

TirSiCr تولید سرامیک نانولایهای

حمزه فراتیراد*، محمد قنادی مراغه، حمیدرضا بهاروندی پژوهشکدهی مواد و سوخت هستهای، پژوهشگاه علوم و فنون هستهای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران ـ ایران

چکیده: تر کیبات سهتایی نانولایه ی، Tir,SiC، یک گروه جدید از مواد هستند که ویژگیهای فلزها و سرامیکها را نشان می دهند. ، Tir,SiC شبیه فلزها، هدایت حرارتی و الکتریکی بالا، مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی، سختی پایین و ماشین پذیری خوبی را نشان می دهد. هم چنین Tir,SiC، مشابه یک سرامیک مدول یانگ بالا، استحکام در دمای بالا و مقاومت در برابر اکسایش خوبی دارند. در این مقاله، قطعات Tir,SiC، از Tir,SiC، مشابه یک سرامیک مدول یانگ بالا، استحکام در دمای بالا و مقاومت در برابر اکسایش خوبی دارند. در این مقاله، قطعات Tir,SiC، لریق مذاب خورانی مایع سیلیکون به درون پیش سازه هایی از پودر Tir سنتز می شود. قرص سیلیکون به شکل منبع فلز مذاب، بالای نمونه ها قرار طریق مذاب خورانی مایع سیلیکون به درون پیش سازه هایی از پودر Tic سنتز می شود. قرص سیلیکون به شکل منبع فلز مذاب، بالای نمونه ها قرار داده می شود. ترکیب اولیه را می توان با فرمول Tir/Ir نشان داد. تشکیل فاز و ریز ساختار با XRD و MES مجهز به آنالیز عنصری EDS بررسی شد. نتایج نشان داد که پیش سازه ی Tir, با XC و سنتز می شود. قرص سیلیکون به شکل منبع فلز مذاب، بالای نمونه ها قرار بررسی شد. ترکیب اولیه را می توان با فرمول Tir/Ir نشان داد. تشکیل فاز و ریز ساختار با XRD و XRD مجهز به آنالیز عنصری Tir,SiC بررسی شد. ترکیب اولیه را می توان با فرمول Tir/Ir نشان داد. تشکیل فاز و ریز ساختار با XRD و XED مجهز به آنالیز عنصری داده می شود. ترکیب اولیه را می توان با فرمول Tir/Ir نشان داد. تشکیل فاز و ریز ساختار با XCD و XCD مجهز به آنالیز عنصری Tir,SiC و تری می شود. ترکیب نمان داد که پیش سازه ی Tir، به SiC و ریز می می شود و در کنار مکس فاز ناخالصی Tir ترز می می شود و در کنار مکس فاز تا آنالی می می شود و در کنار می می شود. هم چنین مشخص شد که تر کیب نمونه ها به زمان مذاب خورانی به شدت و ابسته می شود. هم چنین می می شود و در کنار مکس فاز ناخالصی Tir,SiC و تری می ترون می می شود. هم چنین مشخص شد که تر کیب نمونه ها به زمان مذاب خورانی به شدت و استه می شود. هم شود. هم چنین مشخص شد که تر کیب کات ترونای به می شود. می ترونای می می شود و ترونای با Tir,SiC و ترونای می ترونای به می می شود. می ترونای می

كليدواژه ها: كاربيد تيتانيم، مكس فاز ، TirSiC، ريخته گرى ژلى، مذاب خورانى

Production of Ti₃SiC₂ Nanolayered Ceramic

H. Foratirad*, M. Ghanadi Maragheh, H.R. Baharvandi

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

Abstract: The nanolayered ternary compound Ti_3SiC_2 is a representative of those materials that exhibit the characteristics of both metals and ceramics. Similar to metals, Ti_3SiC_2 shows high electrical and thermal conductivity, high thermal shock resistance, ductility and good machinability. Further, similar to a ceramic, Ti_3SiC_2 has a high Young's modulus, as well as, high temperature strength and oxidation resistance. In this paper, T_3SiC_2 bulks have been synthesized by infiltrating Si liquid into a porous preform composed of solid TiC powders. Silicon pellets were placed on the top of the precursor pellets as the liquid source. The starting compositions can be represented by the formula 3TiC/1.3Si. The phase formation and microstructure were investigated by the X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) equipped with an energydispersive spectroscopy (EDS) system. The results demonstrated that the TiC preform could react with Si in order to MAX phase synthesis and SiC impurities appeared in the cross section of the samples. It is found that the compositions of the samples strongly depended on the time of infiltration. Moreover, an increase in the time, decomposed Ti_3SiC_2 into TiC compound.

