

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی شیمی و مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی سرامیک

سنتز و بررسی خواص مکانیکی و الکتریکی فاز مکس پایه Ti_3SiC_2

نگارنده: محسن حسینی مقدم

اساتید راهنما

دکتر مجتبی قطعی

دکتر محمدجعفر مولایی

استاد مشاور

دکتر سید هادی قادری

مهر ۱۴۰۰

تقدیم به

همسر عزیزم بابت تمامی سختی هایی که در فرایند انجام این پژوهش متحمل شد،
و همچنین روح پدر بزرگ عزیزم ...

تشکر و قدردانی

حضرت علی (ع) فرمودند:

« مَنْ عَلَّمَنِي حَرْفًا فَقَدْ سَيَّرَنِي عَبْدًا »

از تمامی معلمین، اساتید، دوستان و خانواده‌ام در کل دوران تحصیل سپاس گزارم.

همچنین از دکتر قطعی به خاطر زحمات بی‌دیششان در این پژوهش سپاس گزارم.

تعمدنامه

اینجانب محسن حسینی مقدم دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته سرامیک دانشکده شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی خواص مکانیکی و الکتریکی فازمکس پایه Ti_3SiC_2 تحت راهنمایی دکتر مجتبی قطعی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ ۱۴۰۰/۰۷/۰۸

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

فازهای مکس درواقع سرامیک‌های فلزی هستند که دارای رفتار دوگانه‌ای از خواص فلزات و سرامیک‌ها می‌باشند، به همین دلیل این مواد نسبت به مواد دیگر خاص‌تر می‌باشند. مکس فاز پایه Ti_3SiC_2 به‌عنوان متداول‌ترین و کاربردی‌ترین این نوع فازها شناخته می‌شوند، روش‌های زیادی برای سنتز این فاز قابل‌بیان هستند، دراین تحقیق از روش آلیاژسازی مکانیکی برای سنتز و بررسی خواص فاز مکس Ti_3SiC_2 استفاده شد، فازها و ساختار آن‌ها به کمک روش تفرق اشعه X و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. خواص مکانیکی شامل سختی و مدول الاستیک به روش سختی سنجی ویکرز و نانوفروروندگی بررسی شد، سختی به دست آمده به روش سختی سنجی ویکرز 8.5 GPa ثبت شد، همچنین سختی به دست آمده به روش نانوفروروندگی نیز 19 GPa و مدول الاستیک نیز 280 GPa ثبت شد. رسانایی الکتریکی این فاز دردمای محیط و دمای بالا بررسی شد، رسانایی الکتریکی ویژه دردمای محیط تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد $169.78 \frac{\text{S}}{\text{m}}$ ، دردمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد $127.38 \frac{\text{S}}{\text{m}}$ ، دردمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد $101.93 \frac{\text{S}}{\text{m}}$ و همچنین دماهای بالاتر نیز ثبت شده است.

کلمات کلیدی: فازمکس، آلیاژسازی مکانیکی، خواص الکتریکی، خواص مکانیکی

فهرست مطالب

عنوان.....شماره صفحه

فصل اول: کلیات و مروری بر منابع..... ۱

۱-۱- مقدمه..... ۲

۱-۲- معرفی فاز مکس..... ۳

۱-۳- تاریخچه فاز مکس..... ۵

۱-۴- خواص فیزیکی فاز مکس..... ۶

۱-۵- خواص مکانیکی فازهای مکس..... ۷

۱-۶- مروری بر مطالعات گذشته..... ۱۲

۱-۷- کاربردها..... ۱۸

۱-۸- اهداف پیش رو..... ۲۱

فصل دوم: مواد و روش انجام آزمایش..... ۲۳

۱-۲- تهیه مواد اولیه..... ۲۴

۲-۲- ساخت محفظه آسیاب..... ۲۴

۲-۳- اختلاط پودر..... ۲۶

۲-۴- تجهیزات مورد استفاده و روش انجام آزمایش..... ۲۹

۲-۴-۱- دستگاه آسیاب سیاره ای..... ۲۹

۲-۴-۲- شکل دهی نمونه ها..... ۳۰

۲-۴-۳- سنتز پودر در کوره تحت اتمسفر..... ۳۱

۲-۴-۴- تفجوشی در کوره تیوبی تحت خلأ..... ۳۳

۲-۴-۵- تفجوشی پلاسمای جرقه ای..... ۳۴

۲-۴-۶- دستگاه پراش پرتو ایکس..... ۳۶

۲-۴-۷- بررسی ریزساختاری به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۳۷

۳۹	۲-۴-۸-اندازه‌گیری میکروسختی سنجی ویکرز
۴۰	۲-۴-۹-آزمون نانوفروروندگی
۴۱	۲-۴-۱۰-آزمون اندازه‌گیری اندازه ذرات
۴۲	۲-۴-۱۱-دستگاه اندازه‌گیری مقاومت سطحی
۴۳	۲-۴-۱۲-اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی
۴۶	۲-۴-۱۳-آزمون اکسیداسیون سیکلی
۴۷	فصل سوم: بحث و نتایج
۴۸	۳-۱-محاسبه چگالی نمونه‌ها قبل و بعد از فرایند تفجوشی
۴۸	۳-۲-نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)
۵۲	۳-۳-آزمون اندازه ذرات
۵۴	۳-۴-تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی
۵۴	۳-۴-۱-تصاویر پودر نمونه سنتز شده
۵۵	۳-۴-۲-تصاویر نمونه پخت شده
۵۷	۳-۴-۳-آنالیز EDS
۶۱	۳-۵-بررسی خواص الکتریکی
۶۱	۳-۵-۱-رسانایی ویژه الکتریکی در دمای محیط
۶۲	۳-۵-۲-رسانایی ویژه الکتریکی در دمای بالا
۶۳	۳-۵-۳-اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی
۶۴	۳-۶-بررسی خواص مکانیکی
۶۴	۳-۶-۱-میکروسختی سنجی ویکرز
۶۵	۳-۶-۲-آزمون نانو فروروندگی
۶۶	۳-۷-آزمون اکسیداسیون سیکلی
۶۸	۳-۸-تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای

