فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۷، شماره‌ی ۳، پاییز ۱۳۹۷

بررسی تاثیر زمان آسیاب و فشار پرس در سنتز مکس‌فاز نانولایه Ti_3SiC_2 با روش مذاب‌خورانی واکنشی

سید علی حسینی‌زاده[۱*]، حمیدرضا بهاروندی[۲]، ناصر احسانی[۳]، حمزه فراتی‌راد[۴]

[۱] کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، [۲] دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران
[۳] استاد تمام دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، [۴] استادیار سازمان انرژی اتمی

* ali.hosseini.2540@gmail.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۵ مرداد ۱۳۹۷
پذیرش: ۲۷ آذر ۱۳۹۷

کلید واژه:

مذاب‌خورانی واکنشی، مکس‌فاز، بالک Ti_3SiC_2، پرس سرد، زمان آسیاب، فشار پرس، سرامیک‌های لایه‌ای

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، ۹۰ و ۱۲۰ 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 ریتویلد، 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 ریتویلد، ۴۰MPa به عنوان فشار پرس بهینه انتخاب شد. تمامی نمونه‌ها در دمای ۱۵۰۰°C و به مدت ۱ ساعت در خلا 10^{-4}torr مذاب‌خورانی شدند.

۱- مقدمه

مکس‌فازها خانواده نسبتا جدیدی از ترکیبات سه‌تایی با فرمول شیمیایی $M_{n+1}AX_n$ (n=1,2,3,...) 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-04]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.3.2.0]

توجه قرار گرفته روش مذاب‌خورانی واکنشی[1] (RMI) می‌باشد. مزیت این روش نسبت به سایر روش‌ها سرعت بالا [۲]، هزینه پایین [۹]، سادگی فرآیند [۹]، دمای کاری نسبتا 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 اولا دارای استحکام خام قابل قبولی باشد و ثانیا 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 تاثیرگذار هستند زمان آسیاب و فشار پرس می‌باشد. برخی از پژوهشگرانی که بر روی سنتز مکس‌فاز 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 بهینه سازی آن نپرداخته‌اند. به عنوان مثال فن [۱۱, ۱۳] و همکارانش از ۱۲ ساعت آسیاب، لو [۹] و همکارانش از ۱۲ ساعت آسیاب 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 3TiC/0.3Si به منظور سنتز مکس‌فاز 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 TiC و Si به وجود می‌آید.

$$3TiC(s) + 2Si(l) \rightarrow Ti_3SiC_2(s) + SiC(s) \quad (۱$$

$$3TiC(s) + Si(l) \rightarrow Ti_3SiC_2(s) + C(s) \quad (۲$$

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

[1] Reactive Melt Infiltration

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-04]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.3.2.0]

$TiSi_2$ تشکیل می‌شود (واکنش ۳).

$$TiC(s) + 3Si(l) \rightarrow TiSi_2(l) + SiC(s) \quad (۳$$

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].

$$Si(l) + C(s) \rightarrow SiC(s) \quad (۴$$

به دلیل دمای بالای مذاب‌خورانی، $TiSi_2$ به وجود آمده از واکنش ۳ درون مذاب Si حل شده و یوتکتیک $Ti\text{-}Si_{rich}$ را به وجود می‌آورد (واکنش ۵) [۱۱, ۱۳].

$$Si(l) + TiSi_2(l) \rightarrow Ti\text{-}Si_{rich}(l) \quad (۵$$

در نهایت در صورت وجود کربن، واکنش ۶ [۱۳] و در صورت عدم وجود آن، واکنش ۷ [۱۱] انجام شده و فاز Ti_3SiC_2 تشکیل می‌شود.