Keywords: Titanium Carbide, Ti₃SiC₂ MAX Phase, Gelcasting, Infiltration

hforatirad@aeoi.org.ir

۱. مقدمه

با توجه به مسائل پیش آمده در خصوص حوادث طبیعی و خطاهای انسانی، نیاز به ایمن سازی هر چه بیش تر در صنایع هستهای احساس می شود. بروز حوادث مختلفی نظیر حادثهی راکتورهای اتمی تریمایل آیلند و فوکوشیمای ژاپن در سال ۲۰۱۱ که در آنها قطع برق تأسیسات^(۱) منجر به حادثهی فقدان خنکساز^(۲) (LOCA) و ذوب هستهی راکتور و آزادسازی محصولات شکافت شد، باعث شد که عیوب غلاف های آلیاژی پایه زیرکونیم و نیاز به جایگزینی آن با غلاف هایی از جنسی متفاوت آشکار شود [۱-۵]. با توجه به ضرورت اصلاح غلافهای سوخت، از سال ۲۰۱۱ روی فناورییهایی تمرکز شده است که توانایی سوخت هستهای در برابر وقایع شدید را افزایش دهسد. از بسین بسردن کامل زوال و تخریب سسوخت، مسئلهای چالش برانگیز است، ولی استفاده از مواد مناسب به منظور كاهش أكسايش در وقايع شديد قبل از تخريب كامل هستهی راکتور و آزادسازی محصولات شکافت، میتواند زمان مناسب را برای رفع مشکلات احتمالی در اختیار اپراتورها قرار دهد [۶، ۷].

طبق قوانین فدرال آمریکا، الزامات و حدود قابل پذیرش برای آستانهی شرایط فقدان خنکساز به صورت مجزا در ۵ دسته تقسیم بندی شده است [۸]: (۱) دمای بیشینهی غلاف: دمای بیشینهی اجزای سوخت نباید فراتر از ۲[°] ۲۰۴۴ باشد، (۲) مقدار کلی اُکسایش غلاف نباید بیش تر از ۲۱/۰ برابر ضخامت کلی غلاف قبل از اُکسایش باشد، (۳) مقدار کلی هیدروژن تولید شده از واکنش شیمایی غلاف با آب یا بخار نباید بیش تر از ۲۰/۰ برابر مقدار فرض شدهای باشد که در آن تمام غلاف فلزی احاطه-کننده مورت واکنش بتواند تولید شود، (۴) مقدار فرایند خنگسازی بدون تغییر باقی بماند، (۵) بعد از هر فرایند خنگسازی موفقیت آمیز هسته، دمای محاسبه شدهی هسته باید در مقادیر پایین قابل پذیرش حفظ شود و حرارت واپاشی در یک دورهی زمانی برای گونه های پر توزا با نیمه عمر بالا از سطح غلاف حذف شود.

به منظور کاهش خطرهای بالقوهی موجود در استفاده از غـلاف،اي زيركونيمي، آژانـس بـينالمللـي انـرژي اتمـي و سازمان های مرتبط در کشورهای مختلف، از سال ۲۰۱۲ پیژوهش برای تولید غلاف های مقاوم در برابر آسیب^(۳) (AFTC) با ویژگیهایی نظیر مقاومت در برابر تولید و جذب هیدروژن، مقاومت به حرارت و شوک های حرارتی با قابلیت انتقال حرارت مناسب، مقاومت به أكسايش، خوردكي، خزش، تورم و حفظ خواص مکانیکی در دمای بالا، پایداری فازی در دمای بالا، ضریب انبساط حرارتی مناسب، و مقاوم در برابر پرتوهای نوترونی را سرلوحهی پروژههای پژوهشی خود قرار دادهانـد [۹-۱۲]. با توجه به چالش ها و خطرهای احتمالی موجود در استفاده از غلافهای زیرکونیمی مرسوم، نیاز فراوانی به جای گزینی این غلافها با غلافهايي با آستانهي آسيب بالا احساس مي شود. یکی از فناوری های مورد بررسی، جای گزینی کامل غلاف های موجود با سرامیکهای جدید مانند مکس فاز TirSiCr و یا پوششدهی غلافهای زیرکونیمی با مکس فازها است. مکس فاز TirSiCr به صورت معمول از اختلاط پودرهای اولیهی مختلفي از جمله TiC/Si ،Ti/Si/TiC ،Ti/SiC/C ،Ti/Si/C و TiH_r/Si/TiC تولید می شود. روش های مختلفی از جمله سنتز بدون فشار [۱۳]، فشار ایزواستاتیک گرم واکنشی ^(۴)(HIP) [۱۴]، سنتز خوداحتراقی دمای بالا ^(۵)(SHS) [۱۵]، آلیاژسازی مكانيكي ⁽⁹⁾ (MA) [18]، سنتز تخليهاي يالسي ^(۷) ذوب قوسمى (٨) [18] و مذاب خوراني (٩) [19] به منظور توليد مکس فاز TirSiCr استفاده شده است. اگرچه با استفاده از روشهای سنتز تخلیهای پالسی و فشار گرم، خواص مطلوبی از محصول به دست مي آيد، اما ساخت قطعات پيچيده و با ابعاد بزرگ مشکل است و قطعات ساخته شده نیاز به ماشین کاری دارند. روش های آلیاژسازی، ذوب قوسی و سنتز خوداحتراقی دمای بالا نیز کارایی بالایی برای تولید پودر مکس فاز TirSiCr ندارند و به یک مرحلهی اضافی برای شکل دادن به پودر حاصل نیاز دارند. در روش سنتز بدون فشار، علاوه بر امکان ساخت قطعهی نهایی با ابعاد بزرگ، هزینهی ساخت قطعهی نهایی نیز نسبت به ساير روش ها كم تر است، ولي ساخت قطعاتي با شكل-های پیچیده با این روش با محدودیت هایی همراه است. روش

