

## بررسی تاثیر زمان آسیاب و فشار پرس در سنتز مکس فاز نانولایه $Ti_3SiC_2$ با روش مذاب‌خورانی و اکنشی

سید علی حسینی‌زاده<sup>۱\*</sup>، حمیدرضا بهاروندی<sup>۲</sup>، ناصر احسانی<sup>۳</sup>، حمزه فراتی‌راد<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، <sup>۲</sup> دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران  
<sup>۳</sup> استاد تمام دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، <sup>۴</sup> استادیار سازمان انرژی اتمی

\* ali.hosseini.2540@gmail.com

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۵ مرداد ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۷ آذر ۱۳۹۷

### چکیده:

قطعات بالک  $Ti_3SiC_2$  با روش رخنه‌دهی مذاب Si به داخل پریفورم‌های متخلخل  $3TiC/0.3Si$  سنتز شدند. در مرحله اول؛ به منظور دستیابی به یک زمان آسیاب بهینه، پودرها با زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه آسیاب شدند و سپس تحت فشار 80MPa پرس سرد شدند و سپس توسط مذاب Si رخنه‌دهی شدند. بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون‌های XRD و ریتولید، ۶۰ دقیقه به عنوان زمان آسیاب بهینه انتخاب شد. در مرحله دوم؛ به منظور تعیین بهترین فشار پرس، ابتدا پودرها به مدت ۶۰ دقیقه آسیاب شدند و سپس تحت فشارهای ۴۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۱۶۰MPa پرس سرد شدند و سپس توسط مذاب Si رخنه‌دهی شدند. بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون‌های XRD و ریتولید، ۴۰MPa به عنوان فشار پرس بهینه انتخاب شد. تمامی نمونه‌ها در دمای  $1500^{\circ}C$  و به مدت ۱ ساعت در خلا  $10^{-4} torr$  مذاب‌خورانی شدند.

### کلید واژه:

مذاب‌خورانی و اکنشی، مکس‌فاز، بالک  $Ti_3SiC_2$ ، پرس سرد، زمان آسیاب، فشار پرس، سرامیک‌های لایه‌ای

### ۱- مقدمه

مکس‌فازها خانواده نسبتاً جدیدی از ترکیبات سه‌تایی با فرمول شیمیایی  $M_{n+1}AX_n$  ( $n=1,2,3,\dots$ ) هستند که M یک فلز واسطه، A یک عنصر از گروه‌های ۱۵ یا ۱۶ و X نیز C یا N می‌باشد. این مواد دارای ساختاری نانولایه هستند و به دلیل همین ساختار دارای خواص منحصر به فردی می‌باشند. این مواد به دلیل ادغام خواص خوب سرامیک‌ها و فلزات با یکدیگر به شدت در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند.  $Ti_3SiC_2$  یکی

از معروف‌ترین اعضای خانواده مکس‌فازهاست که در سال‌های اخیر مطالعات زیادی بر روی آن انجام شده است [۱-۴].  $Ti_3SiC_2$  دارای استحکام بالا، سختی پایین، دانسیته پایین، رسانایی الکتریکی و حرارتی خوب، مقاومت به شوک حرارتی بالا، مقاومت به اکسیداسیون خوب و قابلیت ماشین‌کاری بسیار عالی می‌باشد [۵-۸].

روش‌های متعددی برای سنتز  $Ti_3SiC_2$  مورد استفاده قرار گرفته است. یکی از روش‌هایی که در سال‌های اخیر مورد



و فشار ۱۵۰MPa، لیم [۲] و همکارانش از آسیاب خشک و فشار ۱۶/۷MPa، شان [۱۰] و همکارانش از اختلاط دستی به مدت نیم ساعت و فشار ۱۰MPa و هوانگ [۱۴] و همکارانش از آسیاب تر و فشار ۴۰MPa استفاده کردند. البته یک عامل مهم دیگری که وجود دارد و خود آن بر روی انتخاب زمان آسیاب و فشار پرس تأثیرگذار است اندازه پودرهای اولیه مورد استفاده است. اما به هر حال آنچه که اهمیت دارد رفتار ماده در مقابل زمان‌های آسیاب و فشارهای پرس مختلف در اندازه پودر اولیه ثابت می‌باشد. هدف از این پژوهش به دست آوردن یک مقدار بهینه برای دو عامل زمان آسیاب و فشار پرس برای پریفورم‌هایی با ترکیب ۳TiC/0.3Si به منظور سنتز مکس فاز نانولایه  $Ti_3SiC_2$  بالک می‌باشد تا بیشترین درصد خلوص مکس و دانسیته نسبی حاصل شود.

یکی از موارد بسیار مهمی که در فهم فرآیندهای انجام شده موثر است مکانیزم‌های تشکیل  $Ti_3SiC_2$  و واکنش‌هایی است که در فرآیند RMI اتفاق می‌افتد. بر اساس پژوهش‌های انجام شده، این مکانیزم‌ها به دو دسته مستقیم و غیر مستقیم تقسیم می‌شوند.

در روش مستقیم که توسط شان [۱۰] و همکارانش (واکنش ۱) و همچنین فراتی‌راد [۷] و همکارانش (واکنش ۲) پیشنهاد شده است،  $Ti_3SiC_2$  از واکنش مستقیم Si و TiC به وجود می‌آید.



در روش غیرمستقیم که توسط فن [۱۱] و همکارانش پیشنهاد شد، فرض شد که TiC در ابتدا با Si واکنش داده و

توجه قرار گرفته روش مذاب‌خورانی واکنشی<sup>۱</sup> (RMI) می‌باشد. مزیت این روش نسبت به سایر روش‌ها سرعت بالا [۲]، هزینه پایین [۹]، سادگی فرآیند [۹]، دمای کاری نسبتاً پایین [۲]، قابلیت ساخت قطعات با ابعاد بزرگ [۱۰] و اشکال پیچیده [۱۱] و نزدیک به ابعاد نهایی [۱۱، ۱۲] می‌باشد. در این روش ابتدا با استفاده از روش‌های مختلفی مانند پرس سرد، ریخته‌گری ژلی، پرینت سه‌بعدی و... یک پریفورم متخلخل ساخته می‌شود و سپس این پریفورم متخلخل توسط مذاب Si رخنه‌دهی شده تا قطعه بالک به دست بیاید [۲، ۱۱، ۱۲]. اما گاهی اوقات نیازی به ساختن قطعاتی با اشکال پیچیده نیست، در این حالت بهتر است برای ساخت پریفورم متخلخل از ساده‌ترین، سریع‌ترین و ارزان‌ترین روش ساخت پریفورم یعنی روش پرس سرد استفاده شود. دو ویژگی مهمی که یک پریفورم در فرآیند RMI باید داشته باشد این است که اولاً دارای استحکام خام قابل قبولی باشد و ثانياً دارای تخلخل‌های مناسبی برای نفوذ مذاب از طریق لوله‌های موئین باشد. دو پارامتر بسیار مهمی که در ساخت نمونه با روش پرس سرد به شدت بر روی کیفیت پریفورم و در نهایت شرایط مذاب‌خورانی تأثیرگذار هستند زمان آسیاب و فشار پرس می‌باشد. برخی از پژوهشگرانی که بر روی سنتز مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  با استفاده از روش مذاب‌خورانی واکنشی (RMI) مطالعه کرده‌اند پریفورم‌های خود را با استفاده از روش پرس سرد تهیه کرده‌اند اما هیچ کدام به بررسی این دو عامل و بهینه‌سازی آن نپرداخته‌اند. به عنوان مثال فن [۱۱، ۱۳] و همکارانش از ۱۲ ساعت آسیاب، لو [۹] و همکارانش از ۱۲ ساعت آسیاب