فصل چهارم: جمع بندی..... ۷۱

مراجع..... ۷۳

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: ساختار اتمی ۲۱۱، ۳۱۲، ۴۱۳..... ۳
- شکل ۱-۲: عناصر سازنده فاز مکس..... ۴
- شکل ۱-۳: ماشین کاری راحت مکس فازها (الف) با اره دستی (ب) با ابزار تراش..... ۴
- شکل ۱-۴: تغییرات مقاومت ویژه فازهای MAX با تغییرات دما..... ۶
- شکل ۱-۵: نمودار ضریب اصطکاک و نرخ سایش بر حسب نیرو در سرعت 0/3 متر بر ثانیه برای کامپوزیت Ti_3SiC_2 با ۱۰٪ NaAl..... ۸
- شکل ۱-۶: تشکیل باند کینک..... ۱۰
- شکل ۱-۷: رفتار مواد کینکی الاستیک غیرخطی در بارگذاری‌های سیکلی، (الف) منحنی تنش- کرنش که نشان‌دهنده اتلاف انرژی می‌باشد، (ب) حلقه‌های نابجایی که در حین بارگذاری باز شده و در حین برداشتن بار از بین می‌روند، (ج) ایجاد کینک در ماده در اثر تنش، (د) رفتار غیرخطی تنش- کرنش که نشان‌دهنده الاستیسیته و عدم تغییر شکل می‌باشد..... ۱۱
- شکل ۱-۸: الگوهای XRD پودرهای آسیا شده و سنتز شده در دماهای (۱۲۵۰) a و (۱۳۵۰) b..... ۱۴
- شکل ۱-۹: گزارش XRD روش آلیاژسازی مکانیکی به منظور سنتز فاز مکس..... ۱۴
- شکل ۱-۱۰: نتایج XRD سیستم‌های مختلف PCS/Ti..... ۱۶
- شکل ۱-۱۱: واکنش سیستم PCS/Ti به منظور سنتز فاز مکس..... ۱۶
- شکل ۱-۱۲: سیکل فرایند آزمون..... ۱۷
- شکل ۱-۱۳: نتیجه آزمون XRD فرایند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای..... ۱۸
- شکل ۱-۱۴: ترکیب Ti_2AlC که تا ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد گرما دیده است..... ۱۹
- شکل ۱-۱۵: نمونه‌های مبتنی بر فاز MAX که در قالب‌های صنعتی در دمای بالا آزمایش شده‌اند..... ۲۰
- شکل ۱-۱۶: (الف) آمار تولید قطعات و پودرهای فاز MAX در سال‌های مختلف و (ب) نمونه‌هایی از پودر و قطعات تجاری فاز MAX..... ۲۰
- شکل ۲-۱: تصویر محفظه آسیاب ساخته شده برای انجام پژوهش..... ۲۵

- شکل ۲-۲: اختلاط پودرها در داخل محفظه آسیاب..... ۲۷
- شکل ۲-۳: فرایند گاز دهی آرگون به داخل محفظه به همراه خلأ کردن محفظه..... ۲۸
- شکل ۲-۴: دستگاه آسیاب سیاره ای مورد پژوهش..... ۲۹
- شکل ۲-۵: نحوه قرارگیری محفظه آسیاب در دستگاه..... ۳۰
- شکل ۲-۶: دستگاه پرس هیدرولیک مورد استفاده..... ۳۱
- شکل ۲-۷: نمایی از کوره تحت اتمسفر مدل TF5/25-1500..... ۳۲
- شکل ۲-۸: نمونه‌های آماده شده بعد از فرایند پرس پودر..... ۳۳
- شکل ۲-۹: کوره خلأ ناحیه ای مورد استفاده..... ۳۴
- شکل ۲-۱۰: طرح نمادین و شماتیک فرایند sps..... ۳۵
- شکل ۲-۱۱: دستگاه تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای..... ۳۶
- شکل ۲-۱۲: دستگاه پراش پرتو ایکس..... ۳۷
- شکل ۲-۱۳: دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۳۸
- شکل ۲-۱۴: دستگاه میکرو سختی سنجی ویکرز..... ۳۹
- شکل ۲-۱۵: دستگاه نانوفرو روندگی..... ۴۰
- شکل ۲-۱۶: دستگاه اندازه گیری اندازه ذرات..... ۴۱
- شکل ۲-۱۷: دستگاه اندازه گیری مقاومت سطحی..... ۴۲
- شکل ۲-۱۹: نمونه آماده شده اندازه گیری مقاومت در دمای بالا..... ۴۵
- شکل ۲-۲۰: سیم‌های نیکلی در داخل بوتله آلومینایی برای اندازه‌گیری مقاومت در دمای بالا..... ۴۵
- شکل ۲-۲۱: کوره اکسیداسیون سیکلی مورد استفاده..... ۴۶
- شکل ۳-۱: گزارش نمونه، کوره تحت گاز آرگون..... ۴۹
- شکل ۳-۲: گزارش نمونه در داخل لوله زیرکونیوم..... ۵۰
- شکل ۳-۳: گزارش نمونه، پودرو لوله زیرکونیوم در اطراف نمونه..... ۵۰

