

بررسی تأثیر زمان آسیاکاری و دما بر سنتز نانوساختار Ti₃SiC₂ به روش آلیاژسازی مکانیکی - عملیات حرارتی

نوید عطازاده'، حمیدرضا بهاروندی'، ناصر احسانی'، مینا سعیدی حیدری"*

^۱ مهندسی مواد مرکب، دانشگاه صنعتی مالک اشتر ۲ مجتمع مواد و فناوریهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر ۳ باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی

* Minasaeedi85@gmail.com

چکيده:	اطلاعات مقاله:
در این پژوهش مکس فـاز Ti3SiC2 بـا اسـتفاده از مخلـوط پودرهـای Si ،Ti و C و بـه روش آلیاژسـازی	دریافت: ۲۹ آذر ۱۳۹۵
مکانیکی – عملیات حرارتی سنتز شده است. بهمنظور بررسی تأثیر زمان آسیاکاری و همچنین دمای عملیات	پذیرش: ۹ اسفند ۱۳۹۵
حرارتی بر میزان سنتز مکس فاز Ti₃SiC2 از ترکیب TTi:1/۳Si:۲C استفاده شد. ابتدا توزین پودرهای اولیه	
صورت گرفت و پس از آن مخلوط پودرها با نسبت گلوله به پودر ۵۰ به ۱ در مدت زمان های ۳۰، ۴۰ و ۵۰ در ای تدرید ما در تگاه آن این با از شی بارش تر تر تا ته م آگرد آن اکا به شان در سر منابط ماه از با	کلید واژه:
هایت توسط دستگاه اهیاب پر افرادی هایشی کنت المسفر از تون اسیا تاری سدند. شپس محفوظ خاص با دستگاه برس و قالب فولادی به قط ۱/۲ cm، به شکل قرص هاید. تحت فشار ۲۰۰ MPa	مكـس فـاز، Ti₃SiC₂، آلياژسـازي
پر ک را ب از عملیات حرارتی (عملیات تکمیلی) نمونه ها در دماهای ℃ ۱۱۰۰، ℃ ۲۰۰۰ و ℃ ۱۳۰۰ به مـدت	مکانیکی – عملیات حرارتی، زمـان
زمان یک ساعت تحت اتمسفر آرگون، آنالیز پراش اشعه ایکس جهت بررسی ترکیب فازی و میکروسکوپ	أسياكارى
الکترونی روبشی نشر میدانی مجهز به طیفسنج EDS بهمنظور مشاهده ریزساختار، به کار گرفتـه شـد. در	
نهایت مشخص شد که بیش ترین مقدار مکس فاز Ti3SiC2 سنتز شده معادل ۷۵ درصـد وزنـی اسـت کـه	
مربوط به نمونه ۴۰ ساعت آسیاکاری بوده و در دمـای ℃ ۱۲۰۰ عملیـات حرارتــی شــده اسـت. همچنــین	
مشاهده شد که با افزایش زمـان آسـیاکاری از ۴۰ بـه ۵۰ سـاعت، درصـد وزنـی مکـس فـاز Ti ₃ SiC ₂ در	
محصولات واكنش كاهش يافته است.	

دوگانه فلز- سرامیک مواد جدیدی به نام مکس فاز^۱، بـسیار حیرتانگیز است [۱]. بهطوریکه از یکسو رفتارهای فلـزی نظیر رسانایی گرما، رسانایی الکتریکی، تغییر فرم در دماهای

۱– مقدمه

تحقیقات مؤثر از سال ۱۹۹۰ نشان مـیدهـد کـه رفتارهـای

¹ MAX Phase

بالا و قابلیت ماشین کاری را از خود بروز داده و از سوی دیگر مانند سرامیکها خواصی مانند مقاومت به شوک حرارتی، دیرگدازی، مقاومت در برابر اکسیداسیون و ضریب انبساط حرارتی پایین دارند [۲–۵]. این ترکیبات با فرمول کلی ۲٫۸۱۸ نمایش داده میشوند و با توجه به مقدار n به سه دسته ۲۱۱، ۲۱۳ و ۴۱۳ تقسیم میشوند. در این فرمول M معرف فلزات انتقالی شامل S، ۲۵، ۲۰، ۲۲، ۲۰ گروههای ۱۲ الی ۱۶ جدول تناوبی شامل A، آد، ۵۶، ۹۶، ۵۶، ۶۱ کروههای ۱۲ الی ۶۲ جدول تناوبی شامل A، آد، ۵۶، ۶۱ ماه ۲۵، ۲۵ و ۲۵ است.

معرف دو عنصر کربن و یا نیتروژن است [۳, ۶, ۷]. ترکیب Ti₃SiC₂ خواص سرامیکی برجستهای مانند مدول الاستیک بالا (۳۲۰ Gpa)، چگالی پایین (مقدار تقریبی ۴/۵۳ g/cm³)، مقاومت عالى در برابـر حمـلات خـوردگى و شیمیایی و نقطه ذوب بالا (C° ۳۰۰۰) از خود نشان می دهد. همچنین دمای پایداری حرارتی آن در اتمسفر گاز خنثی یا در محیط خلاً در حدود C° ۱۷۰۰ می باشد. از طرف دیگر Ti₃SiC₂، از خود خواص فلزی مثل هدایت الکتریکی نـسبتاً بـالا (مقـدار تقريبـي Δ⁻¹m⁻¹ ۱۰⁶ ۹/۶۳)، هـدايت حرارتی مناسب (۳۷ W/mK)، سختی پایین (مقدار تقریبی ۴ Gpa) و مقاومت مناسب در برابر شوک حرارتی را نـشان میدهد. علاوه بر این Ti₃SiC₂ بعد از اعمال بار فشاری ۱ Gpa کاملاً برگشت پذیر است و جالب ترین خاصیت Ti₃SiC₂ این است که می توان آن را به صورت شکل های پیچیده ماشین کاری نمود [۵]. بهمنظور سنتز این ساختار نانولایه تاکنون از روشهای مختلفی مانند رسوب شیمیایی