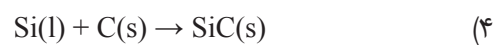
<sup>1</sup> Reactive Melt Infiltration



TiSi<sub>2</sub> تشکیل می‌شود (واکنش ۳).



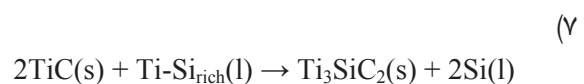
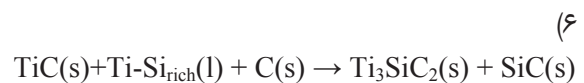
سپس در صورت وجود کربن واکنش ۴ اتفاق می‌افتد و SiC تولید می‌شود، که این کربن می‌تواند از ابتدا به ترکیب اضافه شده باشد و یا از واکنش ۲ به وجود آمده باشد و یا اینکه ناشی از کربن قالب باشد [۱۱، ۱۳].



به دلیل دمای بالای مذاب‌خورانی، TiSi<sub>2</sub> به وجود آمده از واکنش ۳ درون مذاب Si حل شده و یوتکتیک Ti-Si<sub>rich</sub> را به وجود می‌آورد (واکنش ۵) [۱۱، ۱۳].



در نهایت در صورت وجود کربن، واکنش ۶ [۱۳] و در صورت عدم وجود آن، واکنش ۷ [۱۱] انجام شده و فاز Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> تشکیل می‌شود.



## ۲- فعالیت‌های تجربی

پودرهای TiC (با خلوص ۹۹٪ و اندازه میانگین ۳-۵ μm) و Si (۹۹٪ و ۲-۵ μm) با نسبت مولی ۳:۰/۳ TiC:Si وزن شدند. در مرحله اول به منظور بررسی زمان آسیاب، پودرهای توزین شده به مدت ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه در آسیاب سیاره‌ای به صورت تر همراه با اتانول در محیط آرگون مخلوط شدند. سرعت آسیاب ۱۸۰ rpm، گلوله‌ها از جنس زیرکونیا و نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱

انتخاب شد. سپس پودرها به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۰°C در درون خشک‌کن قرار داده شد تا الکل موجود در آن‌ها حذف شود. به منظور گرانوله کردن، پودرها از درون الک با مش ۴۵ عبور داده شدند. سپس پودرها تحت فشار ۸۰ MPa به صورت سرد پرس شدند تا قرص‌هایی با  $\phi=16\text{mm}$  و ارتفاع ۵ mm به دست آید. سپس نمونه‌ها در درون یک بوته گرافیتی قرار داده شد و شمش‌های Si به میزان سه برابر مقدار استوکیومتری وزن شد و بر روی قرص‌ها قرار داده شد و به منظور انجام فرآیند مذاب‌خورانی به کوره تیوبی آلومینایی با خلا  $10^{-4}\text{ torr}$  منتقل شد. ابتدا نمونه‌ها با نرخ گرمایش  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $1400^\circ\text{C}$  گرم شدند و سپس از  $1400^\circ\text{C}$  تا  $1500^\circ\text{C}$  با نرخ  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  گرم شدند و پس از رسیدن به دمای  $1500^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت در این دما نگه داشته شدند و در نهایت در درون کوره تا دمای اتاق سرد شدند. نمونه‌هایی که در زمان‌های ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه آسیاب شدند به ترتیب تحت عنوان M1 تا M6 نامگذاری شدند.

در مرحله دوم به منظور بررسی فشار پرس، پودرهای توزین شده با نسبت مولی ۳:۰/۳ TiC:Si، به مدت ۶۰ دقیقه (که زمان بهینه به دست آمده از مرحله اول است) تحت شرایط مشابه با مرحله اول در آسیاب سیاره‌ای مخلوط شدند و سپس تحت فشارهای ۴۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۱۶۰ MPa پرس سرد شدند و قرص‌هایی با  $\phi=16\text{mm}$  و ارتفاع ۵ mm تولید شد و در نهایت تحت شرایط مرحله اول مذاب‌خورانی شدند. نمونه‌هایی که تحت فشارهای ۴۰ تا ۱۶۰ MPa پرس سرد شدند به ترتیب تحت عنوان P1 تا P4 نامگذاری شدند. بدین ترتیب در دو مرحله کاملاً مجزا، زمان آسیاب و فشار



## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- زمان آسیاب

فرآیند آسیاب یکی از عوامل مهمی است که بر روی فرآیند مذاب‌خورانی تاثیر مستقیم دارد. فرآیند آسیاب در این پژوهش به چند دلیل انجام شد، اول اینکه در ابتدای کار، یکسری نمونه به صورت اختلاط دستی تهیه شد که به هیچ وجه استحکام خام مناسبی نداشت و نمونه‌های نهایی که از مذاب‌خورانی آنها به دست آمد نمونه‌هایی کاملاً متلاشی و فاقد اعتبار بود. دوم اینکه با انجام فرآیند آسیاب، اختلاط پودرها به خوبی انجام می‌شود و توزیع ترکیب در کل نمونه یکنواخت خواهد بود، در نتیجه واکنش‌ها در کل نمونه به صورت یکنواخت انجام خواهد شد. سوم اینکه با انجام فرآیند آسیاب، پودرها ریزتر شده و می‌توان در طی آن به یک اندازه پودر بهینه دست پیدا کرد. چهارم اینکه با انجام فرآیند آسیاب، سطح پودرها فعال شده و برای انجام واکنش مستعدتر می‌شوند. با توجه به این موارد زمان‌های آسیاب ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه انتخاب شد و بقیه پارامترها ثابت نگه داشته شد تا شرایط برای همه نمونه‌ها یکسان باشد. افزایش زمان آسیاب دو تاثیر مهم را بر روی پودر می‌گذارد، اول اختلاط و یکنواختی بهتر و دوم ریز شدن پودر. مورد اول یک عامل مفید بوده و به سود فرآیند مذاب‌خورانی است، مورد دوم نیز تا یک حدی برای فرآیند مذاب‌خورانی مفید است و از یک جایی به بعد نامطلوب می‌شود و باعث کاهش بازده مذاب‌خورانی می‌گردد. اگر زمان آسیاب خیلی کم باشد و پودرها درشت باشند تخلخل‌ها بسته نمی‌شود و فضا برای نفوذ مذاب Si باز است، اما از طرفی وقتی ذرات پودر درشت هستند نرخ واکنش کاهش می‌یابد زیرا مذاب Si باید به داخل

