

Investigation of The iron-Silicon Powder System Reactions and the Thermodynamic Prediction*

Research Article

Razieh Khoshhal¹

1. Introduction

In the iron-silicon system, there are at least five well-known compounds of iron and silicon; Different methods have been used to produce this category of materials. Each researcher has reported different phases based on the technique used. In this research, the effect of changing the percentage of silicon on the possible reactions and phases between iron and silicon is investigated and by comparing the results by thermodynamic theoretical predictions, the iron-silicon reaction system was discussed.

2. Experimental

HSC Chemistry 5.11 software was used for the thermodynamic studies. To evaluate the practical reactions of the iron-silicon powder system, at first, the molar ratios of 0.5, 1, and 2 moles of silicon were mixed to 1 mole of iron. Then, 2 g samples were prepared from the mixture, in the form of a cylinder with a diameter of 1 cm, and then, the samples were heated at 800, 900, and 1000°C in an argon atmosphere.

3. Results and Discussion

For thermodynamic studies, the equilibrium phases of the iron-silicon system were investigated. As shown in Figure 1, the Fe_3Si phase is initially produced by the addition of silicon to iron. By increasing the amount of Si, very small amount of Fe_5Si_3 is produced, which is not significant compared to the FeSi content. Finally, with a further increase in the silicon content, the FeSi percentage decreases while, the amount of FeSi_2 increases.

Practical study of the molar ratio of 1 to 0.5 of iron and silicon reactions. According to Figure 1, the Fe_3Si phase was predicted to form first and then the FeSi phase produces. These results are well consistent with the results obtained in reality. As shown in Figure 2, at 800°C, no specific reaction took place between the silicon and iron raw materials, but as the temperature increased to 900°C, both thermodynamically predicted phases were visible in this XRD result. However, with a further increase in temperature, the FeSi phase is eliminated.

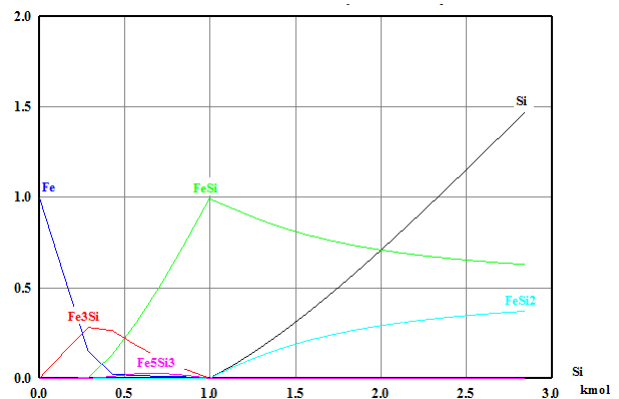


Figure 1: Equilibrium phase diagram calculated for the iron-silicon system by the addition of silicon to iron (HSC software).

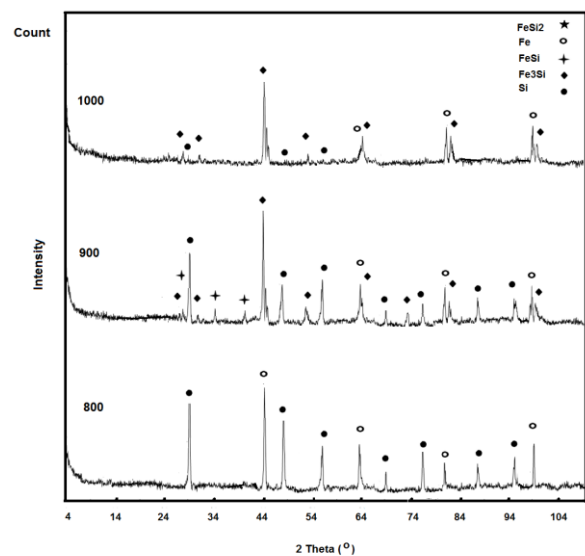


Figure 2: XRD results of iron and silicon with the molar ratio of 1 to 0.5, respectively, heat treated for 3 hours at 800, 900 and 1000°C.

Practical study of the molar ratio of 1 to 1 of iron and silicon reactions. According to Figure 1, the Fe_3Si phase was predicted to be the first phase which was crystallized, and the FeSi phase forms in the following. These results are well consistent with the results obtained in the reality. As shown in Figure 3, at 800°C, no specific reaction took place between the silicon and iron elemental powders, but as the temperature increased to 900°C, both thermodynamically predicted phases were visible in this XRD result. However, with a further increase in temperature, the FeSi phase is eliminated.

The XRD result of the iron and silicon samples with molar ratio of 1: 2, heat treated for 3 hours at 800, 900 and 1000°C is shown in Figure 4. As shown in this figure, at the temperature of 800°C the raw materials are detectable. At 900°C, the FeSi phase forms in the microstructure. With further increase in temperature to 1000°C, FeSi_2 phase is also forms in the structure.

* Manuscript received; 5 March 2022, Revised, 20 May 2022, Accepted, 4 July 2022.

¹ Assistant professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran.
Email: rkhoshhal@birjandut.ac.ir.

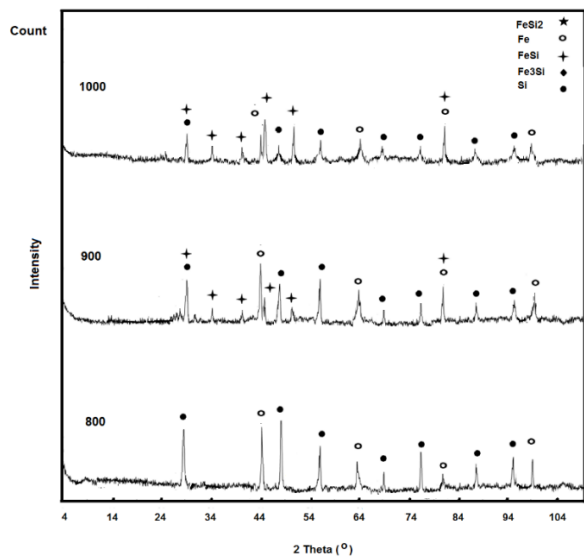


Figure 3: XRD result of the iron and silicon samples with the molar ratio of 1: 1 heat treated for 3 hours at 800, 900 and 1000°C.

