

ساخت پیش سازه متخلخل TiC با روش ریخته گری ژلی به منظور فرآوری مکس فاز Ti_3SiC_2 از طریق مذاب خورانی پیش سازه

حمزه فراتی راد^{۱*}، محمد قنادی مراغه^۱، حمیدرضا بهاروندی^۲

۱- دانشجوی دکتری، پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

۲- دانشیار، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

*hforatirad@aeoi.org.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۳/۱۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۵/۰۲)

چکیده

ترکیب سه تایی Ti_3SiC_2 یک نمونه از موادی است که ویژگی‌های فلزات و سرامیک‌ها را باهم نشان می‌دهند. شبیه فلزات این ترکیب یک ماده هادی حرارت و الکتریسیته است و مستعد به شوک حرارتی نیست و در دماهای بالا ویژگی‌های پلاستیکی نشان می‌دهد. هنگامی که به عنوان یک سرامیک مورد توجه قرار می‌گیرد، این ماده صلب، سبک و مقاوم در برابر خزش و خستگی است و استحکام خود را تا دماهای بالا حفظ می‌کند. در این مقاله قطعات Ti_3SiC_2 از طریق مذاب خورانی مایع سیلیکون به درون پیش سازه‌های متخلخل TiC سنتز می‌شوند. پودرهای خلوص بالای Si و TiC با نسبت‌های مولی $3TiC/(1+x) Si$ (با x برابر با ۰/۳۰، ۰/۵۰ و ۱) به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. قرص سیلیکون به عنوان منبع فلز مذاب در بالای نمونه‌ها قرار داده می‌شود. تشکیل فاز و ریزساختار به وسیله XRD و SEM مجهز به آنالیز عنصری EDS مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مقدار سیلیکون اضافی ۵۰ درصد منجر به تشکیل Ti_3SiC_2 با خلوص ۹۲ درصد می‌شود. با افزایش مقدار سیلیکون اضافی تا ۱۰۰ درصد، شرایط برای تشکیل فاز ثانویه SiC مساعد می‌شود. همچنین افزایش مقدار سیلیکون اضافی منجر به تشکیل مکس فاز Ti_3SiC_2 با مورفولوژی ستونی می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

کاربید تیتانیوم، مکس فاز Ti_3SiC_2 ، ریخته گری ژلی، مذاب خورانی.

۱- مقدمه

استحکام و چقرمگی شکست بالا و پایداری حرارتی مناسبی است و مانند فلزات دارای قابلیت کار سرد است. این سرامیک به راحتی با ابزار معمول قابل ماشینکاری است که یک ویژگی تکنولوژیکی بسیار مهم است [۱].

این سرامیک با ترکیب‌های پودری مختلف مانند Ti/Si/C

مکس فازها گروه جدیدی از سرامیک‌های سه تایی هستند که به علت داشتن ویژگی‌های ترکیبی فلزی و سرامیکی در دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفتند. این گروه از مواد دارای نزدیک به ۵۷ ترکیب مختلف است که از بین این ترکیبات مکس فاز Ti_3SiC_2 بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این سرامیک دارای

استحکام مناسبی داشته باشند. با توجه به فرایندهای پخت مورد استفاده در مقالات مختلف، این جمع بندی حاصل شده است که سنتز ترکیب Ti_3SiC_2 با درجه خلوص بالا، در مقادیر سیلیکون استوکیومتری حاصل نمی شود و به منظور جبران تبخیر سیلیکون در دماهای بالاتر از نقطه ذوب، مقداری سیلیکون اضافی لازم است [۱۱-۱۵]. در این تحقیق به منظور بهینه سازی مقدار سیلیکون مقادیر مختلف سیلیکون مازاد بر مقدار استوکیومتری در نظر گرفته می شود و تاثیر آن بر خلوص و مورفولوژی مکس فاز تشکیل شده مورد بررسی قرار می گیرد.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

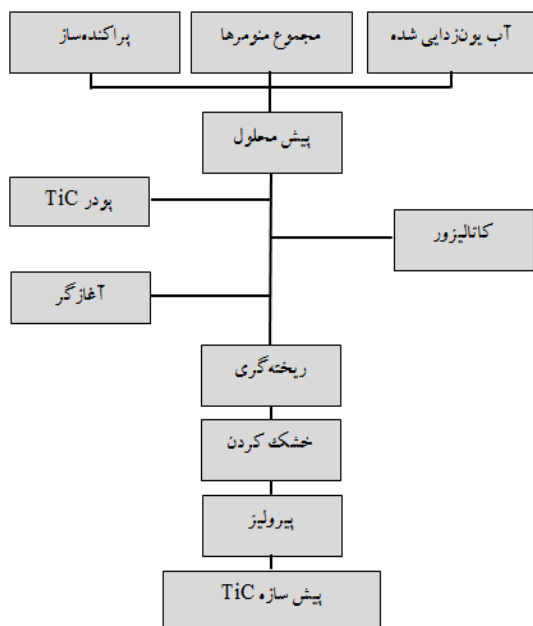
فرایند ساخت مکس فاز Ti_3SiC_2 به روش سیلیکون خورانی پیش سازهای TiC ساخته شده به روش ریخته گری ژلی متشکل از سه مرحله اصلی است. در مرحله اول پیش سازهای TiC با استفاده از فرایند ریخته گری ژلی تهیه می شوند. در مرحله دوم از طریق فرایند پیرولیز مواد آلی موجود در پیش سازها خارج می شوند و ساختاری متخلخل حاصل می شود. در مرحله سوم مذاب سیلیکون به درون ساختار متخلخل نفوذ داده می شود. پودر TiC مورد استفاده برای تمام آزمایشات با اندازه دانه $3-5 \mu m$ ، مقدار کربن آزاد 0.11% و سطح ویژه $2/2 m^2/g <$ از شرکت Pacific Particulate Materials خریداری شد. فلز سیلیکون به صورت پودر قرص شده با خلوص 99.6% درصد در فرایند مذاب خورانی مورد استفاده قرار گرفت. سیستم منومری آبی مورد استفاده در این تحقیق، سیستم آکریلاتی با آکریل آمید^۲ (AM) به عنوان منومر اصلی، دی متیلن بیس آکریل آمید^۳ (MBAM) به عنوان منومر زنجیره ساز، تترا متیلن دی آمین^۴ (TEMED) به عنوان کاتالیزور و پرسولفات آمونیوم^۵ (APS) به عنوان آغازگر (تهیه شده از شرکت Merck با خلوص آزمایشگاهی) استفاده شد. ویژگی این سیستم منومری نسبت به سیستم های آلژیناتی استحکام بالاتر قطعات تولیدی با سیستم های منومری آکریلاتی است. در این تحقیق به منظور پراکنده سازی پودر TiC در محیط آبی از پراکنده ساز تترامیل آمونیوم هیدروکسید^۶ (TMAH)، با

