

بررسی اثر افزودن Al در سنتز نانوساختار Ti_3SiC_2 به روش آلیاژسازی مکانیکی - عملیات

حرارتی

نوید عطازاده^۱، مینا سعیدی حیدری^{۲*}، حمیدرضا بهاروندی^۳، ناصر احسانی^۴
 (تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۱/۱۶، ش.ص ۱۵-۲۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۷/۲۵)

چکیده

در این پژوهش تاثیر افزودن Al در سنتز نانوساختار Ti_3SiC_2 به روش آلیاژسازی مکانیکی - عملیات حرارتی و با استفاده از مخلوط پودرهای Ti، Si و C مورد بررسی قرار گرفته است. جهت بررسی متغیر درصد مولی آلومینیوم در میزان سنتز مکس فاز Ti_3SiC_2 از ترکیب (۱/۵٪ و ۱٪ و ۰/۵٪ و ۰٪) $3Ti/1/3Si/2C/xAl$ (x=۰٪) استفاده شد. برای این منظور ابتدا توزین پودرهای اولیه صورت گرفت. سپس مخلوط پودرها با نسبت گلوله به پودر ۳۰:۱ در مدت زمان ۴۰ ساعت با اتمسفر آرگون تحت فرآیند آسیا قرار گرفتند. پس از آن تحت فشار ۲۰۰ مگاپاسکال به شکل قرص‌هایی تبدیل شدند. پس از عملیات حرارتی نمونه‌ها در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت، آنالیز پراش اشعه ایکس جهت بررسی ترکیب فازی و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی به‌منظور مشاهده ریزساختار به کار گرفته شد. نتایج نشان‌دهنده این است که بیش‌ترین مقدار مکس فاز Ti_3SiC_2 سنتز شده معادل ۷۵ درصد وزنی می‌باشد و مربوط به نمونه (x=۱٪) $3Ti/1/3Si/2C/xAl$ است که در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شده است. همچنین مشاهده شد که با افزایش درصد مولی آلومینیوم از ۱ به ۱/۵ درصد، درصد وزنی مکس فاز Ti_3SiC_2 در محصولات واکنش کاهش یافته است.

واژه‌های کلیدی: مکس فاز، Ti_3SiC_2 ، آلیاژسازی مکانیکی - عملیات حرارتی، درصد مولی آلومینیوم.

^۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد مرکب، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

^۲ - دانشجوی دکتری، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

^۳ - دانشیار، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

^۴ - استاد، مجتمع مواد و فناوری‌های دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

*- نویسنده مسئول مقاله: Minasaedi85@gmail.com

پیشگفتار

تحقیقات دانشمندان علم مواد به کشف دسته‌ای از مواد با عنوان «مکس فازها» منجر شده است. مکس فازها (که به آن‌ها سرامیک‌های فلزی نیز گفته می‌شود) دارای رفتارهای دوگانه‌ای از خواص فلزات و سرامیک‌ها می‌باشند. این بدان معنا است که این دسته از مواد نه تنها خواص سرامیک‌ها را دارند، بلکه برخی از خواص فلزات را نیز دارا می‌باشند. به همین دلیل، این مواد نسبت به مواد دیگر، خاص‌تر هستند. مکس فازها مجموعه‌ای از خواص بی‌نظیر را ارائه می‌دهند که حلال بسیاری از مشکلات امروزه می‌باشند. این مواد، مانند یک فلز قابلیت ماشین‌کاری و هدایت حرارتی و الکتریکی مناسبی از خود نشان می‌دهند. همچنین در برابر شوک‌های حرارتی مقاوم هستند و در دماهای بالا در شرایط اعمال بارهای دینامیکی نیز خواص خود را حفظ می‌کنند و مانند سرامیک‌ها، دیرگداز، در برابر اکسیداسیون مقاوم و سفت^۲ هستند و دانسیته نسبتاً کمی دارند. این ویژگی‌ها، باعث شده است که مکس فازها کاندیدای مناسبی برای جایگزینی فلزات دما بالا و سرامیک‌ها در صنعت هوافضا و ... باشند [۱]. این خواص شگفت‌آور از ساختار لایه‌ای مکس فازها و ماهیت پیوندهای کووالانسی فلزی که باندهای M-X در آن‌ها فوق‌العاده قوی و باندهای M-A نسبتاً ضعیف هستند، سرچشمه می‌گیرند [۲-۴]. ترکیب Ti_3SiC_2 خواص سرامیکی برجسته‌ای مانند نقطه ذوب بالا ($3000^\circ C$)، سفتی الاستیک (مدول ینگ ۴۰ Gpa)، دانسیته پایین (مقدار تقریبی $4.53 g/cm^3$)، مقاومت عالی در برابر خوردگی و مقاومت شیمیایی را از خود نشان می‌دهد. همچنین دمای پایداری حرارتی آن در اتمسفر گاز خنثی یا در محیط خلأ دست کم ($1700^\circ C$) می‌باشد. از سوی دیگر Ti_3SiC_2 از خود خواص فلزی مانند هدایت الکتریکی نسبتاً بالا (مقدار تقریبی $10^6 \Omega^{-1}m^{-1}$)، هدایت حرارتی مناسب (W/mK)، سختی پایین‌تر (مقدار تقریبی ۴ Gpa)، مقاومت مناسب در برابر شوک‌های حرارتی و همچنین مقاومت خوب در برابر آسیب نشان می‌دهد. علاوه بر این Ti_3SiC_2 بعد از اعمال بار فشاری ۱ Gpa کاملاً برگشت‌پذیر است و

جالب‌ترین خاصیت Ti_3SiC_2 این است که می‌توان آن را به صورت شکل‌های پیچیده ماشین‌کاری نمود [۳].

به‌منظور سنتز این ساختار نانو لایه تاکنون از روش‌های مختلفی مانند رسوب شیمیایی بخار، روش قوس، پرس ایزواستاتیک گرم یا پرس گرم، سینتر جرقه پلاسما و ... استفاده شده است [۵].

یکی از برترین روش‌هایی که برای سنتز ترکیبات سرامیکی در دمای اتاق به کار می‌رود، روش آلیاژسازی مکانیکی^۳ می‌باشد [۶، ۷]. این فرآیند که اولین بار توسط بنجامین^۴ [۸] در سال ۱۹۷۰ ارائه شده، در دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است و به‌طور موفقیت‌آمیزی برای سنتز انواع مختلف مواد نظیر محلول‌های جامد، مواد بین فلزی، آلیاژهای آمورف و کامپوزیت‌های سرامیکی استفاده شده است [۹]. روش آلیاژسازی مکانیکی، یک فرآیند متالورژی پودر رایج و مناسب است که دارای مزایایی مانند هزینه تولید کم و کنترل آسان ترکیبات می‌باشد [۱۰، ۱۱]. اخیراً این فرآیند توسط محققان بسیاری برای سنتز مکس فاز Ti_3SiC_2 اعمال شده است و در نهایت پودر Ti_3SiC_2 با خلوص فازی بالا و به شکل موفقیت‌آمیزی سنتز شده است [۱۲].

