

بررسی تاثیر زمان آسیاب و فشار پرس در سنتز مکس‌فاز نانولایه Ti_3SiC_2

با روش مذاب‌خوارانی 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

چکیده:

قطعات بالک Ti_3SiC_2 با روش رخنده‌ی مذاب Si به داخل پریفورم‌های متخلخل $3TiC/0.3Si$ سنتز شدند. در مرحله‌ی اول، به منظور دست‌یابی به یک زمان آسیاب بهینه، پودرها با زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه آسیاب شدند و سپس تحت فشار 80 MPa پرس سرد شدند و سپس توسط مذاب Si رخنده‌ی شدند. بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون‌های XRD و ریتویله، ۶۰ دقیقه به عنوان زمان آسیاب بهینه انتخاب شد. در مرحله‌ی دوم، به منظور تعیین بهترین فشار پرس، ابتدا پودرها به مدت ۶۰ دقیقه آسیاب شدند و سپس تحت فشارهای ۴۰، ۸۰، ۱۰۰ و 160 MPa پرس سرد شدند و سپس توسط مذاب Si رخنده‌ی شدند. بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون‌های XRD و ریتویله، 160 MPa به عنوان فشار پرس بهینه انتخاب شد. تمامی نمونه‌ها در دمای 1500°C و به مدت ۱ ساعت در خلا 10^4 torr مذاب‌خوارانی شدند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۵ مرداد ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۷ آذر ۱۳۹۷

کلید واژه:

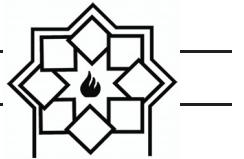
مذاب‌خوارانی واکنشی، مکس‌فاز، بالک Ti_3SiC_2 ، پرس سرد، زمان آسیاب، فشار پرس، سرامیک‌های لایه‌ای

از معروف‌ترین اعضای خانواده مکس‌فازهای است 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

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



و فشار 150 MPa , لیم [۲] و همکارانش از آسیاب خشک و فشار $16/7\text{ MPa}$, شان [۱۰] و همکارانش از اختلاط دستی به مدت نیم ساعت و فشار 10 MPa و هوانگ [۱۴] و همکارانش از آسیاب تر و فشار 40 MPa 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 $3\text{TiC}/0.3\text{Si}$ 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 فراتی راد [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 مذاب‌خوارانی واکنشی^۱ (RMI) می‌باشد. مزیت این روش نسبت به سایر روش‌ها سرعت بالا [۲]، هزینه پایین [۹]، سادگی فرآیند [۶]، 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 رخنده‌ی شده تا قطعه بالک به دست بیاید [۱۲، ۱۱، ۲]. 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 ثانیاً دارای تخلخل‌های مناسبی برای نفوذ مذاب از طریق لوله‌های مؤین باشد. دو پارامتر بسیار مهمی که در ساخت نمونه با روش پرس سرد به شدت بر روی کیفیت پریفورم و در نهایت شرایط مذاب‌خوارانی تأثیرگذار هستند زمان آسیاب و فشار پرس می‌باشد. برخی از پژوهشگرانی که بر روی سنتز مکس فاز Ti_3SiC_2 با استفاده از روش مذاب‌خوارانی واکنشی (RMI) مطالعه کرده‌اند پریفورم‌های خود را با استفاده از روش پرس سرد تهییه کرده‌اند اما هیچ کدام به بررسی این دو عامل و بهینه سازی آن نپرداخته‌اند. به عنوان مثال فن [۱۳، ۱۱] و همکارانش از ۱۲ ساعت آسیاب، لو [۹] و همکارانش از ۱۲ ساعت آسیاب