- شکل ۳-۴: گزارش نمونه تحت سنتز کوره خلأ..... ۵۱
- شکل ۳-۵: گزارش نمونه تفجوشی شده..... ۵۱
- شکل ۳-۶: گزارش XRD، سنتز فازمکس پایه Ti_3SiC_2 توسط آقای ژای و همکاران..... ۵۲
- شکل ۳-۷: نتیجه آزمون اندازه ذرات..... ۵۳
- شکل ۳-۸: آزمون اندازه ذرات مورد مشابه در پژوهش گذشته..... ۵۳
- شکل ۳-۹: تصاویر ذرات پودر سنتز شده در بزرگنمایی های مختلف..... ۵۴
- شکل ۳-۱۰: فازمکس Ti_3SiC_2 که توسط فاز TiC احاطه شده اند و همچنین ذرات گرافیت که بر روی فازمکس قرار گرفته اند..... ۵۵
- شکل ۳-۱۱: نتیجه پژوهش مشابه در این زمینه..... ۵۶
- شکل ۳-۱۲: تصاویر SEM نمونه تفجوشی شده در بزرگنمایی های مختلف..... ۵۶
- شکل ۳-۱۳: آنالیز نمونه، ناحیه شماره ۱..... ۵۷
- شکل ۳-۱۴: پیک های عناصر تشکیل دهنده، ناحیه شماره ۱..... ۵۸
- شکل ۳-۱۵: آنالیز نمونه، ناحیه های ۲ و ۳..... ۵۹
- شکل ۳-۱۶: پیک های عناصر تشکیل دهنده، ناحیه شماره ۲..... ۵۹
- شکل ۳-۱۷: پیک های عناصر تشکیل دهنده، ناحیه شماره ۳..... ۶۰
- شکل ۳-۱۸: نمودار تغییرات رسانایی الکتریکی بر حسب دما..... ۶۳
- شکل ۳-۱۹: مقاومت سطحی اندازه گیری شده با دستگاه مقاومت سطحی..... ۶۳
- شکل ۳-۲۰: تغییر شکل پلاستیک بر روی نمونه..... ۶۴
- شکل ۳-۲۱: سیکل آزمون نانوفروروندگی روی نمونه مورد آزمایش..... ۶۵
- شکل ۳-۲۲: مدول الاستیسیته و سختی نانو در درصد های مختلف اضافه کردن آلومینیوم به فاز مکس پایه Ti_3SiC_2 ۶۶
- شکل ۳-۲۳: نمودار وزن نمونه های مختلف بر حسب زمان نگهداری در کوره..... ۶۷
- شکل ۳-۲۴: قالب آماده جهت قرارگیری در فک دستگاه..... ۶۸

شکل ۳-۲۵: قرارگیری نمونه بین فک های دستگاه..... ۶۹

شکل ۳-۲۶: شکست نمونه و قالب در دمای ۷۷۰ درجه سانتی گراد..... ۶۹

شکل ۳-۲۷: نمای نمونه..... ۷۰

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: برخی از مشخصه‌های فاز Ti_3SiC_2 ۷
- جدول ۱-۲: محصولات حاصل از سینتر در دماها و زمانهای مختلف ۱۲
- جدول ۱-۳: پیش ماده های پلیمری متفاوت ستنز فاز مکس ۱۵
- جدول ۲-۱: خصوصیات مواد اولیه انجام پژوهش ۲۴
- جدول ۳-۱: چگالی های به دست آمده در مراحل قبل و بعد از تفجوشی ۴۸
- جدول ۳-۲: درصد های وزنی عناصر تشکیل دهنده نمونه، ناحیه شماره ۱ ۵۸
- جدول ۳-۳: درصد های وزنی عناصر تشکیل دهنده نمونه، ناحیه شماره ۲ ۶۰
- جدول ۳-۴: درصد های وزنی عناصر تشکیل دهنده نمونه، ناحیه شماره ۳ ۶۱
- جدول ۳-۵: تغییرات مقاومت الکتریکی و رسانایی در دمای محیط ۶۱
- جدول ۳-۶: تغییرات مقاومت الکتریکی در دمای بالا ۶۲
- جدول ۳-۷: تغییرات وزن نمونه ها در ساعت های مختلف نگهداری در کوره ۶۷

فصل اول: کلیات و مروری بر منابع

۱-۱-مقدمه

مواد فلزی و سرامیکی خواص منحصر به فردی دارند. مواد فلزی دارای خواصی همچون رسانش الکتریکی و حرارتی، قابلیت ماشین کاری، مقاومت به شوک حرارتی و غیره هستند. سرامیک ها نیز خواص منحصر به فردی مانند مدول الاستیک^۱ بالا، خواص ترمومکانیکی^۲ مناسب، مقاومت به خوردگی^۳ بالا، مقاومت به اکسیداسیون^۴ مناسب و غیره را دارند. تحقیقات دانشمندان علم مواد به کشف دسته ای دیگر از مواد منجر شده است که به عنوان فاز مکس معرفی شده است. فازهای مکس در واقع سرامیک های فلزی هستند که دارای رفتار دوگانه ای از خواص فلزات و سرامیک ها می باشند، به همین دلیل این مواد نسبت به مواد دیگر خاص تر می باشند. فرمول عمومی فازهای مکس برای اولین بار توسط محققى به نام بارسوم به صورت $M_{n+1}Ax_n$ مطرح شد. در واقع عبارت MAX خالص شده فرمول عمومی می باشد. در فرمول عمومی حرف M نشان دهنده یک فلز انتقالی، حرف A یک عنصر از گروه A (عمدتاً از گروه سیزده و چهارده) و X کربن یا نیتروژن است، اندیس n می تواند مقادیر یک تا سه را اختیار کند [1]. به این ترتیب ترکیبات M_2Ax (سری ۲۱۱) M_3Ax_2 (سری ۳۱۲) M_4Ax_3 (سری ۴۱۳) شناسایی شده اند. اغلب فازهای مکس خواص غیر معمولی دارند. از جمله این خواص می توان به چگالی نسبتاً کم، رسانایی حرارتی و الکتریکی فوق العاده و قابلیت ماشین کاری عالی اشاره کرد. این خواص از ساختار لایه ای و پیوندهای کووالانسی فلزی این فازها سرچشمه می گیرد. بنابراین از فازهای مکس در کاربردهای دما بالا، حس گر ها و کاربردهای دیگر استفاده می شود. تا به حال پنجاه و هشت ترکیب از سری ۲۱۱ شناسایی شده است. از سری ۳۱۲ هشت ترکیب و از سری ۴۱۳ نیز هشت ترکیب شناسایی شده است [2].