برای نخستین بار لی^۵ و همکارانش [۱۲، ۱۳] با آلیاژسازی مکانیکی مخلوط‌های پودری عنصری Ti، Si و C مکس فاز Ti_3SiC_2 را به طور موفقیت‌آمیزی سنتز کردند. با استفاده از همین روش اردنر^۶ و همکارانش [۱۴] و همچنین لی^۷ و همکارش [۱۵] نیز مخلوطی از TiC به عنوان ماده اصلی، Ti_3SiC_2 و سیلیسیدها را به‌دست آوردند. در این بین پژوهشگران بسیاری گزارش نموده‌اند که افزودن مقادیر مناسبی از آلومینیوم به‌وسیله واکنش حالت جامد در دماهای نسبتاً کم کمک شایانی به سنتز Ti_3SiC_2 خلوص بالا می‌کند [۱۶]. ژانگ^۸ و همکارانش [۱۷] با استفاده از مخلوط پودری شامل ($x=0-0.4$) $3Ti/Si/2C/xAl$ در دماهای $1280^\circ C$ با روش سینتر قوس پلاسما (SPS)، Ti_3SiC_2 تقریباً تک فاز را تولید

³ - Mechanical alloying

⁴ - Benjamin

⁵ - Li

⁶ - Orthner

⁷ - Li

⁸ - Zhang

¹ - MAX phase

² - Stiff

است [۱۷]. به منظور انجام آزمایش ابتدا پودرهای اولیه با نسبت مولی (۱/۵٪ و ۱٪ و ۰/۵٪ و ۰٪) $x=0$ $3Ti/1/3Si/2C/xAl$ مشخصه‌یابی شده و سپس با یک ترازو توزین پودرها صورت گرفت. در ادامه پودرها توسط یک دستگاه آسیاب پر انرژی سایشی مجهز به سیستم خنک‌کننده آبگرد مخلوط شدند. جنس داخلی ظرف و گلوله از نوع فولاد زنگ نزن و جنس بیرونی ظرف پلیمری بود. فرایند آسیاکاری با نسبت گلوله به پودر ۳۰:۱ و با سرعت ۱۰۰۰ rpm انجام شد. به منظور جلوگیری از اکسید شدن نمونه‌ها عملیات آسیاکاری تحت اتمسفر آرگون و به صورت خشک صورت گرفت. قطر گلوله‌های مورد استفاده ۴/۸ میلی‌متر و زمان آسیاکاری نیز ۴۰ ساعت بود. سپس مخلوط‌های پودری حاصل را در یک قالب فولادی قرار داده و تحت فشار ۲۰۰ Mpa فشرده تا به صورت قرص‌هایی به قطر ۱۲ میلی‌متر و ضخامت ۶ میلی‌متر تبدیل شوند. در ادامه قرص‌ها درون بوتله گرافیتی گذاشته شده و سپس تحت عملیات حرارتی قرار داده و پس از سرد نمودن آن‌ها با هاون به خوبی خرد شدند.

جهت سنتز پودر Ti_3SiC_2 فرآیند پخت نمونه‌ها در کوره تیوبی دارای لوله‌ای از جنس کوارتز به قطر داخلی ۵ سانتیمتر انجام شد. دمای عملیات حرارتی ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، مدت زمان نگهداری یک ساعت، نرخ افزایش دما $14^\circ C/min$ و همچنین اتمسفر مورد استفاده در کوره آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد بود. در ادامه به منظور تشخیص فازهای تولید شده، هر یک از نمونه‌ها مورد آنالیز پراش اشعه ایکس (Panalytical-Xpert Pro-MPD) قرار گرفتند. برای تحلیل نتایج نمونه‌های پودری و همچنین محاسبه درصد وزنی مربوط به فازهای تولید شده از دو روش ریتولد [۱۹] و روش ژانگ [۲۰] استفاده شد. با استفاده از فرمول‌های (۱) و (۲) در روش ژانگ می‌توان مقادیر فازهای Ti_3SiC_2 و TiC را محاسبه نمود.

$$W_{TSC} = \frac{1.8}{1.8 + I_{TC}/I_{TSC}} \quad (1)$$

$$W_{TC} = \frac{I_{TC}/I_{TSC}}{1.8 + I_{TC}/I_{TSC}} \quad (2)$$

کردند. همچنین ژانگ^۱ و همکارانش [۱۸]، تک فاز تقریباً متراکم $Ti_3Si(Al)C_2$ را با روش پرس گرم مخلوط پودری $3Ti/0.6Si/1/84C/0.5Al$ در دمای $1500^\circ C$ - 1400 به دست آوردند. این محققین با فرض این که Al ممکن است با فازهای میانی مانند TiC ، Ti_5Si_3 و $TiSi_2$ برای تشکیل $Ti_3Si(Al)C_2$ واکنش دهد، خلوص نهایی مکس فاز Ti_3SiC_2 را بهبود بخشیدند. با توجه به این که اغلب روش‌های مورد استفاده با مواردی از قبیل دشواری سنتز با خلوص بالا، نیاز به دمای بالا و زمان ماندگاری طولانی جهت سنتز، تجهیزات گران قیمت و تولید ماده بالک Ti_3SiC_2 همراه بودند؛ لذا در این پژوهش روش آلیاژسازی مکانیکی - عملیات حرارتی به دلایلی اعم از تسریع در انجام واکنش‌های منجر به تشکیل فاز Ti_3SiC_2 ، کاهش درجه حرارت، زمان نگهداری سینتر، هزینه ساخت کم، کنترل آسان ترکیبات و سنتز Ti_3SiC_2 نانوساختار مورد استفاده قرار گرفت.

بر این اساس در این مقاله تلاش شده است تا ضمن بیان مکانیزم تشکیل Ti_3SiC_2 در فرایند آلیاژسازی مکانیکی - عملیات حرارتی با استفاده از مواد اولیه عنصری Ti ، Si ، C و Al ، تأثیر تغییرات درصد مولی آلومینیوم بر میزان تشکیل Ti_3SiC_2 پس از آسیاکاری و بعد از عملیات حرارتی مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

پودرهای عنصری تیتانیوم، سیلیسیوم و گرافیت به همراه پودر آلومینیوم به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور اطمینان از خلوص و مشاهده ریزساختار مواد اولیه تمامی این مواد مورد آنالیز XRD و SEM قرار گرفتند. مشخصات کامل هر یک از مواد اولیه در جدول ۱ آورده شده است.