^۱ Reactive Melt Infiltration



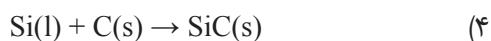
انتخاب شد. سپس پودرها به مدت ۱ ساعت در دمای 70°C در درون خشک کن قرار داده شد تا الكل موجود در آنها حذف شود. به منظور گرانوله کردن، پودرها از درون الک با مش 45° عبور داده شدند. سپس پودرها تحت فشار 80 MPa به صورت سرد پرس شدند تا قرص هایی با $\phi=16\text{ mm}$ و ارتفاع 5 mm به دست آید. سپس نمونه ها در درون یک بوته گرافیتی قرار داده شد و شمش های Si به میزان سه برابر مقدار استوکیومتری وزن شد و بر روی قرص ها قرار داده شد و به منظور انجام فرآیند مذاب خوارانی به کوره تیوبی آلومینایی با خلا 10^{-4} torr منتقل شد. ابتدا نمونه ها با نرخ گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا دمای 1400°C گرم شدند و سپس از 1400°C تا 1500°C با نرخ $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ گرم شدند و پس از رسیدن به دمای 1500°C به مدت یک ساعت در این دما نگه داشته شدند و در نهایت در درون کوره تا دمای اتاق سرد شدند. نمونه هایی که در زمان های 15 تا 120 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 $\text{TiC:Si}=3:0/3$ ، به مدت 60 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 40 ، 80 و 120 MPa پرس سرد شدند و قرص هایی با $\phi=16\text{ mm}$ و ارتفاع 5 mm تولید شد و در نهایت تحت شرایط مرحله اول مذاب خوارانی شدند. نمونه هایی که تحت فشارهای 40 تا 160 MPa پرس سرد شدند به ترتیب تحت عنوان P1 تا P4 نامگذاری شدند. بدین ترتیب در دو مرحله کاملاً مجزا، زمان آسیاب و فشار

TiSi_2 تشکیل می شود (واکنش ۳).



سپس در صورت وجود کربن واکنش ۴ اتفاق می افتد و تولید می شود، که این کربن می تواند 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 مذاب خوارانی، TiSi_2 به وجود آمده از واکنش ۳ درون مذاب Si حل شده و یوتکتیک را به وجود می آورد (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_3SiC_2 تشکیل می شود.



۲- فعالیت های تجربی

پودرهای TiC (با خلوص 99% و اندازه میانگین $5-5\mu\text{m}$) و Si (با نسبت مولی $0/3:3$ و اندازه $5-5\mu\text{m}$) در مرحله اول به منظور بررسی زمان آسیاب، پودرهای توزین شده به مدت 15 ، 30 ، 45 ، 60 و 90 دقیقه در آسیاب سیارهای به صورت تر همراه با اتانول در محیط آرگون مخلوط شدند. سرعت آسیاب 180 rpm گلوله ها از جنس زیرکونیا و نسبت گلوله به پودر $10:1$



۳- نتایج و بحث

۱-۳- زمان آسیاب

فرآیند آسیاب یکی از عوامل مهمی است که بر روی فرآیند مذاب خوارانی 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 مذاب خوارانی 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، درنتیجه 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 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 مذاب خوارانی است، مورد دوم نیز تا یک حدی برای فرآیند مذاب خوارانی مفید است و از یک جایی به بعد نامطلوب می‌شود و باعث کاهش بازده مذاب خوارانی 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 می‌باید 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 مذاب خوارانی ۱ ساعت، دمای مذاب خوارانی 1500°C و مقدار شمش Si معادل ۳ برابر مقدار استوکیومتری انتخاب شد)

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

در این پژوهش از چسب استفاده نشد زیرا پس از پپرولیز 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.



پودرها است، زیرا زمانی که پودرها درشت هستند مذاب Si باید به داخل پودر نفوذ کند و فرآیند نفوذ نیز زمان بر است و درنتیجه 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 از داخل تخلخل‌ها و لوله‌های مؤین 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 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 به طور کامل ناپدید شده و مقدار فاز Ti_3SiC_2 به حداقل مقدار خود رسیده است و تعدادی از پیک‌های SiC نیز در کنار آن مشاهده می‌شوند که در واقع با توجه به واکنش‌های