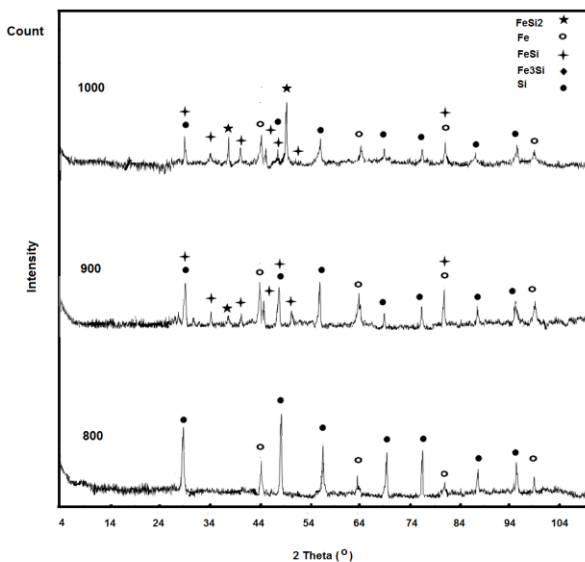


Figure 4: XRD result of the molar ratio of 1: 2 of iron and silicon heat treated for 3 hours at 800, 900 and 1000°C.

Practical study of system reactions with 1 to 2 molar ratio of iron and silicon. The electron microscope was used for further investigation. The obtained results are given in Figure 5. EDS analysis was also used to determine the approximate percentage of elements in each phase. The results showed that in sample A, Fe₃Si phase was formed. In the Figure 7b, relatively equal values of the molar ratio of iron and silicon approved the formation of FeSi phase, and in part c, FeSi₂ phase was detected along with FeSi in the sample. Of course, in all samples, a few amounts of raw material phases are also visible. These results also confirm the previous studies.

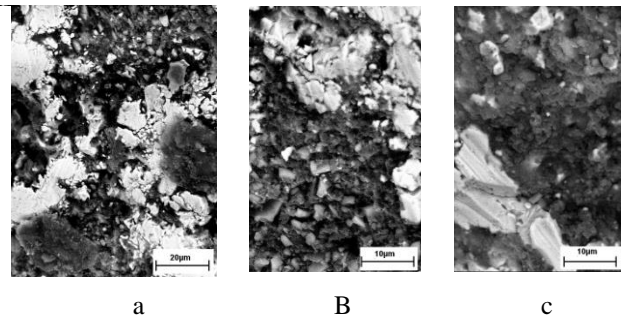


Figure 5. Scanning electron microscope images of samples containing molar ratios of a) 1 to 0.5, b) 1 to 1, and c) 1 to 2 of iron and silicon exposed to heat for 3 hours at 1000°C.

4. Conclusion

In this study, the results of thermodynamic studies showed that initially Fe₃Si phase is produced by the addition of silicon into iron. By increasing the amount of Si content to the molar ratio of 1:1, FeSi produced. Finally, with further increase in silicon, the amount of FeSi decreased while, FeSi₂ increased. The practical results were largely in agree with the thermodynamic predictions calculated in this study.

بررسی ترمودینامیکی و عملی فازهای سیلیسید آهن قابل تولید از

سیستم پودری آهن و سیلیسیم*

مقاله پژوهشی

راضیه خوشحال^(۱)

چکیده از واکنش سیستم پودری آهن و سیلیسیم، انواع مختلف سیلیسیدهای آهن شکل می‌گیرد که بسته به ساختارشان رفتار فلزی، نیمه هادی یا عایق را می‌توانند از خود نشان دهند. هر چه میزان آهن این مواد بیشتر باشد، خواص مغناطیسی آنها قویتر خواهد بود یکی از مسائل تکنیکی استفاده از پودر برای تولید انواع مختلف سیلیسیدها، پیش‌بینی نوع سیلیسید نهایی است. تا کنون تحقیق جامعی بر روی این هدف تدوین نشده است. از این رو در این تحقیق ابتدا بر اساس داده‌های ترمودینامیکی و به کمک نرم‌افزار HSC، پیش‌بینی شد که در هر نسبت مولی آهن و سیلیسیم کدامیک از فازهای سیلیسید آهن تشکیل خواهد شد. در ادامه به صورت آزمایشگاهی سه درصد مختلف مولی برای بررسی عملی این پیش‌بینی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش نسبت مولی سیلیسیم از ۰/۵ به ۱ و ۲، به ترتیب، فازهای Fe_3Si ، $FeSi$ و $FeSi_2$ غالب موجود در ساختار خواهند بود که تا حد زیادی پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی با نتایج واقعی موافقت داشت. علت تفاوت‌های موجود نیز مورد بحث قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی سیلیسید آهن، ترمودینامیک، آهن، سیلیسیم، سیستم پودری.

مقدمه

چرا که یک ماده فرومغناطیس است و تا دمای ۸۴۰ کلوین خواصش را حفظ می‌کند [3]. از روش‌های مختلفی جهت تولید این دسته از مواد استفاده شده است. برای مثال یکی از این روش‌ها، روش‌های شیمی تر است [10]. روش پلاسما [11] و روش متالورژی پودر [12] نیز می‌تواند برای تولید این دسته از مواد استفاده شود. هر یک از محققین بر اساس روش به کار برده شده، فازهای مختلفی را گزارش کرده‌اند و به درستی مشخص نیست که با افزایش درصد سیلیسیم افزوده شده به آهن چه فازهایی در حالت پودری شکل می‌گیرند. برای مثال Dezsi و همکارانش [13] به روش آلیاژسازی مکانیکی، سنتز دی سیلید آهن را انجام دادند. آنها نشان دادند که بسته به دوره آسیاب، $\alpha-FeSi_2$ ، $FeSi$ و $\beta-FeSi_2$ آمورف تشکیل می‌شود. فاز $\beta-FeSi_2$ نیز پس از آنیل کردن پودر در دمای پایداری این فاز تشکیل شده است. Guown [14] نشان داد که با افزایش سیلیسیم فاز $FeSi$ به وجود آمده به فاز $FeSi_2$ تبدیل می‌شود. Yeh و همکارانش نیز از طریق احیای اکسید آهن به کمک آلومینیم به تولید $FeSi$ پرداخته و نهایتاً کامپوزیت $FeSi-Al_2O_3$ را به عنوان محصول نهایی گزارش کرده است. در هر دو ترکیب استوکيومتری استفاده

در سیستم فازی آهن و سیلیسیم حداقل پنج ترکیب شناخته شده سیلیسید آهن وجود دارد که عبارتند از $FeSi$ ، Fe_5Si_3 ، Fe_3Si ، $\beta-FeSi_2$ و $\alpha-FeSi_2$ مطابق با نمودار تعادلی فازی، $\alpha-FeSi_2$ ، $\beta-FeSi_2$ و Fe_3Si در دمای اتاق پایدار هستند، در حالی که $\alpha-FeSi_2$ ، Fe_2Si و Fe_5Si_3 غیر پایدار هستند. این سیلیسیدهای آهن بسته به ساختارشان رفتار فلزی، نیمه هادی یا عایق از خود نشان می‌دهند. خواص آهنربایی مغناطیسی در فازهای غنی از آهن Fe_3Si و Fe_5Si_3 بیشتر مشاهده می‌شود [1-4]. $FeSi$ به عنوان یک عایق عمل می‌کند که با دما افزایش رسانایی در آن اتفاق می‌افتد. همچنین برای دی اکسید کردن فولاد نیز کاربرد دارد [5,6]. $\beta-FeSi_2$ یک باندگپ باریک (۰٫۸۵ eV) دارد و نیمه هادی محسوب می‌شود و پتانسیل استفاده شدن به عنوان مواد فتوولتائیک را دارد چرا که دارای خواص فوتولومینسانس است [7,8]. $\alpha-FeSi_2$ نیز یک فاز متا استیبل است که حالت فلزی دارد و به صورت بالقوه برای سلولهای خورشیدی مبتنی بر سیلیکون مفید است [9]. Fe_3Si هم نامزد خوبی برای دستگاه الکتروود مغناطیسی دستگاه-های بازرسی الکترونیکی مانند اتصالات تونل مغناطیسی است

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۰/۱۲/۱۴ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۴/۱۳ می‌باشد.