^۱Elastic modulus

^۲Thermomechanical properties

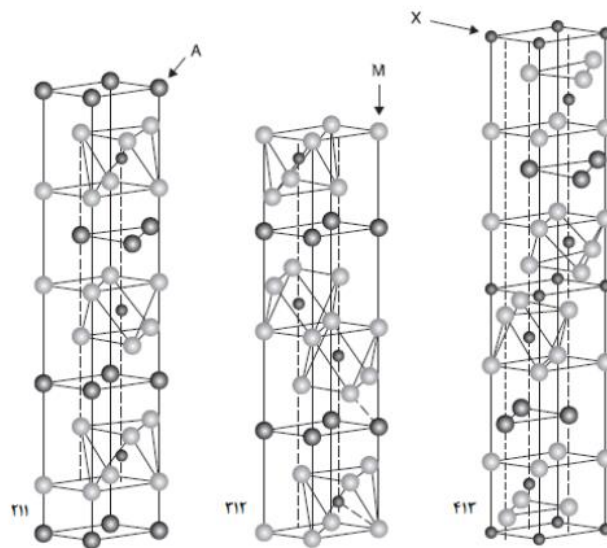
^۳Corrosion resistance

^۴Oxidation resistance

^۵Max Phase

۲-۱- معرفی فاز مکس

فازهای مکس با فرمول عمومی $M_{n+1}Ax_n$ ، نیتrideها و کاربیدهای هگزاگونال و لایه‌ای فلزات واسطه سمت چپ جدول تناوبی هستند. در تمام این فازها، لایه‌های فشرده و نزدیک به هم M توسط لایه‌هایی از عناصر خالص گروه A از هم جدا شده‌اند و اتم‌های x مکان‌های اکتاهدرال بین لایه‌های M را اشغال کرده‌اند. هشت وجهی‌های M_6X مشابه آنچه در ساختار بلوری سنگ‌نمک مشاهده می‌شود، در گوشه‌ها مشترک هستند. عناصر عضو گروه A در مرکز منشورهای مثلث شکل، که بزرگ‌تر از فضاهای هشت‌وجهی‌اند و لذا قابلیت جادهی بیشتری برای اتم‌های A دارند، قرار گرفته‌اند [3]. تناوب اصلی بین ساختارهای با مقادیر n متفاوت (شکل ۱-۱) در تعداد لایه‌های M است که لایه‌های A را از هم جدا کرده‌اند، در M_2Ax یا فازهای ۲۱۱ این تعداد برابر ۲ است، در M_3Ax_2 یا فازهای ۳۱۲ این تعداد به ۳ می‌رسد و در M_4Ax_3 یا فازهای ۴۱۳ این تعداد ۴ می‌باشد. در حال حاضر بیش از شصت نوع مکس فاز وجود دارد. بیشتر مکس فازها جز رده ۲۱۱ هستند، تعدادی نیز جز ۳۱۲ بوده و بقیه در رده ۴۱۳ قرار دارند [1]. همچنین لازم به ذکر است عناصر تشکیل دهنده فاز مکس در شکل ۲-۱ مشاهده می‌شود [3].



شکل ۱-۱: ساختار اتمی ۲۱۱، ۳۱۲، ۴۱۳ [1].

MAX																
Be											B	C	N	O	F	
Mg											Al	Si	P	S	Cl	
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	Ge	As	Se	Br	
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	

شکل ۱-۲: عناصر سازنده فاز مکس [3].

مکس فازها از نظر خواص الکتریکی^۱، حرارتی و الاستیکی، در بسیاری از جنبه‌ها با نیتrideها و کاربیدهای فلزی دوتایی متناظرشان مشترک هستند. این فازها از نظر الاستیک، دارای مدول الاستیک بالا بوده و از نظر الکتریکی و گرمایی رسانا هستند. از نظر مکانیکی دارای قابلیت ماشین کاری اند به نحوی که یک اره دستی نیز توانایی برش دادن آنها را دارد (شکل ۱-۳) نسبتاً نرم هستند و همچنین نسبت به شوک حرارتی مقاوم می‌باشند [1].



(الف)



(ب)

شکل ۱-۳: ماشین کاری راحت مکس فازها (الف) با اره دستی (ب) با ابزار تراش [1].

^۱Electrical properties

^۲Heat shock

۱-۳- تاریخچه فاز مکس

فازهای مکس دارای دو تاریخچه هستند. اولین دوره مربوط به بازه زمانی مابین کشف در دهه ۱۹۶۰ میلادی تا اواسط دهه ۱۹۹۰ است که این فازها در این دوره غالباً نادیده گرفته می‌شدند. دومین دوره مربوط به حدود ۱۵ سال پیش است که در این دوره زمانی کوتاه علاقه‌مندی به این فازها افزایش یافته است. تقریباً ۶۰ سال پیش در دهه ۱۹۶۰، آقای نووتنی^۱ و همکارانش مقاله‌ای مروری درباره سنتز تعداد زیادی از کاربیدها و نیتريد‌ها چاپ کردند. تحقیقات این گروه در نوبه خود دستاورد تأثیرگذاری بود، چراکه در آن دهه گروه ایشان توانستند بیش از ۱۰۰ نوع کاربید و نیتريد جدید را شناسایی کنند. در این میان بیش از ۳۰ فاز تحت عنوان هاگ فاز^۲ بیش از سایرین مورد توجه قرار گرفتند [4].