[۴-۲]، $Ti/C/SiC$ [۷-۵] و $Ti/Si/TiC$ [۸-۱۰] و روش های مختلف فراوری مانند پرس گرم [۵، ۱۱، ۱۲]، پرس گرم همه جانبه^۱ [۶، ۹]، پخت در خلا [۱۳]، پخت بدون فشار [۱۴]، آلیاژسازی مکانیکی [۱۵-۱۷]، پخت تخلیه پالسی [۱۸] و پخت خوداحتراقی دما بالا [۱۹] تولید می شود. روش مذاب خورانی پیش سازهای TiC یکی از روش های نسبتاً جدید برای ساخت بدنه های Ti_3SiC_2 است. یکی از ویژگی های قابل توجه این روش نسبت به سایر روش ها، امکان ساخت قطعاتی با ابعاد پیچیده و شکل نهایی است. یکی از مراحل مهم در روش نفوذ دهی مذاب فلز به درون پیش ساز، تهیه پیش سازهای با ساختار مناسب از جهت ابعاد، تعداد و پراکندگی یکنواخت حفرات و تخلخل ها است. حفرات و تخلخل ها در صورتی که به سطح آزاد راه داشته باشند، باعث ایجاد خاصیت موینگی در قطعات می شوند و در نتیجه بر میزان نفوذ مذاب فلز به درون پیش سازه تاثیر گذار می شوند.

مقالات معدودی در مورد تولید مکس فاز Ti_3SiC_2 با استفاده از روش نفوذ دهی مذاب به درون پیش سازه وجود دارد. تعدادی از محققین [۲۰-۲۲] روی روش نفوذ دهی تحقیقاتی را انجام داده اند و از روش پرس سرد برای ساخت پیش سازه استفاده کرده اند. این محققین حتی در روش پرس سرد نیز روی میزان تاثیر گذاری پارامترهای پرس که به صورت مستقیم روی میزان و تعداد حفرات و متعاقباً روی میزان نفوذ مذاب سیلیکون تاثیر گذار است، هیچ گونه بررسی انجام نداده اند. علاوه بر این فرایند پرس تک محوری سرد می تواند منجر به تولید تنش در قطعه شود و همچنین توزیع حفره ی نامناسبی را در قطعه مخصوصاً قطعات بزرگ ایجاد می کند.

استفاده از روش ریخته گری ژله ای به منظور تولید پیش سازه امکان کنترل ریزساختار بدنه خام از جهت میزان و پراکندگی حفرات و تخلخل ها را فراهم می کند و ساختاری مطلوب از جهت ساختار و استحکام مکانیکی مناسب به دست می آید. خواص مکانیکی مناسب این امکان را فراهم می آورد که قطعات در فرایند جابجایی یا ماشین کاری بدنه خام قبل از سینتر نهایی

گرمایش ۳ درجه سانتیگراد در دقیقه و زمان ماندگاری در دمای بیشینه برابر با ۱ ساعت انجام پذیرفت. بعد از اتمام فرایند خروج مواد فرار از داخل قطعات، نمونه‌ها جهت انجام آزمایش‌های مذاب خورانی در ابعاد مناسب برش داده شدند. شکل ۱ طرح-واره‌ای روند آزمایش در تهیه پیش‌سازه‌های متخلخل TiC را نشان داده است.



شکل (۱): طرح واره‌ای از روند تهیه پیش‌سازه‌های TiC از طریق فرایند ریخته گری ژلی

فرایند مذاب خورانی از طریق نفوذ فلز مذاب سیلیسیوم در دماهای بالای نقطه ذوب فلز به درون پیش سازه متخلخل TiC انجام پذیرفت. جهت انجام فرایند مذاب خورانی قرص‌های سیلیکونی روی پیش‌سازه‌های متخلخل TiC قرار داده شد و سپس مجموعه بدنه خام به همراه سیلیکون درون بوتله‌های آلومینایی قرار داده شدند. فرایند مذاب خورانی در داخل کوره مقاومتی VPR Furnace با گرماساز گرافیتی و با قابلیت تنظیم نرخ گرمایش، در دماهای مختلف بالای دمای ذوب فلز و زمان-های نگهداری متفاوت تحت خلا $10^{-4} \times 2$ Pa انجام شد. نرخ افزایش حرارت به صورت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و دمای و زمان مذاب خورانی نیز 1500°C و 90 دقیقه در نظر گرفته شدند. درصد

وزن مولکولی $91/153 \text{ g/mol}$ استفاده شد. با توجه به مطالعات قبلی مقدار منومر و بارگذاری بهینه به منظور حصول استحکام خام و درصد تخلخل مناسب به ترتیب برابر با 10 درصد وزنی منومر (برپایه مقدار حلال) در نسبت AM به MBAM برابر با $12/5$ و 50 درصد حجمی بارگذاری پودر سرامیکی در نظر گرفته شد. مقدار بهینه پراکنده ساز به منظور دستیابی به بالاترین مقداری پایداری دوغاب نیز برابر $0/4$ درصد وزنی (برمبنای پودر خشک) در $\text{pH} = 8$ انتخاب شد [۲۳-۲۴]. در مرحله اول به منظور تهیه پیش محلول ابتدایی منومرهای AM و MBAM به ترتیب و به صورت تدریجی به آب یونزدایی شده اضافه می شوند و با استفاده از هم‌زن مغناطیسی محلول کاملاً شفاف تهیه می‌شود. در مرحله بعد افزودنی پراکنده‌ساز به محلول اضافه می شود و بعد از تنظیم pH ، پودر کاربید تیتانیوم به آرامی و در مدت زمان ۱ ساعت به پیش محلول اضافه می‌شود. در تمام مدت اضافه کردن پودر سرامیکی عملیات اختلاط با هم‌زن مغناطیسی با سرعت 150 rpm انجام شده است. به منظور تهیه دوغابی با ترکیب کاملاً یکنواخت عملیات اختلاط بعد از پایان افزودن پودر به پیش محلول به مدت ۲ ساعت ادامه پیدا کرد. در پایان به منظور آغاز فرایند تشکیل ژل، کاتالیزور و آغازگر به دوغاب اضافه شدند و بلافاصله دوغاب در داخل قالب‌های پلاستیکی با ابعاد $30 \times 45 \text{ mm}^2$ ریخته‌گری شد. به منظور خروج هوای محبوس در داخل دوغاب ریخته‌گری شده در داخل قالب بلافاصله بعد از اتمام فرایند ریخته‌گری، قالب‌ها در داخل محفظه شیشه‌ای تحت خلا 10^{-2} Pa هواگیری می‌شوند. بعد از اتمام فرایند ریخته‌گری دوغاب‌ها، به مدت ۳۶ ساعت در داخل قالب در دمای محیط خشک شدند و بعد از خروج از قالب نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در آون در دمای 100°C خشک شدند. به منظور جلوگیری از ایجاد ترک در نمونه‌ها در حین خروج رطوبت، با قرار دادن ظرفی حاوی آب در تمام مدت خشک شدن رطوبت نسبی در اتمسفر خشک کن ایجاد شد و دما به صورت تدریجی افزایش یافت. فرایند پیرولیز نمونه‌ها در دمای 500°C ، در کوره‌ای لوله‌ای تحت جریان گاز آرگون با نرخ