(۱) راضیه خوشحال، استادیار گروه مهندسی مواد دانشگاه صنعتی بیرجند.

اتم‌سفر آرگون خالص شده، تحت حرارت قرار گرفت. برای تعیین ترکیبات حاصل، محصول به دست آمده به کمک آنالیز XRD تحت بررسی قرار گرفت. برای بررسی میکروساختار برخی از نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بهره برداری شد.

نتایج و بحث

بررسی‌های ترمودینامیکی

در ابتدای امر، نمودار تعادلی آهن-سیلیسیم بررسی می‌شود. همانطور که در شکل (۱) نشان داده شده است، پنج ترکیب اصلی $\alpha\text{-FeSi}_2$ و $\beta\text{-FeSi}_2$ ، FeSi ، Fe_5Si_3 ، Fe_3Si در این سیستم موجود است.

انرژی آزاد تشکیل فازهای تعادلی سیستم آهن-سیلیسیم توسط نرم‌افزار HSC [17] استخراج و رسم شد (شکل ۲). مشاهده شد که ترکیب Fe_5Si_3 منفی‌ترین انرژی آزاد استاندارد را به خودش اختصاص داده است. پس انتظار می‌رود که این فاز در سیستم‌های پودری زودتر از بقیه تشکیل شود. پس از این ترکیب، به ترتیب فازهای FeSi ، Fe_3Si و FeSi_2 در شرایط مناسب‌تری جهت تولید قرار می‌گیرند. کلیه اطلاعات ترمودینامیکی تشکیل فازهای مختلف سیلیسید آهن مورد بررسی در دماهای مورد نظر تحقیق حاضر در جدول (۱) آورده شده است.

برای بررسی‌های بیشتر ترمودینامیکی، نمودار فازهای تعادلی سیستم آهن-سیلیسیم نیز رسم شد. برای این منظور یک مول آهن به عنوان اولین ماده اولیه موجود در سیستم فرض شد و به آن در ۲۱ مرحله در هر مرحله ۰.۱۴۲ مول سیلیسیم اضافه شد. همانطور که در شکل (۳) نشان داده شده است، در ابتدا با ورود سیلیسیم به آهن و واکنش با آن فاز Fe_3Si تولید می‌شود. با افزایش میزان بیشتری از Si، مقادیر بسیار کمی Fe_5Si_3 تولید می‌شود که در مقایسه با میزان FeSi به وجود آمده قابل توجه نیست. علت این امر را شاید بتوان به میزان آهن در دسترس مربوط دانست. به این معنی که با افزایش میزان سیلیسیم، فازی که آهن بیشتری دارد در شرایط تولید سخت‌تری قرار می‌گیرد. و از آنجا که واکنشها در حالت جامد انجام می‌شوند، نفوذ در مقایسه با حالت مذاب، سخت‌تر رخ می‌دهد. از طرفی بر روی پودر مواد اولیه کار مکانیکی انجام نشده است تا سرعت نفوذ افزایش پیدا کند [18,19]. نهایتاً با افزایش بیشتر سیلیسیم از مقدار FeSi کاسته و به مقدار FeSi_2 افزوده می‌شود.

شده در این تحقیق، تنها تولید فاز FeSi به عنوان فاز غالب گزارش شده است. Crecelius [15] نیز به بررسی واکنش‌های لایه ۱۰ نانومتری از آهن و سیلیسیم تک کریستال پرداخته است. درجه حرارت اعمال شده در این تحقیق ۸۵۰ درجه سانتیگراد بوده است. $\beta\text{-FeSi}_2$ فازی بوده که تشکیل آن در شرایط کاری ایشان گزارش شده است. هیچکدام از این تحقیقات به تاثیر مستقیم استوکیومتری آهن و سیلیسیم بر محصول نهایی حاصل از زینتر پوردهای عنصری آهن و سیلیسیم در دماهای مختلف نپرداخته‌اند. از طرفی پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی و نمودارهای تعادلی، اغلب بر اساس سرد شدن از فاز مایع تهیه شده‌اند. لذا شاید در مواردی با واکنش‌های انجام شده در حالت جامد (حالت‌های پودری) متفاوت باشد. از این رو در این تحقیق سعی شده است با تغییر درصد سیلیسیم افزوده شده به آهن در حالت پودری، واکنش‌های محتمل و فازهای تشکیل شده مورد بررسی قرار گیرد و با مقایسه نتایج با بررسی پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی، سیستم واکنش آهن-سیلیسیم به درستی شناخته شود.