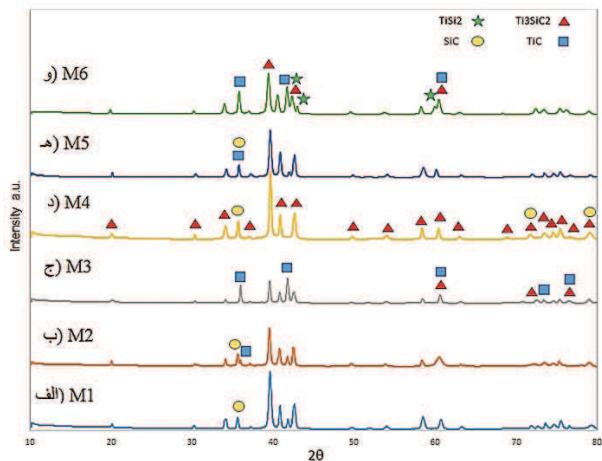
پودرها درشت نفوذ کند تا بتواند همه TiC موجود در پیش‌سازه را در واکنش دخیل سازد. اگر زمان آسیاب خیلی زیاد شود، اندازه ذرات پودر ریز شده و نرخ واکنش افزایش پیدا می‌کند اما یک مشکل اساسی را بر سر راه مذاب‌خوارانی ایجاد می‌کند و آن هم بسته شدن تخلخل‌ها و لوله‌های مؤین است؛ بنابراین باید یک حد بهینه‌ای انتخاب شود که اندازه پودرها نه آن قدر بزرگ باشند که نرخ واکنش کاهش یابد و نه آن قدر ریز باشند که تخلخل‌ها و لوله‌های مؤین 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 ریتولید 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 حداقل مقدار خود می‌رسد و پس از آن 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 باقی‌مانده‌اند که احتمالاً ناشی از درشت بودن

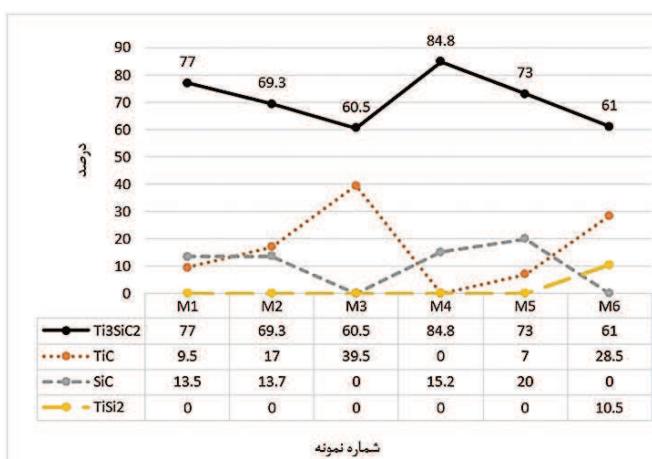


در آن پخش شود. همان طور که در شکل ۱-ه و مشاهده می شود با افزایش بیشتر زمان آسیاب در نمونه های M5 و M6 مقدار فاز Ti_3SiC_2 کاهش پیدا کرده و دوباره پیک های TiC ظاهر شده و شدت آن افزایش یافته است. دلیل آن نیز با توجه به روند نمونه های قبلی احتمالاً به دلیل ریز شدن بیش از حد اندازه پودرها و مسدود شدن تخلخل ها و لوله های مؤین 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.

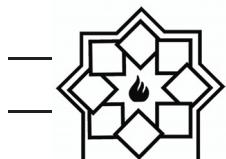
ارائه شده در بخش مکانیزم های تشکیل Ti_3SiC_2 وجود SiC اجتناب ناپذیر بوده و باید تنها به دنبال کاهش مقدار آن باشیم؛ بنابراین ۶۰ دقیقه آسیاب منجر به یک مقدار بهینه از اندازه پودر و اندازه تخلخل شده و نرخ واکنش افزایش یافته است. در واقع اتفاقی که در اینجا رخ داده ناشی از تقابل دو عامل اندازه پودر و باز 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 های باز بودند که مذاب بتواند به کل نمونه نفوذ کند و



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X نمونه های ۳TiC/۰.۳Si که به مدت (الف) ۱۵ دقیقه، (ب) ۳۰ دقیقه، (ج) ۴۵ دقیقه، (د) ۶۰ دقیقه و (و) ۱۲۰ دقیقه آسیاب شده اند.