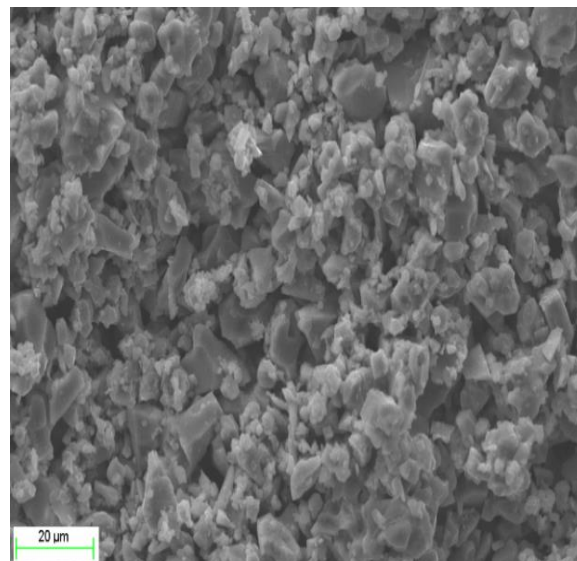
اندازه گیری شد. همان طوری که در تصویر دیده می شود ابعاد تخلخل ها در این نمونه به صورت میانگین کمتر از $5 \mu\text{m}$ است. استحکام خمشی نیز که با روش سه نقطه ای اندازه گیری شد، برابر با $15/7 \text{ MPa}$ تعیین شد. همان طوری که در تصویر SEM نیز مشخص است ابعاد اکثر تخلخل ها کمتر از $5 \mu\text{m}$ است. در چنین شرایطی، مذاب فلز از طریق کانال های ریز و به واسطه نیروی موینگی به درون پیش سازه نفوذ می کند و سپس با پیش سازه سرامیکی متخلخل واکنش می دهد تا مکس فاز نهایی تولید شود. از طرفی تخلخل های پراکنده ریز منجر به افزایش سطح موثر واکنش بین Si و TiC می شوند و از این طریق احتمال حضور سیلیکون باقیمانده در نمونه نیز کاهش می یابد [۲۱]. به منظور بهینه سازی مقدار سیلیکون اضافی، نمونه ها در مقدار منومری $10 \text{ wt.}\%$ و بارگذاری $50 \text{ vol.}\%$ و دمای 1500°C و زمان 90 دقیقه با مقادیر سیلیکون اضافی 30 ، 50 و 100 درصد مذاب خورانی شدند. شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه های مذاب خورانی شده در دمای 1500°C و زمان 90 دقیقه با مقدار سیلیکون اضافی $0/3$ ، $0/5$ و 1 مول به ترتیب برای نمونه های P1، P2 و P3 را نشان می دهد. همان طوری که مشخص است با افزایش مقدار سیلیکون اضافی تا $0/5$ مول، پیک های مربوط به مکس فاز Ti_3SiC_2 شدت پیدا کرده است و دوباره با افزایش مقدار سیلیکون تا 1 مول، شدت پیک ها کاهش می یابد. نتایج آنالیزهای کمی با توجه به روش آنالیز کمی نمونه استاندارد [۱۸] نشان می دهد که مقدار مکس فاز برای نمونه های P1، P2 و P3 به ترتیب برابر با 90 ، 92 و 81 درصد است. این نتایج نشان می دهد که مقدار بهینه سیلیکون جهت دستیابی به ترکیبی با حداکثر خلوص $0/5$ مول یا مقدار سیلیکون اضافی $1/5$ برابر است.

شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه های P1، P2 و P3 با 10 درصد وزنی منومر، 50 درصد حجمی بارگذاری پودر سرامیکی و مقادیر سیلیکون اضافی 30 ، 50 و 100 درصد را نشان می دهد.

تخلخل پیش سازه های TiC بعد از پیرولیز بر اساس استاندارد ASTM C373 با استفاده از روش ارشمیدوس تعیین شد. به منظور تعیین فازهای تشکیل شده در نمونه ها بعد از فرایند مذاب خورانی، آزمون پراش اشعه ایکس با تجهیز STOE مدل-Study MP انجام شد. ریزساختار بدنه های خام و سرامیک مکس فاز نهایی با استفاده از میکروسکوپ TESCAN- MIRA 3 LMU مجهز به طیف سنج پراش انرژی (EDS) و همچنین میکروسکوپ ZEISS EVO MA مورد بررسی قرار گرفت.

