶-ب نقاط ۱ و ۲، دانه‌های Nb و  $Nb_5Si_3$  را نشان می‌دهد که آنالیز EDS آنرا تایید می‌کند. از آنجائیکه آنالیز EDS حجم واکنش را نشان می‌دهد و دانه‌های نایوبیوم نیز

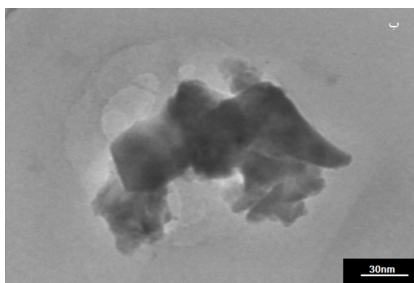


شکل ۶: تصاویر SEM از نمونه سنتز احتراقی با بزرگنمایی، (الف) ۲۰۰، (ب) ۱۰۰۰، (پ) EDS از نقطه ۱ و (ت) EDS از نقطه ۲.

اندازه بلورکها تایید کننده محاسبات صورت گرفته بوسیله رابطه ویلیامسون-هال می باشد.



(الف)



(ب)

شکل ۷: تصاویر TEM از، (الف)  $Nb_5Si_3$  و (ب)  $Nb/Nb_5Si_3$ .

مقدار آهن وارد شده به پودر پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری، با استفاده از روش AAS اندازه گیری شد. نتایج در جدول ۲ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود، میزان ناخالصی ناچیز است. نایوبیوم فلز نرمی است و موجب سایش شدید نمی گردد. با افزایش میزان نایوبیوم میزان ناخالصی وارد شده کمتر شده است.

جدول ۲: میزان ناخالصی آهن نمونه های ۱۰ ساعت آسیاکاری شده ترکیب های مختلف محاسبه شده به روش AAS.

$Nb_5Si_3-20Nb$	$Nb_5Si_3$	ترکیب
۰/۱۷	۰/۲۱	محتوای آهن (wt.%)

شکل ۷ تصاویر TEM از نمونه های ترکیب  $Nb_5Si_3$  و کامپوزیت  $Nb/Nb_5Si_3$  پیش آسیا شده به مدت ۱۰ ساعت را نشان می دهد. مشاهده می شود که ترکیب نانوساختار  $Nb_5Si_3$  و کامپوزیت نانوساختار  $Nb/Nb_5Si_3$  با موفقیت سنتز شده است.

4, 527, 2010, 5230.

- [4] L.M. Ma, X.X. Tang, L.N. Jia, S.N. Yuan, J.R. Ge, H. Zhang, *International Journal of Refractory Metal and Hard Materials*, **33**, 2012, 87.
- [5] B.H. Guo, X.P. Guo, *Journal of Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **21**, 2011, 17100.
- [6] Q. Huang, X.P. Guo, Y.W. Kang, J.X. Song, S.Y. Qu, Y.F. Han, *Journal of Progress in Natural Science Materials Internatinal*, **21**, 2011, 146.
- [7] C.L. Yeh, W.H. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, **413**, 2006, 73.
- [8] Z. Chen, Y.W. Yen, *Journal of Alloys and Compounds*, **402**, 2005, 118.
- [9] B.W. Xiong, W.Y. Long, Z. Chen, C. Xia, H. Wan, Y.W. Yan, *Journal of Alloys and Compounds*, **471**, 2009, 404.
- [10] S. Gedevanishvili, Z.A. Munir, *Journal of Materials Science and Engineering A*, **211**, 1996, 1.
- [11] E.M. Carrillo-Heian, C. Unuvar, J.C. Gibeling, G.H. Paulino, Z.A. Munir, *Journal of Scripta Materialia*, **45**, 2001, 405.
- [12] C.L. Yeh, W. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, **439**, 2007, 59.
- [13] B. Jamal-Abbasi, M. Zakeri, S.A. Tayebifard, *Ceramics International*, 2014, **49**, 672.
- [14] B. Aminikia, S.A. Tayebifard, A.A. Youzbashi, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **21**, 2012, 951.
- [15] B. Aminikia, *Journal of Powder Technology*, **232**, 2012, 78.
- [16] K. Kasraee, S.A. Tayebifard, E. Salahi, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **22**, 2012, 3742.
- [17] G. Cabouro, S. Chevalier, E. Gaffet, A.S. Rogachev, D. Vrel, N. Boudet, F. Bernard, *International Journal of Self-Propagation High-Temperature Synthesis*, **16**, 2007, 79.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> و ترکیب بین فلزی Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> نانوساختار به روش سنتز خوداحتراقی خودگستر سنتز شده است. پودرهای عنصری Nb و Si با نسبت Nb:Si= ۵:۳ برای سنتز Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> و افزودن ۲۰ درصد مولی اضافی Nb به نسبت استوکیومتری Nb:Si= ۵:۳ برای سنتز Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> استفاده شده است. نتایج نشان داد که با آسیاکاری اولیه پودر نانوساختار حاصل شده است. همچنین Nb اضافه بر استوکیومتری Nb:Si= ۵:۳ به عنوان کند کننده عمل و مانع رشد دانه‌ها شده است و در نهایت نتایج توسط آنالیز TEM تایید شد.

#### مراجع

- [1] A. Vazquez, S.K. Varma, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 2011, 7027.
- [2] S. Mathieu, S. Knittel, P. Berthod, S.M. Mathieu, M. Vilasi, *Journal of Corrosion Science*, **60**, 2012, 181.
- [3] J.L. Yu, Z.K. Li, K.F. Zhang, X. Zhang, J.J. Zhang, R. Bai, W.S. Wang, *Journal of Materials Science and Engineering*