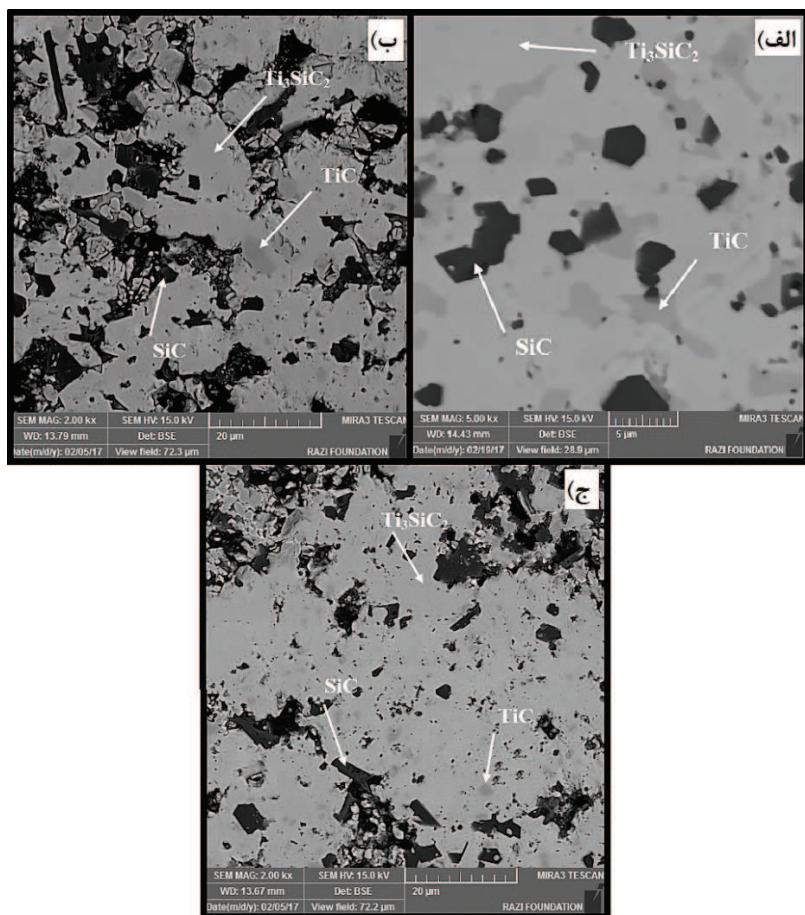


شکل ۲- نمودار تغییرات درصد فازی نمونه های M1 تا M6



هستند؛ اما در نمونه M4 علاوه بر SiC و Ti_3SiC_2 که در آنالیز XRD شناسایی شده‌اند مقداری فاز TiC نیز مشاهده می‌شود که احتماً به دلیل کم بودن مقدار آن در آنالیز XRD شناسایی نشده است. در این نمونه‌ها فاز روشن TiC ، فاز خاکستری Ti_3SiC_2 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 آن‌ها کاملاً مطابقت دارد و دارای سه فاز SiC و TiC و Ti_3SiC_2 هستند.