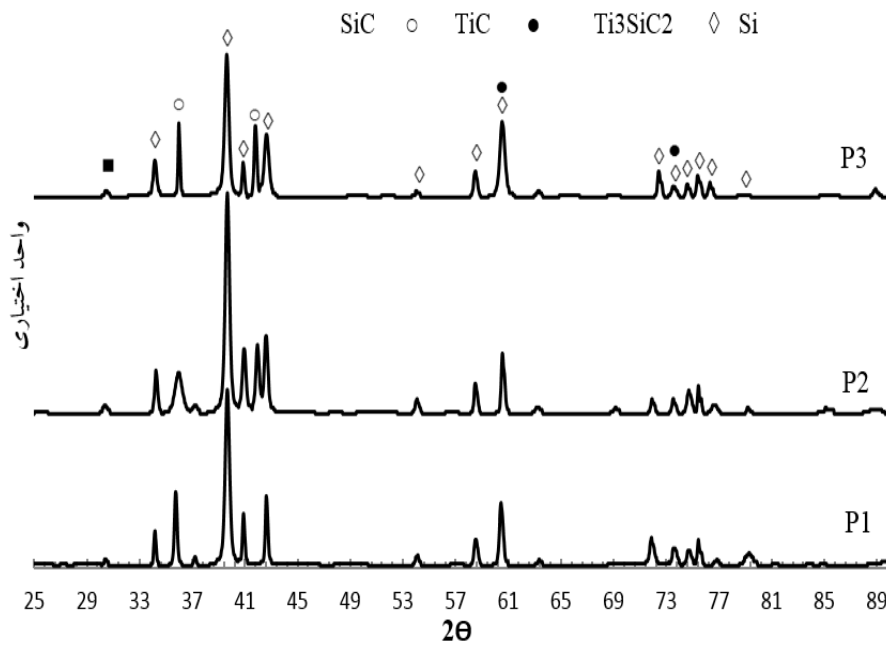
۳- نتایج و بحث

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست نمونه ریخته گری ژلی شده با $10 \text{ wt.}\%$ درصد وزنی منومر و $50 \text{ vol.}\%$ بارگذاری پودر سرامیکی بعد از پیرولیز را نشان می دهد.

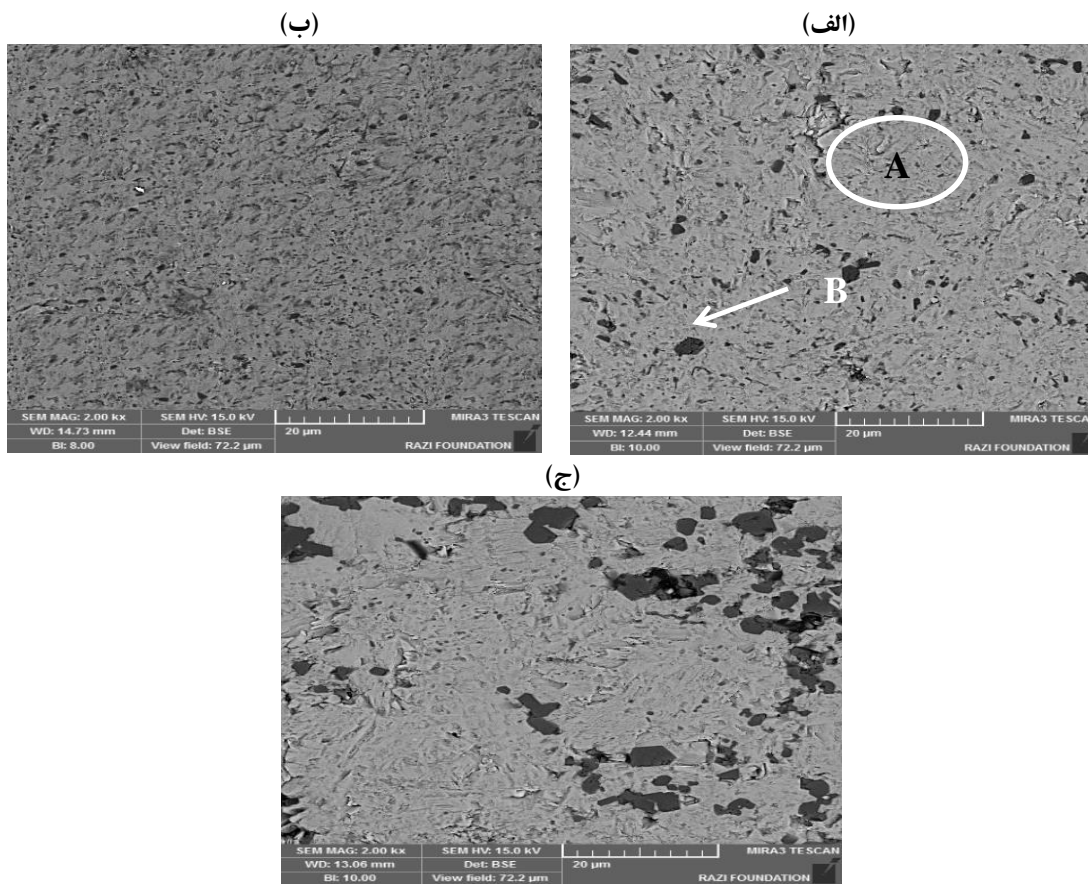


شکل (۲): تصویر SEM از پیش سازه متخلخل TiC بعد از فرایند پیرولیز

نتایج آزمون ارشمیدوس نشان می دهد که درصد تخلخل برای بدنه های متخلخل کاربید تیتانیوم در حدود $38/08$ درصد است. مقدار دانسیته به صورت معکوس متناسب با مقدار تخلخل است و با افزایش مقدار تخلخل کاهش می یابد. دانسیته ظاهری و بالک برای این نمونه به ترتیب برابر با $4/635$ و $2/872 \text{ g/cm}^3$

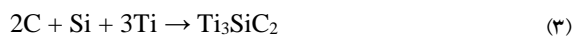


شکل (۳): الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌هایی با ۱۰ درصد وزنی منومر، ۵۰ درصد حجمی پودر سرامیکی و دمای مذاب خورانی $1500^{\circ}C$ و زمان ۹۰ دقیقه با مقدار سیلیکون اضافی (P1) ۰/۳، (P2) ۰/۵ و (P3) ۱ مول



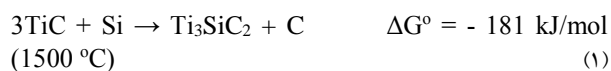
شکل (۴): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌های: (الف): P1، (ب): P2 و (ج): P3

ساختار هشت وجهی است، درحالی که Ti_3SiC_2 یک ساختار هگزاگونال لایه‌ای دارد که در این ساختار دو سلول TiC با لایه-های Ti و Si از یکدیگر جدا شده‌اند. در صورت تشکیل یک سلول واحد Ti_3SiC_2 با سه مول TiC و یک Si همانند واکنش ۱، یک باند اتمی $Ti-C$ باید به اتم‌های Ti و C گسسته شود. در مرحله بعد اتم جدا شده تیتانیوم جهت تشکیل مکس فاز به درون ساختار نفوذ کرده و اتم‌های Si با نفوذ به داخل ساختار در بین لایه‌ها قرار گرفته و ساختار مکس فاز شکل می‌گیرد. در پایان نیز اتم کربن خارج شده از ساختار با مقدار سیلیسیوم باقی مانده واکنش داده و تشکیل فاز ثانویه SiC می‌دهد. با توجه به این مسیر واکنشی، همچنین اتم کربن آزاد شده می‌تواند به درون فاز مذاب سیلیکون نفوذ کند و از طریق واکنش ۳ منجر به تشکیل مکس فاز Ti_3SiC_2 شود [۱، ۱۴-۱۵]:

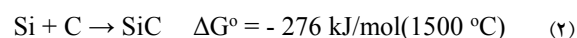


شکل ۵ آنالیز EDX به همراه درصد‌های اتمی تخمینی عناصر موجود در هر منطقه از فازهای تشکیل شده روی سطح نمونه را نشان می‌دهد. همان طوری که مشخص است فاز روشن در زمینه مربوط به مکس فاز Ti_3SiC_2 (منطقه A) و فاز تیره تر مربوط به فاز سبکتر SiC (منطقه B) است. درصد‌های اتمی نشان داده شده برای هر عنصر در منطقه A که مرتبط با مکس فاز است با درصد‌های اتمی استوکیومتری برای این ماده (۵۰ درصد اتمی Ti ، ۱۶ درصد اتمی Si و ۳۴ درصد اتمی C) متفاوت است که به علت دقت پایین تجهیز EDX در شناسایی عنصر کربن است. با این وجود نسبت اتم‌های Ti به Si در حالت استوکیومتری برابر با ۳ است و این نسبت در درصد‌های شناسایی شده در نمونه برابر با ۳/۰۰۶ است که بسیار نزدیک به نسبت استوکیومتری است.

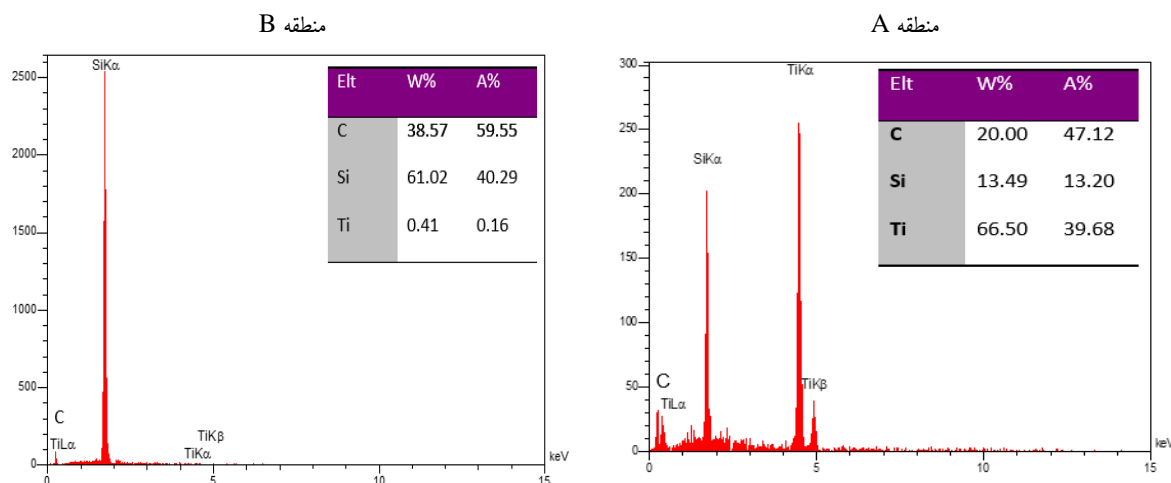
همان طوری که از تصاویر مشخص است در تمامی نمونه‌ها مکس فاز Ti_3SiC_2 با رنگ روشن در زمینه کاملاً مشخص است. با افزایش مقدار سیلیکون فاز ثانویه SiC که با رنگ تیره تر در زمینه مشخص است، افزایش می‌یابد. با توجه به دیاگرام سه تایی $Ti-Si-C$ [۱]، ترکیب مولی $3TiC/(1+x)Si$ با x برابر با $۰/۳$ ، ۱ و $۰/۵$ در مثلث ترکیبی $Ti_3SiC_2-SiC-TiC$ قرار می‌گیرد و در نتیجه ترکیب نهایی قطعه باید در این محدوده ترکیبی قرار گیرد. بنابراین مکس فاز نهایی Ti_3SiC_2 با ناخالصی‌های احتمالی SiC و TiC ، می‌تواند از طریق واکنش جایگزینی مندرج در معادله ۱ تشکیل گردد.



در مرحله‌ی اول مذاب سیلیکون به درون قطعه نفوذ کرده و این بستر سیال واکنش‌های نفوذی را به شدت تسریع کرده و در نتیجه مکس فاز از طریق واکنش‌های نفوذی تشکیل خواهد شد. طبق واکنش ۱، مذاب سیلیکون در دمای ذوب و پس از نفوذ در داخل ساختار متخلخل، دانه TiC را خیس کرده و در مرحله بعد اتم‌های سیلیکون با سرعتی در حدود ۵۰ تا ۱۰۰ مرتبه سریعتر از اتم‌های تیتانیوم، به درون ساختار کاربید تیتانیوم نفوذ کرده و مکس فاز و کربن آزاد را تشکیل می‌دهد. کربن آزاد شده از طریق واکنش ۱ نیز می‌تواند از طریق واکنش ۲ با سیلیکون موجود در سیستم واکنش دهد و فاز SiC را تشکیل دهد [۱، ۲۲ و ۲۴].



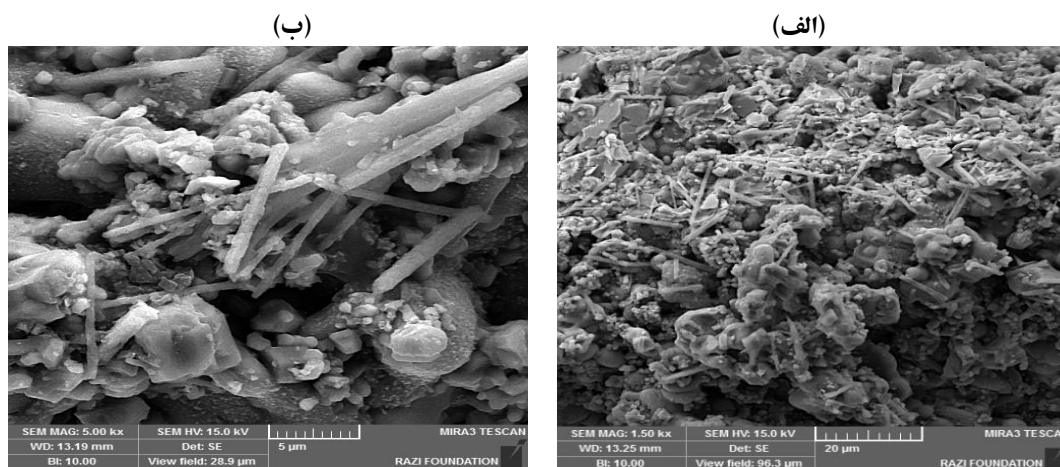
با افزایش مقدار سیلیکون مازاد و با توجه به وجود اتمسفر کربنی ناشی از گرماسازهای کوره، این واکنش تقویت شده و فاز ثانویه SiC افزایش می‌یابد [۴]. تحلیل دیگری که می‌توان برای این مسیر واکنش ارائه کرد به این صورت است که TiC دارای یک