با توجه به تحقیقات انجام شده توسط سایر پژوهشگران این گونه استنباط می‌شود که در حین فرایند سنتز، Si تبخیر شده و کمبود Si نیز منجر به کاهش خلوص Ti_3SiC_2 می‌شود؛ بنابراین برای جلوگیری از کمبود Si در این پژوهش ضریب آن در نسبت مولی اختلاط پودرهای اولیه، ۰/۳ بیش‌تر از مقدار استوکیومتری انتخاب شده

¹ - Zhang



در ادامه تأثیر افزودن Al بر میزان تشکیل Ti_3SiC_2 پس از آسیاکاری و بعد از فرآیند عملیات حرارتی مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

بررسی تأثیر افزودن Al بر میزان تشکیل Ti_3SiC_2 پس از آسیاکاری

شکل (۱) الگوی XRD مربوط به نمونه‌هایی با ترکیب $(x=0 \text{ و } 0.5wt\% \text{ و } 1wt\% \text{ و } 5wt\%)$ $3Ti/1/3Si/2C/xAl$ بعد از فرآیند آسیاکاری به مدت زمان ۴۰ ساعت را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از شکل (۱، ب) مشاهده می‌شود، هنگامی که مقدار ۰/۵ درصد وزنی آلومینیوم به ترکیب اولیه افزوده می‌شود، علاوه بر پیک‌های TiC ، Ti و Si موجود در حالتی که ترکیب اولیه بدون آلومینیوم به مدت زمان ۴۰ ساعت آسیاکاری شد (شکل (۱، الف))، پیک‌های مربوط به فاز $TiSi_2$ نیز مشاهده می‌شود که این امر به این علت می‌باشد که آلومینیوم به دلیل این که نقطه ذوب پایینی دارد، با ایجاد منطقه مذاب (ذوب موضعی ذرات Al به علت برخوردی مکرر در فرآیند آسیاکاری) فضاهای خالی بین پودرها را پر می‌کند و انتقال جرم و حرارت را بهبود و همچنین سرعت نفوذ ذرات موجود در نمونه را افزایش می‌دهد و به عبارت دیگر، باعث افزایش سرعت روند واکنش‌ها در سیستم $Ti-Si-C$ می‌شود و در نتیجه فاز میانی $TiSi_2$ در الگوی XRD نمونه حاوی ۰/۵Al نسبت به نمونه بدون Al نیز مشاهده می‌شود.

در شکل (۱، ج) تصویر الگوی پراش برای مقداری که آلومینیوم ۱ درصد وزنی به ترکیب اولیه افزوده شده است را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، شدت نسبی پیک‌های TiC ، Ti و Si کاهش یافته است و متعاقباً مقدار ناچیزی بر درصد فاز میانی $TiSi_2$ افزوده شده است.

در این روابط W_{TC} و W_{TSC} به ترتیب نشان‌دهنده درصد وزنی Ti_3SiC_2 و TiC و I_{TC} و I_{TSC} به ترتیب بیانگر شدت پیک Ti_3SiC_2 در صفحه (۱۰۴) و TiC در صفحه (۲۰۰) می‌باشند.

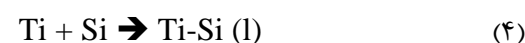
همچنین جهت مشاهده ریزساختار مربوط به هریک از نمونه‌ها، تصویربرداری به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۱ (MIRA3 TESCAN) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۲ صورت گرفت. تعیین اندازه ذرات نیز به وسیله نرم‌افزار SEMAFORE نسخه 5.21 صورت گرفت. این اندازه‌گیری از تعداد ۲۰۰ ذره انجام شد که میانگین آن‌ها محاسبه و گزارش شده است.

نتایج و بحث

جهت درک و توجیه بهتر فازهای پدید آمده در این تحقیق لازم است قبل از هر چیز، مکانیزم واکنش‌های صورت گرفته برای تشکیل مکس فاز Ti_3SiC_2 با استفاده از پودرهای عنصری مورد بحث قرار گیرد. در آغاز فرایند سنتز، با توجه به این که گرمای تشکیل (آنتالپی) واکنش (۳) بیش‌تر از سایر واکنش‌های ممکن است و همچنین به دلیل میل ترکیبی شدید تیتانیوم و کربن؛ این واکنش در محدوده‌ی دمایی ۸۷۰ درجه سانتی‌گراد و در حالت جامد انجام می‌پذیرد.



واکنش (۳) بسیار گرماده است. در ادامه در اثر گرمای آزاد شده از واکنش (۳) در دماهای نزدیک به نقطه یوتکتیک (۱۳۳۰ درجه سانتی‌گراد) مطابق واکنش (۴) مایع یوتکتیک $Ti-Si$ تشکیل می‌گردد.



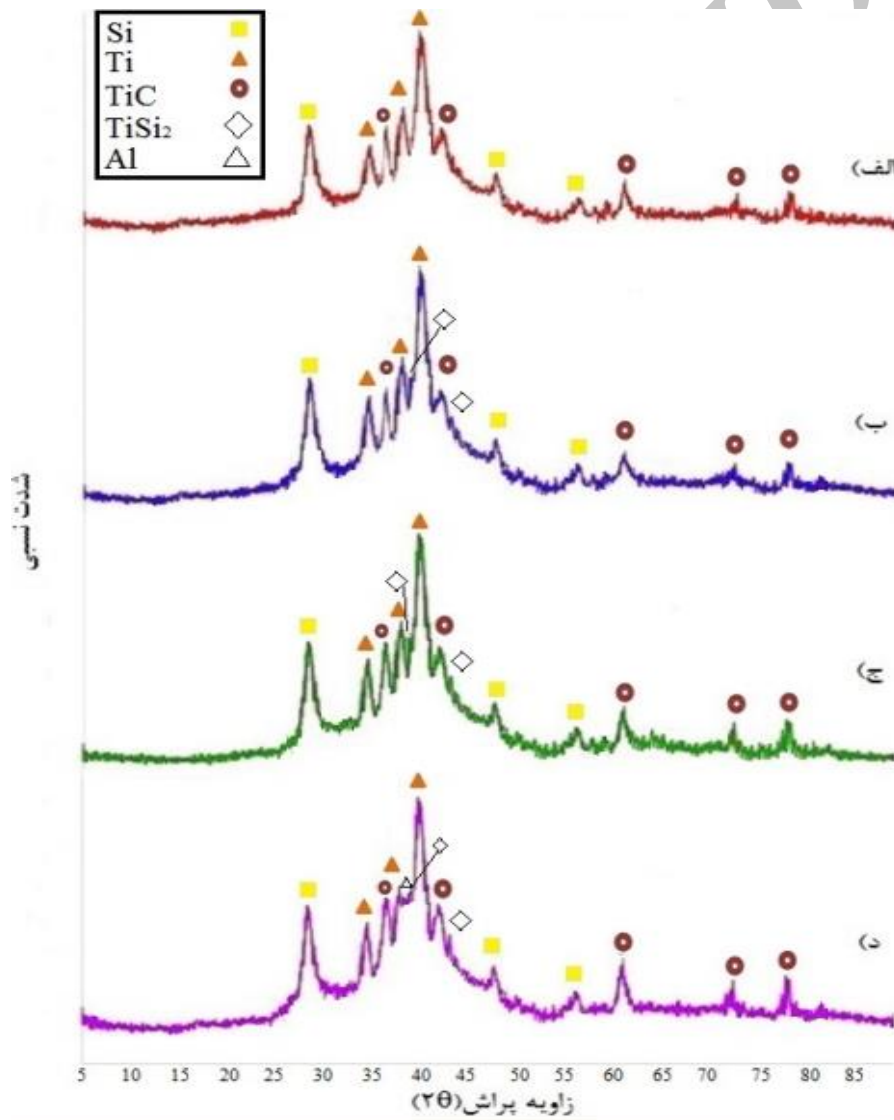
در نهایت مطابق واکنش (۵)، Ti_3SiC_2 در فصل مشترک بین فاز مایع یوتکتیک و ذرات TiC تشکیل می‌شود [۲۱].