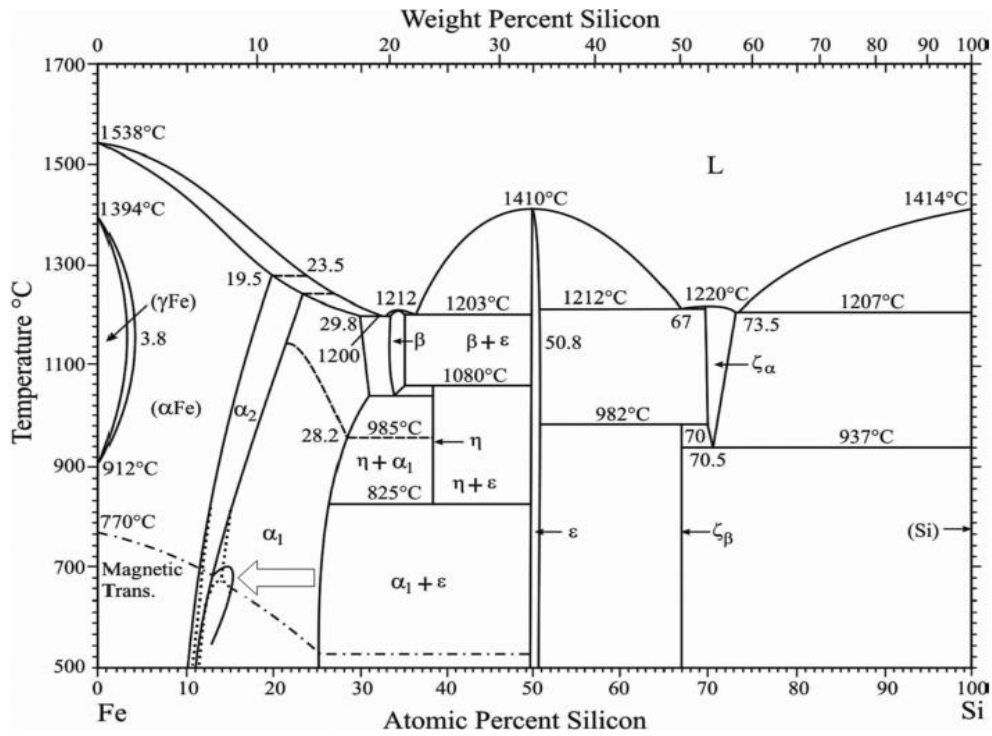
روش تحقیق

بررسی ترمودینامیکی سیستم آهن-سیلیسیم

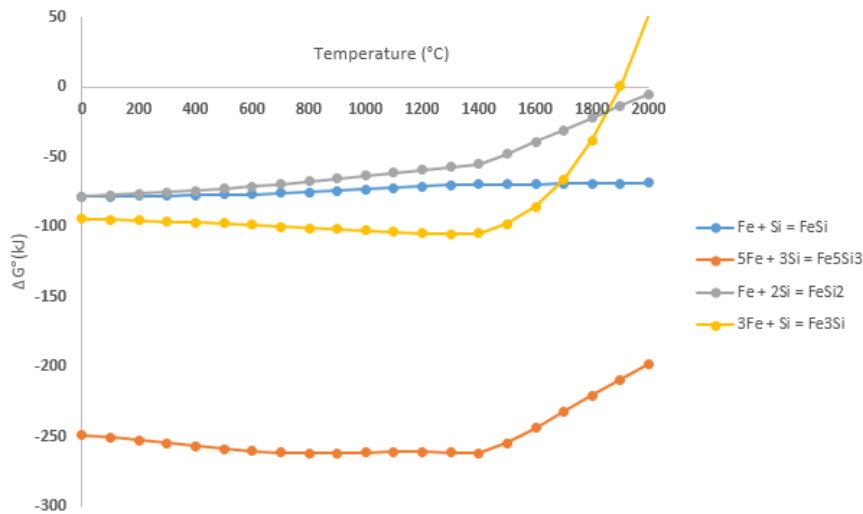
برای بررسی ترمودینامیکی سیستم آهن-سیلیسیم از نرم افزار HSC chemistry 5.11 استفاده شد. ابتدا انرژی آزاد تشکیل فازهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت تا پایداری انواع سیلیسیدهای آهن در دماهای مختلف مقایسه شود. در ادامه ترکیبات تعادلی موجود در سیستم آهن-سیلیسیم مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور فرض شد که در سیستم تنها آهن (۱ مول) موجود باشد و سیلیسیم به صورت مرحله به مرحله به آهن افزوده شود (در ۲۱ مرحله). نهایتاً از طریق نرم‌افزار فازهای تعادلی پیش‌بینی شد.

بررسی عملی واکنش‌های سیستم پودری آهن-سیلیسیم

پس از بررسی‌های ترمودینامیکی، برای بررسی عملی واکنش‌های سیستم پودری آهن-سیلیسیم، ابتدا نسبت‌های مولی ۰٫۵، ۱ و ۲ مول سیلیسیم به ۱ مول آهن (هر دو با خلوص ۹۸ درصد با اندازه زیر ۱۰ میکرون تهیه شده از شرکت مرک) مخلوط شد. سپس از مخلوط حاصل، نمونه‌های ۲ گرمی به شکل استوانه با قطر ۱ سانتیمتر تحت پرس PSI ۳۰۰ تهیه شد و در ادامه، نمونه‌های حاصل در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در



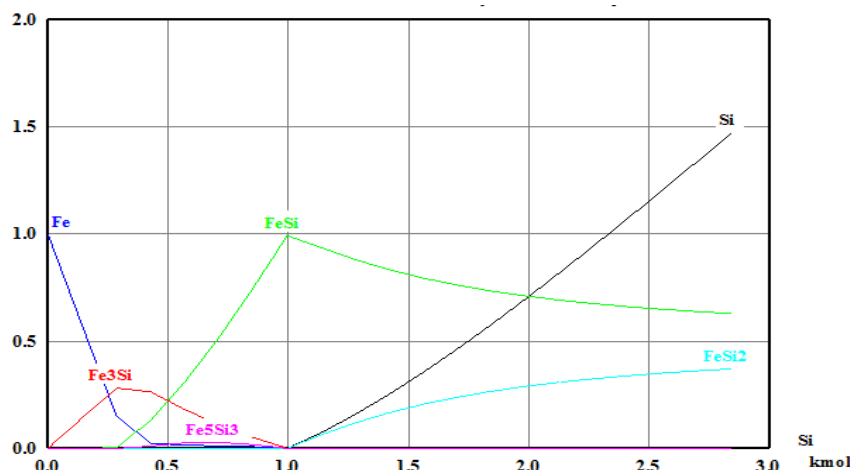
شکل ۱ ترکیبات تعادلی سیستم آهن-سیلیسیم [16]



شکل ۲ مقایسه انرژی آزاد تشکیل فازهای سیلیسید آهن (استخراج شده به کمک نرم‌افزار HSC).

جدول ۱ اطلاعات ترمودینامیکی واکنشهای تشکیل سیلیسیدهای آهن مورد مطالعه در این تحقیق در دماهای مورد بررسی

نوع واکنش	800°C			900°C			1000°C		
	ΔH(kJ)	ΔS(J/K)	ΔG(kJ)	ΔH(kJ)	ΔS(J/K)	ΔG(kJ)	ΔH(kJ)	ΔS(J/K)	ΔG(kJ)
Fe + Si = FeSi	-84.877	-8.968	-75.252	-85.695	-9.702	-74.313	-86.424	-10.328	-73.275
5Fe + 3Si = Fe ₅ Si ₃	-261.43	0.512	-261.98	-264.16	-1.939	-261.89	-266.557	-4.044	-261.41
Fe + 2Si = FeSi ₂	-89.124	-19.94	-67.716	-90.127	-20.848	-65.671	-91.009	-21.598	-63.511
3Fe + Si = Fe ₃ Si	-93.387	7.174	-101.08	-93.277	7.243	-101.774	-91.275	8.789	-102.46



شکل ۳ نمودار فازهای تعادلی محاسبه شده در سیستم آهن-سیلیسیم با فرض اضافه شدن سیلیسیم به آهن (محاسبه شده به کمک نرم افزار HSC).