(۶

$$TiC(s)+Ti\text{-}Si_{rich}(l) + C(s) \rightarrow Ti_3SiC_2(s) + SiC(s)$$

(۷

$$2TiC(s) + Ti\text{-}Si_{rich}(l) \rightarrow Ti_3SiC_2(s) + 2Si(l)$$

۲- فعالیت‌های تجربی

پودرهای TiC (با خلوص ۹۹٪ و اندازه میانگین ۳-۵μm) و Si (۹۹٪ و ۲-۵μm) با نسبت مولی TiC:Si=۳ : ۰/۳ 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 ۱۸۰rpm، گلوله‌ها از جنس زیرکونیا و نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰ 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 ۸۰MPa به صورت سرد پرس شدند تا قرص‌هایی با ø=۱۶mm و ارتفاع ۵mm 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}torr منتقل شد. ابتدا نمونه‌ها با نرخ گرمایش ۱۰°C/min تا دمای ۱۴۰۰°C گرم شدند و سپس از ۱۴۰۰°C تا ۱۵۰۰°C با نرخ ۳°C/min گرم شدند و پس از رسیدن به دمای ۱۵۰۰°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 TiC:Si=۳ : ۰/۳، 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 ۱۶۰MPa پرس سرد شدند و قرص‌هایی با ø=۱۶mm و ارتفاع ۵mm تولید شد و در نهایت تحت شرایط مرحله اول مذاب‌خورانی شدند. نمونه‌هایی که تحت فشارهای ۴۰ تا ۱۶۰MPa پرس سرد شدند به ترتیب تحت عنوان P1 تا P4 نامگذاری شدند. بدین ترتیب در دو مرحله کاملا مجزا، زمان آسیاب و فشار

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-04]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.3.2.0]

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 مذاب‌خوارنی ۱۵۰۰°C و مقدار شمش Si معادل ۳ برابر مقدار استوکیومتری انتخاب شد)

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

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.

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 به‌صورت اختلاط دستی تهیه شد که به‌هیچ‌وجه 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 به‌خوبی انجام می‌شود و توزیع ترکیب در کل نمونه یکنواخت خواهد بود، درنتیجه واکنش‌ها در کل نمونه به‌صورت 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 تأثیر 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-04]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.3.2.0]

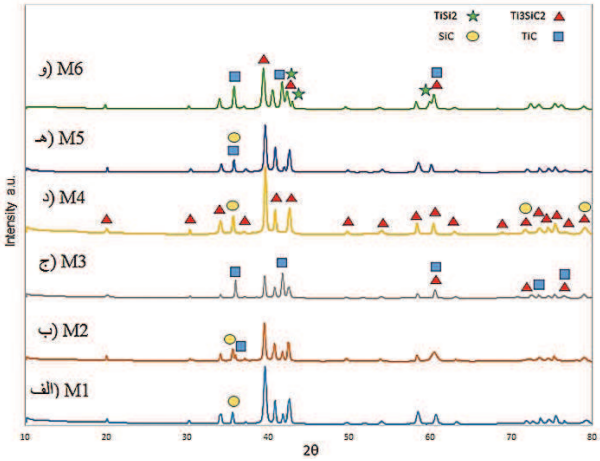
پودرهای درشت نفوذ کند تا بتواند همه TiC موجود در پیش‌سازه را در واکنش دخیل سازد. اگر زمان آسیاب خیلی زیاد شود، اندازه ذرات پودر ریز شده و نرخ واکنش افزایش پیدا می‌کند اما یک مشکل اساسی را بر سر راه مذاب‌خورانی ایجاد می‌کند و آن‌هم بسته شدن تخلخل‌ها و لوله‌های موئین است؛ بنابراین باید یک حد بهینه‌ای انتخاب شود که اندازه پودرها نه آن‌قدر بزرگ باشند که نرخ واکنش کاهش یابد و نه آن‌قدر 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 به‌یک‌باره در ۶۰ دقیقه به حداکثر مقدار خود می‌رسد و پس‌ازآن نیز دوباره کاهش می‌یابد. این اتفاق احتمالاً به دلیل عامل اندازه پودر است که در مورد آن بحث شد. درواقع 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 Ti_3SiC_2، TiC 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 درنتیجه احتمال واکنش کامل میان همه TiCها و مذاب Si کاهش می‌یابد؛ اما از طرفی مشاهده می‌شود که مقدار فاز Ti_3SiC_2 قابل‌قبول 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 کاهش یافته و مقدار فاز TiC افزایش می‌یابد و فاز SiC نیز تقریبا 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 به‌خوبی 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 احتمالا 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