¹ - Field Emission Scanning Electron Microscopy

² - Energy-dispersive X-ray spectroscopy

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در آزمایش

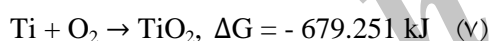
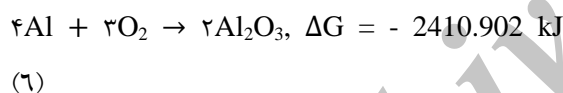
نوع پودر	اندازه ذرات (μm)	شرکت سازنده	میزان خلوص (%)
تیتانیوم	≤ 20	نانو بنیان آسیا	۹۸/۶۵
سیلیسیم	۲-۵	نانو بنیان آسیا	≥ 98
گرافیت	≤ 30	Merck	≥ 99
آلومینیوم	≤ 400	Merck	≥ 98



شکل ۱- الگوهای XRD پس از فرآیند آسیاکاری به مدت ۴۰ ساعت از نمونه‌های اولیه با درصد‌های مختلف افزودنی Al:

الف) ۰، ب) ۰/۵، ج) ۱ و د) ۱/۵

(۲، ج) به مقدار کمی کاهش یافته و با توجه به جدول (۳) به مقدار ۷۰ درصد رسیده است و همچنین پیک‌های جدیدی مربوط به فازهای Al_2O_3 و Ti_3Al در این الگو ظاهر شده است. دلیل به وجود آمدن فاز Al_2O_3 احتمالاً این است که با توجه به ترمودینامیک واکنش‌های (۶) و (۷) (در ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) مشاهده می‌شود، قدر مطلق مقدار ΔG واکنش اکسید آلومینیوم بسیار بالاتر از اکسید تیتانیوم بوده و از آنجایی که خلوص گاز آرگون مصرفی و همچنین مواد اولیه مورد استفاده ۱۰۰ درصد نمی‌باشند و همین‌طور تمایل آلومینیوم برای واکنش با اکسیژن بالا بوده، این فاز جدید در این مقدار افزودنی آلومینیوم به وجود آمده است و با توجه به شکل (۲، د) از آنجایی که پیک مربوط به فاز عنصری آلومینیوم وجود دارد؛ احتمالاً زمانی که تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرد، آلومینیوم با مقداری از تیتانیوم واکنش داده و فاز Ti_3Al به وجود آمده است. همچنین می‌توان به این نکته اشاره کرد که ممکن است اکسید تیتانیوم تشکیل شده باشد؛ اما به جهت این‌که مقدار آن خیلی کم بوده یا آمورف شده در الگوی XRD قابل مشاهده نیست.



با توجه به نتایج به دست آمده از روش ریتولد بیش‌ترین درصد مکس فاز Ti_3SiC_2 و کم‌ترین درصد TiC مربوط به نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با ۱ درصد افزودنی Al می‌باشد. در جدول (۴) درصد فازهای Ti_3SiC_2 و TiC نمونه‌های موجود با استفاده از روش ژانگ و با فرض کامپوزیت دو فاز $Ti_3SiC_2 - TiC$ و حذف فاز $TiSi_2$ نیز آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با فرض کامپوزیت دو فاز $Ti_3SiC_2 - TiC$ نیز بیش‌ترین خلوص Ti_3SiC_2 برای نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با ۱ درصد افزودنی Al و به میزان ۷۵ درصد وزنی می‌باشد.

در شکل (۱، د) مقدار آلومینیوم افزوده شده به مقدار ۱/۵ درصد وزنی افزایش یافته که مجدداً روند کاهش شدت نسبی TiC و پهن شدن پیک‌های Ti و Si و افزایش مقدار ناچیزی فاز میانی $TiSi_2$ را نشان می‌دهد و همین‌طور به دلیل افزودن مقدار زیادی از آلومینیوم پیک مربوط به این عنصر نیز در این الگو قابل مشاهده است.

بررسی تأثیر افزودن Al بر میزان تشکیل Ti_3SiC_2 بعد از عملیات حرارتی تکمیلی

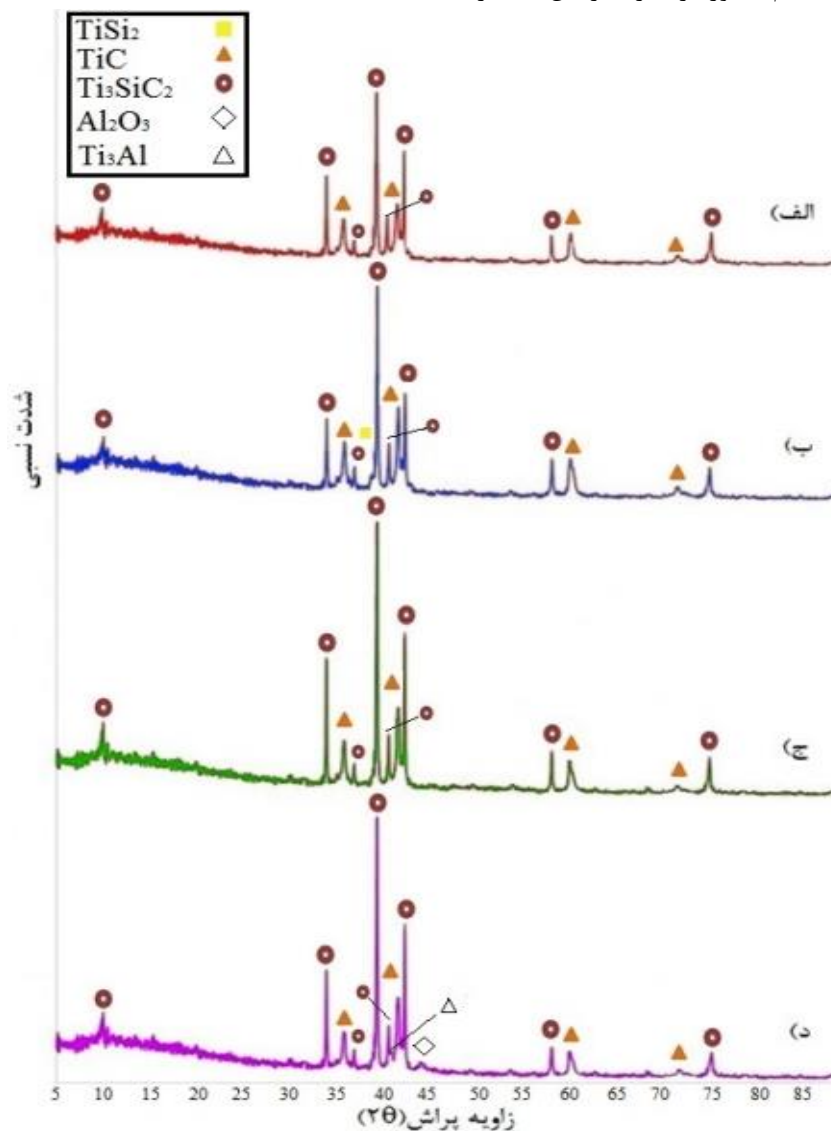
الگوی XRD نمونه‌های آسیاکاری شده به مدت زمان ۴۰ ساعت با ترکیب (۱/۵٪ و ۱٪ و ۰/۵٪ و x٪) $3Ti/1/3Si/2C/xAl$ بعد از فرآیند عملیات حرارتی تکمیلی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۲) نشان داده شده است. زوایای پراش به همراه اندیس صفحات کریستالوگرافی متناظر با آن برای فازهای موجود در این نمونه‌ها در جدول (۲) آورده شده است. همان‌گونه که در شکل (۲) مشاهده می‌شود به علت تشکیل کامل منطقه مذاب توسط آلومینیوم در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد [۲۲] و انجام واکنش‌های (۴) و (۵)، فاز Ti_3SiC_2 تشکیل شده است (شکل (۲، الف)). در شکل (۳) درصد فازهای موجود در نمونه برحسب درصد افزودنی آلومینیوم بر اساس روش ریتولد گزارش شده و مقادیر فازهای موجود نیز در جدول (۳) آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با توجه به جدول (۳) با افزودن آلومینیوم به مقدار ۰/۵ درصد به ترکیب اولیه، درصد تشکیل فاز Ti_3SiC_2 افزایش یافته و به مقدار ۶۵ درصد رسیده است و همچنین از درصد فازهای ناخالصی $TiSi_2$ و TiC کاسته شده است.