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-15

فاز بخار ([۸]، روش ذوب قوسی [۹]، یرس ایزواستاتیک گرم یا پرس گرم [۱۰]، سینتر جرف پلاسما [۱۱] و ... استفاده شده است. یکی از برترین روش هایی که برای سنتز ترکیبات سارامیکی در دمای اتاق به کار می رود، روش آلیاژسازی مکانیکی^۲ است [۱۲]. این فرآینـد کـه اولـین بـار توسط بنجامین^ [۱۳] در سال ۱۹۷۰ ارائه شده، در دهههای اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است و بهطور موفقيت أميزي براي سنتز انواع مختلف مواد نظير محلولهای جامد، مواد بین فلزی، آلیاژهای آمورف و کامپوزیتهای سـرامیکی اسـتفاده شـده اسـت [۱۴]. روش اَلیاژسازی مکانیکی یک فرایند متالورژی یودر رایج و مناسب است که دارای مزایایی مانند هزینه تولید کم و كنترل أسان تركيبات مي باشد [١٥, ١٤]. اخيراً ايـن فرآينـد توسط محققان بسیاری برای سنتز مکس فاز Ti₃SiC₂ اعمال شده است و درنهایت یودر Ti₃SiC₂ با خلوص فازی بالا، به شکل موفقیت آمیزی سنتز شده است [۱۷]. مکانیسم واکنشهای صورت گرفته برای تشکیل مکس فاز Ti₃SiC₂ با استفاده از پودرهای عنصری به این صورت است که در أغاز فرايند سنتز، با توجه به اينكه گرماي تـشكيل (أنتـاليي) واکنش (۱) بیشتر از سایر واکنش های ممکن است و همچنین به دلیل میل ترکیبی شدید تیتانیوم و کربن؛ این واکنش در دمای C° ۸۷۰ و در حالت جامد انجام می پذیرد.

 \rightarrow Ti + C TiC

()

² Chemical Vapor Deposition

³ Arc Melting

⁴ Hot Isostatic Pressing

- ⁵ Hot Pressing
- ⁶ Spark Plasma Sintering
- ⁷ Mechanical Alloying

⁸ Benjamin

۲۲ دورهی ۵ شمارهی ۳ پاییز ۱۳۹۵



(۲

واکنش (۱) بسیار گرماده است. در ادامه در اثر گرمای آزاد شده از واکنش (۱) در دماهای نزدیک به نقطه یوتکتیک Ti-Si مطابق واکنش (۲)، مایع یوتکتیک Ti-Si تشکیل می گردد.

در نهایت مطابق واکنش (۳)، Ti₃SiC₂ در فصل مشترک بین فاز مایع یوتکتیک و ذرات TiC تشکیل می شود [۲۱].

 \rightarrow TiC + Ti-Si(l) Ti₃SiC₂ (γ

در این مقاله تلاش شده است تا ضمن بیان مکانیسم تشکیل Ti₃SiC₂ در فرایند آلیاژسازی مکانیکی- عملیات حرارتی، با استفاده از مواد اولیه عنصری Si، Ti و C، تأثیر تغییرات مدت زمان فرایند آسیاکاری پیش از فرایند عملیات حرارتی (عملیات تکمیلی) و پس از آن و همچنین تأثیر تغییر دمای عملیات حرارتی روی درصد وزنی Ti₃SiC₂ سنتز شده، مورد بررسی قرار گیرد.

۲- فعالیتهای تجربی

در این تحقیق پودره ای عنصری تیت انیوم و سیلیسیم به همراه پودر گرافیت به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور اطمینان از خلوص و مشاهده ریز ساختار مواد اولیه تمامی این مواد مورد آنالیز XRD و SEM قرار گرفتند. مشخصات کامل هر یک از مواد اولیه در جدول (۱) آورده شده است. همچنین با توجه به تحقیقات انجام شده توسط سایر پژوهشگران مشاهده شد که در حین فرایند سنتز، سیلیسیم تبخیر شده و کمبود آن منجر به کاهش خلوص Ti₃SiC می شود [۸۸]؛ بنابراین برای جلوگیری از

کمبود سیلیسیم در این پژوهش ضریب آن در نسبت مولی اختلاط پودرهای اولیه، ۰/۳ بیشتر از مقدار استوکیومتری انتخاب شد.

جدول ۱– مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در آزمایش

نوع پودر	اندازه ذرات (µm)	ميزان خلوص (٪)
تيتانيوم	\leq Y ·	٩٨/۶۵
آلومينيوم	<u><</u> ۴۰۰	\geq ۹۸
گرافيت	\leq r .	\geq ٩٩

بهمنظور انجام أزمایش ابتدا پودرهای اولیه با نسبت مولی ۳Ti:۱/۳Si:۲C مشخصه یابی شده و سپس با ترازو توزین پودرها صورت گرفت. در ادامه پودرها توسط یک دستگاه آسیای پر انرژی سایشی مجهز به سیستم خنککننده آبگرد، ألياژسازي شدند. جنس داخلي محفظه با حجـم Mov ml و گلولهها از نوع فولاد مقاوم به سایش و جنس بیرونی محفظه پلیمری بود. فرایند آسیاکاری با نسبت گلوله به پودر ۵۰ به ۱ و با سرعت ۱۰۰۰ rpm انجام شد. به منظور جلوگیری از اکسید شدن نمونهها، عملیات توزین پودرها، شارژ و بستن محفظه در گلاوباکس و همچنین عملیات أسیاکاری نیز تحت اتمسفر أرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد و به صورت خشک صورت گرفت. زمان آسیاکاری نیز به ترتیب ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ساعت بود. سپس محلول های جامد حاصل در یک قالب فولادی قرار گرفتند و تحت فشار ۲۰۰ Mpa فشرده شدند تا قرصهایی به قطر ۱۲ mm و ضخامت ۳m ۶ به دست آید. در ادامه قرص ها درون بوته گرافیتی گذاشته شدند و سپس تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند و پس از سرد نمودن آنها با هاون بهخوبی خرد شدند.