نشان دادند که در مقادیر بالای آهن فاز Fe_3Si به وجود می آید و در مقایسه بیشتر سیلیسیم فاز $\beta-FeSi_2$ پایدار است. Dezi و همکارانش [13] به روش آلیاژسازی مکانیکی، سنتز دی سیلید آهن را انجام دادند. آنها نشان دادند که بسته به دوره آسیاب، می تواند فازهای $\alpha-Fe_{1-x}Si_2$ و یا فاز $FeSi_2$ آمورف تشکیل شود. فاز $\beta-FeSi_2$ نیز پس از آنیل کردن پودر در دمای پایداری این فاز تشکیل شده است. Guown [14] نشان داد که با افزایش سیلیسیم فاز $FeSi$ به فاز $FeSi_2$ تبدیل می شود. Yeh و همکارانش [20] نیز از طریق احیای اکسید آهن به کمک آلومینیم به تولید $FeSi$ پرداخته و نهایتاً کامپوزیت $FeSi-Al_2O_3$ را به عنوان محصول نهایی گزارش کرده است. در هر دو ترکیب استوکیومتری استفاده شده در این تحقیق، تنها تولید فاز $FeSi$ گزارش شده است. Creclius [15] به بررسی واکنشهای لایه ۱۰ نانومتری آهن و سیلیسیم تک کریستال پرداخته است. درجه حرارت اعمال شده در ای تحقیق ۸۵۰ درجه سانتیگراد بوده است. $\beta-FeSi_2$ فازی بوده که تشکیل آن در شرایط کاری ایشان گزارش شده است. Shen [12] با استفاده از مخلوط آسیا شده ۹۳٫۵٪ وزنی آهن و ۶٫۵ درصد وزنی سیلیسیم نشان داده است که بعد از رسیدن مخلوط پودری به دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد فازهای $FeSi$ و Fe_3Si در ساختار شکل می گیرند که با افزایش تا ۱۰۵۰، فاز $FeSi$ حذف و تنها فاز Fe_3Si پایدار باقی می ماند. همین امر نشان می دهد که فاز Fe_3Si در دماهای بالاتری پایدار است. دمای مناسب انجام واکنشها هم حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد گزارش شده است.

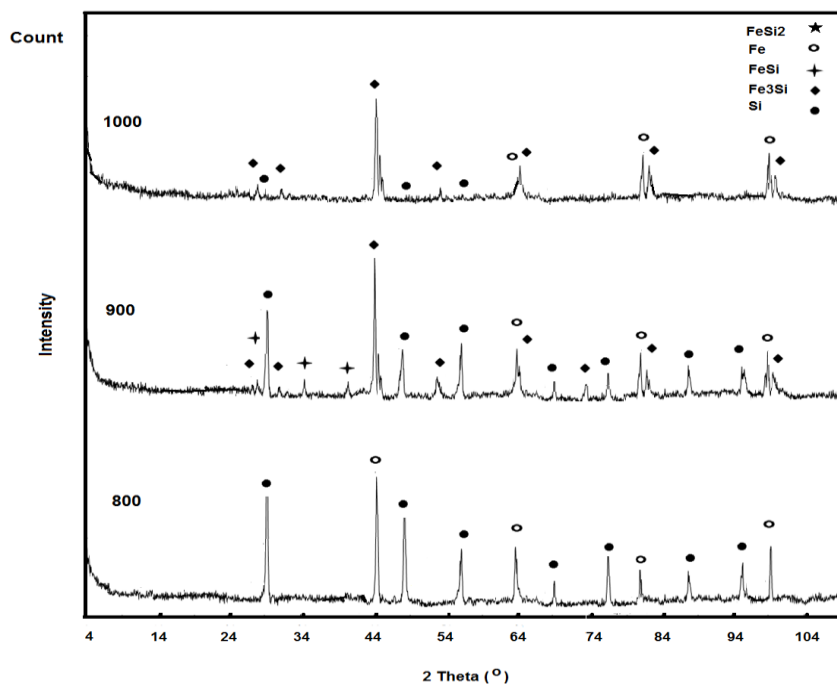
بررسی های عملی و آزمایشگاهی

برای مقایسه نتایج به دست آمده ترمودینامیکی و مقادیر واقعی تجربی، نسبت مشخصی از پودرهای آهن و سیلیسیم (با نسبت های مولی یک مول آهن و ۰٫۵/۱ و ۲ مول سیلیسیم) مورد بررسی قرار گرفت.

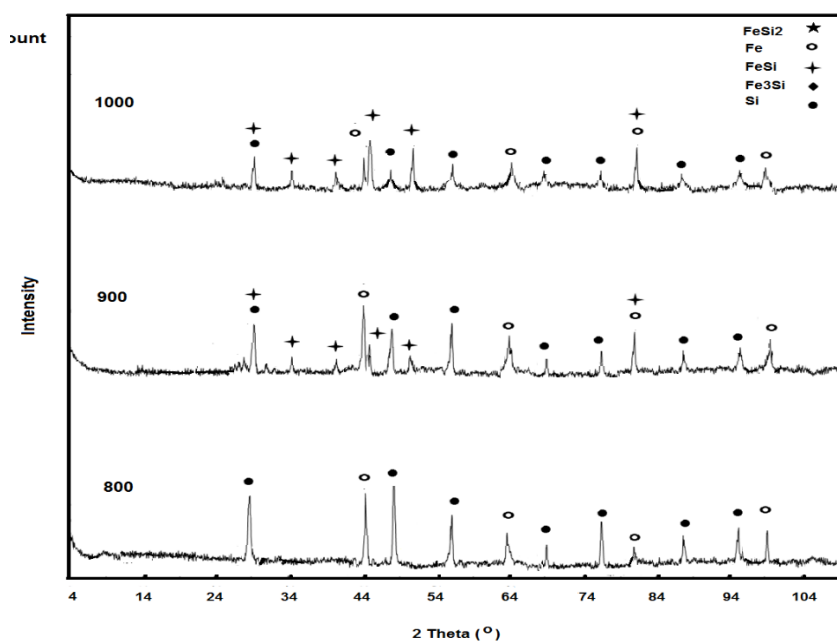
بررسی عملی واکنش های سیستم با نسبت مولی ۱ به ۰٫۵ از آهن و سیلیسیم

بر اساس شکل (۳) حاصل از بررسی فازهای تعادلی این سیستم پیش بینی می شد که ابتدا فاز Fe_3Si و در ادامه فاز $FeSi$ شکل بگیرد. این نتایج تا حد خوبی با نتایج به دست آمده در مدل پودری مورد بررسی نیز همخوانی دارد. همانطور که در شکل (۴) آورده شده است، در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، واکنش خاصی بین مواد اولیه سیلیسیم و آهن، صورت نگرفته است اما با افزایش دما به ۹۰۰ درجه سانتیگراد، هر دو فاز پیش بینی شده ترمودینامیکی در این نتیجه XRD قابل مشاهده است که البته با افزایش بیشتر دما، فاز $FeSi$ کامل حذف شده است. احتمالاً دلیل اینکه در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد، واکنش خاصی بین مواد اولیه رخ نداده است، انجام واکنشها در حالت جامد است. در مقایسه با نفوذ در حالت مذاب، نفوذ در حالت جامد سخت تر و زمان بر است. لذا کندی انجام واکنشها در حالت جامد از این دیدگاه قابل توجیه است.