شکل (۵): آنالیز EDX برای نقاط A و B

حکاکی شد. تصاویر میکروسکوپی به دست آمده از سطح نمونه P3 در شکل ۶ نشان داده شده است.

به منظور بررسی مورفولوژی دانه‌های مکس فاز تولید شده در نمونه P3 سطح شکست این نمونه‌ها بدون پولیش با محلول اسیدی HF:HNO₃:H₂O در نسبت‌های ۱:۱:۱ به منظور خارج سازی ناخالصی‌های سیلیسیدی احتمالی Ti₅Si₃ و Ti₅Si₂,



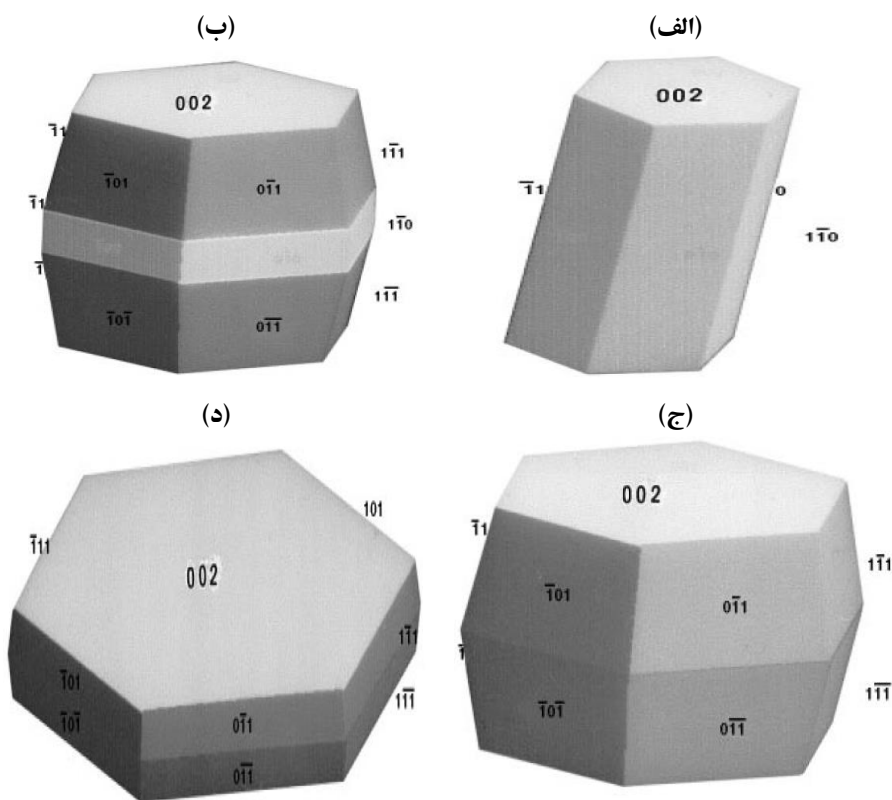
شکل (۶): تصویر مورفولوژی سطح مقطع نمونه P3

آميز دانه‌ها می‌شود. دلایل مختلفی نظیر انرژی سطحی ناهمسانگرد برای صفحات بلوری مختلف، ترکندگی متفاوت دانه‌های ناهمسانگرد با فاز مایع و ناهمسانگردی در جهت رشد برای چنین رشد غیر معمولی گزارش شده است [۱۳، ۲۴]. تاکنون چندین مطالعه در مورد مورفولوژی مکس فاز منتشر شده است و مورفولوژی‌های مختلفی نظیر ستونی (Columnar)،

همان طوری که در تصاویر دیده می‌شود، زمینه شامل تعدادی دانه‌های کشیده شده است که با اندازه تقریبی ۱۰ میکرومتر در طول و ۱ میکرون در پهنا در سطح پراکنده هستند. مکس فاز Ti₃SiC₂ دارای ساختاری هگزاگونال است و ال راقی^۶ و همکاران نشان داده‌اند [۶] که نرخ رشد در جهت محور a، نسبت به محور c بالاتر است که منجر به رشد غیر عادی و اغراق

خوب تشریح می‌کند. آن‌ها وجوح بلور را به وجوحی با سرعت رشد کم F و وجوحی با سرعت رشد زیاد S یا K تقسیم بندی کردند. از این رو وجه F نقش بسیار مهمی را در ایجاد مورفولوژی نهایی ایفا می‌کند. برای ساختار بلوری هگزاگونال مکس فاز، ترکیب و سیمای بلور به وسیله نرخ رشد نسبی روی صفحات (101) ، (002) و (111) تعیین می‌شود. تعدادی از محققین [۴، ۲۶] اثر نرخ رشد صفحات مختلف روی مورفولوژی بلور را مورد بررسی قرار دادند و گزارش کرده‌اند که اگر نرخ رشد روی دسته صفحات $\{101\}$ سریعترین باشد و در نتیجه دسته صفحات $\{002\}$ و $\{001\}$ آرام تر رشد کنند، یک آرایش ستونی شکل خواهد گرفت که در شکل ۷ الف نشان داده شده است.