مذاب خورانی پیشسازههای TiC، یکی از روشهای نسبتاً جدید برای ساخت بدنه های TirSiCr است. مقالات اند کی در مورد تولید مکس فاز TirSiCr با استفاده از روش نفوذدهی مذاب به درون پیش سازه وجود دارد. تعدادی از پژوهشگران [۲۱، ۲۱]، روی روش نفوذدهی، پژوهش هایی انجام دادهانـد و از روش فشار سرد برای ساخت پیش سازه استفاده کردهاند. این پژوهشگران حتی در روش فشار سرد نیز روی میزان اثر گذاری پارامترهای فشار که به طور مستقیم روی میزان و تعداد حفرهها و به دنبال آن روى ميزان نفوذ مذاب سيليكون اثر گذارند، هيچ گونه بررسی انجام ندادهاند. علاوه بر ایـن فراینـد، فشـار تـکمحوری سرد می تواند منجر به تولید تنش در قطعه شود و همچنین توزیع حفرهی نامناسبی را در قطعه به ویژه قطعات بزرگ ایجاد کند. استفاده از روش ریخته گری ژلهای به منظور تولید پیشسازه، امکان کنترل ریزساختار بدنیهی خیام از نظر میزان و پراکنیدگی حفرهها و تخلخلها را فراهم مي كند و محصولي مطلوب از نظر ساختار و استحکام مکانیکی مناسب، به دست می آید. خواص مکانیکی مناسب، این امکان را فراهم می آورد که قطعات در فرايند جابهجايي يا ماشين كاري بدنهي خام، قبل از سينتر نهايي، استحکام مناسبی داشته باشند. یکی دیگر از ویژگی های این روش نسبت به سایر روش ها، امکان ساخت قطعاتی با ابعاد یپچیده و شکل نهایی است [۲۱، ۲۱].

در این پژوهش سعی شده است که با استفاده از روش ریخته گری ژلهای که امکان کنترل ریزساختار بدنهی خام از نظر میزان و پراکندگی حفرهها و تخلخلها را فراهم می کند، محصولی مطلوب از نظر ساختار و استحکام مکانیکی مناسب فراهم شود، و در مرحلهی بعد با تزریق مذاب سیلیکون به داخل پیش سازه، مکس فاز TirSiCr تولید شود.

۱.۲ مواد و تجهیزات

پودر TiC مورد استفاده برای تمام آزمایش ها از شرکت Pacific Particulate Materials با اندازهی دانهی ۳ تا ۵۹ ۵ و مقدار کربن آزاد ۰٬۱۱٪ خریداری شد. در ابتدا، آنالیز Malvern Instruments توزیع اندازهی دانه با Mastersizer 2000 مدل 2000 مدل مدر نیز با

تجهیز میکروسکوپ الکترونی روبشی، SEM بررسی شد. شکل ۱. الف، توزیع اندازهی دانهی ذرات TiC را نشان می دهد. همان طوری که مشخص است، متوسط اندازهی ذرات (d50) زیر µm ۵ است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر نیز در شکل ۲. ب نشان داده شده است. همان طوری که در تصویر دیده میشود، اندازهی بیش تر ذرات زیر µm ۵ است و ذرات ظاهری نامنظم و شکلی تا حدی صفحه ای دارند. این مورفولوژی می تواند به دلیل فرایند تولید پودر باشد، زیرا پودر TiC برای رسیدن به ابعاد مورد نظر تحت فرایند آسیاب قرار گرفته است و شکل نامنظم ذرات و فراوانی پودرهای شکستهی ریز، تأییدی بر این مطلب است. سطح ویژهی پودرهای شکستهی ریز، تأییدی بر Sugaracheror این مطلب است. مطح ویژه می پودر خریداری شده با آنالیز مدل Nova اندازه گیری، و ۲/۲ m⁷/ > تعیین شد.





شکل ۱. (الف) آنالیز توزیع اندازه و (ب) مورفولوژی پودر TiC مورد استفاده.



شکل ۲. تغییر تخلخل نمونهها به صورت تابعی از (الف) بارگذاری پودر سرامیکی و (ب) مقدار منومرها.

فلز سیلیکون به صورت تودهای با خلوص ۹۹٬۶٪ (Nanjing Metal Co., Ltd.) در فرایند مذاب خورانی استفاده شد. سیستم منومری آبی مورد استفاده در این پژوهش، سیستم آکریلاتی با آکریل آمید ^(۱۱)(AM) به صورت منومر اصلی، دی-متیلن بیس آکریل آمید ^(۱۱)(MBAM) به صورت منومر زنجیره-ساز در نسبت AM به MBAM برابر با ۱۲٫۵، تترامتیلن دی آمین ^(۱۳)(TEMED) به صورت کاتالیزور و پرسولفات آمونیم ^(۱۳)(APS) به صورت آغاز گر (نسبت آغاز گر به مجموع منومرها ^(۱۹)(APS) به مورت آغاز گر برابر با ۱۰٫۵) در نظر گرفته ^(۱۹)(۲۰٬۹ و نسبت کاتالیزور به آغاز گر برابر با ۱٫۰۵) در نظر گرفته شدند. همچنین به منظور پراکنده سازی پودر کات در محیط آبی، شدند. همچنین به منظور پراکنده سازی پودر کات در محیط آبی، (TMAH) است دوزنــــی) بــــا وزن مولکــولی (محلـــول ۲۵ درصــد وزنـــی) بـــا وزن مولکــولی (محلــول ۵۵ درصــد وزنـــی) بـــا وزن مولکــولی (محلــول ۵۵ درمــد وزنــی) بـــا وزن مولکــولی چهارگانه با فرمول مولکولی ۲MAH یک نمک آمونیمی پژوهش های قبلی، غلظت ۲٬۰۰٪ وزنی پودر خشک و Hp برابر با

۹ برای پراکنده ساز بهینه در نظر گرفته شد [۲۲]. نتایج آنالیز TG برای سیستم منومری (AM+MBAM) نشان می دهد که میزان کربن باقی مانده بعد از پیرولیز این سیستم منومری کم تر از ۱٪ وزنی است که در مقایسه با پودر کاربید تیتانیم مورد استفاده در نمونه ها، کم تر از ۰٬۰۱ وزنی است و در عمل تغییر محسوسی در ترکیب شیمیایی پودر اولیه ندارد [۲۳].