جهت سنتز پودر 2⁻Ti₃SiC فرآیند پخت نمونهها در کوره تیوبی با لولهای از جنس کوارتز به قطر داخلی m ۵ انجام شد. دمای عملیات حرارتی در بازه C° ۱۳۰۰–۱۱۰۰۰، مدت زمان نگهداری یک ساعت، نرخ افزایش دما ۱۳۰۰° ۱۴ و همچنین اتمسفر مورد استفاده در کوره آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد بود. در ادامه بهمنظور تشخیص فازهای تولید شده، هر یک از نمونهها مورد آنالیز پراش اشعه ایکس روش دیتولد^۹ [۹۲] و روش ژانگ'^۱ [۲۰] استفاده شد. با محاسبه در اطههای (۴) و (۵) در روش ژانگ می توان مقادیر فازهای Ti₃SiC و Cm را محاسبه نمود.

$$W_{TSC} = \frac{1.8}{1.8 + I_{TC}/I_{TSC}}$$
(*

$$W_{TC} = \frac{I_{TC}}{1.8 + I_{TC}}$$
(Δ

در این روابط W_{TSC} و W_{TC} و W_{TSC} به ترتیب نشاندهنده درصد وزنی Ti₃SiC₂ و TiC و I_{TSC} و I_{TSC} و مرتیب بیانگر شدت پیک Ti₃SiC₂ در صفحه (۱۰۴) و شدت پیک TiC در صفحه (۲۰۰) میباشند. همچنین جهت مشاهده ریزساختار مربوط به هر یک از نمونهها، تصویربرداری به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^(۱) (FESEM) (MIRA3 TESCAN)

⁹ Rietveld

و طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس^{۱۲} (EDS) صورت گرفت. تعیین اندازه ذرات نیز بهوسیله نرمافزار SEMAFORE نسخه ۵/۲۱ صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

با توجه به اینکه در این مقاله تغییرات مدت زمان آسیاکاری و همچنین دمای عملیات حرارتی در سنتز Ti₃SiC₂ مورد مطالعه قرار گرفته است؛ لذا در این بخش هر یک از موارد بعد از فرایند آسیاکاری (قبل از عملیات حرارتی تکمیلی) و بعد از فرایند عملیات حرارتی (عملیات تکمیلی) به تفکیک بررسی شدند.

۲−۹– تأثیر تغییر زمان آسیاکاری (قبل از عملیات حرارتی تکمیلی) بر میـزان سنتز Ti₃SiC₂

شکل (۱) الگوهای XRD نمونههای پودری بعد از فرآیند آسیاکاری در مدت زمانهای مختلف را نشان میدهد. همانطور که مشاهده میشود در هر سه الگوی XRD موجود در شکل (۱) پیکهای مربوط به Ti، Si و Ti موجود است. بهطور کلی در مرحله ابتدایی آلیاژسازی ممکانیکی، ذرات Si و C، به دلیل اینکه هر دو بسیار شکننده هستند بهطور قابل توجهی خرد میشوند. با گذشت زمان برخی از ذرات خرد شده Si و C در مرز دانههای Ti توزیع میشوند که منجر به شکنندگی و متعاقباً ریز شدن ذرات Ti میشود. همانطور که در شکل (۱) مشخص است، با افزایش زمان آسیاکاری به ۴۰ و ۵۰ ساعت پیکهای Ti و Si پهن و

¹² Energy-dispersive X-ray spectroscopy

¹⁰ Zhang

¹¹ Field Emission Scanning Electron Microscopy

علم و مهندسی سرامیک

از شدت آنها کاسته شدهاست که نشان دهنده کاهش متوسط اندازه کریستالیت، ایجاد عیوب و نواقص و همچنین تشکیل کرنشهای داخلی می باشد [۱۰ و ۱۷]. وجود فاز TiC در شکل (۱) نشان دهنده آن است که در حین فرآیند آسیاکاری، هم عمل خردایش و آلیاژسازی ذرات صورت می پذیرد و هم بين مواد اوليه واكنش انجام مي گيرد. ميل تركيبي Ti با C برای تشکیل TiC شدید و واکنش به صورت گرمازا بوده است [۱۷]. در اثر فرآیند آسیاکاری که برخورد میان گلولهها و پودر و فعالسازی مواد اولیه انجام می گیرد، این برخوردها انرژی لازم برای انجام واکنش (۱) را فراهم می کند و TiC تشکیل می شود. در شکل (۱) همچنین به جز درصدی از پودر گرافیت اولیه که برای تشکیل ترکیب TiC مصرف می شود اثری از پیکهای گرافیت مشاهده نمی شود. احتمالاً گرافیت بعد از ۳۰ ساعت آسیاکاری آمورف شده است و بالا بودن زمینه الگوی یراش اشعه ایکس در محدوده ۲۷ درجه نیز به همین دلیل است. همچنین با توجه به شکل (۱) پیک مربوط به فاز Ti₃SiC₂ در الگوهای پراش اشعه ایکس مشاهده نمی شود. تشکیل TiC بهجای Ti₃SiC₂ بدان معنی است که TiC از لحاظ ترموديناميكي و سينتيكي شرايط مطلوبتري دارد يعنى انرژی آزاد گیبس تشکیل TiC نسبت به Ti₃SiC₂ منفی تـر است [۲۲].

نتایج تحقیقات ذاکری و همکارانش [۲۳] که اثر مواد اولیه C ،Si ،Ti و TiO را بر روی سنتز Ti₃SiC₂ مورد بررسی قرار دادند نیز نشان دهنده این است که سنتز Ti₃SiC₂ تنها با آسیاکاری مکانیکی غیر قابل اجرا است؛ بنابراین این محققان نیز پودرهای آسیاکاری شده را در دماهای مختلف عملیات حرارتی نمودند.



شکل ۱ – الگوهای پراش پر تو ایکس پس از فر آیند آسیاکاری: الف) ۳۰ ساعت، ب) ۴۰ ساعت و ج) ۵۰ ساعت.

شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه های آسیاکاری شده در مدت زمان های ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ساعت را نشان می دهد. در شکل (۲، الف) می توان مشاهده نمود که ذرات، شکل و اندازه بسیار ناهموار و نامنظمی دارند که این تفاوت ها در مرحله اولیه آسیاکاری (۳۰ ساعت آسیاکاری)، به دلیل عدم تشابه مواد اولیه است که با یک دیگر مخلوط شده بودند. داکتیلیته پودرهای فلزی باعث ایجاد تغییر شکل پلاستیک شدید و آگلومره شدن حین آسیاکاری شده است. با افزایش زمان آسیاکاری تا ۴۰ ساعت، نقش جوش سرد کاهش یافته است. در مقابل، اثر کارسختی و شکست اف زایش یافته است. در شکل (۲، ب) این تحول قابل



زمان آسیاکاری به مدت ۵۰ ساعت، توزیع اندازه ذرات پودری در تمام مناطق به صورت همگن و یکسان شده است. بهطور میانگین برای مدت زمان های ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ساعت، اندازه ذرات به ترتیب برابر با ۶۵۰nm ،۹۰۰nm و ۵۰۰nm است. این ذرات ریز مساحتهای بزرگتری از مرز دانهها و همچنین مسیر نفوذ کوتاهتری دارند که بهمنظور سرعت بخشیدن در فرایند سینتر مفید است.