پرس مورد بررسی قرار گرفت تا مقادیر بهینه مربوط به هر مرحله مشخص گردد و در نهایت نمونه‌های بالکی تولید شود که درصد خلوص مکس و دانسیته آنها بالاتر باشد. شرایط آماده‌سازی و سنتز نمونه‌ها به تفکیک در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- شرایط آماده‌سازی و سنتز نمونه‌های مربوط به دو مرحله بررسی زمان آسیاب و فشار پرس (در همه نمونه‌ها زمان مذاب‌خورانی ۱ ساعت، دمای مذاب‌خورانی ۱۵۰۰°C و مقدار شمش Si معادل ۳ برابر مقدار استوکیومتری انتخاب شد)

| نمونه   | زمان آسیاب | فشار پرس |
|---------|------------|----------|
| M1      | ۱۵ دقیقه   | ۸۰ MPa   |
| M2      | ۳۰ دقیقه   | ۸۰ MPa   |
| M3      | ۴۵ دقیقه   | ۸۰ MPa   |
| M4      | ۶۰ دقیقه   | ۸۰ MPa   |
| M5      | ۹۰ دقیقه   | ۸۰ MPa   |
| M6      | ۱۲۰ دقیقه  | ۸۰ MPa   |
| P1      | ۶۰ دقیقه   | ۴۰ MPa   |
| (M4) P2 | ۶۰ دقیقه   | ۸۰ MPa   |
| P3      | ۶۰ دقیقه   | ۱۲۰ MPa  |
| P4      | ۶۰ دقیقه   | ۱۶۰ MPa  |

در این پژوهش از چسب استفاده نشد زیرا پس از پیرولیز مقداری کربن در ساختار به جا خواهد گذاشت که منجر به یک واکنش ناخواسته با Si مذاب شده و SiC تولید می‌شود. در نتیجه سعی شد که بدون نیاز به چسب و تنها با تغییرات زمان آسیاب و فشار پرس، استحکام خام مناسبی در نمونه ایجاد شود.



پودرهای درشت نفوذ کند تا بتواند همه  $TiC$  موجود در پیش‌سازه را در واکنش دخیل سازد. اگر زمان آسیاب خیلی زیاد شود، اندازه ذرات پودر ریز شده و نرخ واکنش افزایش پیدا می‌کند اما یک مشکل اساسی را بر سر راه مذاب‌خورانی ایجاد می‌کند و آن هم بسته شدن تخلخل‌ها و لوله‌های موئین است؛ بنابراین باید یک حد بهینه‌ای انتخاب شود که اندازه پودرها نه آن قدر بزرگ باشند که نرخ واکنش کاهش یابد و نه آن قدر ریز باشند که تخلخل‌ها و لوله‌های موئین بسته شود. لازم به ذکر است که در این پژوهش از چسب استفاده نشد زیرا باعث ایجاد کربن باقی‌مانده در نمونه شده و در اثر واکنش با  $Si$  مذاب، ناخالصی  $SiC$  تولید می‌شود.

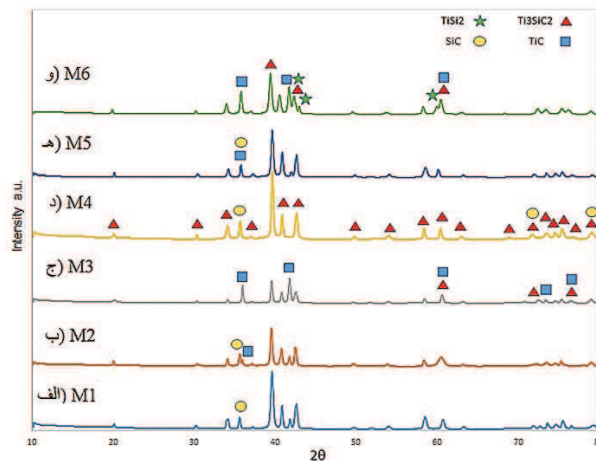
الگو XRD نمونه‌های M1 تا M6 در شکل ۱ ارائه شده است. شکل ۲ نیز نمودار تغییرات درصد فازی نمونه‌های M1 تا M6 را نشان می‌دهد که از آزمون ریتویلد به دست آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار فاز  $Ti_3SiC_2$  در نمونه‌ای با زمان آسیاب ۱۵ دقیقه نسبتاً مناسب است و با افزایش زمان به ۳۰ و ۴۵ دقیقه رو به کاهش گذاشته و به یک‌باره در ۶۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود می‌رسد و پس‌از آن نیز دوباره کاهش می‌یابد. این اتفاق احتمالاً به دلیل عامل اندازه پودر است که در مورد آن بحث شد. در واقع در اینجا دو عامل نرخ واکنش و اندازه تخلخل‌ها که ناشی از اندازه پودر است با یکدیگر در تقابل بوده و باید به یک مقدار بهینه از هر دو عامل دست پیدا کرد. همان‌طور که در شکل ۱-الف مشاهده می‌شود، نمونه M1 که به مدت ۱۵ دقیقه آسیاب شده دارای فازهای  $TiC$ ،  $Ti_3SiC_2$  و  $SiC$  است. وجود  $TiC$  نشان می‌دهد که همچنان برخی از نواحی بدون واکنش باقی مانده‌اند که احتمالاً ناشی از درشت بودن