۲.۲ روش انجام آزمایشها

در این پژوهش، روش ریخته گری ژلی به منظور ساخت پیش-سازه های TiC استفاده شده است. در مرحله ی اول، مقادیر مختلف منوم های AM و MBAM به ترتیب و مطابق با درصدهای وزنی انتخابی به آب یونزدایی شده افزوده، و با استفاده از همزن مغناطیسی، محلول کاملاً شفافی تهیـه شـد. در مرحلهی بعد، پراکندهساز به محلول اضافه، و بعد از تنظیم pH، پودر کاربید تیتانیم به آرامی به پیش محلول اضافه شد. به منظور تهيه دوغابي با تركيب كاملاً يكنواخت، عمليات اختلاط بعد از پایان افزودن پودر به پیش محلول به مدت ۲h ادامه پیـدا کـرد. در پایان به منظور آغاز فرایند تشکیل ژل کاتالیزور و آغازگر در نسبت هاي انتخابي به دوغاب افزوده، و بلافاصله دوغاب در داخل قالبهای پلاستیکی با ابعاد ^۲۳۰ mm ۲۰×۴۵ ریخته گری شد. به منظور خروج هوای محبوس در داخل دوغاب ریخته گری شده از قالب، بلافاصله بعد از اتمام فرايند ريخته گرى، قالب ها در داخل محفظهی شیشهای تحت خلا Pa ۲۰-۲ هواگیری شدند. بعد از اتمام این فرایند، دوغابها به مدت ۳۶h در داخل قالب در دمای محیط خشک، و بعد از خروج از قالب، نمونه ها به مدت ۴۸h ساعت در آون در دمای C[°]۲۰۰ خشک شدند. به منظور جلوگیری از ایجاد ترک در نمونه ها در حین خروج رطوبت، با قرار دادن ظرفي حاوى آب در تمام مدت خشك شدن، رطوبت نسبي در اتمسفر خشک کن ايجاد شد و دما به صورت تـدريجي افزایش یافت. فرایند پیرولیز نمونهها در دمای C°۶۰۰، در کوره-ای لولهای تحت جریان گاز آرگون با نرخ گرمایش C/mim° ۳ و زمان ماندگاری در دمای بیشینهی برابر با ۱h انجام گرفت. بعـد از اتمام فرایند خروج مواد فرار از داخل قطعات، نمونه ها برای انجام آزمایشهای موردنظر برش داده شدند. فرایند نفوذدهی یا مذاب خورانی از طریق نفوذ مذاب فلز سیلیسیم در دماهای بالای

Ð

نقطه ی ذوب فلز به درون پیش سازه ی متخلخل TiC انجام پذیرفت. برای انجام فرایند مذاب خورانی، تکههایی از سیلیکون روی پیش سازه های متخلخل TiC قرار داده شد و سپس مجموعهي بدنه خام به همراه سيليكون درون بوتههاي آلومينايي قرار داده شدند. فرایند مذاب خورانی در داخل کوره مقاومتی VPR Furnace با گرماساز تنگستنی و با قابلیت تنظیم نرخ گرمایش، در دماهای مختلف بالای دمای ذوب فلز و زمان های نگهداری متفاوت تحت خلا Pa ^{۲-۱}۰۰×۲ انجام شد. به منظور جبران تبخیر سیلیکون در بالای نقطهی ذوب، مقدار سیلیکون بیش تر از مقدار استو کیومتری در نظر گرفته شد [۱۴،۱۳]. آزمون استحکام خمشی به روش سهنقطهای و مطابق با استاندارد ASTM C1161 [۲۴]، و درصد تخلخل و چگالی نهایی پیش-سازهها و نمونه های نهایی براساس استاندارد ASTM C373 [۲۵] با استفاده از روش ارشمیدوس تعیین شدند. به منظور تعیین فازهای تشکیل شده در نمونه ها بعد از فرایند مذاب خورانی، آزمون پراش اشعه ایکس با دستگاه STOE مدل stidy-MP انجام شد. درصدهای وزنی فازهای SiC ، Tic و TirSiC از معادلات زير قابل محاسبه خواهند بود:

$$W_{\rm TSC} = \frac{K}{K + I_{\rm TC} / I_{\rm TSC}} \tag{1}$$

$$W_{\rm sic} = \frac{I_{\rm TC} / I_{\rm TSC}}{\sqrt{A + I_{\rm siC}} / I_{\rm TSC}}$$
(Y)