همانطور که پیش از این نیز اشاره شد، انواع فازهای سیلیسید آهن با روش های مختلف تهیه شده است. برای مثال Naweem Dahal و همکارانش [10] به کمک روش شیمی تر



شکل ۴ نتیجه XRD نمونه حاوی نسبت مولی ۱ به ۰,۵ از آهن و سیلیسیم که به مدت ۳ ساعت در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است.



شکل ۵ نتیجه XRD نسبت مولی ۱ به ۱ از آهن و سیلیسیم که به مدت ۳ ساعت در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است.

شده در این نسبت استوکیومتری را FeSi پیش بینی می‌کرد. نتایج عملی نیز تا حد زیادی با این پیش بینی در توافق بود. همانطور که در شکل (۵) نشان داده شده است از نتیجه XRD نسبت

بررسی عملی واکنش‌های سیستم با نسبت مولی ۱ به ۱ از آهن و سیلیسیم
بررسی ترمودینامیکی انجام شده در شکل (۳)، تنها فاز پیش بینی

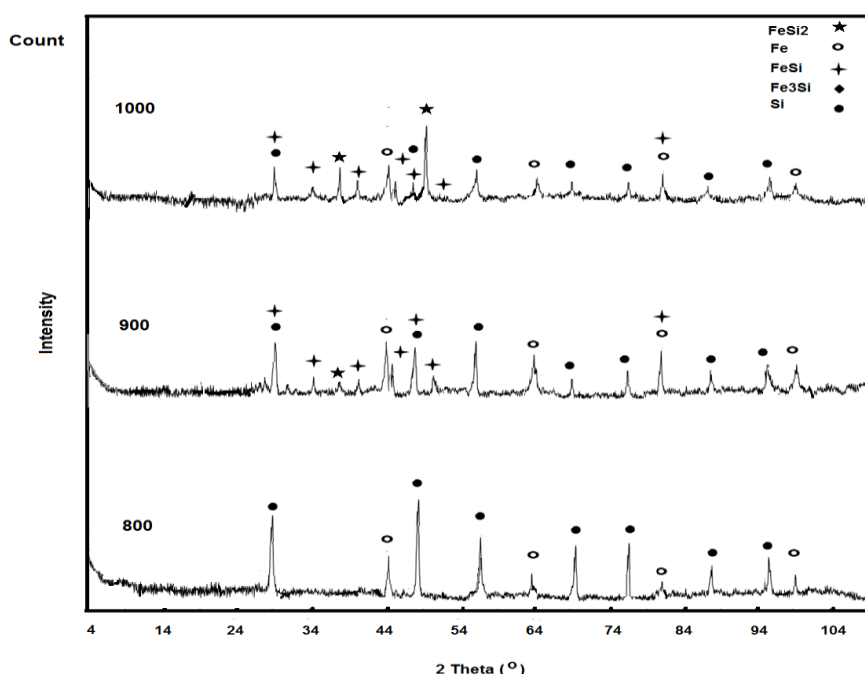
دما به ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد فاز FeSi_2 نیز در ساختار دیده می‌شود. این موضوع مویید این مطلب است که در درصدهای بیشتر سیلیسیم، فاز FeSi در دماهای بالاتر به فاز FeSi_2 تبدیل می‌شود. اگر این نتیجه به دست آمده با نتایج حاصل از پیش‌بینی ترمودینامیکی مقایسه شود (شکل ۳)، مشخص می‌شود که نتایج عملی تا حد زیادی بر نتایج ترمودینامیکی مطابقت دارد. البته احتمالاً پایداری فاز FeSi_2 در مقایسه با FeSi با وجود منفی تر بودن انرژی آزاد تشکیل FeSi (شکل ۲) به میزان Si در دسترس که فرایند نفوذ آنرا تسهیل می‌کند، مرتبط است.

برای بررسی بیشتر از میکروسکوپ الکتورنی استفاده شد. نتایج به دست آمده در شکل (۷) آورده شده است. از آنالیز EDS نیز برای تشخیص تقریبی درصد عناصر هر فاز استفاده شد. نتایج نشان داد که در نمونه الف، فاز Fe_3Si تشکیل شده است. در دومین تصویر (شکل ۷ ب)، مقادیر نسبتاً برابر از نسبت مولی آهن و سیلیسیم حاکی از تشکیل فاز FeSi است و در قسمت ج، فاز FeSi_2 در کنار مقادیری از FeSi در نمونه تشخیص داده شد. البته در همه نمونه‌ها مقادیری از فازهای مواد اولیه نیز به چشم می‌خورد. این نتایج هم، بررسی‌های پیشین را تایید می‌کند.

مولی ۱ به ۱ از آهن و سیلیسیم که به مدت ۳ ساعت در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است، می‌توان برداشت کرد که در دمای ۸۰۰، تنها مواد اولیه آهن و سیلیسیم در سیسم حضور دارند و واکنش خاصی بین آنها رخ نداده است. با افزایش دما به ۹۰۰، فاز FeSi در ساختار ایجاد شده است که با افزایش دما به ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد همچنان به عنوان تنها فاز غالب در سیستم موجود است. در عین حالیکه درصدی از مواد اولیه نیز واکنش نکرده باقی مانده است.

بررسی عملی واکنش‌های سیستم با نسبت مولی ۱ به ۲ از آهن و سیلیسیم

نتیجه XRD نسبت مولی ۱ به ۲ از آهن و سیلیسیم که به مدت ۳ ساعت در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است، در شکل (۶) آورده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، پس از عبور از دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد که تنها مواد اولیه در آن دیده می‌شوند به دماهای بالاتر، واکنشها آغاز می‌شوند. در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد، فاز FeSi در ساختار شکل می‌گیرد. با افزایش بیشتر



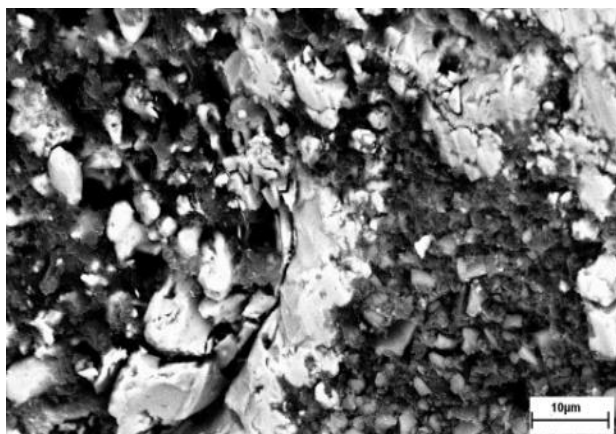
شکل ۶ نتیجه XRD نمونه حاوی نسبت مولی ۱ به ۲ از آهن و سیلیسیم که به مدت ۳ ساعت در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است

انتهای اتمام مواد اولیه در ریز ساختار وجود دارد. علت عدم مشاهده فاز Fe_3Si_5 یا کم بودن آنرا می‌توان به نسبت مناسب آهن و سیلیسیم با نسبت برای تولید $FeSi$ مرتبط دانست. چنانچه مقادیری از Fe_3Si_5 نیز در ابتدا در این نسبت استوکیومتری تولید شده یا اندک است یا پس از مدت کوتاهی جای خود را به فاز $FeSi$ می‌دهد.