با توجه به شکل (۲، ج) (که تصویر الگوی پراش مربوط به نمونه‌ی عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد از پودرهای آسیا شده در مدت زمان ۴۰ ساعت با ترکیب (۱/۵٪) $3Ti/1/3Si/2C/xAl$ (x = ۱/۵) است) مشاهده می‌شود که در مقایسه با الگوی پراش شکل (۲، ب)، شدت نسبی پیک‌های Ti_3SiC_2 و TiC به ترتیب افزایش و کاهش یافته است و همچنین به این علت که واکنش (۵) به‌صورت کامل انجام شده پیک مربوط به فاز میانی $TiSi_2$ غیر قابل مشاهده است.

در شکل (۲، د) درصد فاز Ti_3SiC_2 نسبت به شکل

آلومینیوم، دلیلی علاوه بر نتایج آنالیز XRD است که اثبات می‌کند، این نقاط دارای ترکیب شیمیایی TiC بوده است که کم‌ترین مقدار TiC مربوط به نمونه با افزودنی یک درصد مولی آلومینیوم (شکل ۴، ج) بوده و بیش‌ترین مقدار فاز TiC مربوط به نمونه بدون افزودنی آلومینیوم است (شکل ۴، الف).

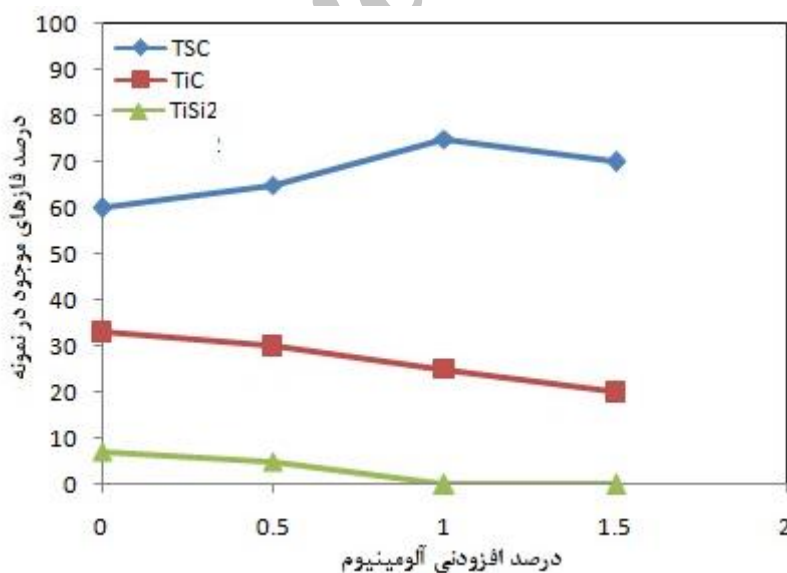
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی از نمونه‌های همراه با مقادیر مختلف افزودنی آلومینیوم که در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند، در شکل (۴) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که نقاط با ساختار لایه‌ای شکل مربوط به مکس فاز Ti_3SiC_2 بوده و نقاط با مورفولوژی هم‌محور مربوط به فاز TiC است. از مقایسه این تصاویر می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار افزودنی آلومینیوم مقدار ذرات با مورفولوژی هم‌محور کاهش یافته است که این کاهش نقاط با مورفولوژی هم‌محور در اثر افزایش مقدار



شکل ۲- الگوهای XRD نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد از نمونه‌های اولیه با درصدهای مختلف افزودنی Al: (الف) ۰، (ب) ۰/۵، (ج) ۱ و (د) ۱/۵

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

2θ (°)	اندیس های صفحه کریستالوگرافی	2θ (°)	اندیس های صفحه کریستالوگرافی
۱۰	(۰۰۲)	۴۱/۸۰۸	(۲۰۰)
۳۴/۰۹۶	(۱۰۱)	۴۲/۵۳۴	(۰۰۸)
۳۶/۰۹	(۱۱۱)	۴۳/۲	(۰۲۲)
۳۷/۰۹۰	(۱۰۳)	۵۸/۳۹۷	(۱۰۹)
۳۹/۱۰۱	(۳۱۱)	۶۰/۶۰۹	(۲۲۰)
۳۹/۵۴۹	(۱۰۴)	۷۲/۵۵۴	(۳۱۱)
۴۰/۸۲۲	(۱۰۵)	۷۵/۳۷۸	(۱۱۸)



شکل ۳- درصد فازهای موجود در نمونه‌های عملیات حرارتی شده بر حسب تغییرات درصد افزودنی آلومینیوم

جدول ۳- نتایج آنالیز فازی نمونه‌ها بر اساس روش ریتولد

میزان فاز موجود در نمونه (wt.%)			درصد افزودنی Al
Ti ₃ SiC ₂	TiC	TiSi ₂	
۶۰	۳۳	۷	۰
۶۵	۳۰	۵	۰/۵
۷۵	۲۵	۰	۱
۷۰	۲۰	۰	۱/۵