این فازها که فازهای H هم نامیده می‌شدند ساختاری به صورت M_2Ax (شکل ۱-۱) داشتند. تاریخچه فازهای H تا قبل از سال ۱۹۹۷ بسیار کوتاه است. از زمان کشف این فازها تا اولین گزارش توسط آقایان بارسوم و برودکین در سال ۱۹۹۷ و جدا از مقالات نوشته‌شده توسط نویسندگان روسی در اواسط دهه ۱۹۷۰ که ادعا می‌کردند فازهای متراکم Ti_2AlC و Ti_4AlN را سنتز کردند، این فازها به کلی نادیده انگاشته می‌شدند. گروه آقای نووتنی در سال ۱۹۶۷، اولین دو فاز از رده ۳۱۲ یعنی Ti_3SiC_2 و Ti_3GeC_2 را کشف کردند، که هردوی آن‌ها از نظر ساختاری مربوط به فازهای H بودند، در این فازها، لایه‌های M_3X_2 لایه‌های A را از هم جدا می‌کنند (شکل ۱-۱). اما با کشف Ti_3AlC_2 در اوایل دهه ۱۹۹۰ توسط پیتزکا و شوستر، این ماده نیز به فهرست افزوده شد. بارسوم و هونگ در سال ۱۹۹۶ با استفاده از روش پرس گرم واکنشی^۳، در یک مرحله نمونه‌های تک فاز و کاملاً متراکم Ti_3SiC_2 با استفاده از TiH_2 و SiC و گرافیت سنتز کردند، دمای سنتز که حدود $1600^\circ C$ بود از دمای تجزیه‌ای که در آن سال‌ها به این فاز نسبت داده می‌شد بیشتر به نظر می‌رسید. با استفاده از نمونه‌های ساخت شده با این روش ترکیب نامتعارف خواص Ti_3SiC_2 مشاهده شد و رفته‌رفته علاقه‌مندی به این فاز افزایش یافت، به نحوی که اولین مقاله نویسندگان بارسوم و هونگ تحت عنوان سنتز و شناسایی خواص یک سرامیک منحصربه‌فرد Ti_3SiC_2 به چاپ رسید [4].

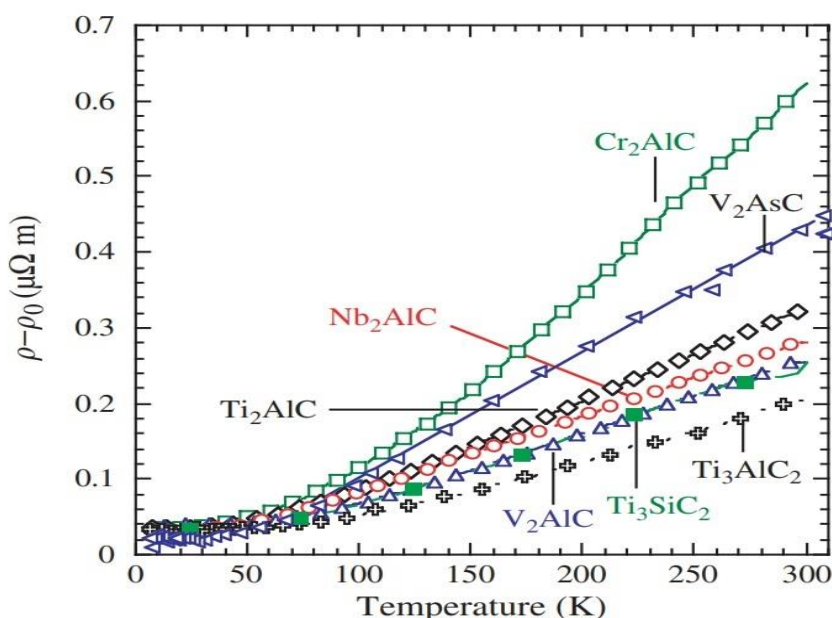
¹Nowotny

²Hagg phase

³Reactive hot press

۴-۱- خواص فیزیکی فاز مکس

اکثر فازهای مکس دارای رسانایی الکتریکی بسیار بالا همراه با مقاومت ویژه‌ی بین $1.2-1.7 \Omega \cdot m$ در دمای محیط می‌باشند. همانند سایر رساناهای فلزی، مقاومت ویژه این ترکیبات نیز با افزایش دما، افزایش می‌یابد. همانطور که در شکل ۴-۱ دیده می‌شود، ترکیبات Ti_3SiC_2 و Ti_3AlC_2 حتی نسبت به فلز تیتانیوم هم از رسانایی الکتریکی بالاتری برخوردار هستند. همچنین ذکر این نکته ضروری به نظر می‌رسد که حتی بسیاری از فازهای MAX در شرایطی که غلظت الکترون‌ها و حفرات آن‌ها یکسان باشد، رسانایی بهتری از خود نشان می‌دهند [5].



شکل ۴-۱: تغییرات مقاومت ویژه فازهای MAX با تغییرات دما [5].