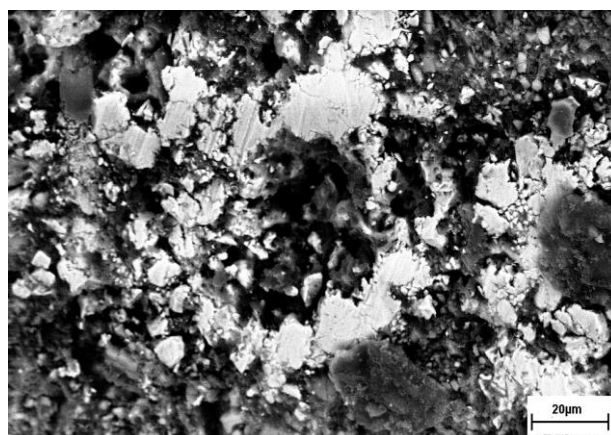
نهایتاً در نسبت استوکیومتری ۱ به ۲ از آهن و سیلیسیم، ابتدا فاز $FeSi$ تولید می‌شود و در ادامه به دلیل موجود بودن مقادیر اضافه بر این نسبت از سیلیسیم، این محتوا از سیلیسیم می‌تواند فاز $FeSi_2$ را نیز تولید نماید

مکانیزم روند واکنش‌های رخ داده در سیستم آهن-سیلیسیم با نسبت‌های مولی مورد بحث در این تحقیق، در شکل (۸) به صورت شماتیک آورده شده است. همانطور که در این شکل نمایش داده شده است، در نسبت مولی ۱ به ۰,۵ از آهن و سیلیسیم در احتمالاً ابتدا فاز Fe_3Si_5 به دلیل دارا بودن مینیموم انرژی آزاد مورد نیاز جهت تشکیل، ایجاد می‌شود. در ادامه با نفوذ بیشتر سیلیسیم به داخل آهن و عبور از این لایه تشکیل شده، ابتدا فاز $FeSi$ و در ادامه فاز Fe_3Si شکل می‌گیرد. با ادامه این روند از ضخامت $FeSi$ کاسته و بر میزان Fe_3Si افزوده می‌شود.

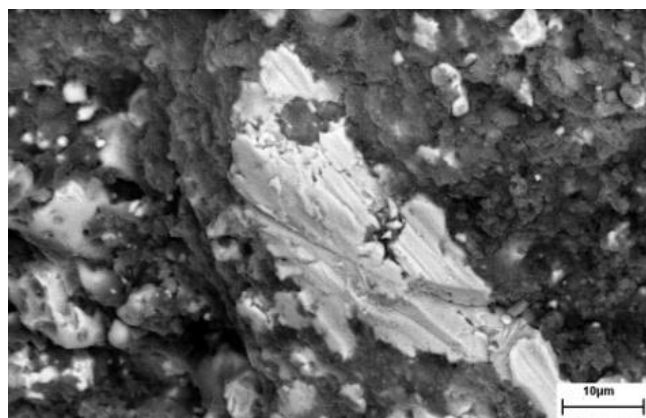
برای نسبت مولی ۱ به ۱ از آهن و سیلیسیم در حالت پودری، فاز $FeSi$ فاز غالب است که از همان ابتدا مشاهده می‌شود و تا



(ب)

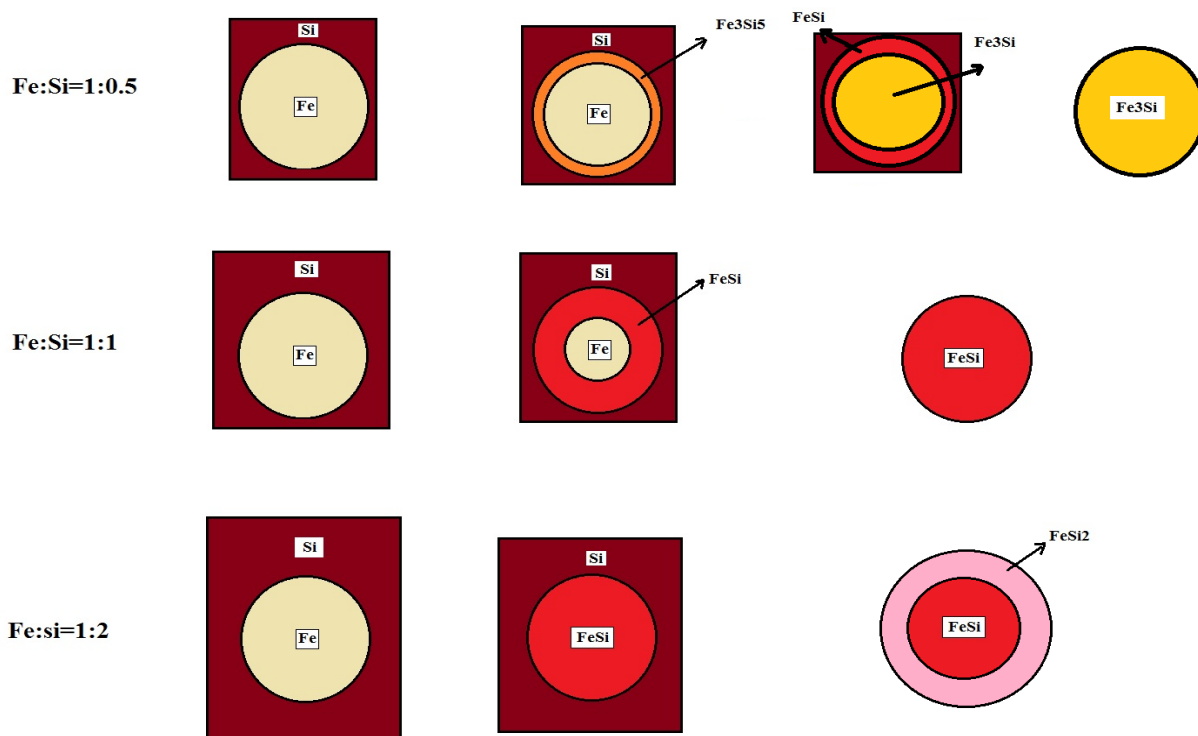


(الف)



(ج)

شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از نمونه‌های حاوی نسبت‌های مولی (الف) ۱ به ۰,۵، (ب) ۱ به ۱ و (ج) ۲ به ۱ از آهن و سیلیسیم که برای مدت زمان ۳ ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است



شکل ۸ مکانیزم پیشنهادی واکنشهای انجام شده در نسبت‌های مولی پودری ۱ به ۰,۵، ۱ و ۲ از آهن و سیلیسیم

بیشتر سیلیسیم از مقدار FeSi کاسته و به مقدار FeSi₂ افزوده می‌شود.