جدول ۴- نتایج آنالیز فازی بر اساس روش ژانگ و با فرض کامپوزیت دو فازی نمونه‌های موجود

میزان فاز موجود در نمونه (wt.%)		درصد افزودنی Al
Ti ₃ SiC ₂	TiC	
۷۰	۳۰	۰
۷۲	۲۸	۰/۵
۷۵	۲۵	۱
۷۲	۲۸	۱/۵

نموده‌اند [۵]. با توجه به الگوی پراش شکل (۲) و جدول (۲) مشاهده می‌شود که پیک مربوط به صفحه (۰۰۸) Ti₃SiC₂ برای نمونه‌های حاوی ۱ و ۱/۵ درصد آلومینیوم نسبت به دو نمونه‌ی دیگر افزایش یافته است که این امر نشان‌دهنده این است که رشد در جهت محور C اتفاق افتاده است که دلیلی برای وجود فاز مذاب در حین عملیات حرارتی می‌باشد به این جهت که رشد در مسیرهای شعاعی و طولی اتفاق افتاده است؛ اما با افزایش بیش‌تر مقادیر افزودنی آلومینیوم به ۱/۵ درصد تغییر زیادی در اندازه ذرات به‌وجود نیامده است که احتمال می‌رود، این عدم تغییر به سبب به وجود آمدن فازهای جدید Al₂O₃ و Ti₃Al در نمونه است. بدین صورت که مقداری از آلومینیوم مذاب صرف تشکیل فازهای Al₂O₃ و Ti₃Al شده است و همچنین با تشکیل این فازها موانعی در مقابل رشد مکس فاز Ti₃SiC₂ ایجاد می‌شود که حتی در مناطقی اندازه ذرات پودری نسبت به نمونه حاوی یک درصد آلومینیوم، کاهش اندازه ذرات را در پی دارد که در

از سوی دیگر مشاهده می‌شود که در دمای ثابت عملیات حرارتی یعنی ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، با افزایش درصد افزودنی آلومینیوم تا یک درصد، اندازه ذرات پودری افزایش پیدا می‌کند و با افزایش بیش‌تر آلومینیوم تغییر چندانی در اندازه ذرات مشاهده نمی‌شود. آلومینیوم در دمای حدود ۶۶۰ درجه سانتی‌گراد ذوب می‌شود به عبارت دیگر، از آنجایی که دمای عملیات حرارتی این پژوهش ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد است، آلومینیوم به‌صورت مذاب بوده و با ایجاد یک بستر مناسب مذاب، باعث افزایش فرآیند نفوذ می‌شود در نتیجه، باعث افزایش سرعت واکنش و نیز آزادی عمل رشد در جهت‌های مختلف شده و این امر سبب افزایش اندازه ذرات شده است.

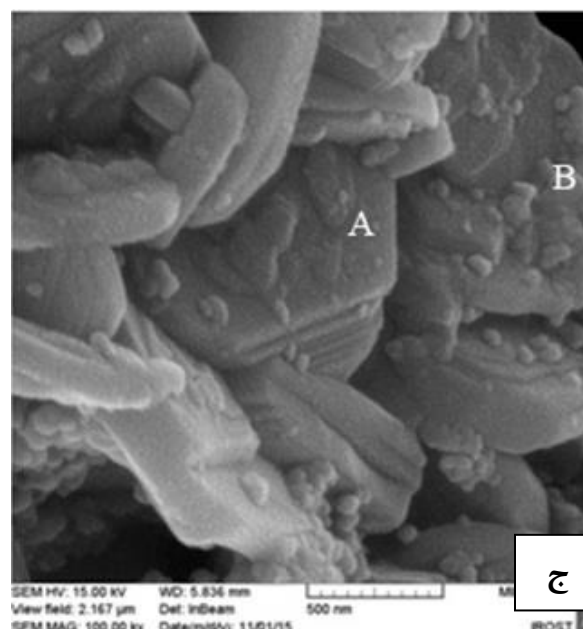
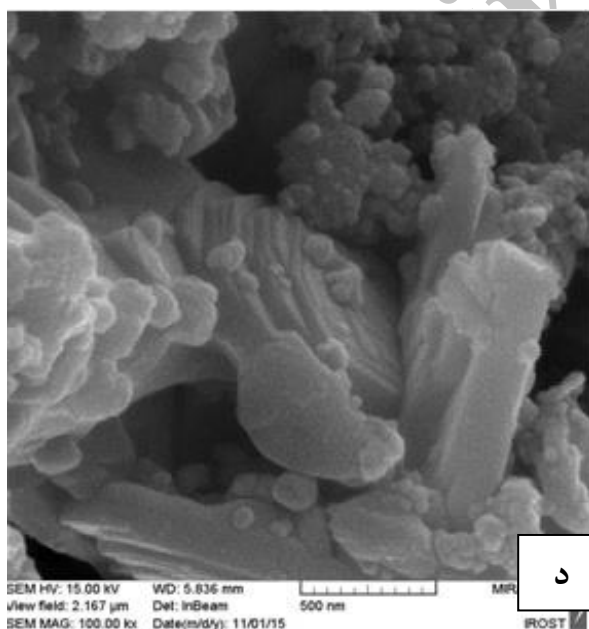
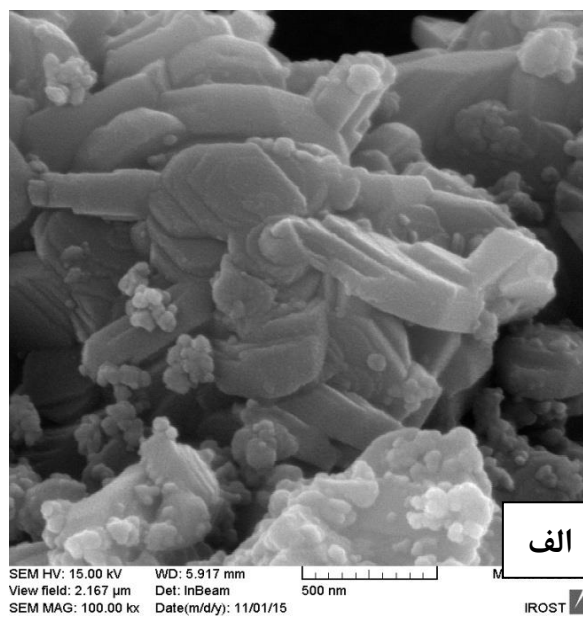
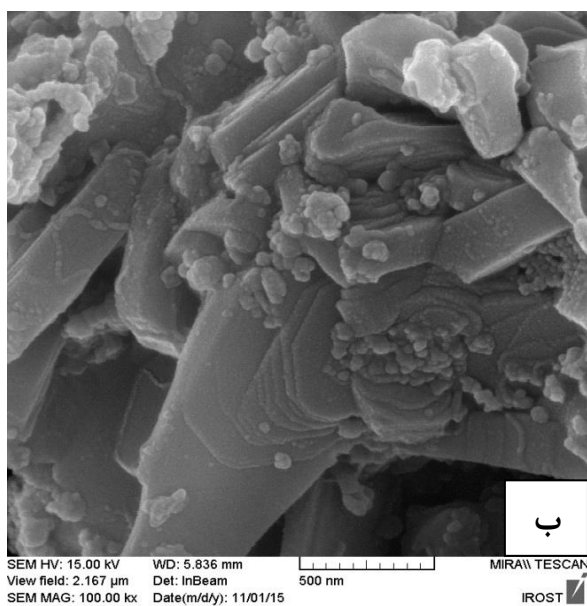
سو^۱ و همکارانش نیز چنین تغییراتی را با افزودن آلومینیوم و قلع و تشکیل فاز مایع در سیستم گزارش