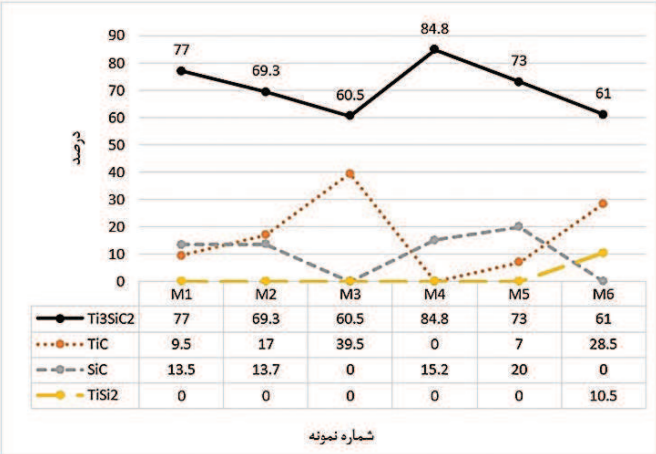
[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-04]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.3.2.0]

ارائه شده در بخش مکانیزم‌های تشکیل Ti_3SiC_2، وجود SiC اجتناب‌ناپذیر 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 تخلخل‌ها است، به طوری‌که در نمونه M4 هم اندازه پودرها به نحوی بوده که نفوذ به داخل هر پودر و واکنش با آن خیلی زمان‌بر نبوده و هم تخلخل‌ها به اندازه‌ای باز بودند که مذاب بتواند به کل نمونه نفوذ کند و در آن پخش شود. همان‌طور که در شکل ۱-هـ و و مشاهده می‌شود با افزایش بیشتر زمان آسیاب در نمونه‌های M5 و M6، مقدار فاز Ti_3SiC_2 کاهش پیدا کرده و دوباره پیک‌های TiC ظاهر شده و شدت آن افزایش یافته است. دلیل آن نیز با توجه به روند نمونه‌های قبلی احتمالاً به دلیل ریز شدن بیش‌ازحد اندازه پودرها و مسدود شدن تخلخل‌ها و لوله‌های 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.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X نمونه‌های 3TiC/0.3Si که به مدت الف) ۱۵ دقیقه، ب) ۳۰ دقیقه، ج) ۴۵ دقیقه، د) ۶۰ دقیقه، هـ) ۹۰ دقیقه و و) ۱۲۰ دقیقه آسیاب شده‌اند.