مشاهده است که ذرات جوش سرد یافته در مرحله پیشین شکسته شده و ذرات کوچکتر و آگلومرهها تشکیل شدهاند؛ به عبارت دیگر، تعادلی بین جوش سرد و کارسختی برقـرار شده است [۱ و ۲]. این تعادل منجر به تشکیل ذرات بـسیار مشابه با توزیع اندازه بسیار باریک و شکل کروی شده است. تأثیر دیگر این فرایند کاهش در متوسط انـدازه ذرات بـوده است. با توجه به شکل (۲، ج) مشاهده می شود که با افزایش



 SEM HV: 15.00 kV
 WD: 6.181 mm

 IROST
 View field: 7.223 µm
 Det: InBeam

 SEM MAG: 30.00 kx
 Date(m/d/y): 11/01/15

IROST الف





شکل ۲– تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونههای آسیاکاری شده در مدت زمانهای مختلف:

الف) ۳۰ ساعت، ب) ۴۰ ساعت و ج) ۵۰ ساعت.



۲-۳- تأثیر تغییر زمان آسیاکاری (بعـد از فرآیند عملیات حرارتی تکمیلی) بر میزان سنتز 2-Ti₃SiC

منحنی های الف، ب و ج در شکل (۳) به ترتیب الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های عملیات حرارتی شده در دمای C° ۱۱۰۰ به مدت زمان یک ساعت در اتمسفر آرگون از پودرهای آسیاکاری شده در مدت زمان های ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ساعت را نشان میدهند. از مشاهده شکل (۳، الف و ب) می توان دریافت که در هر

سه نمونه پیک اصلی مربوط به مادهی TiC بوده و پیکهای مربوط به مکس فاز Ti₃SiC₂ و TiSi نیز مشاهده می شود. همان طور که مشاهده می شود با افزایش زمان آسیاکاری از ۳۰ ساعت به ۴۰ ساعت، شدت پیک مربوط به فاز Ti₃SiC₂ (مخصوصاً زاویه ۳۹/۵) افزایش پیدا کرده و از شدت پیکهای TiC (مخصوصاً زاویه ۲۱/۸) کاسته شده است. از این موضوع می توان نتیجه گرفت که با افزایش زمان آسیاکاری، درصد تشکیل فاز Ti₃SiC₂ افزایش یافته است.



شکل ۳– الگوهای XRD برای نمونههای عملیات حرارتی شده در دمای ^C° ۱۱۰۰ به مدت یک ساعت از نمونههای پودری آسیاکاری شده در مدت زمانهای الف) ۳۰ ساعت، ب) ۴۰ ساعت و ج) ۵۰ ساعت.



θ۲ (΄)	اندیسهای صفحه کریستالوگرافی	θ۲ ()	اندیسهای صفحه کریستالوگرافی
١.	• (••• • • • • • • • • • • • • • • • •	41/808	(۲۰۰)
34/ • 98	• (1+1)	47/074	• (••٨)
۳۶/۰۹	(111)	47/1	(•77)
۳۷/۰۹۰	• (1.7)	۵۸/۳۹۷	• (۱・۹)
۳۹/۱۰۱	(٣١١)	<i>۶۰</i> /۶۰۹	(77.)
39/589	(1.4)	V7/22F	(٣١١)
4.1822	• (1 • ۵)	۷۵/۳۷۸	• (11A)

جدول ۲- زوایای پراش به همراه اندیس صفحات کریستالوگرافی متناظر با آن برای فازهای موجود در نمونه

به نظر می رسد افزایش میزان Ti₃SiC₂ با بالا رفتن زمان آسیاکاری از ۳۰ ساعت به ۴۰ ساعت، در نتیجهی تشکیل بیشتر فاز TiC و مایع یوتکتیک با توجه به واکنش های (۱) و (۲) پس از عملیات حرارتی در دمای C° ۱۱۰۰ می باشد. برای بسط بیشتر این مطلب می توان گفت، همان طور که در قسمت قبلی نیز به آن اشاره شـد، بـه دلیـل اثـرات کمکـی آلیاژسازی مکانیکی با افزایش زمان آسیاکاری، سطح پودرها بیشتر فعال گردیده و همچنین اندازه ذرات تقریباً بهطور یکنواخت کاهش یافتند و به یک مقدار معینی رسیدند. همچنین در اثر عملیات حرارتی در دمای C° ۱۱۰۰، در ابتدا فاز TiC به دلیل میل ترکیبی زیاد عناصر Ti و C و انجام واكنش (۱) تشكيل شده است. با توجه به اينكه اين واكنش، یک واکنش گرمازا است، گرمای آزاد شده از آن منجر به ذوب موضعی شده و در نتیجه مایع یوتکتیک طبق واکنش (۲) تشکیل می شود. در ادامه در اثر انجام واکنش (۳) نیز مقداری از فاز اصلی Ti₃SiC₂ تشکیل شده است. حضور فاز TiSi₂ به دلیل وجود سیلیسیم اضافی میباشد که در این

TiC در ترکیب نهایی رسوب کرده است [۲۴]. همان طور که مشاهده می شود با افزایش زمان آسیاکاری از ۳۰ ساعت به ۴۰ ساعت، درصد تشکیل ترکیب Ti₃SiC₂ افزایش یافته است ولی با توجه به شکل (۳، ج) با افزایش بیشتر زمان آسیاکاری به ۵۰ ساعت از شدت پیکهای Ti₃SiC₂ کم شدہ است و فازھای ناخالے دیگری مانند FeO وارد سیاستم شاده اسات کام احتمالاً در مرحله آلیاژسازی مکانیکی پیش از فرآیند عملیات حرارتی به دلیـل اینکه جنس محفظه و گلوله آسیای سایشی از نوع فولاد مقاوم به سایش بوده است مقدار ناچیزی آهن پس از مدت زمان طولانی آسیاکاری وارد سیستم شده و در مرحله عملیات حرارتی با اکسیژن (که ناشی از عـدم خلـوص ۱۰۰ درصدی مواد خام اولیه است) واکنش داده است. به همین دلیل پیک مربوط به فاز ناخالصی FeO در نمودار XRD مربوط به نمونه عملیات حرارتی شده از یودر ۵۰ ساعت آسیاکاری شده در شکل (۳، ج) قابل مشاهده است.