1- Xue

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی از نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و حاوی یک درصد وزنی آلومینیوم نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ساختار نانو لایه‌ای مکس فاز حاصل به وضوح دیده می‌شود.

نهایت به‌طور میانگین این عدم تغییر در اندازه ذرات نسبت به نمونه حاوی یک درصد آلومینیوم مشاهده می‌شود.

همچنین میانگین اندازه ذرات برای افزودنی‌های آلومینیوم ۰، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد به ترتیب برابر با ۴۷۰، ۶۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۱۴۰ نانومتر است. در شکل (۵) تصویر



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی از نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد از نمونه‌های اولیه با درصد‌های مختلف افزودنی Al (الف) و ۰/۵ (ب) و ۱ (ج) و ۱/۵ درصد

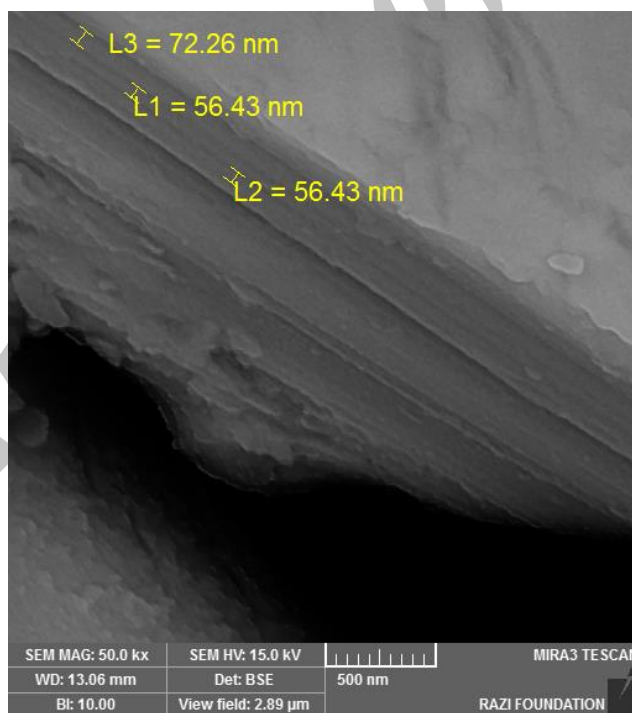
Ti, Si, C و Al به روش آلیاژسازی مکانیکی-عملیات حرارتی با موفقیت انجام شد.

بیشترین مقدار مکس فاز Ti_3SiC_2 سنتز شده معادل ۷۵ درصد وزنی می‌باشد و مربوط به نمونه $3Ti/1/3Si/2C/xAl$ ($x=1\%$) است که در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شده است. همچنین با افزایش درصد مولی آلومینیوم پس از عملیات حرارتی تکمیلی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه ذرات به جهت وجود فاز مایع افزایش یافتند که برای نسبت‌های آلومینیوم در مواد اولیه ۰، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی به ترتیب برابر با ۴۷۰، ۶۰۰ و ۱۲۰۰ نانومتر و با افزایش بیش‌تر به مقدار ۱/۵ درصد وزنی به جهت تشکیل فازهای $TiAl_3$ و Al_2O_3 که به نوعی به‌عنوان موانع رشد عمل می‌کنند، اندازه ذرات به ۱۱۴۰ نانومتر کاهش یافتند.

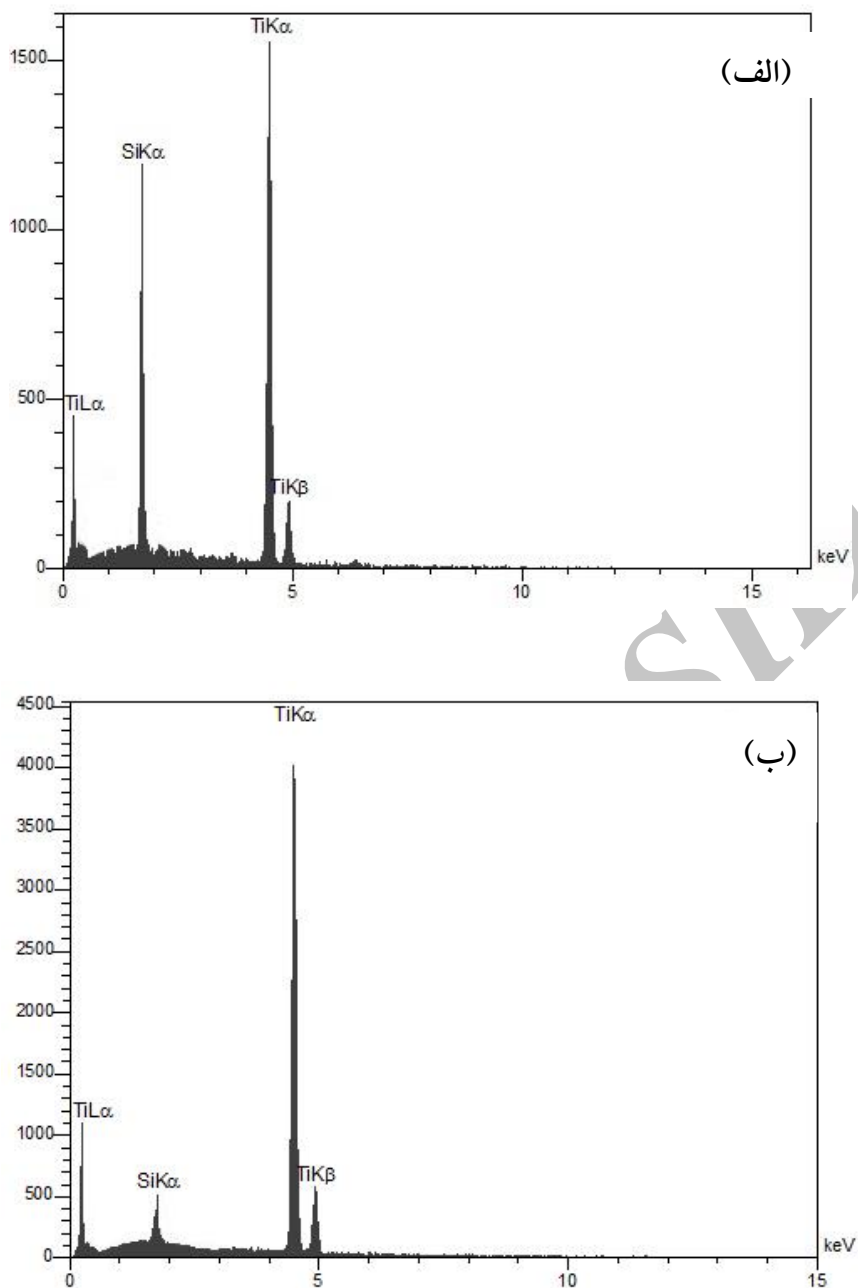
شکل (۶) آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نقاط A و B مشخص شده در شکل (۴، ج) را نشان می‌دهد. نقطه A مربوط به ساختار لایه‌ای است که دارای ترکیب شیمیایی Ti_3SiC_2 می‌باشد. همچنین نقطه B که نشان‌دهنده ذرات هم‌محور در تصویر است، دارای ترکیب شیمیایی TiC است که به سبب ریز بودن اندازه ذرات هم‌محور، آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس دارای خطا بوده و همراه با این نقطه، آنالیز همسایه‌های آن را نیز نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