از لحاظ حرارتی، فازهای MAX نسبت به کاربیدهای معمولی (MX) رسانایی حرارتی بالاتری دارند و در دمای محیط رسانایی حرارتی این ترکیبات در بازه $52 \frac{W}{m \cdot K}$ تا 61 می‌باشد و ضریب انبساط حرارتی فازهای MAX در بازه $5 * 10^{-6} / K$ تا 10^{-5} می‌باشد. در دماهای بالا، فازهای MAX به طور یکجا ذوب نمی‌شوند، بلکه تدریجاً به مذاب غنی از عنصر A و کاربیدها و نیتrideهای $M_{n+1}AX_n$ تجزیه می‌شوند. در این فازها، تجزیه حرارتی در اثر از دست رفتن عنصر A و تشکیل فازهای MX رخ می‌دهد. برخی از فازهای MAX نظیر Ti_3SiC_2 با دمای تجزیه بالای ۲۳۱۱ درجه سانتی‌گراد را می‌توان کاملاً جزو مواد نسوز محسوب کرد.

^۳Thermal expansion coefficient

به دلیل خواص الکتریکی، حرارتی و مکانیکی فوق‌العاده فازهای MAX، این مواد در کاربردهایی که نیاز به دمای بالا می‌باشد، قابل استفاده هستند [6].

به دلیل آنکه چگالی برخی از فازهای MAX پایین و در بازه $\frac{gr}{cm^3}$ ۴ تا ۱ می‌باشد، مقادیر سختی ویژه این ترکیبات می‌تواند بسیار بالا باشد. به عنوان مثال سختی ویژه ترکیب Ti_3SiC_2 برابر با ترکیب Si_3N_4 و تقریباً ۳ برابر فلز تیتانیوم است. در جدول ۱-۱، به برخی از مشخصات Ti_3SiC_2 اشاره شده است [5].

جدول ۱-۱: برخی از مشخصه‌های فاز Ti_3SiC_2 [5].

ویژگی	مقدار
چگالی (g/cm^3)	۴/۱۲
مدول برشی (Gpa)	۵۳۹
مدول یانگ (Gpa)	۳۳۹-۳۴۳
ضریب پواسون	۱/۲
مدول ماده بالک (Gpa)	۵۹۱-۲۱۶
سختی ویکرز (Gpa)	۴
چقرمگی شکست ($MPa \cdot m^{1/2}$)	۷
ضریب انبساط حرارتی ($\frac{1}{K}$)	$9/2 \times 10^{-6}$
رسانش الکتریکی ($\frac{1}{\Omega \cdot m}$) ^۱	$9/6 \times 10^{-6}$

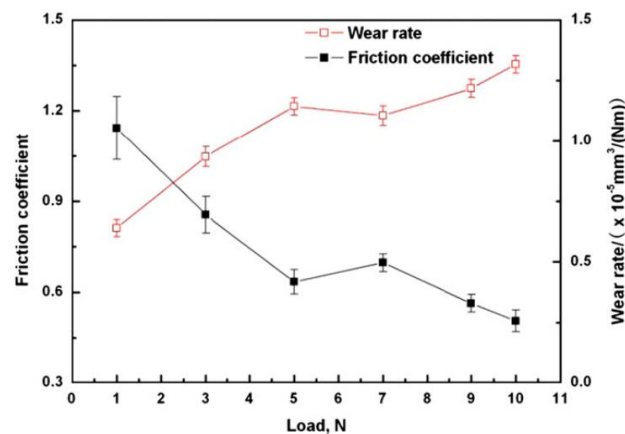
۵-۱- خواص مکانیکی فازهای مکس

جنبه برجسته رفتار مکانیکی فازهای MAX این است که این مواد رفتار دوگانه‌ی فلزی/سرامیکی از خود نشان می‌دهند. این مواد همانند فلزات دارای خواصی چون قابلیت ماشینکاری^۲، رسانایی الکتریکی و حرارتی بالا و همچنین مقاومت در برابر شوک حرارتی در دماهای بالا می‌باشند. ازسوی دیگر، این مواد مانند یک سرامیک دیرگداز دارای ویژگی‌هایی چون مقاومت به اکسیداسیون بالا، سفتی ویژه بالا می‌باشد.

^۱ Electrical conduction

^۲ Machining capability

همچنین، ضریب انبساط حرارتی این مواد قابل مقایسه با سرامیک‌ها و کمتر از فلزات می‌باشد [1]. از لحاظ الاستیکی فازهای MAX کاملاً سخت با مدول یانگ و مدول برشی به ترتیب 178-362 Gpa و 80-142 Gpa در دمای محیط می‌باشند [7]. و همچنین سختی گزارش شده تقریباً برابر با 2.5 Gpa گزارش شده است [8]. در بررسی انجام شده توسط شی^۱ و همکاران [9] بر روی کامپوزیت Ti_3SiC_2 با ۱۰٪ NaAl مشاهده شد که با افزایش نیرو، ضریب اصطکاک کاهش و نرخ سایش افزایش می‌یابد، همان طور که در شکل ۱-۵ ارائه شده است ارتباطی بین کاهش ضریب اصطکاک و افزایش نرخ سایش وجود دارد به طور مثال در نیرو ۵ N مقدار نرخ سایش بیشینه می‌باشد، این در حالی است که ضریب اصطکاک در کمترین مقدار خود قرار گرفته است. از طرفی افزایش نیرو باعث افزایش ضخامت لایه می‌گردد، که نتیجه آن تشکیل لایه‌ای یکپارچه، صاف و سیلان پذیر خواهد بود [9].



شکل ۱-۵: نمودار ضریب اصطکاک و نرخ سایش بر حسب نیرو در سرعت 0/3 متر بر ثانیه برای کامپوزیت Ti_3SiC_2 با ۱۰٪ NaAl [9].