(۳)

$$W_{\rm TC} = \frac{I_{\rm TC} / I_{\rm TSC}}{K + I_{\rm TC} / I_{\rm TSC}}$$

که در این رابطه، I_{TC} شدت قلهی بیشینه برای صفحات (۲۰۰) و یا (۱۱۱) فاز Tic، و I_{TSC} شدت قلهی بیشینهی بسرای صفحهی (۱۰۴) فاز TirSiC است. ثابت K هنگامی که شدت قلهها به صورت TirSiC است. ثابت Jic(۲۰۰)/TirSiC و یا شدت قلهها به صورت TiC(۲۱۰۱)/TirSiC و یا ۱۰۴ است [۲۶]. درصد فاز SiC از رابطهی (۲)، و شدت برای قلهی (۱۱۱) فاز کاربید سیلیسیم (Isic) محاسبه خواهد شد. ریز ساختار بدنههای خام و سرامیک مکس فاز نهایی با استفاده از

میکروسکوپهای FE-SEM, TESCAN- MIRA 3 LMU میکروسکوپهای و مجهز به طیفسنجی پراش انرژی (EDS) بررسی شد.

۳. نتایج و بحث

به منظور بررسی تأثیر مقدار منومر بر خلوص مکس فاز نهایی، سطوح میانی ۱۵ و ۲۵٪ وزنی، و زمان مذاب خورانی ۱h در نظر گرفته شد (جدول ۱). سطوح انتخابی برای متغیرهای مقدار منومرها و مقدار بار گذاری پودر کاربید تیتانیم در زمان مذاب خورانی h، و دمای مذاب خورانی ثابت C° ۱۵۰۰ (دمای بهینه با توجه به منابع مطالعاتي [١٣-١٨])، و مقدار سیلیکون اضافي ۳M، نسبت به مقدار استو کیومتری را نشان میدهد. مقدار سیلیکون اضافی، با هدف جبران تبخیر سیلیکون در نظر گرفته شده است. نتایج اندازه گیری های تعیین یارامتر های ساختاری مانند حجم ظاهری، حجم تخلخل باز، حجم تخلخل بسته، درصد تخلخل، چگالی ظاهری، چگالی توده، چگالی نسبی و آزمایش استحکام خمشی در جدول ۲ گزارش شدهاند. همانطوری که از نتایج مشخص است، در یک عدد درصد بار گذاری مشخص، با افزایش مقدار منومر، تخلخل افزایش یافته است و به دنبال آن چگالی ظاهری، چگالی توده و چگالی نسبی کاهش می یابند. از طرفی در یک عدد درصد منومر مشخص، با افزایش مقدار بارگذاری، تخلخل کاهش یافته است و متناسب با این کاهش تخلخل، چگالى هاى ظاهرى، توده و نسبى افزايش مىيابند. هـم-چنین با کاهش تخلخل در نمونه، استحکام خمشی نیز افزایش مى يابد.

جدول ۱. سطوح انتخابی متغیرهای مجموع منومرها، بار گذاری پودر و زمان برای پیش آزمایش

ز مان نگەدارى در دماى ىىشىنە	بار گذاري يو در	مقدار مجموع منومرها	شمار ہ
(h)	(/.vol.)	(/.wt.)	نمونه
١	٣٠	۱۵	P1
١	۳۰	۲۵	P2
١	۴.	۱۵	P3
١	۴.	۲۵	P4
١	۵۰	۱۵	P5
١	۵۰	۲۵	P6



جدول ۲. پارامترهای ساختاری برای نمونه ها با درصد منومر و بار گذاری مختلف

شکل ۲، تغییر درصد تخلخل نمونه ها به صورت توابعی از بارگذاری پودر و مقدار منومر را به ترتیب در مقدار منومر و بارگذاری ثابت نشان می دهد. همان طوری که مشخص است، شیب منحنی ها برای تغییرات تخلخل بر حسب مقدار بارگذاری شیب منحنی ها برای تغییرات تخلخل بر حسب مقدار بارگذاری در مقدار منومر ثابت (شکل ۲. الف)، نسبت به شیب منحنی ها برای تغییرات تخلخل بر حسب مقدار منومر در بارگذاری ثابت (شکل ۲. ب)، بیش تر است. این بیان کننده ی تأثیر بیش تر مقدار بارگذاری نسبت به مقدار منومر روی در صد تخلخل است. استحکام خمشی نمونه ها نیز همان طوری که در جدول ۲ نشان داده شده است، با کاهش مقدار منومر و افزایش بارگذاری، متأثر از مقدار تخلخل، افزایش می یابد.

فرایند مذاب خورانی در دمای [°] ۱۵۰۰، با مقدار سیلیکون ۳٫۰ مول مازاد بر مقدار استوکیومتری و زمان نگهداری در دمای بیشینهی برابر با ۱۱ انجام شد. حرارت دهی نمونه ها در خلأ نسبی ۲۰۳ ^۴-۱۰ با نرخ ۲/min ۱۰۰ انجام شد. بعد از اتمام فرایند مذاب خورانی، نمونه ها در اتمسفر کوره سرد شدند و سپس برای بررسی های ریز ساختاری، مقطعزنی و جلا دادن انجام شد.