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

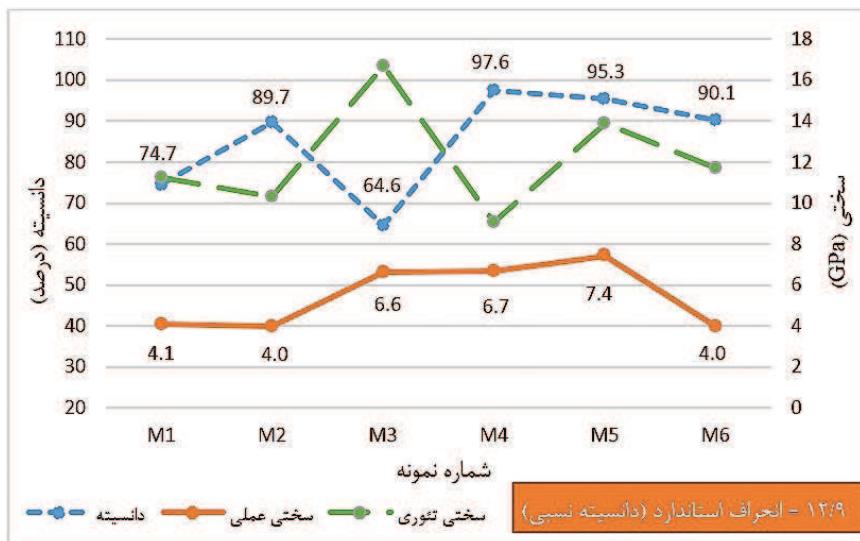
است به طوری که هرچه واکنش‌ها کامل‌تر انجام شود و مواد اولیه به طور کامل مصرف شوند و به محصول تبدیل شوند نمونه فشرده‌تری به دست خواهد آمد. این مسئله از مقایسه شکل ۴ و تغییرات TiC در شکل ۲ مشخص می‌شود. به جز نمونه M1، در سایر نمونه‌ها هرچه میزان TiC باقی‌مانده

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 تأثیرگذار باشد واکنش‌های شیمیایی صورت گرفته



می‌تواند تاثیرگذار بوده باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیشترین دانسیته نسبی برابر با $97/5$ 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 مکس فاز Ti_3SiC_2 به عنوان نمونه بهینه شناخته شده بود در اینجا نیز از نظر دانسیته نسبی بهترین شرایط را دارا می‌باشد.

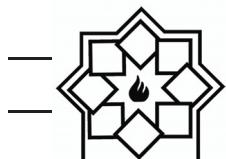
افزایش یافته دانسیته نسبی کاهش یافته است به طوریکه نمونه M3 با $39/5$ درصد TiC باقی‌مانده دارای کمترین دانسیته نسبی است زیرا TiC به صورت واکنش نکرده و همچون نمونه خام در آن باقی مانده است. نمونه M4 که TiC موجود در نمونه خام آن به طور کامل واکنش داده و به محصول تبدیل شده است دارای بیشترین دانسیته نسبی است. در نمونه M1 نیز که مقدار دانسیته نسبی آن کمی پایین است عوامل متعددی مانند سایر فازهای تولید شده



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

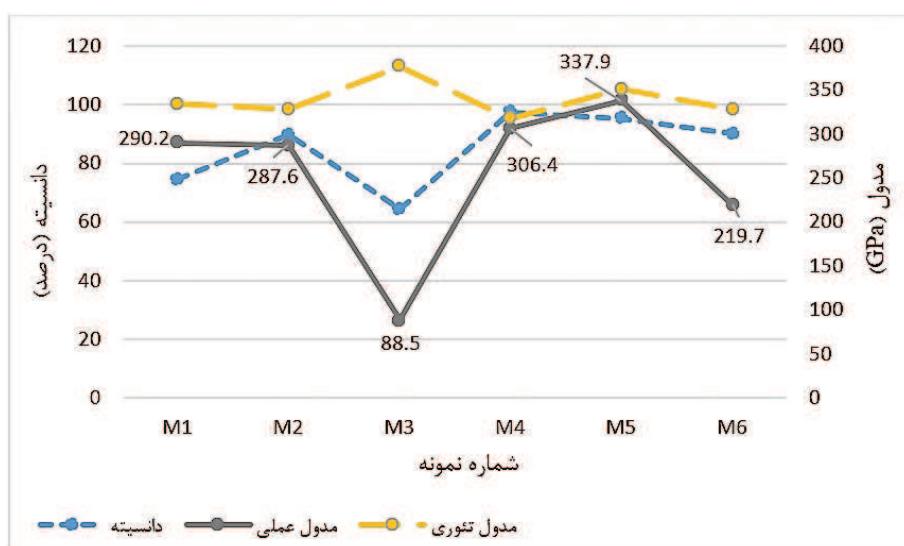
می‌تواند به دو عامل بستگی داشته باشد، اول اینکه سختی‌های موجود در مراجع، برای هر فاز به صورت بازه‌ای گزارش شده و در اینجا میانگینی از آن برای محاسبات استفاده شده است. مثلاً سختی Ti_3SiC_2 در بازه 3 تا 6 GPa گزارش شده اما در این محاسبات 4 GPa در نظر گرفته شده است^[15]. دوم اینکه سختی یک نمونه علاوه بر فازهای موجود به دانسیته نسبی و مقدار تخلخل‌های موجود در نمونه نیز وابسته است. در شکل ۴ می‌توان تغییرات سختی در مقابل