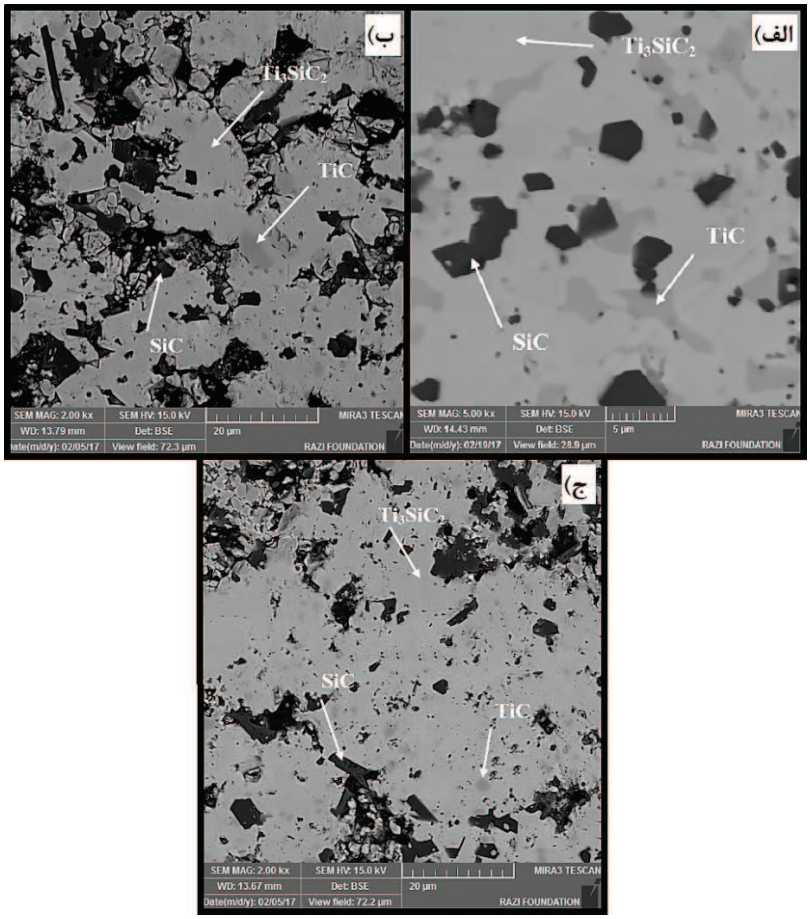


شکل ۲- نمودار تغییرات درصد فازی نمونه‌های M1 تا M6.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-04]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.3.2.0]

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 کاملا مطابقت دارد و دارای سه فاز Ti_3SiC_2، TiC و SiC 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.

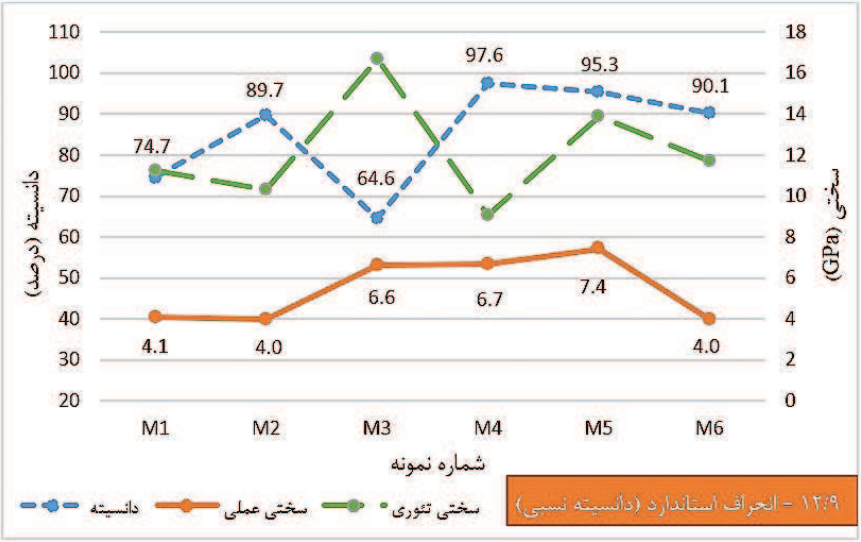


شکل ۳- تصاویر FE-SEM **نمونه‌های الف)** M1، **ب)** M2 **و ج)** M4

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 است به طوری‌که 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-04]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.3.2.0]

افزایش یافته دانسیته نسبی کاهش یافته است به طوریکه نمونه M3 با ۳۹/۵ درصد TiC باقی‌مانده 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 می‌تواند تاثیرگذار بوده باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیشترین دانسیته نسبی برابر با ۹۷/۵ درصد بوده که مربوط به نمونه M4، یعنی نمونه‌ای با زمان آسیاب بهینه ۱ ساعت است. بنابراین مشاهده می‌شود که نمونه M4 که از نظر درصد خلوص مکس‌فاز Ti_3SiC_2 به عنوان نمونه بهینه شناخته شده بود در اینجا نیز از نظر دانسیته نسبی بهترین شرایط را دارا می‌باشد.