پودرها است، زیرا زمانی که پودرها درشت هستند مذاب  $Si$  باید به داخل پودر نفوذ کند و فرآیند نفوذ نیز زمان‌بر است و در نتیجه احتمال واکنش کامل میان همه  $TiC$ ‌ها و مذاب  $Si$  کاهش می‌یابد؛ اما از طرفی مشاهده می‌شود که مقدار فاز  $Ti_3SiC_2$  قابل قبول است که نشان‌دهنده نفوذ مناسب مذاب  $Si$  از داخل تخلخل‌ها و لوله‌های موئین است. با توجه به شکل ۱-ب و شکل ۲ مشاهده می‌شود که در نمونه M2 با افزایش زمان آسیاب به ۳۰ دقیقه، مقدار فاز  $Ti_3SiC_2$  افزایش یافته و مقدار فاز  $TiC$  افزایش می‌یابد و فاز  $SiC$  نیز تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند. همان‌طور که در شکل ۱-ج و شکل ۲ مشاهده می‌شود در نمونه M3 با افزایش زمان آسیاب به ۴۵ دقیقه، مقدار فاز  $Ti_3SiC_2$  باز هم کاهش یافته و مقدار فاز  $TiC$  افزایش یافته و فاز  $SiC$  نیز به طور کامل حذف شده است. افزایش مقدار  $TiC$  نشان می‌دهد که واکنش میان پودرهای  $TiC$  و مذاب  $Si$  به خوبی انجام نشده که احتمالاً ناشی از محدود شدن تخلخل‌ها است، حذف کامل  $SiC$  در نمونه M3 نیز می‌تواند به همین دلیل باشد، یعنی با محدود شدن تخلخل‌ها میزان نفوذ  $Si$  کاهش یافته به طوری که هیچ  $Si$  سرگردانی در داخل پیش‌سازه وجود نخواهد داشت تا با کربن واکنش داده و  $SiC$  تولید کند؛ البته احتمالاً مقدار کمی  $SiC$  که ناشی از واکنش ۳ می‌باشد در این نمونه وجود دارد اما از آنجا که مقدار آن کمتر از حد شناسایی XRD است مشاهده نشده است [۱۱]؛ و اما در شکل ۱-د مشاهده می‌شود که در نمونه M4 پیک‌های  $TiC$  به‌طور کامل ناپدید شده و مقدار فاز  $Ti_3SiC_2$  به حداکثر مقدار خود رسیده است و تعدادی از پیک‌های  $SiC$  نیز در کنار آن مشاهده می‌شوند که در واقع با توجه به واکنش‌های



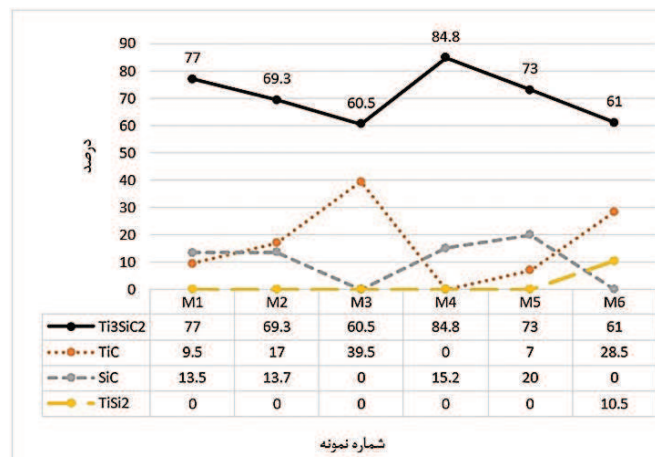
در آن پخش شود. همان طور که در شکل ۱-ه و و مشاهده می شود با افزایش بیشتر زمان آسیاب در نمونه های M5 و M6، مقدار فاز  $Ti_3SiC_2$  کاهش پیدا کرده و دوباره پیک های TiC ظاهر شده و شدت آن افزایش یافته است. دلیل آن نیز با توجه به روند نمونه های قبلی احتمالاً به دلیل ریز شدن بیش از حد اندازه پودرها و مسدود شدن تخلخل ها و لوله های موئین است. بنابراین در نمونه M4، فاز  $Ti_3SiC_2$  به بیشترین مقدار خود یعنی ۸۴/۸٪ رسیده و فاز TiC به طور کامل حذف شده است.

ارائه شده در بخش مکانیزم های تشکیل  $Ti_3SiC_2$ ، وجود SiC اجتناب ناپذیر بوده و باید تنها به دنبال کاهش مقدار آن باشیم؛ بنابراین ۶۰ دقیقه آسیاب منجر به یک مقدار بهینه از اندازه پودر و اندازه تخلخل شده و نرخ واکنش افزایش یافته است. در واقع اتفاقی که در اینجا رخ داده ناشی از تقابل دو عامل اندازه پودر و باز بودن تخلخل ها است، به طوری که در نمونه M4 هم اندازه پودرها به نحوی بوده که نفوذ به داخل هر پودر و واکنش با آن خیلی زمان بر نبوده و هم تخلخل ها به اندازه ای باز بودند که مذاب بتواند به کل نمونه نفوذ کند و



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X نمونه های 3TiC/0.3Si که به مدت

الف) ۱۵ دقیقه، ب) ۳۰ دقیقه، ج) ۴۵ دقیقه، د) ۶۰ دقیقه، ه) ۹۰ دقیقه و و) ۱۲۰ دقیقه آسیاب شده اند.

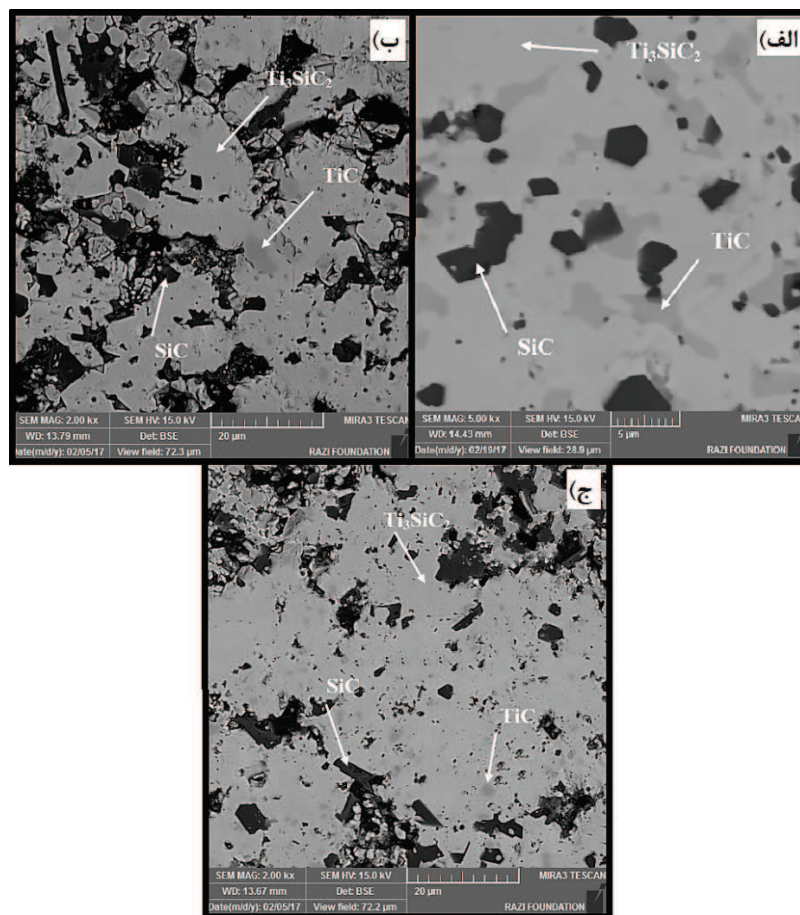


شکل ۲- نمودار تغییرات درصد فازی نمونه های M1 تا M6.