نتایج عملی نیز نشان داد که با افزایش نسبت مولی سیلیسیم از ۰/۵ به ۱ و ۲، به ترتیب، فازهای Fe₃Si، FeSi و FeSi₂ فازهای غالب موجود در ساختار خواهند بود و این امر تا حد زیادی با پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی انجام شده در این تحقیق نیز مطابقت داشت.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق در درصد‌های مختلف آهن و سیلیسیم از لحاظ ترمودینامیکی، ترکیبات پایدار مورد بررسی قرار گرفت، از نرم-افزار HSC برای پیش‌بینی ترمودینامیکی این واکنشها استفاده شد و در ادامه نتایج حاصل با مقادیر واقعی مقایسه شد. نتایج بررسی‌های ترمودینامیکی نشان داد که در ابتدا با ورود سیلیسیم به آهن و واکنش با آن فاز Fe₃Si تولید می‌شود. با افزایش میزان بیشتری از Si، فاز غالب سیستم FeSi خواهد بود. نهایتاً با افزایش

مراجع

1. Kolel-Veetil, M. K., Qadri, S. B., Osofsky, M., Keller, T. M., Goswami, R., and Wolf, S. A., "Size-Induced Effects on the Superconducting Properties of Mo₂C Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, pp. 16878-16882, (2007).
2. Hamayaa, K., Ueda, K., Kishi, Y., Ando, Y., Sadoh, T., and Miyaob, M., "Epitaxial ferromagnetic Fe₃Si/Si(111) structures with high-quality heterointerfaces", *Applied Physic Letter*, Vol. 93, No. 13, pp. 132117-132121, (2008).
3. Mantovan, R., Georgieva, M., Fanciulli, M., Goikhman, A., Barantcev, N., Lebedinskii, Y., and Zenkevich, A., "Synthesis and characterization of Fe₃Si/SiO₂ structures for spintronics", *physica status solidi*, Vol. 205, pp. 1753-1757, (2008).
4. Guan, J., Chen, X., Zhang, L., Wang, J., and C, Liang., "Rapid preparation and magnetic properties of Fe₃Si-Al₂O₃

- nanocomposite by mechanical alloying and heat treatment", *physica status solidi*, Vol. 213, pp. 1585-1591, (2016).
5. Schmitt, A. L., Bierman, M. J., Schmeisser, D., Himpfel, F. J., and Jin, S., "Synthesis and Properties of Single-Crystal FeSi Nanowires", *Nano Letters*, Vol. 6, pp. 1617-1621, (2006).
 6. Fu, C., Krijin, M. P., and S, Daniach., "Electronic structure and optical properties of FeSi, a strongly correlated insulator", *Phys Rev B Condens Matter*, Vol. 49, pp. 2219-2222, (1994).
 7. Filonov, A. B., Migas, D. B., Shaposhnikov, V. L., Dorozhkin, N. N., Petrov, G. V., and Borisenko, V. E., "Electronic and related properties of crystalline semiconducting iron disilicide", *Journal of Applied Physics*, Vol. 79, (1996).
 8. Antonov. V. N, Jepsen. O, Henrion. W, Rebien. M, Stauß. P, and Lange. H, "Electronic structure and optical properties of β -FeSi₂", *Physical Review B*, Vol. 57, pp. 8934-8938, (1998).
 9. Kulatov, E., Nakayama, H., and Ohta, H., "Electronic and Optical Properties of α -, β -, and γ -FeSi₂", *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 70, pp. 2199-2204, (2001).
 10. Dahal, N., and Chikan, V., "Phase-Controlled Synthesis of Iron Silicide (Fe₃Si and FeSi₂) Nanoparticles in Solution," *Chemistry of Materials*, Vol. 22, pp. 2892-2897, (2010).
 11. Tanaka, N., Sumiyama, K., Katoh, R., Hihara, T., Sato, K., Konno, T. J., and Mibu, K., "Core-Shell Formation and Juxtaposition in Fe and Si Hybrid Clusters Prepared by Controlling the Collision Stages", *Materials Transactions*, Vol. 51, pp. 1990-1996, (2010).
 12. Shen, Q., Li, R., Yuan, W. J., Zhang, L. M., and Zhang, T., "Powder reaction mechanism in fabrication of high silicon iron alloy", *Powder Metallurgy*, Vol. 50, pp. 336-340, (2007).
 13. Dezsi, I., Fetzter, C., Bujdosó, L., Broetz, J., and Balogh, A. G., "Mechanical alloying of Fe-Si and milling of α - and β -FeSi₂ bulk phases," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 508, pp. 51-54, (2010).
 14. Li, G., Shi, N., Xiong, M., Ma, Z., Bai, W., and Fang, Q., "X-ray diffraction investigation of native Si-Fe alloy minerals from Luobusha, Tibet", *Frontiers of Earth Science in China*, Vol. 1, pp. 21-25, (2007).
 15. Crecelius, G., "Reaction of iron on silicon", *Applied Surface Science*, Vol. 65-66, pp. 683-689, (1993).
 16. Kubaschewski, O., and Okamoto, H., *Phase diagrams of binary iron alloy*: ASM International, (1993).
 17. "HSC Chemistry ", Vol. A. Roine, 5.11 ed. Finland: Outokumpu Research, (2002).
 18. Razavi, R., Hosseini, S. M. A., and Ranjbar, M., "Production of Nanosized Synthetic Rutile from Ilmenite Concentrate by Sonochemical HCl and H₂SO₄ Leaching", *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, Vol. 33, pp. 29-36, (2014).
 19. Sadeghi, N., Akbarpour, M. R., and Aghajani, H., "A novel two-step mechanical milling approach and in-situ reactive synthesis to fabricate TiC/Graphene layer/Cu nanocomposites and investigation of their mechanical properties", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 734, (2018).
 20. Yeh, C.-L., and Chen, K.-T., "Synthesis of FeSi-Al₂O₃ Composites by Autowave Combustion with Metallothermic Reduction", *Metals*, Vol. 11, pp. 258, (2021).