صفحه‌ای شکل (Platelite) و یا شکل‌های هم محور (Equiaxial shape) گزارش شده است. رده‌کریشن^۸ و همکاران [۲] و همچنین دیگر محققین [۱۳-۱۶] مکس فاز را با مورفولوژی ستونی و صفحه‌ای شکل تحت فشار مشخص سنتز کردند. همچنین ساتو^۹ و همکاران [۲۶] مکس فاز را با روش پرس گرم و با مورفولوژی صفحه‌ای شکل و هم محور سنتز کردند. با توجه به مشاهدات گزارش شده می‌توان پیشنهاد کرد که ساختار بلوری هگزاگونال مکس فاز رشد ناهمسانگردی را نشان می‌دهد. مورفولوژی‌های مختلف مشاهده شده برای برای مکس فاز وابسته به نرخ رشد دانه در صفحات مختلف است (شکل ۷). هارتمن^{۱۰} و پردوک^{۱۱} [۲۷] یک تئوری را پیشنهاد کرده‌اند که مورفولوژی بلور را با توجه به ساختار بلوری بسیار



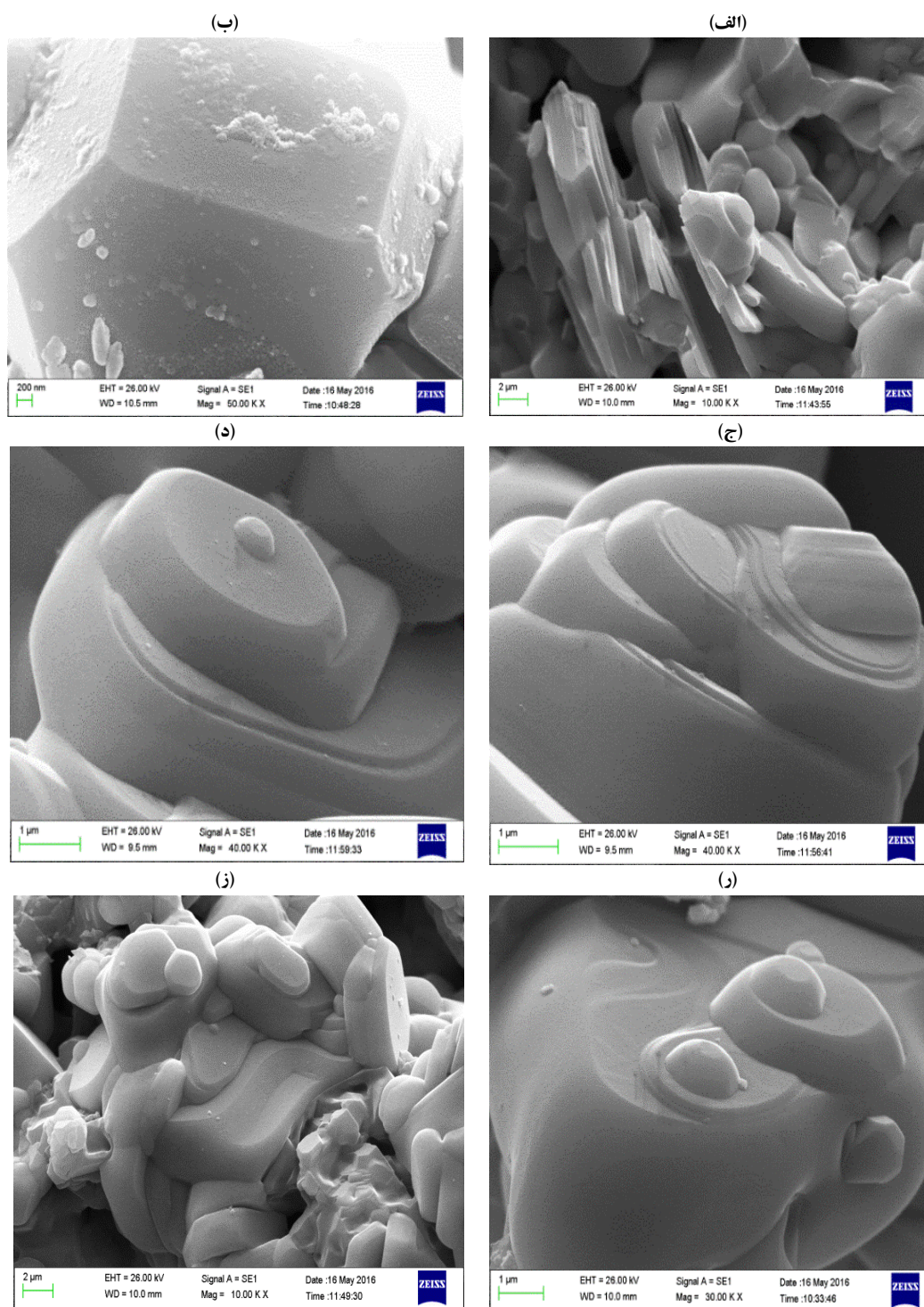
شکل (۷): ساختار بلوری شبیه‌سازی شده برای Ti_3SiC_2 [۲۷].

و (ج). اگر نرخ رشد روی دسته صفحات $\{002\}$ بالاترین باشد و در نتیجه وجوح (111) و (101) دارای نرخ رشد نسبتاً آرام‌تری

اگر رشد روی صفحات ذکر شده با نرخ یکسان انجام شود، منجر به تشکیل دانه‌های هم محور منظم می‌شود (شکل‌های ۷ ب

می تواند به علت کاهش انرژی سطحی در وجوح $\{101\}$ به علت مقدار بالای مذاب سیلیکون در این نمونه ها باشد. شکل ۸ تصاویر سطح مقطع شکست برای نمونه P1 را نشان می دهد.

باشند، مورفولوژی مکس فاز Ti_3SiC_2 به صورت بلورک های نازک هگزاگونال همان طوری که در شکل ۷ نشان داده شده است، خواهد بود. حضور مورفولوژی ستونی شکل در نمونه P3



شکل (۸): مورفولوژی های دانه های هم محور و بلورک های هگزاگونال در مکس فاز Ti_3SiC_2 تولید شده در نمونه P1.

and microstructure evolution”, Journal of American society, Vol. 82, pp. 2849-2854, 1999.

[7] E. Wu, E. H. Kisi, S. J. Kennedy & A. J. Studer, “In situ neutron powder diffraction study of Ti₃SiC₂ synthesis”, Journal of American society, Vol. 84, pp. 2281-2289, 2001.

[8] J. T. Li & Y. Miyamoto, “Fabrication of monolithic Ti₃SiC₂ ceramic through reactive sintering of Ti/Si/2TiC”, Journal of Material Synthetic Process, Vol. 7, pp. 91-96, 1999.

[9] N. F. Gao, Y. Miyamoto & D. Zhang, “On physical and thermochemical properties of high-purity Ti₃SiC₂”, Materials Letter, Vol. 55, pp. 66-66, 2002.

[10] S. Yang, Z. M. Sun & H. Hashimoto, “Synthesis of Ti₃SiC₂ powder from 1Ti/(1-x) Si/2TiC powder mixtures”, Journal of alloys and Compound, Vol. 386, pp. 168-172, 2004.