هستند؛ اما در نمونه M4 علاوه بر  $Ti_3SiC_2$  و SiC که در آنالیز XRD شناسایی شده‌اند مقداری فاز TiC نیز مشاهده می‌شود که احتمالاً به دلیل کم بودن مقدار آن در آنالیز XRD شناسایی نشده است. در این نمونه‌ها فاز روشن  $Ti_3SiC_2$ ، فاز خاکستری TiC و فاز تیره SiC است.

شکل ۳-الف، ب و ج به ترتیب تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) نمونه‌های M1، M2 و M4 را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود تصاویر FE-SEM نمونه‌های M1 و M2 با XRD آن‌ها کاملاً مطابقت دارد و دارای سه فاز  $Ti_3SiC_2$ ، TiC و SiC



شکل ۳- تصاویر FE-SEM نمونه‌های الف) M1، ب) M2 و ج) M4

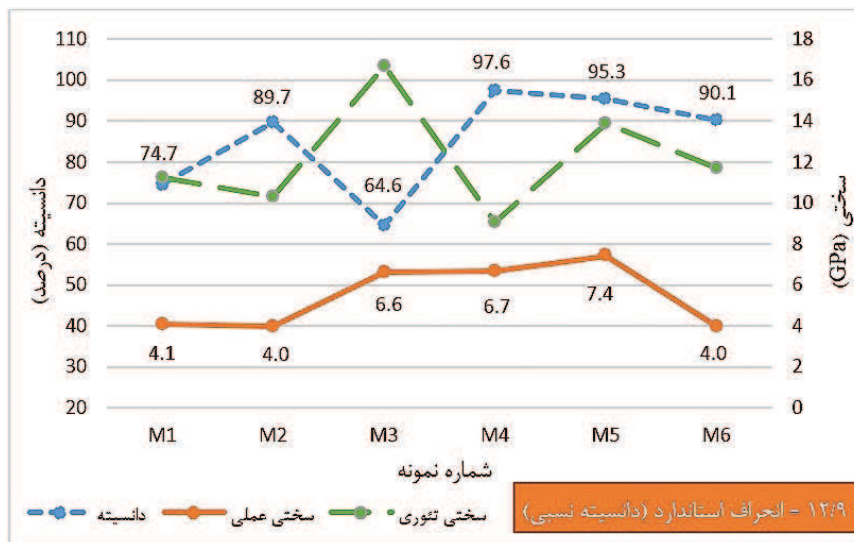
است به طوری که هرچه واکنش‌ها کامل‌تر انجام شود و مواد اولیه به طور کامل مصرف شوند و به محصول تبدیل شوند نمونه فشرده‌تری به دست خواهد آمد. این مسئله از مقایسه شکل ۴ و تغییرات TiC در شکل ۲ مشخص می‌شود. به جز نمونه M1، در سایر نمونه‌ها هرچه میزان TiC باقی‌مانده

شکل ۴ نمودار تغییرات دانسیته نسبی نمونه‌های M1 تا M6 را نشان می‌دهد که زمان‌های آسیاب مختلفی دارند. از آنجا که در نمونه‌های M1 تا M6 فشار پرس ثابت است بنابراین تنها عاملی که می‌تواند بر روی دانسیته نسبی نمونه‌ها تاثیرگذار باشد واکنش‌های شیمیایی صورت گرفته



می تواند تاثیر گذار بوده باشد. همان طور که مشاهده می شود بیشترین دانسیته نسبی برابر با ۹۷/۵ درصد بوده که مربوط به نمونه M4، یعنی نمونه ای با زمان آسیاب بهینه ۱ ساعت است. بنابراین مشاهده می شود که نمونه M4 که از نظر درصد خلوص مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  به عنوان نمونه بهینه شناخته شده بود در اینجا نیز از نظر دانسیته نسبی بهترین شرایط را دارا می باشد.

افزایش یافته دانسیته نسبی کاهش یافته است به طوریکه نمونه M3 با ۳۹/۵ درصد  $TiC$  باقی مانده دارای کمترین دانسیته نسبی است زیرا  $TiC$  به صورت واکنش نکرده و همچون نمونه خام در آن باقی مانده است. نمونه M4 که  $TiC$  موجود در نمونه خام آن به طور کامل واکنش داده و به محصول تبدیل شده است دارای بیشترین دانسیته نسبی است. در نمونه M1 نیز که مقدار دانسیته نسبی آن کمی پایین است عوامل متعددی مانند سایر فازهای تولید شده



شکل ۴- نمودار تغییرات دانسیته نسبی، سختی عملی و سختی تئوری نمونه های M1 تا M6.

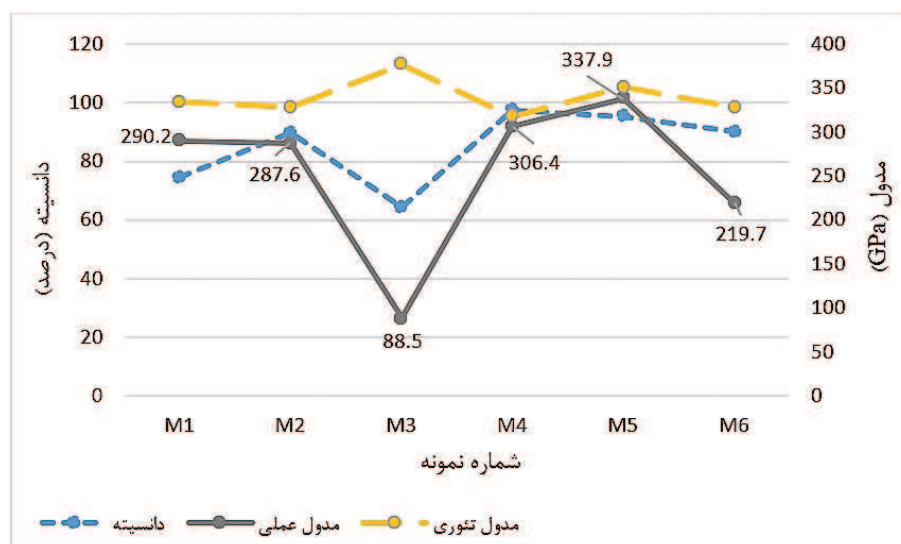
می تواند به دو عامل بستگی داشته باشد، اول اینکه سختی های موجود در مراجع، برای هر فاز به صورت بازه ای گزارش شده و در اینجا میانگینی از آن برای محاسبات استفاده شده است. مثلاً سختی  $Ti_3SiC_2$  در بازه ۳ تا ۶GPa گزارش شده اما در این محاسبات ۴GPa در نظر گرفته شده است [۱۵]. دوم اینکه سختی یک نمونه علاوه بر فازهای موجود به دانسیته نسبی و مقدار تخلخل های موجود در نمونه نیز وابسته است. در شکل ۴ می توان تغییرات سختی در مقابل