افزودن مقدار بهینه‌ای از آلومینیوم به دلیل نقطه ذوب پایینی که دارد، با فازهای میانی تشکیل شده از جمله TiC و $TiSi_2$ واکنش داده و به جوانه زنی و سپس رشد مکس فاز Ti_3SiC_2 کمک شایانی نموده و در نتیجه سنتز مکس فاز Ti_3SiC_2 با استفاده از پودرهای عنصری



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی از نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و حاوی یک درصد وزنی آلومینیوم



شکل ۶- آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس مشخص شده در شکل (۴-ج)؛ الف) نقطه A و ب) نقطه B

References:

1- M. W. Barsoum and T. El-Raghy, "The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight," Am. Scientist, vol. 89, p. 33443, 2001.

2- S. Amini and M. W. Barsoum, "On the effect of texture on the mechanical and damping properties of nanocrystalline Mg-matrix composites reinforced with MAX phases," Materials Science and Engineering: A, vol. 527, pp. 3707-3718, 2010/06 2010.

- 3- M. W. Barsoum and M. Radovic, "Elastic and mechanical properties of the MAX phases," *Annual review of materials research*, vol. 41, pp. 195-227, 2011.
- 4- T. Scabarozzi, S. Amini, O. Leaffer, A. Ganguly, S. Gupta, W. Tambussi, et al., "Thermal expansion of select M n AX n , M= early transition metal, A= A group element, X= C or N phases measured by high temperature x-ray diffraction and dilatometry," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 013543, 2009.
- 5- M. Xue, H. Tang, and C. Li, "Synthesis of Ti₃SiC₂ Through Pressureless Sintering," *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 53, pp. 392-398, 2014/11 2014.
- 6- H. Abderrazak and M. Abdellaoui, "Synthesis and characterization of nanostructured silicon carbide," *Materials Letters*, vol. 62, pp. 3839-3841, 2008.
- ۷- م. شاه بندری سورانی، ر. ابراهیمی کهریزسنگی و ا. کرمیان، "بررسی پارامترهای موثر بر تف جوشی نانو کامپوزیت Al₂O₃-TiB₂ سنتز شده به روش مکانوشیمیایی و ارزیابی خواص مکانیکی آن"، *مجله مواد نوین*، جلد ۵، شماره ۴، ص ۶۸-۵۷، ۱۳۹۴.
- 8- J. S. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying," *Metallurgical transactions*, vol. 1, pp. 2943-2951, 1970.
- 9- J. Xue, D. Wan, S. E. Lee, and J. Wang, "Mechanochemical synthesis of lead zirconate titanate from mixed oxides," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, pp. 1687-1692, 1999.
- 10- H. Abderrazak, F. Schoenstein, M. Abdellaoui, and N. Jouini, "Spark plasma sintering consolidation of nanostructured TiC prepared by mechanical alloying," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 29, pp. 170-176, 2011.
- 11- A. Teber, F. Schoenstein, F. Têtard, M. Abdellaoui, and N. Jouini, "Effect of SPS process sintering on the microstructure and mechanical properties of nanocrystalline TiC for tools application," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 30, pp. 64-70, 2012.
- 12- J. F. Li, T. Matsuki, and R. Watanabe, "Mechanical-Alloying-Assisted Synthesis of Ti₃SiC₂ Powder," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, pp. 1004-1006, 2002.
- 13- J. F. Li, T. Matsuki, and R. Watanabe, "Combustion reaction during mechanical alloying synthesis of Ti₃SiC₂ ceramics from 3Ti/Si/2C powder mixture," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, pp. 1318-1320, 2005.
- 14- H. Orthner and R. Tomasi, "Reaction sintering of titanium carbide and titanium silicide prepared by high-energy milling," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 336, pp. 202-208, 2002.
- 15- S. B. Li and H. X. Zhai, "Synthesis and reaction mechanism of Ti₃SiC₂ by mechanical alloying of elemental Ti, Si, and C powders," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, pp. 2092-2098, 2005.
- 16- J.-O. Zhu, B.-C. Mei, X.-W. Xu, and J. Liu, "Effect of aluminum on the reaction synthesis of ternary carbide Ti₃SiC₂," *Scripta materialia*, vol. 49, pp. 693-697, 2003.
- 17- J. Zhang, L. Wang, W. Jiang, and L. Chen, "Fabrication of high purity Ti₃SiC₂ from Ti/Si/C with the aids of Al by spark plasma sintering," *Journal of alloys and compounds*, vol. 437, pp. 203-207, 2007.
- 18- H. Zhang, Y. Zhou, Y. Bao, M. Li, and J. Wang, "Intermediate phases in synthesis of Ti₃SiC₂ and Ti₃Si(Al)C₂ solid solutions from elemental powders,"

Journal of the European Ceramic Society, vol. 26, pp. 2373-2380, 2006.

19- H. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," Journal of applied Crystallography, vol. 2, pp. 65-71, 1969.

20- Z. Zhang, Z. Sun, and H. Hashimoto, "Rapid synthesis of ternary carbide Ti_3SiC_2 through pulse-discharge sintering technique from Ti/Si/TiC powders," Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 33, pp. 3321-3328, 2002.

21- F. Sato, J.-F. Li, and R. Watanabe, "Reaction synthesis of Ti_3SiC_2 from mixture of elemental powders," Materials Transactions, JIM, vol. 41, pp. 605-608, 2000.

22- Z. Sun, Y. Zou, S. Tada, and H. Hashimoto, "Effect of Al addition on pressureless reactive sintering of Ti_3SiC_2 ," Scripta materialia, vol. 55, pp. 1011-1014, 2006.

Archive of SID