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



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 M4 به M3 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.

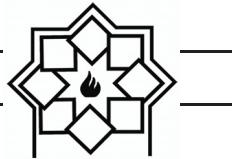
دانسیته را نیز مشاهده کرد. دانسیته بعد از نوع فازها، دومین عاملی است که می‌تواند بر روی سختی یک نمونه تأثیرگذار باشد، درواقع برآیند دو عامل فاز و دانسیته تعیین کننده مقدار سختی می‌باشد، به طوری که گاهی اوقات این برآیند به نفع عامل فاز و گاهی اوقات به نفع عامل دانسیته است اما به هر حال هر دو عامل، هرچند 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 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 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



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



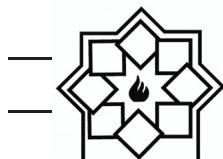
وجود داشته باشند.

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 40 MPa (نمونه P1) بوده که دارای بیشترین مقدار فاز Ti_3SiC_2 یعنی 93% و مقدار کمی SiC معادل با $\%7$ می‌باشد (شکل ۶-الف). با توجه به شکل ۶-الف و ب مشاهده می‌شود که در فشارهای 40 و 80 مگاپاسکال، تنها فازهای شناسایی شده Ti_3SiC_2 و SiC است و هیچ فاز در ساختار باقی نمانده است. این نشان می‌دهد که TiC لوله‌های موئین و تخلخل‌ها به خوبی مأموریت خود را انجام داده‌اند به طوری که Si به تمام قسمت‌های نمونه رسیده و تمام TiC مصرف شده است. بالین وجود با افزایش فشار از 40 به 80 MPa ، مقدار فاز Ti_3SiC_2 در نمونه P2 کمی کاهش یافته است. با توجه به شکل ۶-ج و دیگر مشاهده می‌شود که در نمونه P3 با افزایش فشار به 120 MPa پیک‌های TiC و Si_5C_3 در نمونه ظاهر شده و با افزایش بیشتر فشار به 160 MPa 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

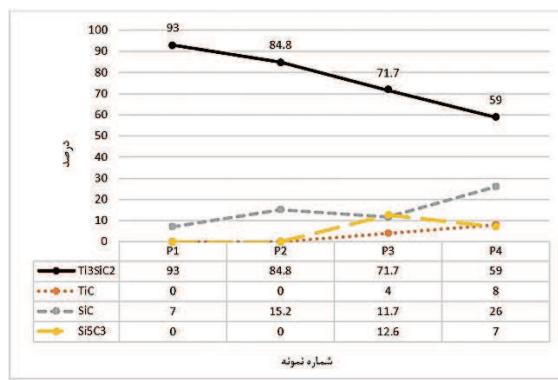
نوع فاز و تخلخل‌های موجود در نمونه) وابسته است و تغییرات آن تابع برآیندی از این دو عامل می‌باشد. نوع فاز یک عامل ذاتی بوده و سرعت صوت در هر فازی یک مقدار مشخص دارد و تخلخل‌های موجود در نمونه نیز باعث کاهش سرعت صوت می‌شوند. در شکل ۵ تغییرات مدول یانگ تئوری که با استفاده از قانون مخلوط‌ها محاسبه شده (مدول یانگ $TiSi_2$, TiC , Ti_3SiC_2 , SiC و Ti به ترتیب -15 ، -322 ، $-439/43$ و -450 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 به جز 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.