به طور کلی سختی یک نمونه به دو عامل نوع فاز و تخلخل های موجود در نمونه وابسته است و تغییرات آن تابع برآیندی از این دو عامل می باشد. شکل ۴ تغییرات سختی عملی نمونه های M1 تا M6 که با استفاده از دستگاه سختی سنج اندازه گیری شده را در کنار سختی تئوری آنها که با استفاده از قانون مخلوطها محاسبه شده را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود تغییرات سختی تئوری و عملی کاملاً با یکدیگر مطابقت دارند؛ اما اختلاف میان آنها



نمودارهای موجود در شکل ۴ مشخص می‌شود که افزایش سختی در نمودار تئوری بیشتر از آن چیزی است که در نمودار عملی اتفاق افتاده که ناشی از عامل مخالف دانسیته است، یعنی با کاهش دانسیته میزان افزایش سختی کمتر شده است. همچنین از نمونه M3 به M4 دانسیته افزایش یافته و سختی نیز به مقدار ناچیزی افزایش یافته است، این در حالی است که سختی تئوری نشان می‌دهد که مقدار سختی باید کاهش می‌یافت اما عامل دانسیته این تغییرات را به نفع افزایش سختی رغم زده است. از نمونه M4 به M5 به دلیل کاهش دانسیته، میزان افزایش سختی عملی نسبت به سختی تئوری کمتر بوده است. از نمونه M5 به M6 به دلیل همسو بودن دانسیته و سختی تئوری، سختی عملی با شیب بیشتری نسبت به سختی تئوری کاهش پیدا کرده است.

دانسیته را نیز مشاهده کرد. دانسیته بعد از نوع فازها، دومین عاملی است که می‌تواند بر روی سختی یک نمونه تأثیرگذار باشد، در واقع برآیند دو عامل فاز و دانسیته تعیین‌کننده مقدار سختی می‌باشد، به طوری که گاهی اوقات این برآیند به نفع عامل فاز و گاهی اوقات به نفع عامل دانسیته است اما به هر حال هر دو عامل، هر چند به مقدار ناچیز تأثیرگذار خواهند بود. مثلاً از نمونه M1 به M2 دانسیته افزایش یافته اما سختی کاهش یافته است، این نشان می‌دهد که در اینجا برآیند به نفع عامل فاز بوده به طوری که با توجه به شکل سختی تئوری کاهش یافته، یعنی نوع فازها به گونه‌ای است که سختی به صورت ذاتی باید کاهش پیدا کند و عامل دانسیته نیز نتوانسته بر مقدار آن غلبه کند در نتیجه سختی کمی کاهش یافته است و یا از نمونه M2 به M3 دانسیته کاهش یافته اما سختی افزایش یافته است، با در نظر گرفتن



شکل ۵- نمودار تغییرات دانسیته نسبی، مدول یانگ عملی و مدول یانگ تئوری نمونه‌های M1 تا M6.

هستند را در کنار هم نشان می‌دهد. مدول یانگ به سرعت صوت نمونه وابسته بوده و سرعت صوت نیز به دو عامل

شکل ۵ تغییرات مدول یانگ تئوری، عملی و دانسیته نسبی نمونه‌های M1 تا M6 که دارای زمان‌های آسیاب مختلفی



نوع فاز و تخلخل‌های موجود در نمونه وابسته است و تغییرات آن تابع برآیندی از این دو عامل می‌باشد. نوع فاز یک عامل ذاتی بوده و سرعت صوت در هر فازی یک مقدار مشخص دارد و تخلخل‌های موجود در نمونه نیز باعث کاهش سرعت صوت می‌شوند. در شکل ۵ تغییرات مدول یانگ تئوری که با استفاده از قانون مخلوطها محاسبه شده (مدول یانگ  $Ti_3SiC_2$ ،  $TiC$ ،  $SiC$  و  $TiSi_2$  به ترتیب ۳۲۲، ۴۵۰، ۴۳۹/۴۳ و ۲۵۵/۶ در فرمول جاگذاری شد) [۱۷]- در کنار تغییرات مدول یانگ عملی که با استفاده از دستگاه ضخامت سنج فراصوت اندازه‌گیری شده ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود به‌جز نمونه M3، تغییرات مدول یانگ تئوری و عملی سایر نمونه‌ها با یکدیگر متناسب است، یعنی در هر دو نمودار کاهش و افزایش مدول هم‌راستا است. علت تناقض در نمونه M3 کاهش زیاد دانسیته نسبی یا افزایش تخلخل موجود در این نمونه می‌باشد.

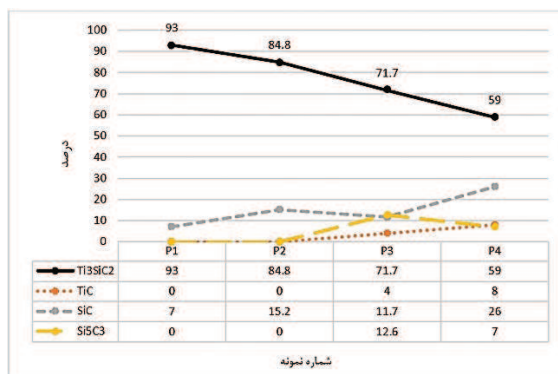
### ۳-۲- فشار پرس

فشار پرس در فرآیند مذاب‌خورانی از دو جنبه حائز اهمیت است. اول استحکام خام نمونه و دوم بسته شدن تخلخل‌ها. اگر فشار پرس خیلی کم باشد، تخلخل‌ها باز بوده اما از طرفی استحکام خام نمونه کاهش می‌یابد که بر روی کیفیت نمونه نهایی تأثیر منفی خواهد گذاشت. از طرفی اگر فشار پرس خیلی زیاد شود، استحکام خام افزایش یافته و نمونه با دقت ابعادی بیشتری تولید می‌شود اما تخلخل‌ها بسته شده و فرآیند مذاب‌خورانی به‌طور کامل انجام نخواهد شد. در نتیجه باید به یک مقدار بهینه از فشار دست پیدا کرد تا هر دو عامل استحکام خام و تخلخل در کنار یکدیگر