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه ها بعد از مذاب خورانی در دمای C[°]۰۵۰۱ و ۱۹ نگه داری در دمای بیشینه در شکل ۳ نشان داده شده است. الگوهای پراش، قله های قوی از مکس فاز TirSiCr و قله های ضعیفی از فاز SiCβ را نشان می دهند. هم-چنین قله ضعیفی از Si در نمونه های Pl و P2 مشاهده می شود. حضور سیلیکون باقی مانده در این دو نمونه می تواند به علت درصد بالای تخلخل در این نمونه ها (۴۶ و ۴۷٪) باشد. با افزایش درصد تخلخل، فضای موجود برای نفوذ مذاب سیلیکون به درون نمونه ها در حجم تقریباً ثابت افزایش می یابد. بنابراین برخی از

تخلخل ها، فاقد مذاب سيليكون شده است و در برخي، سيليكون مازاد وجود خواهد داشت که این موضوع می تواند منجر به حضور TiC (مقدار کم) واکنش نداده و سیلیکون باقیمانده در نمونهها شود. شکل ۴ نیز درصدهای وزنی نسبی محاسبه شده برای فازهای TirSiCr و SiC را نشان می دهد. همان طوری که مشخص است، بالاترین مقدار مکس فاز TirSiCr (۸۵٪) در نمونهی P۵ با کم ترین میزان تخلخل (۳۸٬۰۴) وجود دارد. مقدار SiC به شکل فاز ثانویه با افزایش مقدار منومر و کاهش درصد بارگذاري، افزايش مي يابد. TiC داراي يک ساختار هشت وجهي است، در حالی که Ti_rSiC یک ساختار شش ضلعی لایهای دارد که در این ساختار دو سلول TiC با لایه های Ti و Si از يکديگر جدا شدهاند. در صورت تشکيل يک سلول واحد TirSiCr یا TiC از TiC و ۱۸ از Si یک باند اتمی Ti-C باید به اتمهای Ti و C گسسته شود. در مرحلهی بعد، اتم جدا شدهی تيتانيم به منظور تشكيل مكس فاز به درون ساختار نفوذ مي كند و اتمهای Si با نفوذ به داخل ساختار در بین لایهها قرار می گیرد و ساختار مکس فاز شکل می گیرد. در پایان نیز اتم کربن خارج شده از ساختار، با مقدار سیلیسیم باقی مانده واکنش میدهد و فاز ثانویهی SiC شکل می گیرد [۱۹].

به منظور بررسی تأثیر زمان مذاب خورانی روی درصد خلوص مکس فاز نهایی، نمونه ی P5 در دمای مذاب خورانی بیشینه ی ۵°۱۵۰۰ به مدت ۳h نگه داری شد. شکل ۵، الگوهای پراش برای نمونه ی مذاب خورانی شده در دمای ۵°۱۵۰۰ و زمان ۳h را نشان می دهد. همان طوری که مشخص است، افزایش دما منجر به تجزیه ی مکس فاز تشکیل شده می شود و فازهای ثانویه-ی TiC و SiC در نمونه ها افزایش می یابند. درصد مکس فاز و





شکل ۵. الگوهای پراش پرتو ایکس پس از مذاب خورانی در دمای C° ۱۵۰۰ و ۳h نگهداری در دمای بیشینه.

شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونههای P1، P3 و P5 با ۱۵ درصد وزنی منومر و به ترتیب ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درصد وزنی بارگذاری را نشان میدهد. شکل ۷ نیز آنالیز EDS مناطق روشن و تیره که به ترتیب با نمادهای A و مشخص شدهاند را نشان میدهد. همان طوری که نتایج آنالیز پراکندگی انرژی نشان میدهد، این مناطق به ترتیب مربوط به فازهای مکس فاز ۲۰۵۳ تر SiC هستند. نتایج شکلهای ۶ و ۷ نشان میدهد که با افزایش مقدار بارگذاری پودر Tir، تشکیل مکس فاز تقویت شده و در نتیجه مقدار ناخالصی کاهش یافته است.







ی در دلمای ع^۲ ۲۰ و ۲۱ و ۲۱ محداری در دلمای بیسیند. **شکل ۶.** تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه های (الف) P1، (ب) P3 و (ج) P5 (۱۵٪ وزنی منومر و به ترتیب ۳۰، ۴۰ و ۵۰٪ وزنی بارگذاری).



شکل ۸ الف، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه ی مذاب خورانی شده در دمای C[°] ۱۵۰۰ و زمان ۳h را نشان میدهد. تصویر ۸ ب نیز آنالیز EDS از نقطه ی خاکستری رنگ را نشان میدهد و مربوط به فاز تشکیل شده ی TiC است. همان طوری که مشخص است، با افزایش زمان مذاب خورانی در دمای ثابت، به تدریج درصد مکس فاز تولید شده کاهش می یابد و به فاز TiC تجزیه می شود. تصاویر

میکروسکوپ الکترونی روبشی، حضور مقادیر بالای فاز TiC در این نمونهها را تأیید میکند.

$$\Upsilon TiC + Si \rightarrow Ti_{\gamma}SiC_{\gamma} + C \qquad \Delta G^{\circ} = 1 \wedge 1 kJ / mol(1 \circ \cdot \cdot \circ C)$$



شكل ۹. دياگرام سەتايى Ti-Si-C.