[11] Y. Zhou, Z. Sun, S. Chen & Y. Zhang. “In-situ hot pressing/solid-liquid reaction synthesis of dense titanium silicon carbide bulk ceramics”, Material Resent Innovation, Vol. 2, pp. 142-146, 1998.

[12] T. M. Luo, W. Pan, S. Q. Li & J. Chen, “Synthesis and mechanical properties of in-situ hot-pressed Ti₃SiC₂ polycrystals”, Ceramic International, Vol. 28, pp. 227-230, 2002.

[13] H. Li, L. M. Peng, M. Gong, J. H. Zhao, L. H. He & C. Y. Guo, “Preparation and characterization of Ti₃SiC₂ powder”, Ceramic International, Vol. 30, pp. 2289-2294, 2004.

[14] Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto & T. Abe, “Effects of sintering temperature and Si content on the purity of Ti₃SiC₂ synthesized from Ti/Si/TiC powders”, Journal of alloys and Compound, Vol. 352, pp. 283-289, 1999.

[15] H. R. Orthner, R. Tomasi & F. W. J. Botta, “Reaction sintering of titanium carbide and titanium silicide prepared by high-energy milling”, Material Science and Engineering, Vol. 336, pp. 202-108, 2002.

[16] V. S. Ramachandran, R. M. Paroli, J. J. Beaudoin & A. H. Delgado, “Handbook of thermal analysis of construction materials”, 1st ed. Norwich, Noyes; 2002.

همان طوری که از تصاویر مشخص است در این نمونه مکس فاز Ti₃SiC₂ با مورفولوژی های دانه های هم محور و بلورک های نازک هگزاگونال به صورت عمده تشکیل شده است.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق مکس فاز Ti₃SiC₂ با روش سیلیکون خورانی پیش سازهای متخلخل TiC با خلوص نسبتاً بالایی تولید شد. نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس نشان داد که با افزایش مقدار سیلیکون مازاد به حد ۵۰ درصد مقدار استوکیومتری خلوص مکس فاز تا ۹۲ درصد افزایش می یابد. با افزایش بیشتر مقدار سیلیکون از این محدوده به علت افزایش مقدار سیلیکون مذاب شرایط برای تشکیل فاز ثانویه SiC مساعد می شود. بررسی های ریزساختاری نشان داد که افزایش مقدار سیلیکون مذاب منجر به کاهش انرژی سطحی برای رشد و تشکیل مورفولوژی ستونی شکل می شود.

۵- مراجع

[1] M. W. Barsoum, “The M_{n+1} AX_n Phases: A New Class of Solids”, Progress in Solid State Chemistry, Vol. 28, pp 201-281, 2000.

[2] R. Radhakrishnan, J. J. Williams & M. Akinc, “Synthesis and high-temperature stability of Ti₃SiC₂”, Journal of alloys and Compound, Vol. 285, pp. 85-88, 1999.

[3] C. Racault, F. Langlais & R. Naslain, “Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase Ti₃SiC₂”, Journal of Material Science, Vol. 29, pp. 3384-3392, 1994.

[4] Y. Zhou & Z. Sun, “Temperature fluctuation/hot pressing synthesis of Ti₃SiC₂”, Journal of Material Science, Vol. 35, pp. 4343-4346, 2000.

[5] M. W. Barsoum & T. El-Raghy, “Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti₃SiC₂”, Journal of American society, Vol. 79, pp. 1953-1956, 1996.

[6] T. El-Raghy & M. W. Barsoum, “Processing and mechanical properties of Ti₃SiC₂: I, reaction path

- [24] H. Foratirad, H. R. Baharvandi & M. G. Maragheh, "Synthesis of nanolayered Ti₃SiC₂ MAX phase via infiltration of porous TiC preform produced by the gel casting process", *Materials Letters*, Vol. 180, pp. 219–222, 2016.
- [25] م. تیموری، ا. منشی و م. کثیری، "سنتز ویسکرهاى کاربرد سیلیسیم نانو ساختار با مکانیزم بخار- مایع- جامد (VLS)", فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۷، شماره ۴، صفحه ۴۹-۵۵، پاییز ۱۳۹۳.
- [26] F. Sato, J. Li & R. Watanabe, "Reaction synthesis of from mixture of elemental powders", *Materials Transaction*, Vol. 41, pp. 605–609, 2000.
- [27] P. Hartman & W. G. Perdok, "On the relations between structure and morphology of crystals", *Acta Crystallographica*, Vol. 8, pp. 521–524, 1995.
- [17] J. F. Li, T. Matsuki & R. Watanabe, "Mechanical-alloying-assisted synthesis of Ti₃SiC₂ powder", *Journal of American society*, Vol. 85, pp. 1004–1006, 2002.
- [18] N. F. Gao, J. T. Li, D. Zhang & Y. Miyamoto, "Rapid synthesis of dense Ti₃SiC₂ by spark plasma sintering", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 2365–2370, 2002.
- [19] Z. M. Sun, S. Yang & H. Hashimoto, "Ti₃SiC₂ powder synthesis", *Ceramic International*, Vol. 30, pp. 873–877, 2004.
- [20] D. Shana, Y. Guo, L. Zhou, L. Chengshan, J. Li, G. Liu & J. Feng, "Synthesis of Ti₃SiC₂ bulks by infiltration method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 3602–3605, 2011.
- [21] S. Hwang, J. Han, D. Lee & S. W. Park, "Synthesis of Ti₃SiC₂ by infiltration of molten Si", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 336–339, 2011.
- [22] ج. پوراسد، ن. احسانی و ع. خلیفه سلطانی، "نقش پایه گرافیتی بر تشکیل ساختار گرادیان ترکیبی C/SiC طی فرایند سماتاسیون توده‌ای"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۱، صفحه ۹۱-۹۸، بهار ۱۳۹۵.
- [23] H. Foratirad, H. R. Baharvandi & M. G. Maragheh, "Effects of Dispersants on Dispersibility of Titanium Carbide Aqueous Suspension", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 56, pp. 96-103, 2016.

۶- پی‌نوشت‌ها

- [1] Hot isostatic press
- [2] Acrylamide
- [3] N. N-methylenebisacrylamide
- [4] Tetramethylethylenediamine
- [5] Ammonium persulphate
- [6] Tetramethylammonium hydroxide
- [7] El-Raghy
- [8] Radhakerishman
- [9] Sato
- [10] Hartman
- [11] Perdok