وجود داشته باشند. شکل ۶ الگوی XRD نمونه‌های P1 تا P4 را نشان می‌دهد. شکل ۷ نیز نمودار تغییرات درصد فازی نمونه‌های P1 تا P4 را نشان می‌دهد که از آزمون ریتویلد به دست آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش فشار پرس، مقدار فاز  $Ti_3SiC_2$  کاهش یافته و پیک‌های ناخالصی همچون  $TiC$  و  $Si_5C_3$  در نمونه ظاهر شده است. با توجه به دو شکل ۶ و شکل ۷ مشاهده می‌شود که فشار بهینه برابر با ۴۰ MPa (نمونه P1) بوده که دارای بیشترین مقدار فاز  $Ti_3SiC_2$  یعنی ۹۳٪ و مقدار کمی  $SiC$  معادل ۷٪ می‌باشد (شکل ۶-الف). با توجه به شکل ۶-الف و ب مشاهده می‌شود که در فشارهای ۴۰ و ۸۰ مگاپاسکال، تنها فازهای شناسایی شده  $Ti_3SiC_2$  و  $SiC$  است و هیچ فاز  $TiC$  در ساختار باقی نمانده است. این نشان می‌دهد که لوله‌های موئین و تخلخل‌ها به‌خوبی مأموریت خود را انجام داده‌اند به‌طوری‌که  $Si$  به تمام قسمت‌های نمونه رسیده و تمام  $TiC$  مصرف شده است. باین‌وجود با افزایش فشار از ۴۰ به ۸۰ MPa، مقدار فاز  $Ti_3SiC_2$  در نمونه P2 کمی کاهش یافته است. با توجه به شکل ۶-ج و د نیز مشاهده می‌شود که در نمونه P3 با افزایش فشار به ۱۲۰ MPa پیک‌های  $TiC$  و  $Si_5C_3$  در نمونه ظاهر شده و با افزایش بیشتر فشار به ۱۶۰ MPa در نمونه P4 مقدار فازهای  $TiC$  و  $SiC$  افزایش یافته است. این اتفاق نشان‌دهنده آن است که میزان واکنش میان پیش‌ساز  $TiC$  و مذاب  $Si$  کاهش یافته که ناشی از بسته شدن تخلخل‌ها و دشوار شدن کار مذاب  $Si$  برای رسیدن به ذرات  $TiC$  است. از طرفی، مذاب  $Si$  که نتوانسته با  $TiC$  واکنش دهد وارد واکنش با کربن قالب (و

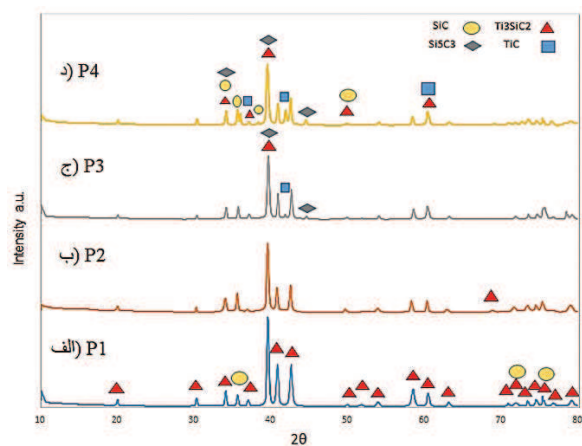


شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) نمونه P1 را نشان می‌دهد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) نمونه P2 که در واقع همان نمونه M4 است نیز در شکل ۳-ج ارائه شده است. از مقایسه تصویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز XRD نمونه P1 مشخص است که در این نمونه نیز مانند نمونه P2 مقدار کمی  $TiC$  وجود دارد که توسط آنالیز XRD شناسایی نشده است.

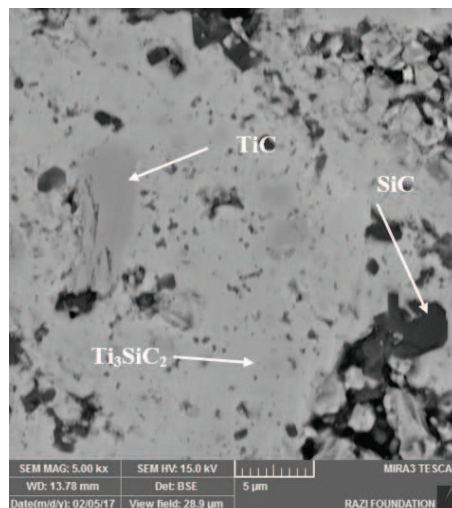


شکل ۷- نمودار تغییرات درصد فازی نمونه‌های P1 تا P4.

یا کربن حاصل از واکنش ۲ در صورتی که اتفاق بیفتد [۱۰]) شده و فاز  $Si_5C_3$  را به وجود آورده است. در نتیجه با توجه به مستندات، فشار بهینه در این بخش ۴۰ MPa است. فشارهای پایین‌تر از ۴۰ MPa نیز مورد بررسی قرار گرفتند اما به دلیل آنکه از استحکام خام مناسبی برخوردار نبودند در حین مذاب‌خورانی متلاشی شدند. در نتیجه بیشترین مقدار  $Ti_3SiC_2$  مربوط به نمونه P1 با ۹۳٪ است.



شکل ۶- الگوی پراش اشعه X نمونه‌های  $3TiC/0.3Si$  که با فشارهای الف) ۴۰ MPa، ب) ۸۰ MPa، ج) ۱۲۰ MPa و د) ۱۶۰ MPa پرس شده‌اند.

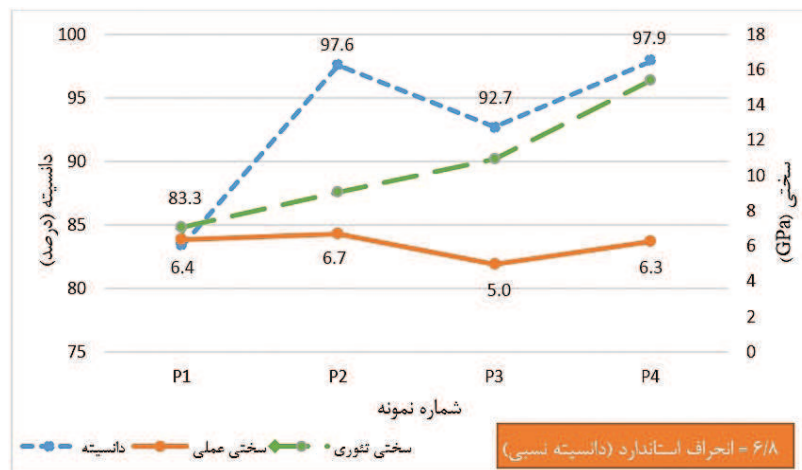


شکل ۸- تصویر FE-SEM نمونه P1.