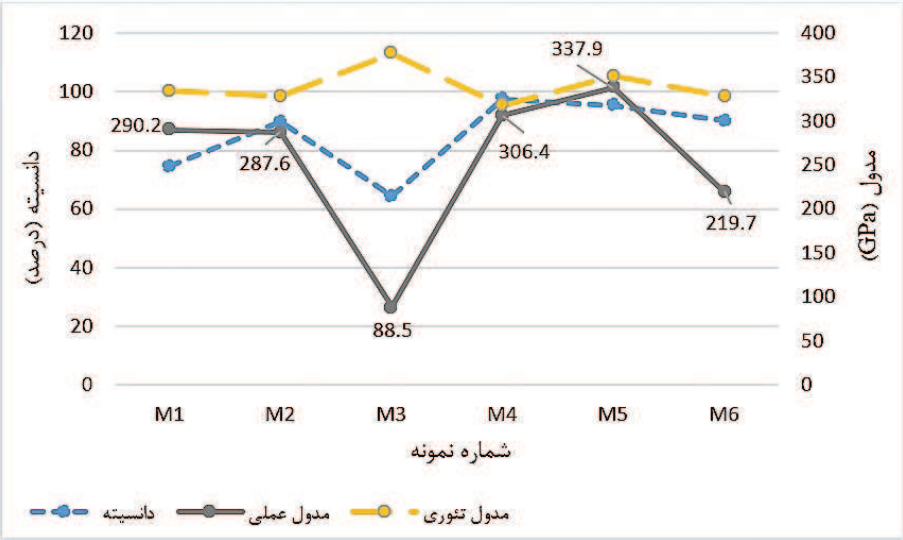


شکل ۴- نمودار تغییرات دانسیته نسبی، سختی عملی و سختی تئوری نمونه‌های M1 تا M6.

به طور کلی سختی یک نمونه به دو عامل نوع فاز و تخلخل‌های موجود در نمونه وابسته است و تغییرات آن تابع برآیندی از این دو عامل می‌باشد. شکل ۴ تغییرات سختی عملی نمونه‌های M1 تا M6 که با استفاده از دستگاه سختی‌سنج اندازه‌گیری شده را در کنار سختی تئوری آنها که با استفاده از قانون مخلوط‌ها محاسبه شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییرات سختی تئوری و عملی کاملاً با یکدیگر مطابقت دارند؛ اما اختلاف میان آن‌ها می‌تواند به دو عامل بستگی داشته باشد، اول اینکه سختی‌های موجود در مراجع، برای هر فاز به‌صورت بازه‌ای 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 تخلخل‌های موجود در نمونه نیز وابسته است. در شکل ۴ می‌توان تغییرات سختی در مقابل

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-04]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.3.2.0]

دانسیته را نیز مشاهده کرد. دانسیته بعد از نوع فازها، دومین عاملی است که می‌تواند بر روی سختی یک نمونه تأثیرگذار باشد، درواقع برآیند دو عامل فاز و دانسیته تعیین‌کننده مقدار سختی می‌باشد، به‌طوری‌که گاهی اوقات این برآیند به نفع عامل فاز و گاهی اوقات به نفع عامل دانسیته است اما به‌هرحال هر دو عامل، هرچند 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 به‌طوری‌که با توجه به شکل سختی تئوری کاهش یافته، یعنی نوع فازها به‌گونه‌ای است که سختی به‌صورت ذاتی باید کاهش پیدا کند و عامل دانسیته نیز نتوانسته بر مقدار آن غلبه کند درنتیجه سختی کمی کاهش یافته است و یا از نمونه M2 به M3 دانسیته کاهش یافته اما سختی افزایش یافته است، با در نظر گرفتن 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 می‌یافته 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.



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

شکل ۵ تغییرات مدول یانگ تئوری، عملی و دانسیته نسبی نمونه‌های M1 تا M6 که دارای زمان‌های آسیاب مختلفی هستند را در کنار هم نشان می‌دهد. مدول یانگ به سرعت صوت نمونه وابسته بوده و سرعت صوت نیز به دو عامل

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-04]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.3.2.0]

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، SiC، TiC و $TiSi_2$ به ترتیب ۳۲۲، ۴۵۰، ۴۳۹/۴۳ و ۲۵۵/۶ در فرمول جاگذاری شد[۱۵-۱۷]) 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