در مرحلهی اول، مذاب سیلیکون به درون قطعه نفوذ، و این بستر سیال واکنش های نفوذی را به شدت تسریع می کند. در نتیجه، مکس فاز از طریق این واکنش ها تشکیل خواهد شد. طبق واکنش (۴)، مذاب سیلیکون در دمای ذوب و پس از نفوذ در داخل ساختار متخلخل، دانهی TiC را خیس، و در مرحلهی بعد، اتم های سیلیکون با سرعتی در حدود ۵۰ تا ۱۰۰ مرتبه سریع تر از اتم های تیتانیم، به درون ساختار کاربید تیتانیم نفوذ می کند و مکس فاز و کربن آزاد را تشکیل می دهد. کربن آزاد شده از طریق واکنش (۴) نیز می تواند از طریق واکنش (۵) با سیلیکون موجود در سیستم واکنش دهد و فاز SiC را تشکیل دهد.

 $Si + C \rightarrow SiC$ $\Delta G^{\circ} = -\text{typkJ} / \text{mol}(\text{Vo.}^{\circ}C)$ (d)

نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس نشان میدهد که با افزایش دما به بالای C°۱۵۰۰، به تدریج مکس فاز ناپایدار می شود و شدت قلههای مربوط به فاز TiC به تدریج افزایش می یابند. پمپوچ^(۹۱) و همکاران [۲۷] تشکیل TiC را به صورت نتیجهای از تجزیهی مکس فاز TirSiCr گزارش کردهاند. همچنین بارسوم و





شکل ۸ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونههای مذاب خورانی شده به مدت ۳h در دمای C°۱۵۰۰ و (ب) آنالیز EDS برای نقطهی C.

با توجه به دیاگرام سه تایی Ti-Si-C (شکل ۹)، تر کیب مولی ۳TiC/۱/۳Si (۸۳٪ وزنی TiC و ۱۷٪ وزنی Si) در مثلث ترکیبی TirSiCr-SiC-TiC قرار می گیرد و در نتیجه، ترکیب نهایی قطعه باید در این محدوده ی ترکیبی قرار گیرد. بنابراین، مکس فاز نهایی ۲irSiCr با ناخالصی های احتمالی SiC و TiC می تواند از طریق واکنش جای گزینی مندرج در معادله ی (۴) تشکیل شود:

همکاران [۲۹، ۲۹] تشکیل TiC و SiC را در بوتههای گرافیتی در دماهای بالاتر از C°۱۴۰۰ گزارش کردهاند.

شکل ۱۰. الف سطح مقطع شکست نمونه ی سنتز شده در دمای C[°] ۱۵۰۰، به مدت ۱h با مقدار بار گذاری و منومر بهینه را نشان می دهد. همان طوری که از تصاویر مشخص است، ماهیت لایه ای مکس فاز تولیدی در این تصاویر کاملاً مشخص است. شکل ۱۰. ب، خمیدگی در لایه های مکس فاز را نشان می دهد شکل ۱۰. ب، خمیدگی در لایه های مکس فاز را نشان می دهد مکل ۱۰. ب، خمیدگی در لایه های مکس فاز را نشان می دهد شکل ۲۰. ب، خمیدگی در لایه های مکس فاز را نشان می دهد شکل ۲۰. ب، خمیدگی در لایه های مکس فاز را نشان می دهد میک محس فاز موا سانی می در این که حاکی از موم سانی (۱۷^{۵)} بالای مکس فاز را نشان می دم در در مرجم آ۳۰] دارند.

(الف)





شکل ۱۰. سطح مقطع شکست نمونهی سنتز شده در دمای C° ۱۵۰۰، به مدت ۱h با مقدار بارگذاری ۵۰٪ حجمی و منومر ۱۵٪ وزنی (الف) ماهیت لایهای مکس فاز و (ب) خمیدگل در لایههای مکس فاز.

۴. نتیجه گیری

نتایج نشان میدهند که در یک مقدار درصد بار گذاری مشخص، تخلخل با افزایش مقدار منومر افزایش مییابد و در نتیجه، چگالی ظاهری، چگالی توده و چگالی نسبی کاهش مییابد. از طرفی در یک مقدار درصد منومر مشخص، با افزایش مقدار بار گذاری، تخلخل کاهش مییابد و متناسب با این کاهش تخلخل، چگالی-های ظاهری، توده و نسبی افزایش مییابند. استحکام خمشی نمونهها نیز با کاهش مقدار منومر و افزایش بار گذاری، و در نتیجه کاهش تخلخل افزایش مییابد.

نتایج آزمونهای مذاب خورانی نشان داد که با کاهش مقدار منومر و با افزایش مقدار بارگذاری پودر سرامیکی، درصد تخلخل در نمونه کاهش، و به دنبال آن خلوص مکس فاز TirSiCr تشکیل شده در این نمونهها افزایش مییابد. از طرفی با افزایش زمان مذاب خورانی از ۱ به ۳۴، مکس فاز تشکیل شده ناپایدار، و به فاز Tic تجزیه می شود.