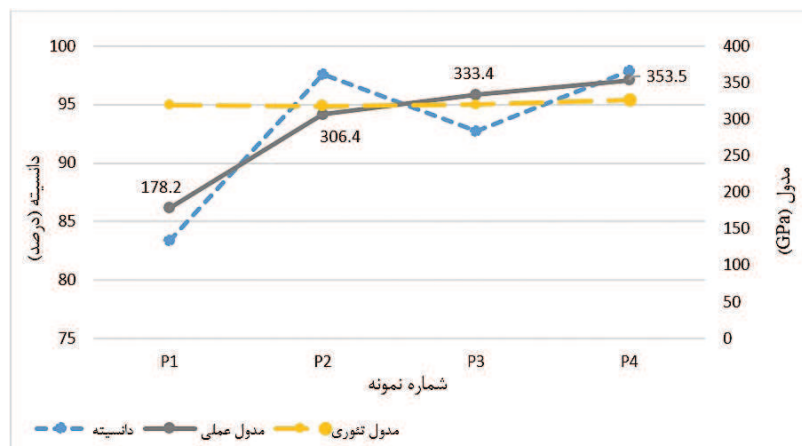


شکل ۱۰ تغییرات دانسیته نسبی، مدول یانگ عملی و تئوری نمونه‌های P1 تا P4 را در کنار یکدیگر نشان می‌دهد که با فشارهای مختلفی پرس شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، به جز نمونه P1 تغییرات مدول یانگ تئوری و عملی سایر نمونه‌ها مطابقت خوبی با یکدیگر دارد. همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد تغییرات مدول یانگ یک نمونه تحت تأثیر برآیند دو عامل نوع فاز و تخلخل می‌باشد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود دانسیته نسبی نمونه P1 پایین بوده و در نتیجه منجر به افزایش تخلخل و کاهش مدول یانگ شده است.

شکل ۹ نمودار تغییرات سختی تئوری، عملی و دانسیته نسبی نمونه‌های P1 تا P4 با فشارهای پرس مختلف را در کنار هم نشان می‌دهد. هر چه نمونه خام با فشار پرس بیشتری تولید شده باشد در نهایت نمونه‌ای متراکم‌تر و با دانسیته نسبی بیشتری به دست خواهد آمد که این مسئله در شکل ۹ قابل مشاهده می‌باشد. تغییرات سختی نیز همان‌طور که قبلاً بحث شد به دو عامل دانسیته و سختی تئوری وابسته است. در این شکل، به جز نمونه P3 تغییرات سختی تئوری و عملی سایر نمونه‌ها با یکدیگر مطابقت دارد و از مقایسه نمودارها مشخص می‌شود که کاهش سختی نمونه P3 به علت کاهش دانسیته نسبی آن است.



شکل ۹- نمودار تغییرات دانسیته نسبی، سختی عملی و سختی تئوری نمونه‌های P1 تا P4.



شکل ۱۰- نمودار تغییرات دانسیته نسبی، مدول یانگ عملی و مدول یانگ تئوری نمونه‌های P1 تا P4.



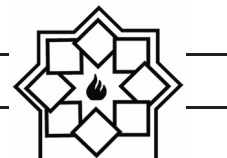
- Metal Ceramics, \_vol. 53(7-8), PP. 392-398, 2014.
- [6] H.Foratirad, H.Baharvandi and M.G.Maragheh, "Synthesis of nanolayered Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX phase via infiltration of porous TiC preform produced by the gelcasting process," \_Journal of Materials Letters, \_vol. 180, PP. 219-222, 2016.
- [7] H.Foratirad, H.Baharvandi and M.G.Maragheh, "Effect of excess silicon content on the formation of nano-layered Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ceramic via infiltration of TiC preforms," \_Journal of the European Ceramic Society, \_vol. 37(2), PP. 451-457, 2017.
- [8] B. Nan, X.Yin, L.Zhang and L.Cheng, "Three-Dimensional Printing of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-Based Ceramics," Journal of the American Ceramic Society, vol. 94(4), PP. 969-972, 2011.
- [9] ZL.Lu, QD.Xiao, YX.Zhou and H.Xie, "Synthesis of High-Purity Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> by Infiltration-Sintering," in Materials Science Forum, Trans Tech Publ, vol. 695, PP. 433-436, 2011.
- [10] D.Shan, G.Yan, L.Zhou, C.Li, J.Li, G.Liu and J.Feng, "Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> bulks by infiltration method," \_Journal of Alloys and Compounds, \_vol. 509(8), PP. 3602-3605, 2011.
- [11] X.Fan, X.Yin, L.Wang, P.Greil and N.Travitzky, "Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based materials by reactive melt infiltration," \_Journal of International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, \_vol. 45, PP. 1-7, 2014.
- [12] L.Wang, X.Yin, X.Fan, P.Greil and N.Travitzky, "Ti<sub>3</sub>Si(Al)C<sub>2</sub>-based ceramics fabricated by reactive melt infiltration with Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub> alloy," \_Journal of the European Ceramic Society, \_vol. 34(6), PP. 1493-1499, 2014.
- [13] X.Fan, X.Yin, L.Wang, L.Zhang and L.Cheng, "Effect of Carbon Content on the Formation of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> in the Liquid Silicon Infiltration Process," \_Journal of

#### ۴- نتیجه گیری

از نتایج به دست آمده از این پژوهش مشخص شد که در تهیه پریفورم با روش پرس سرد، دو پارامتر زمان آسیاب و فشار پرس به شدت تاثیرگذار هستند. مشخص شد که ۶۰ دقیقه بهترین زمان آسیاب است به طوری که هم اختلاط پودرها با یکدیگر به خوبی انجام شده و هم مذاب Si توانسته است که به داخل پریفورم نفوذ کند و درصد مکس قابل قبولی را ایجاد کند. بهترین فشار پرس نیز برابر با ۴۰MPa بود به طوری که هم پریفورم از استحکام خام مناسبی برخوردار بود و هم مذاب Si توانسته به داخل پریفورم نفوذ کند.

#### مراجع

- [1] M.W.Barsoum, "MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides," John Wiley & Sons, 2013.
- [2] B.Lim, SW.Park, SS.Lee and TW.Kim, "The Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> BY Si Melt Infiltration," in 25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-B: Ceramic Engineering and Science Proceedings, John Wiley & Sons, \_Vol. 22, PP. 89-95, 2009.
- [3] M.W.Barsoum, "The MN+ 1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates," \_Journal of Progress in Solid State Chemistry, \_Vol. 28(1-4), PP. 201-281, 2000.
- [4] M.W.Barsoum and T.El-Raghy, "Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>," \_Journal of the American Ceramic Society, \_vol. 79(7), PP. 1953-1956, 1996.
- [5] M.Xue, H.Tang, and C.Li, "Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Through Pressureless Sintering," \_Journal of Powder Metallurgy and



- High Temperature Ceramic Matrix Composites 8: Ceramic Transactions, \_Vol. 248, PP. 499-507, 2014.
- [14] SS.Hwang, J.Han, D.Lee and SW.Park, "Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  by infiltration of molten Si," \_Journal of Alloys and Compounds, \_Vol. 509(35), PP. L336-L339, 2011.
- [15] Z.Sun, "Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds" \_Journal of International Materials Reviews, 56(3), PP. 143-166, 2011.
- [16] P.Ravindran, L.Fast, PA.Korzhavyi, B.Johansson, J.Wills, and O.Eriksson, "Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to  $TiSi_2$ ," \_Journal of Applied Physics, \_Vol. 84(9), PP. 4891-4904, 1998.
- [17] [https://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d\\_417.html](https://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html).