حالت مقداری از مایع یوتکتیک باقیمانده بهجای واکنش با

۲۸ دورهی ۵ شمارهی ۳ پاییز ۱۳۹۵



علت تشكيل اكسيد آهن بهجاي اكسيد تيتانيوم يا اكسيد سیلیسیم در الگوی XRD شکل (۳، ج) می تواند به دو دلیل باشد. دلیل اول این است که بر اساس ترمودینامیک واکنش های (۶)، (۷) و (۸) که در ادامه آورده شده است؛ مشاهده می شود که قدر مطلق مقدار AG واکنش تشکیل اکسید تیتانیوم نسبت به اکسید سیلیسیم بیشتر و اکسید سيليسيم نسبت به اكسيد آهن بيشتر است اما احتمالاً به علت مصرف تیتانیوم و سیلیسیم (انحراف کم سیلیسیم نهایی نسبت به حالت اولیه) در واکنش (بر اساس محاسبات درصد وزنی محصولات نسبت به مواد اولیه مصرفی) و عدم شرکت آهن در هیچ واکنشی، آهن وارد شده به سیستم از طریق سایش گلوله و محفظه آسیا، با اکسیژن وارد شده به سیستم (بنا به دلایل ذکر شده در بالا) واکنش داده و به همین جهت در محصولات نهایی، اکسید آهن نیز حاصل شدہ است. علت دوم اپن است کے ممکن است اکسید سيليسيم تشكيل شده باشد اما به جهت اينكه مقدارش خیلی کم بودہ یا آمورف شـدہ کـه در الگـوی XRD قابـل مشاهده نیست.

 $Ti + O_2 \rightarrow TiO_2 \quad \Delta G = -679.251 \text{ Kj}$ (8)

 $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO} \quad \Delta \text{G} = -338.571 \text{ Kj}$ (Y

 $Si + O_2 \rightarrow SiO_2 \quad \Delta G = -649.125 \text{ Kj}$ (A

در مقایسه با کار ساتو^{۱۳} و همکارانش [۲۱] به دلیل آنکه مخلوطهای پودری عنصری به صورت دستی و همچنین به صورت تر توسط دستگاه آسیای گلولهای آماده سازی شدند، پس از عملیات حرارتی فاز Ti₃SiC₂ با مکانیسمی

13 Sato

متفاوت بالاتر از دمای ۱۶۰۳ کلوین تشکیل شده است. در این پژوهش و با توجه به نتایج به دست آمده از شکل (۳) بیشترین درصد مکس فاز Ti₃SiC₂ و کمترین درصد TiC مربوط به نمونه عملیات حرارتی شده از پودر ۴۰ ساعت آسیاکاری شده میباشد. در شکل (۴) با استفاده از روش ریتولد میزان فازهای موجود در نمونه برحسب تغییر مدت زمان آسیاکاری نشان داده شده است. همچنین مقادیر فازهای حاصل در جدول (۳) آورده شده است. در جدول (۴) فازهای حاصل در جدول (۳) آورده شده است. در جدول (۴) فازهای حاصل در جدول (۳) آورده شده است. در جدول (۲) فازهای حاصل در جدول (۳) آورده شده است. در جدول (۲) فازهای حاصل در جدول (۳) آورده شده است. در جدول (۲) فازهای حاصل در جدول (۳) آورده شده است. در جدول (۲) فازهای حاصل در جدول (۳) آورده شده است. در جدول (۲) درصد فازهای 2SiC₂ و TiC نمونههای سری الف با فرض کامپوزیت دو فازی Ti₃SiC₂ - TiC ذکر شده است. ژانگ ذکر شد محاسبه شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می شود با فرض کامپوزیت دو فازی Ti₃SiC₂ Ti₃SiC₂ موانی Ti₃SiC₂ موانی Ti₃SiC₂ جدول مشاهده می شود با فرض کامپوزیت دو فازی Ti₃SiC₂ الف ۴۲ درصد وزنی میباشد.



شکل ۴– درصد فازهای موجود در نمونههای عملیات حرارتی شده در دمای ^C° ۱۱۰۰ به مدت یک ساعت برحسب تغییرات زمان آسیاکاری بر اساس روش ریتولد.



اساس روش ريتولد	ازی نمونهها بر	۱– نتابع آنالیز ف	حدول ۳
التناس روس ريتوند	یری تھوتھ ہر ا	ا- تقايع أقلير و	جدون

سرى آذەلىش	زمان آسیاکاری	دمای عملیات	د در ۷)	ز موجو (%.vt	درصد فا نمونه
,رمايس	(ساعت)	حرار تی (C°)	TiSi ₂	TiC	Ti ₃ SiC ₂
	٣٠		۲۳	۵۵	77
الف	۴.	11	۱۵	۵۰	۳۵
	۵۰		١٧	۵۳	۲.

جدول ۴– نتایج آنالیز فازی با فرض کامپوزیت دو فازی بر اساس *ر*وش ژانگ

سری آذمایش	زمان آسیاکاری	دمای عملیات	ں موجود wt.%	میزان فازهای در نمونه (۵
, (, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	(ساعت)	حرار تی (C°)	TiC	Ti ₃ SiC ₂
	٣٠		٧٠	۳۰
الف	۴.))	۵۸	47
	۵۰		۷۵	۲۵

۳-۳- بررسی تأثیر دمای عملیات حرارتی بر میزان تشکیل فاز 2SiC

شکل (۵) تصویر الگوهای XRD نمونههای عملیات حرارتی شده در محدوده دمایی C° ۱۳۰۰– ۱۱۰۰ به مدت زمان ۱ ساعت را نشان میدهد. نتایج حاصل از الگوهای XRD شکل (۵، الف) نشان میدهد که در دمای C° ۱۱۰۰ همان طور که در بخش قبلی به منظور بهینه کردن زمان آسیاکاری مشاهده شد، بر اساس واکنشهای (۱) و (۲) فازهای Ti2 و Ti3SiC در ترکیب وجود دارد. همچنین پیک مربوط به مکس فاز Ti3SiC2 نشان میدهد که واکنش (۳) در دمای C° ۱۱۰۰ رخ داده و مکس فاز 25C در این در دمای C° ۱۱۰۰ رخ داده و مکس فاز 25C در این در این تشکیل شده ولی فاز غالب در این دما Ti

۲۱۰۰°C جهت تولید مکس فاز Ti₃SiC₂ با خلوص بالا



شکل ۵- الگوهای XRD برای نمونههای عملیات حرارتی شده در دماهای الف) ۲۰۰۰°C، ب) ۲۰۰۰°C و ج) ۱۳۰۰°C.