به منظور درک چگونگی رفتار دوگانه فازها MAX، نیاز به توجه به نحوه تغییر شکل جامدات کریستالی می‌باشد. همانطور که می‌دانیم، حضور نابجایی‌ها در ساختار منجر به تغییر شکل پلاستیک مواد می‌شوند. بنابراین می‌توان گفت که تغییر شکل ماکروسکوپی در مواد، در اثر تولید و حرکت میلیون‌ها نابجایی در یک ماده است. اما در Ti_3SiC_2 ، نابجایی‌ها فقط در دماهای حدود ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد موجب تغییر شکل پلاستیک می‌شوند، که تغییر شکل در آن تحت بارگذاری‌های کششی، فشاری و خمشی به بیش از ۲۰ درصد می‌رسد. مواد پلی کریستال که ترکیب آن‌ها به صورت تصادفی جهت‌دار شده است، در دمای اتاق ترد

^۱Shi

^۲Smooth

^۳Flowable

هستند. به هر حال، اگر حین فرایند، دانه‌ها بسیار هم‌جهت شوند، در این صورت نمونه‌ها در دمای اتاق رفتار داکتیل از خود نشان می‌دهند. مهمترین نکاتی که برای در مکانیزم‌های تغییر شکل در فازهای MAX الزامی می‌باشد، در موارد زیر خلاصه شده است:

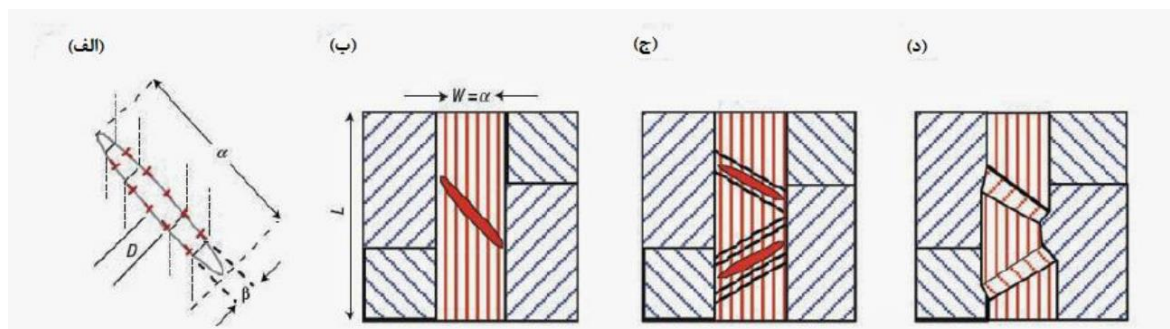
(۱) لغزش در صفحات افقی در تمامی دماها فعال می‌باشد. طول بردار برگرز در صفحات افقی برابر با $\frac{3}{10}$ آنگستروم می‌باشند. هر نابجایی دیگری غیر از نابجایی مذکور، دارای بردار برگرز بزرگتر از ۱۷ آنگستروم می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت که فازهای MAX فاقد پنج سیستم لغزش مستقل برای داشتن چقرمگی هستند.

(۲) به دلیل بالا بودن نسبت c:a، پدیده دوقلویی شدن در فازهای MAX مشاهده نمی‌شود و این فازها از طریق تشکیل باندهای کینک^۱ درون دانه‌ها دچار تغییر شکل می‌شوند.

(۳) به دلیل آنکه نابجایی‌ها محدود به صفحات افقی (پایه ای) می‌باشند، بنابراین خود را درجهت‌های موازی با صفحات لغزش و یا جهت‌های عمود بر صفحه لغزش تنظیم می‌کنند.

در چنین مواردی لازم است که مکانیزم تشکیل باندهای کینک توضیح داده شود. در چنین موردی می‌توان از مدلی که توسط بارسوم و همکاران [1] معرفی شده، استفاده کرد. شکل ۱-۶، نشان دهنده شکل شماتیکی از فرایند تشکیل باند کینک در مواد می‌باشد. در این مدل باندهای کینک به صورت استوانه‌هایی بیضی شکل که شامل دو نابجایی با علامت متفاوت در هر سمت خود هستند، در نظر گرفته شده است. لازم به ذکر است که تاکنون مکانیزم دقیقی برای تشکیل باندهای کینک معرفی نشده است. با این وجود، اعتقاد بر این است که زمانی که یک کینک پدیدار می‌شود، تا زمانی که به مرزدانه و یا سطح آزاد برسد، رشد می‌کند. در مرزدانه‌ها، دیواره‌های متضاد در باندهای کینک یکدیگر را جذب کرده و موجب ایجاد یک شکل عدسی مانند می‌شوند. در دماهای بالا، دیواره‌های نابجایی از هم جدا شده و پیوستن چندین دیواره موجب ایجاد یک باند کینک می‌شود. برای جلوگیری از سردرگمی، از لفظ باندهای کینک غیرمتحرک برای باندهای کینکی استفاده می‌شود که در آن دیواره‌های نابجایی هنوز در حالت بیضی شکل قرار دارند و زمانی که این دیواره‌ها از هم جدا شوند به آن‌ها باندهای کینک گفته می‌شود. اعتقاد بر این است که ایجاد باندهای کینک غیرمتحرک فرایندی برگشت‌پذیر است، در حالی که فرایند تولید باندهای کینک یک فرایند غیر برگشت‌پذیر می‌باشد. ترک‌ها نمی‌توانند به بیشتر از مرزهای کینک اشاعه پیدا کنند. بنابراین می‌توان گفت که مرزهای کینک به عنوان منابعی برای دفع خسارت هستند و موجب افزایش استحکام ماده می‌شوند [1][11][10].

^۱Kink bands



شکل ۱-۶: تشکیل باند کینک [11].