پینوشتھا

- 1. Station Blackout
- 2. Loss of Coolant Accident
- 3. Accident Tolerant Fuel Claddings
- 4. Hot-Isostatic Press
- 5. Self-Propagation High Temperature Synthesize
- 6. Mechanical Alloying
- 7. Pulse Discharge Sinteing
- 8. Arc Melting
- 9. Infiltration
- 10. Braunner, Emmett, Teller
- 11. Acrylamide, C₂H₃CONH₂
- 12. N,N-methylenebisacrylamide, $(C_2H_3CONH)_2CH_2$
- 13. Tetramethylethylenediamine, $C_6H_{16}N_2$
- 14. Ammonium Persulphate
- 15. Tetramethylammonium Hydroxide
- 16. Pampuch
- 17. Plasticity

- [1] E.J. Lahoda, F. Franceschini, Advanced Fuels for Future Light Water Reactors. Pittsburgh, PA: Westinghouse Electric Company LLC (2011).
- [2] T.D. Ippolito, Effects of Variation of Uranium Enrichment on Nuclear Submarine Reactor Design, MIT (1987) 52-58.
- [3] P. Alto, PWR Cores with Silicon Carbide Cladding, CA, EPRI, 1022908 (export controlled document) (2011).
- [4] B. Shannon, Advanced LWR Nuclear Fuel Cladding System Development Technical Program Plan. Light Water Reactor Sustainability Program, U.S. Department of Energy. Idaho Falls, ID: Idaho National Laboratory, External Report. INL/MIS-12-25696 (2012).
- NRC. 10 CFR 50.46, Acceptance Criteria for Emergency Core Cooling Systems for Light Water. s.l.: NRC (1995).
- [6] A. Melissa, Strategy for Development of Advanced Nuclear Fuels. GE Hitachi Nuclear Energy, Atlanta, NEDO-33691 (2011).
- [7] T. Melissa, Written correspondence on Zircaloy properties, Idaho Falls (2012).
- [8] S. Sezar, U.S. Code of Federal Regulations Energy, U.S. Government Printing Office, Washington, DC (1997).
- [9] F. Nagase, Experiments on High Burnup Fuel Behavior under LOCA Conditions at JAERI, Proc. ANS Topical Meeting on LWR fuel Performance, Park City of USA, (2000).
- [10] A. Sun, GE Hitachi Nuclear Energy, Strategy for Development of Advanced Nuclear Fuels, NEDO-33691, DRF 000-0137-1859 (2011).
- [11] C. Miller, Recommendations for Enhancing Reactor Safety in the 21st Century, The Near-Term Task Force Review of Insights from the Fukushima Daiichi Accident, U.S. Nuclear Regulatory Commission (2011).

- [12] R. Montgomery, Industry Advisory Committee to Idaho National Laboratory Advanced Light Water Reactor Fuel Development Plan, Status Report and Concept Screening Results (2011).
- [13] A. Murugaials, Tape Casting, Pressureless Sintering, and Grain Growth in Ti₃SiC₂ Compacts, J. Am. Ceram. Soc. 87 (2004) 550-556.
- [14] L. Jaworska, Preparation of materials based on Ti-Si-C system using high temperaturehighpressure method, A chievement in mechanical and material engineering conference, Poland (2007).
- [15] M. Lou, Synthesis and mechanical properties of in-situ hot-pressed Ti3SiC2 polycrystals, *Ceram. Int.* 28 (2002) 227–230.
- [16] Y.Z. Zou, Synthesis reactions for Ti_3SiC_2 through pulse discharge sintering TiH2/Si/TiC powder mixture, *Mat. Res. Bull.* **43** (2008) 968-975.
- [17] Z.F. Zhang, Fabrication and mechanical properties if ternary compound Ti₃SiC₂: Application of pulse discharge sintering technique, *Adv. Eng. Mat.* 2 (2002) 864-868.
- [18] S. Arunajatesan, A.H. Carim, Synthesis of Titanium Silicon Carbide, Am. Ceram. Soc. 3(78) (1995) 667-672.
- [19] D. Shan, Synthesis of Ti_3SiC_2 bulks by infiltration method, *Alloy. Compound.* **509** (2011) 3602–3605.
- [20] H.Z. Hashimoto, Fabrication on fine grain titanium silicon carbide by using fine titanium hydride powders, Alloy. *Compound.* 484 (2009) 483-488.
- [21] S. Konoplyuk, Synthesis of TiSiC/TiC composites from TiH2/SiC/TiC powders, *Mater. Lett.* 59(18) (2005) 2342-2347.
- [22] H. Foratirad, H.R. Baharvandi, M.G. Maragheh, Effects of dispersants on

Ð

dispersibility of titanium carbide aqueous suspension, *Refract. Metal. Hard Mat.* **56** (2016) 96–103.

- [23] G. Wypych, Handbook of Polymers, ChemTec Publishing, ISBN: 978-1-895198-47-8 (2012).
- [24] ASTM C1161, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, ASTM International organization (1995).
- [25] ASTM C373, Standard Test Methods for Determination of Water Absorption and Associated Properties by Vacuum Method for Pressed Ceramic Tiles and Glass Tiles and Boil Method for Extruded Ceramic Tiles and Non-tile Fired Ceramic White ware Products, ASTM International organization (1995).
- [26] Z.F. Zhang, Z.M. Sn, H. Hashimoto, Rapid Synthesis of Ternary Carbide Ti3SiC2 through Pulse-Discharge Sintering Technique from Ti/Si/TiC Powders, J. Am. Ceram. Soc. 23 (1998) 131–138.

rcN

- [27] R. Pampuch, Solid Combustion Synthesis of Ti3SiC2, Europ. Ceram. Soc. 5 (1989) 283-287.
- [28] M.W. Barsoum, The M n+1 AX n phases: a new class of solids, *Sol. Sta. Chem.* 28 (2000) 201-281.
- [29] M.W. Barsoum, The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials, *Am. Sci.* 89 (2001) 67-72.
- [30] M.W. Barsoum, Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases, *Ann. Rev. Mat. Rese.* **41** (2011) 195-227.

1,70