همان طور که در شکل (۵، الف و ب) مشاهده می شود شدت پیک اصلی Ti₃SiC₂ (زاویه ۳۹/۵) و درصد تـشکیل فاز Ti₃SiC₂ با بالا رفتن دما تـا C[°] ۱۲۰۰ افزایش یافته و بـا توجه به جدول (۵) که نتایج آنالیز فازی نمونه هـا بـا فـرض کامپوزیت دو فازی بر اساس روش ژانگ را نشان می دهد به کامپوزیت دو فازی بر اساس روش ژانگ را نشان می دهد به مرحمد رسیده است. همچنین از درصد فازهای ناخالصی کاسته شده است. شکل (۵، ب) تصویر الگوی پـراش بـرای نمونه حرارت داده شده در دمای C[°] ۱۲۰۰ را نشان می دهد؛ همان طـور کـه مـشخص است در ایـن حالت مقـدار فاز Ti₃SiC₂ گفت هنگامی که دما به C[°] ۱۲۰۰ می رسد بـه دلیـل اینکـه

ذرات بیشتری با هم واکنش داده و فاز مایع یوتکتیک بیشتری ایجاد شده است واکنش (۳) به صورت کامل تری انجام شده و در نتیجه فاز Ti₃SiC₂ بیشتری حاصل شده است. از این موضوع میتوان نتیجه گرفت که با افزایش دمای حرارتدهی از ۲° ۱۱۰۰ به ۲° ۱۲۰۰، درصد تشکیل فاز Ti₃SiC₂ افزایش یافته است. شکل (۵، ج) تصویر الگوی پراش برای نمونه عملیات حرارتی شده در دمای الگوی پراش برای نمونه عملیات حرارتی شده در دمای مقدار ۶۴ درصد کاهش یافته و بر شدت فازهای ناخالصی از قبیل Ti و Ti³SiC افزوده شده است.

جدول ۵– نتایج آنالیز فازی با فرض کامپوزیت دو فازی نمونهها بر اساس روش ژانگ

سری آذمایش	زمان آسیاکاری	دمای عملیات حدارتہ (C [°])	ی موجود %.wt)	میزان فازها: در نمونه (
	(ساعت)		TiC	Ti ₃ SiC ₂
		11	۵۸	47
ب	۴.	17	۲۵	۷۵
		17	۳۶	54

به طور کلی نتایج حاصل از الگوهای XRD شکل (۵) نشان دهنده این است که TiC اصلی ترین ناخالصی موجود در همه نمونه ها است. همان طور که در ابتدای این بخش گفته شد، ترکیب Ti₃SiC₂ از واکنش بین مایع یوتکتیک و TiC شد، ترکیب Ti₃SiC₂ از واکنش بین مایع یوتکتیک و TiC حاصل می شود. اجتناب از تشکیل ناخالصی ها به ویژه TiC حاصل می شود. اجتناب از تشکیل ناخالصی ها به ویژه TiC بنابر دلایلی مانند کم بودن دمای سنتز، از دست رفتن مایع یوتکتیک (به ویژه سیلیسیم)، خالص نبودن مواد اولیه و یا حضور ناخالصی ها به ویژه کربن ناشی از شرایط کاری (المنت کوره، بوته گرافیتی و ...) بسیار سخت است. این

موضوع نه تنها در این مقاله که از بو ته گرافیتی استفاده شد بلکه در اکثر مقالات گزارش شده است [۲۴]. محققان واکنش گرماگیر (۹) را که عموماً در چنین شرایط کاری و یا در دماها و مدت زمانهای بالا رخ میدهد پیشنهاد کردهاند (واکنش ۹) [۲۵].

 $Ti_3SiC_2 + C \Rightarrow 3TiC + Si(g)$ (9)

بنابراین TiC از طریق واکنش های (۱) و (۹) تشکیل می شود. به نظر می رسد TiC تشکیل شده در دماهای کمتر از C°C ناشی از انجام واکنش (۱) و در دماهای بالاتر در نتيجه انجام واكنش (٩) حاصل شده است. راكولت^{۱۴} و همکارانش [۲۵] نیز گزارش کردهاند که حرارتدهی پودرهای Ti₃SiC₂ در بوتههای گرافیتی در °C منجر به تجزیه Ti₃SiC₂ با تشکیل Ti₂C_x و Si گازی شده است. ساتو و همکارانش [۲۱] یودرهای عنصری Si ،Ti و C با اندازه ذرات میکرون را به روش دستی مخلوط نموده و در دماهای C° ۱۳۰۰–۱۱۰۰ و به مدت زمان ۱ ساعت قرار دادند. این پژوهشگران گزارش نمودهاند که تحت این شرایط، فاز Ti₃SiC₂ تشکیل نشده است؛ اما در این یژوهش فاز Ti₃SiC₂ در دمای C° ۱۱۰۰ قابل مشاهده است و ایـن نتیجه تأیید میکند که استفاده از پودرهایی با ساختار ریزدانه منجر به کاهش دمای سنتز میشود. دلیل اصلی برای تشکیل Ti₃SiC₂ در دمای نسبتاً کم با استفاده از پودرهای ألياژسازي مكانيكي شده مي تواند به اين واقعيت نسبت داده شود که در فرایند آلیاژسازی مکانیکی با کوچک شدن اندازه ذرات پودر، سطح آزاد ذرات افزایش یافته و در نتیجه امکان



تماس و بر هم کنش میان ذرات بیشتر می شود که در نهایت به تسهیل و تسریع واکنش های منجر به تشکیل مکس فاز Ti₃SiC₂ کمک شایانی خواهد کرد. عامل مهم مکس فاز دیگر را می توان به کوچک شدن اندازه کریستالیت ها نسبت داد که باعث تسریع فرایند نفوذ می شود. همچنین ایجاد کرنش و افزایش ناپایداری شبکه به نوبه خود می تواند بر کاهش دمای سنتز اثر گذار باشد [۱۷].