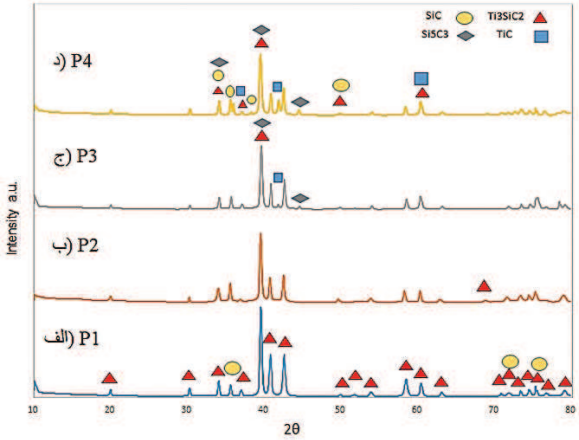
فشار پرس در فرآیند مذاب‌خورانی از دو جنبه حائز اهمیت است. اول استحکام خام نمونه و دوم بسته شدن تخلخل‌ها. اگر فشار پرس خیلی کم باشد، تخلخل‌ها باز بوده اما از طرفی استحکام خام نمونه کاهش می‌یابد که بر روی کیفیت نمونه نهایی تأثیر منفی خواهد گذاشت. از طرفی اگر فشار پرس خیلی زیاد شود، استحکام خام افزایش یافته و نمونه با دقت ابعادی بیشتری تولید می‌شود اما تخلخل‌ها بسته شده و فرآیند مذاب‌خورانی به‌طور کامل انجام نخواهد شد. درنتیجه 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 ۴۰MPa (نمونه P1) بوده که دارای بیشترین مقدار فاز Ti_3SiC_2 یعنی ۹۳٪ و مقدار کمی SiC معادل با ۷٪ می‌باشد (شکل ۶-الف). با توجه به شکل ۶-الف و ب مشاهده می‌شود که در فشارهای ۴۰ و ۸۰ مگاپاسکال، تنها فازهای شناسایی‌شده 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. بااین‌وجود با افزایش فشار از ۴۰ به ۸۰MPa، 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 ۱۲۰MPa پیک‌های TiC و Si_5C_3 در نمونه ظاهر شده و با افزایش بیشتر فشار به ۱۶۰MPa در نمونه P4 مقدار فازهای TiC و SiC افزایش یافته است. این اتفاق نشان‌دهنده آن است که میزان واکنش میان پیش‌سازه 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-04]

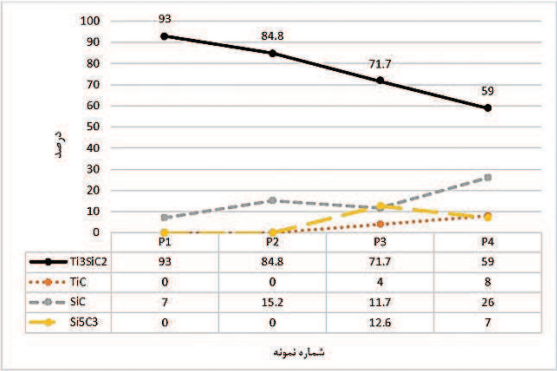
[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.3.2.0]

یا کربن حاصل از واکنش ۲ درصورتی‌که اتفاق بیفتد [۱۰]) شده و فاز Si_5C_3 را به وجود آورده است. درنتیجه با توجه به مستندات، فشار بهینه در این بخش ۴۰MPa است. فشارهای پایین‌تر از ۴۰MPa 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.

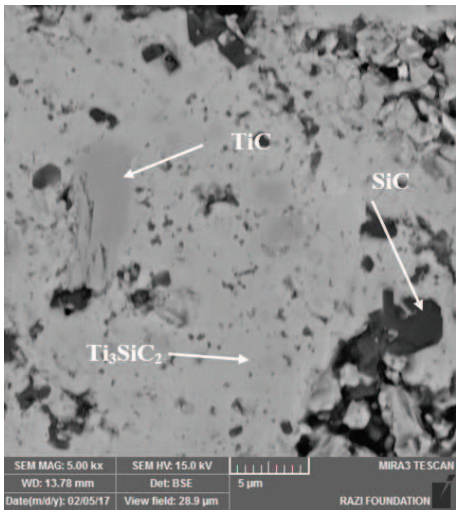


شکل ۶- الگوی پراش اشعه X نمونه‌های 3TiC/0.3Si که با فشارهای الف) ۴۰MPa، ب) ۸۰MPa، ج) ۱۲۰MPa و د) ۱۶۰MPa پرس شده‌اند.