۲-۳- فشار پرس

فشار پرس در فرآیند مذاب‌خوارانی 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 مذاب‌خوارانی به طور 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

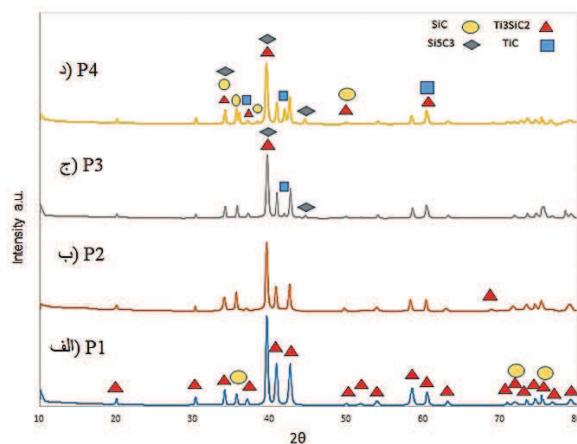


شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) نمونه P1 را نشان می‌دهد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) نمونه P2 که در واقع همان نمونه M4 است نیز در شکل ۳-ج ارائه شده است. از مقایسه تصویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز XRD نمونه P1 مشخص است که در این نمونه نیز مانند نمونه P2 مقدار کمی TiC وجود دارد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

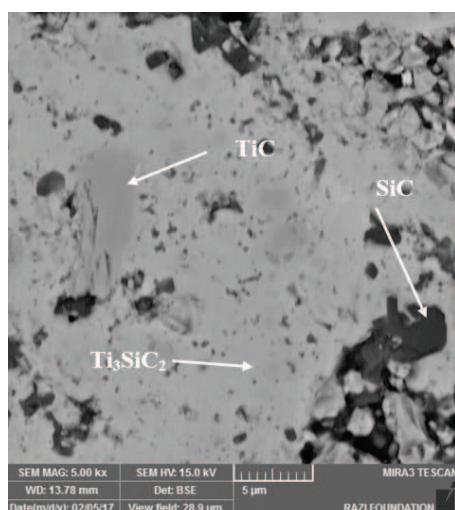


شکل ۷- نمودار تغییرات درصد فازی نمونه‌های P4 تا P1

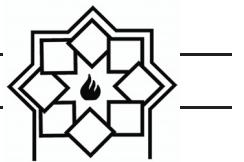
یا کربن حاصل از واکنش ۲ در صورتی که اتفاق بیفتد [۱۰] شده و فاز Si₅C₃ را به وجود آورده است. درنتیجه با توجه به مستندات، فشار بهینه در این بخش ۴۰ MPa است. فشارهای پایین‌تر از ۴۰ MPa نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند اما به دلیل آنکه از استحکام خام مناسبی برخوردار نبودند در حین مذاب‌خوارانی متلاشی شدند. در نتیجه بیشترین مقدار Ti₃SiC₂ مربوط به نمونه P1 با ۹۳٪ است.



شکل ۶- الگوی پراش اشعه X نمونه‌های ۳TiC/0.3Si که با فشارهای (الف) ۱۶۰ MPa، (ب) ۸۰ MPa، (ج) ۴۰ MPa و (د) ۱۲۰ MPa پرس شده‌اند.