با توجه به نتایج به دست آمده بیشترین درصد مکس فاز Ti₃SiC₂ و کمترین درصد TiC مربوط به نمونه حرارت داده شده در دمای C^o ۱۲۰۰ میباشد. درصد فازهای موجود در نمونهها برحسب دماهای عملیات حرارتی مختلف با استفاده از روش ریتولد در شکل (۶) و جدول (۶) آورده شده است.

ش کل (۷) ت صاویر میکروس کوپ الکترونی روبشی از نمونههای عملیات حرارتی شده در دماهای C° ۱۱۰۰، C° ۱۲۰۰°C و C° ۱۳۰۰ را نشان میدهد. همانطور که مشاهده میشود وجود مورفولوژی لایهای شکل در تصاویر نشاندهنده حضور مکس فاز Ti₃SiC₂ است که به صورت نانو لایه است. یک نوع مورفولوژی دیگر نیز در تصاویر مشاهده می شود که بر اساس منابع مطالعاتی [۲۶] و همچنین آنالیز XRD گرفته شده از این نمونهها نشان

دهنده این است که این نوع مورفولوژی مربوط به فاز TiC



شکل ۶- درصد فازهای موجود در نمونههای عملیات حرارتی شده برحسب تغییرات دمای عملیات حرارتی بر اساس روش ریتولد.

جدول ۶– نتایج آنالیز فازی نمونهها بر اساس روش *ر*یتولد

سری آذمایش	زمان آسیاکاری	دمای عملیات	وجود (w	های مو 4 (%t.	میزان فاز در نمونا
0	(ساعت)	حرار تی (℃)	TiSi ₂	TiC	Ti ₃ SiC ₂
		11	۱۵	۵۰	۳۵
ب	۴.	17	٧	٣٣	۶.
		18	١٠	4.	۵۰





الف



شکل ۷– تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونههای عملیات حرارتی شده در دماهای الف) C° ۱۱۰۰، ب) C° ۱۲۰۰ و ج) C° ۱۳۰۰.

> آنالیز EDS گرفته شده از شکل (۲، ج) نیز ادعای ذکر شده را اثبات می کند (شکل ۸). از طرف دیگر مشاهده می شود که با افزایش دمای عملیات حرارتی، اندازه ذرات افزایش یافته است. به طور میانگین برای دماه ای عملیات حرارتی یافته است. ۲۰۰۱، ۲۵۰ و ۲۰ ۱۳۰۰، اندازه ذرات TiC به ترتیب برابر با ۲۸۰، ۴۷۰ و ۸۰۰ نانومتر است. شکل (۸) و

جدول (۲) آنالیز عنصری نقطه A مشخص شده در شکل (۲، ج) را نشان میدهند. لازم به ذکر است در تصاویر مربوط به آنالیز EDS، پیک عنصر کربن به علت نزدیکی به صفر، در تصاویر مشاهده نمی شود اما در جداول آنالیز مقداری درصد وزنی آن ذکر شده است.

-



جدول ۷– آنالیز مقدا*ر*ی نمونه A مشخص شده در شکل

(۷، ج)

		Α	نقطه
سكل	عنصر	درصد مولی	درصد وزنی
	Ti	۵۰	٧٣/٣٨٨۴
٨	Si	1 <i>8/8</i> 4	14/8484
	С	٣٣/٣٣	17/7887

با توجه به آنالیز EDS در نقطه A و حضور تیتانیوم و سیلیسیم، مشخص است که مکس فاز Ti₃SiC₂ تشکیل شده است. شکل (۹) و جدول (۸) آنالیز EDS نقطه B مشخص شده در شکل (۷، ج) را نشان میدهند که با توجه به آنها میتوان فاز ذره مشخص شده را TiC دانست. شکل (۱۰) و جدول (۹) آنالیز EDS نقطه C مشخص شده در شکل (۷، ج) را نشان میدهند که با توجه به آنها میتوان ذره مشخص شده در شکل را به صورت ترکیبی از فازهای TiC و TiSi2 دانست.



بررسی تأثیر زمان آسیاکاری و دما بر سنتز نانوساختار ...

شکل ۹- آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس نقطه B مشخص شده در شکل (۷، ج).

جدول ۸– آنالیز مقداری نمونه B مشخص شده در شکل

(۲، ج)			
ش کا	unie	В	نقطه
شكل	عنصر	درصد مولی	درصد وزنی
	Ti	۵۰	V9/9519
٩	Si	-	_
	С	۵۰	۲۰/۰۴۸۱



شکل ۱۰ – آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس نقطه C مشخص شده در شکل (۷، ج).

۳۴ دورهی ۵ شمارهی ۳ پاییز ۱۳۹۵



film processing," Thin Solid Films, vol. 518, pp. 1851-1878, 2010.

- [2] M. Barsoum, "Physical properties of the MAX phases," Encyclopedia of Materials: Science and Technology, p. 1, 2006.
- [3] M. W. Barsoum, D. Brodkin, and T. El-Raghy, "Layered machinable ceramics for high temperature applications," Scripta Materialia, vol. 36, pp. 535-541, 1997.
- [4] M. Radovic and M. W. Barsoum, "MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics," American Ceramics Society Bulletin, vol. 92, pp. 20-27, 2013.
- [5] M. W. Barsoum and M. Radovic, "Elastic and mechanical properties of the MAX phases," Annual review of materials research, vol. 41, pp. 195-227, 2011.
- [6] S. Basu, N. Obando, A. Gowdy, I. Karaman, and M. Radovic, "Long-Term Oxidation of Ti2AlC in Air and Water Vapor at 1000–1300° C Temperature Range," Journal of the Electrochemical Society, vol. 159, pp. C90-C96, 2011.
- [7] J. Lis, L. Chlubny, M. Łopaciński, L. Stobierski, and M. M. Bućko, "Ceramic nanolaminates—Processing and application," Journal of the European Ceramic Society, vol. 28, pp. 1009-1014, 2008.
- [8] T. Goto and T. Hirai, "Chemically vapor deposited Ti3SiC2," Materials Research Bulletin, vol. 22, pp. 1195-1201, 1987.
- [9] M. J. Abu, J. J. Mohamed, and Z. A. Ahmad, "Effect of Excess Silicon on the Formation of Ti 3 SiC 2 Using Free Ti/Si/C Powders Synthesized via Arc Melting," ISRN Ceramics, vol. 2012, 2012.
- [10] J.-F. Li, F. Sato, and R. Watanabe, "Synthesis of Ti3SiC2 polycrystals by hot-isostatic pressing of the elemental powders," Journal of materials science letters, vol. 18, pp. 1595-1597, 1999.
- [11] Z. Jiaoqun and M. Bingchu, "Effect of aluminum on synthesis of Ti3SiC2 by