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.



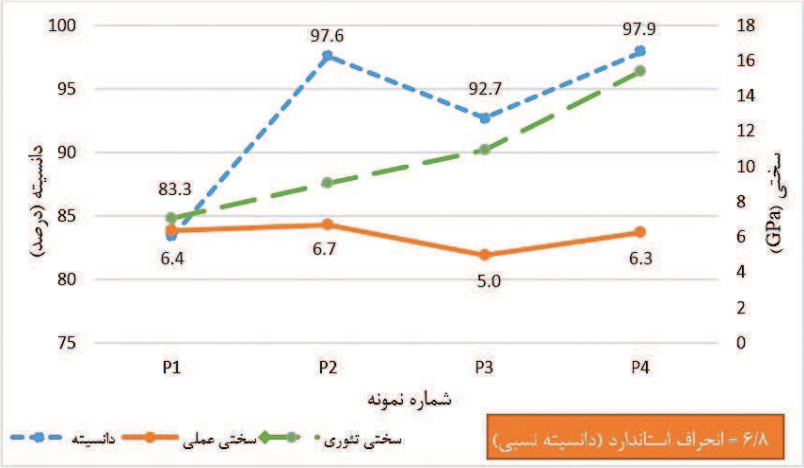
شکل ۸- تصویر FE-SEM نمونه P1.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-04]

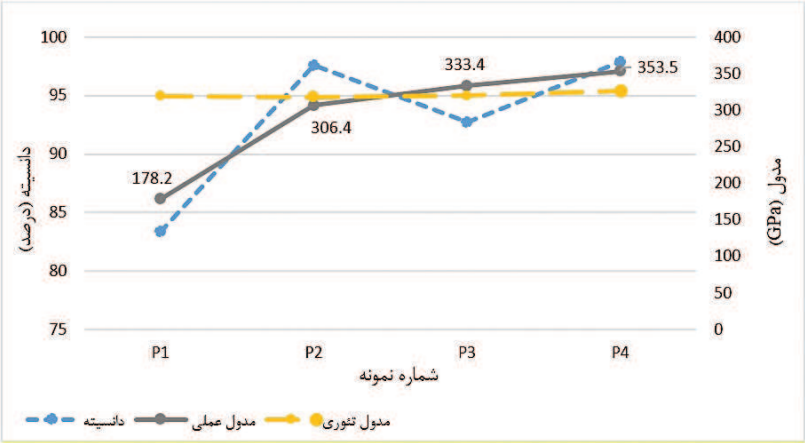
[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.3.2.0]

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 قبلا 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 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، به‌جز 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 درنتیجه منجر به افزایش تخلخل و کاهش مدول یانگ نمونه شده 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-04]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.3.2.0]

۴- نتیجه‌گیری

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 طوریکه 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 طوریکه 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 Ti3SiC2 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: Ti3SiC2," _Journal of the American Ceramic Society, _vol. 79(7), PP. 1953-1956, 1996.

[5] M.Xue, H.Tang, and C.Li, "Synthesis of Ti3SiC2 Through Pressureless Sintering," _Journal of Powder Metallurgy and Metal Ceramics, _vol. 53(7-8), PP. 392-398, 2014.

[6] H.Foratirad, H.Baharvandi and M.G.Maragheh, "Synthesis of nanolayered Ti3SiC2 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.Maraghe, "Effect of excess silicon content on the formation of nano-layered Ti3SiC2 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 Ti3SiC2-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 Ti3SiC2 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 Ti3SiC2 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 Ti3SiC2-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, "Ti3Si(Al)C2-based ceramics fabricated by reactive melt infiltration with Al70Si30 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 Ti3SiC2 in the Liquid Silicon Infiltration Process," _Journal of

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-04]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.3.2.0]

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 Ti3SiC2 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 TiSi2," _Journal of Applied Physics, _Vol. 84(9), PP. 4891-4904, 1998.

[17] https://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-04]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.3.2.0]