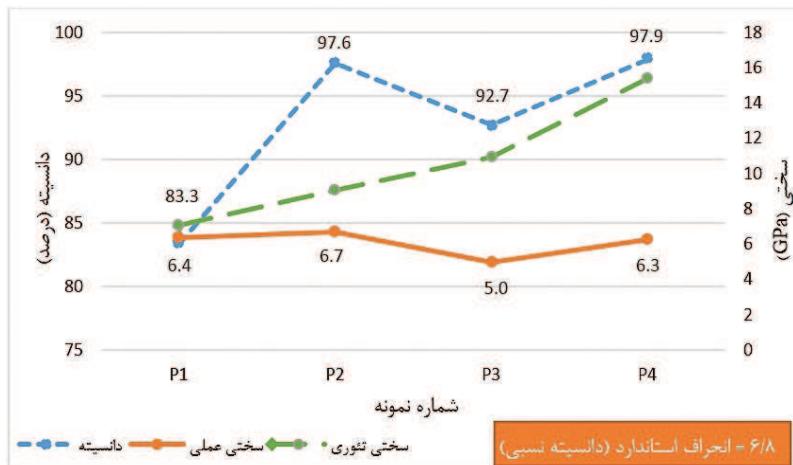


شکل ۸- تصویر FE-SEM نمونه P1

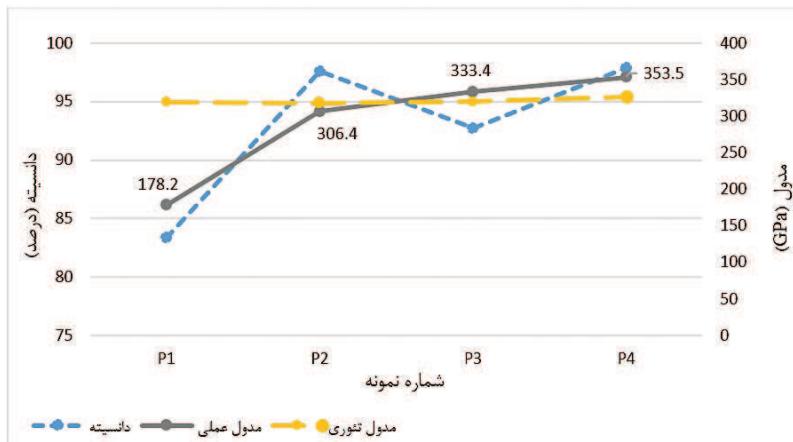


شکل ۱۰ تغییرات دانسیته نسبی، مدول یانگ عملی و تئوری نمونه های P1 تا P4 را در کنار یکدیگر نشان می دهد که با فشارهای مختلف پرس شده اند. همان طور که مشاهده می شود، به جز نمونه P1 تغییرات مدول یانگ تئوری و عملی سایر نمونه ها مطابقت خوبی با یکدیگر دارد. همان طور که قبلاً نیز اشاره شد تغییرات مدول یانگ یک نمونه تحت تأثیر برآیند دو عامل نوع فاز و تخلخل می باشد. همان طور که در شکل مشاهده می شود دانسیته نسبی نمونه P1 پایین بوده و درنتیجه منجر به افزایش تخلخل و کاهش مدول یانگ نمونه شده است.

شکل ۹ نمودار تغییرات سختی تئوری، عملی و دانسیته نسبی نمونه های P1 تا P4 با فشارهای پرس مختلف را در کنار هم نشان می دهد. هر چه نمونه خام با فشار پرس بیشتری تولید شده باشد در نهایت نمونه ای متراکم تر و با دانسیته نسبی بیشتری به دست خواهد آمد که این مسئله در شکل ۹ قابل مشاهده می باشد. تغییرات سختی تئوری 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 نمونه ها با یکدیگر مطابقت دارد و از مقایسه نمودارها مشخص می شود که کاهش سختی نمونه P3 به علت کاهش دانسیته نسبی آن است.



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



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



Metal Ceramics, _vol. 53(7-8), PP. 392-398, 2014.

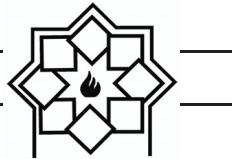
- [6] H.Foratirad, H.Baharvandi and M.G.Maragheh, "Synthesis of nanolayered Ti₃SiC₂ MAX phase via infiltration of porous TiC preform produced by the gelcasting process," _Journal of Materials Letters, _vol. 180, PP. 219-222, 2016.
- [7] H.Foratirad, H.Baharvandi and M.G.Maragheh, "Effect of excess silicon 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

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 Si پودرها با یکدیگر به خوبی انجام شده و هم مذاب قابل قبولی را ایجاد کند. بهترین فشار پرس نیز برابر با ۴۰ MPa 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



High Temperature Ceramic Matrix Composites 8: Ceramic Transactions, Vol. 248, PP. 499-507, 2014.

- [14] S.S.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.