دورهی ۵ شمارهی ۳ یاییز ۱۳۹۵

جدول ۹– آنالیز مقداری نمونه C مشخص شده در شکل

(۷، ج)

المتعادية المتعاد		نقطه C		
سادل	عتتكر	درصد مولی	درصد وزنی	
	Ti	WO/1807	41/9.02	
١٠	Si	۶۱/۱۱۱۱	41/2•27	
	С	٣/٧٠٣٧	١/४१ •१	

۴- نتیجهگیری

در این پژوهش سنتز مکس فاز Ti₃SiC₂ با استفاده از پودرهای عنصری Si ، Ti و C به روش آلیاژسازی مکانیکی-عملیات حرارتی با موفقیت انجام شد. بی*ش ت*رین مقدار Ti₃SiC₂ سنتز شده برابر با ۷۵ درصد وزنی میباشد که مربوط به نمونه ۴۰ ساعت آسیاکاری بوده و در دمای ک^o ۲۰۰۰ عملیات حرارتی شده است. با افزایش زمان Ti₃SiC₂ از ۲۰ ساعت به ۴۰ ساعت، مقدار فاز 2 Ti₃SiC₂ از ۲۰ ساعت به ۴۰ ساعت، مقدار فاز 2 Ti₃SiC₂ از ۲۰ ساعت به ۴۰ ساعت، مقدار فاز 2 Ti₃SiC₂ از ۲۰ ساعت به ۴۰ ساعت، مقدار ماز در آسیاکاری از ۳۰ ساعت به ۴۰ ساعت، مقدار ماز در از Ti₃SiC₂ از ۳۰ ساعت به ۴۰ ساعت، مقدار از ۲۲ آسیاکاری از ۲۰ ساعت به ۴۰ ساعت، مقدار ماز در مان تشکیل شده در دمای عملیات حرارتی C درصد به ۳۰ درصد افزایش یافته و با افزایش بیشتر زمان تولید فاز Sic₂ این مقدار به ۲۰ درصد ک</sub>اهش یافته است. درصد افزایش یافته و با افزایش بیشتر دما تا C[°] ۲۰۰۱ به درصد افزایش یافته و با افزایش بیشتر دما تا C[°] ۲۰۰۱ به درصد افزایش یافته است.

مراجع

 P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, and L. Hultman, "The M n+ 1 AX n phases: materials science and thin-

۳۵



"Rapid synthesis of ternary carbide Ti3SiC2 through pulse-discharge sintering technique from Ti/Si/TiC powders," Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 33, pp. 3321-3328, 2002.

- [21] F. Sato, J.-F. Li, and R. Watanabe, "Reaction synthesis of Ti 3 SiC 2 from mixture of elemental powders," Materials Transactions, JIM, vol. 41, pp. 605-608, 2000.
- [22] O. Kubaschewski, C. Alcock, and P. Spencer, "Mater thermochemistry," ed: Oxford Pergamon Press, 1993.
- [23] M. Zakeri, M. Rahimipour, and A. Khanmohammadian, "Effect of the starting materials on the reaction synthesis of Ti 3 SiC 2," Ceramics International, vol. 35, pp. 1553-1557, 2009.
- [24] S. B. Li and H. X. Zhai, "Synthesis and reaction mechanism of Ti3SiC2 by mechanical alloying of elemental Ti, Si, and C powders," Journal of the American Ceramic Society, vol. 88, pp. 2092-2098, 2005.
- [25] C. Racault, F. Langlais, and R. Naslain, "Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase Ti3SiC2," Journal of materials Science, vol. 29, pp. 3384-3392, 1994.
- [26] Z. Sun, "Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds," International Materials Reviews, vol. 56, pp. 143-166, 2011.

spark plasma sintering (SPS) from elemental powders," Journal of Materials Synthesis and Processing, vol. 10, pp. 353-358, 2002.

- [12] H. Abderrazak and M. Abdellaoui, "Synthesis and characterization of nanostructured silicon carbide," Materials Letters, vol. 62, pp. 3839-3841, 2008.
- J. S. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying," Metallurgical transactions, vol. 1, pp. 2943-2951, 1970.
- [14] J. Xue, D. Wan, S. E. Lee, and J. Wang, "Mechanochemical synthesis of lead zirconate titanate from mixed oxides," Journal of the American Ceramic Society, vol. 82, pp. 1687-1692, 1999.
- [15] A. Teber, F. Schoenstein, F. Têtard, M. Abdellaoui, and N. Jouini, "Effect of SPS process sintering on the microstructure and mechanical properties of nanocrystalline TiC for tools application," International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 30, pp. 64-70, 2012.
- [16] H. Abderrazak, F. Schoenstein, M. Abdellaoui, and N. Jouini, "Spark plasma sintering consolidation of nanostructured TiC prepared by mechanical alloying," International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 29, pp. 170-176, 2011.
- [17] J. F. Li, T. Matsuki, and R. Watanabe, "Mechanical-Alloying-Assisted Synthesis of Ti3SiC2 Powder," Journal of the American Ceramic Society, vol. 85, pp. 1004-1006, 2002.
- [18] S.-B. Li, H.-X. Zhai, Y. Zhou, and Z.-L. Zhang, "Synthesis of Ti 3 SiC 2 powders by mechanically activated sintering of elemental powders of Ti, Si and C," Materials Science and Engineering: A, vol. 407, pp. 315-321, 2005.
- [19] H. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," Journal of applied Crystallography, vol. 2, pp. 65-71, 1969.
- [20] Z. Zhang, Z. Sun, and H. Hashimoto,