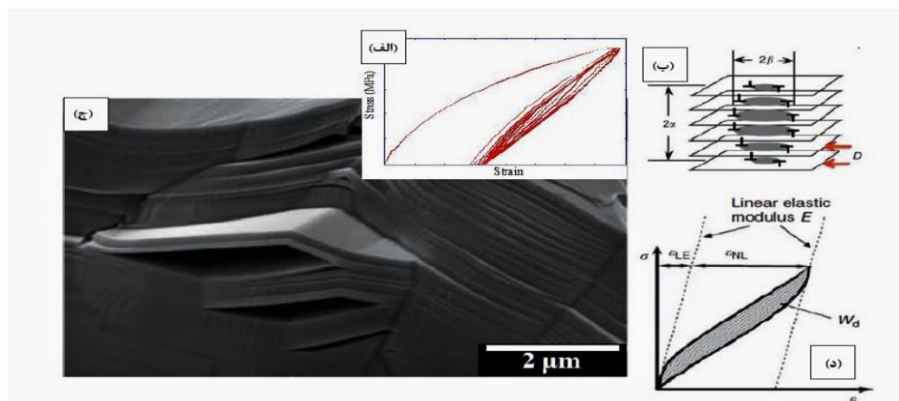
در اکثر موارد تشکیل باندهای کینک در ماده، موجب کاهش یکپارچگی مکانیکی می‌شود. برای اکثر مواد، هنگامی که خسارت شروع می‌شود، موقعیتی از ماده که در آن خسارت رخ داده است، ضعیف می‌شود و این مکان به عنوان محلی برای شروع موجب خسارت بعدی و در نهایت شکست ماده تلقی می‌شود. اما تفاوت اساسی بین باندهای کینک که در فازهای MAX و آنچه که در سایر مواد تشکیل می‌شود، این است که حتی پس از شروع خسارت، فازهای MAX می‌توانند نیروهای بزرگ را تحمل کنند. اخیراً، بارسوم و همکاران [1] تحت عنوان مواد کینکی الاستیک غیرخطی^۱ (KNE) معرفی کردند. جامدات KNE در ناحیه بارگذاری-عدم بارگذاری به صورت غیرخطی عمل می‌کنند و به صورت یک حلقه هیستریزیس کامل بسته است. یک شرط کافی برای آنکه یک جامد تحت عنوان جامدات KNE قرارگیرد این است که دارای نسبت $c:a$ بزرگتر از $1/4$ در کریستال هگزاگونال باشد. بنابراین، می‌توان گفت که فازهای MAX در طبقه‌بندی جامدات KNE قرار می‌گیرند [11].

همانطور که در شکل ۱-۷ نشان داده شده است، زمانی که این جامد تحت بارگذاری‌های سیکلی قرار می‌گیرند، حلقه‌های نابجایی جوانه‌زنی کرده و بر روی صفحات لغزش رشد می‌کنند. زمانی که بار مکانیکی برداشته می‌شود، این حلقه نابجایی منقبض شده و از بین می‌رود. این مواد تحت عنوان موادی کینکی نامیده می‌شوند، چون در حین تغییر شکل تمایل به تشکیل کینک دارند. همچنین، این مواد را غیرخطی می‌نامند چون در ناحیه تنش-کرنش رفتار غیرخطی از خود نشان می‌دهند. همچنین، دلیل نامگذاری الاستیک این است که هیچگونه تغییر شکل دائمی در حین بارگذاری‌های سیکلی در این مواد ایجاد نمی‌شود. بنابراین می‌توان گفت که این حرکت برگشت‌پذیر نابجایی‌ها منجر به اتلاف انرژی در حین بارگذاری‌های سیکلی می‌شود و میزان اتلاف انرژی را از طریق مساحت حلقه هیستریزیس می‌توان به دست آورد. برای مثال، ثابت

^۱Kinking Non-linear Elastic

شده است که Ti_3SiC_2 قادر به اتلاف ۲۵ درصد از انرژی مکانیکی تنش‌های بالای سیکلی (۱ گیگاپاسکال) است [11].

با وجود اینکه شباهت‌هایی بین خواص فیزیکی کاربیدهای معمولی MX و فازهای MAX وجود دارد، ولی تفاوت‌های قابل توجهی بین خواص مکانیکی آنها دیده می‌شود. تاکنون، کاربیدهای معمولی جزو سخت‌ترین مواد شناخته می‌باشند. این مواد از مشکلاتی چون شکنندگی بالا، عدم قابلیت ماشینکاری و آسیب‌پذیری در برابر شوک‌های حرارتی رنج می‌برند. با این وجود، فازهای MAX تا حد بسیار بالایی در برابر آسیب و شوک‌های حرارتی مقاوم هستند و به آسانی ماشینکاری می‌شوند. دلیل اصلی تفاوت‌های بنیادی در رفتار مکانیکی این مواد را می‌توان به حضور ناهنجاری‌های متحرک در فازهای MAX نسبت داد. باین وجود، تعداد سیستم‌های لغزشی موجود در فازهای MAX کمتر از سیستم‌های لغزشی مورد نیاز برای انعطاف‌پذیری چنبلوری در یک ماده می‌باشند. بنابراین می‌توان گفت که از لحاظ شکل‌پذیری، فازهای MAX بین فلزات و سرامیک‌ها قرار می‌گیرند [12].



شکل ۱-۷: رفتار مواد کینکی الاستیک غیرخطی در بارگذاری‌های سیکلی، (الف) منحنی تنش- کرنش که نشان‌دهنده اتلاف انرژی می‌باشد، (ب) حلقه‌های ناهنجاری که در حین بارگذاری باز شده و در حین برداشتن بار از بین می‌روند، (ج) ایجاد کینک در ماده در اثر تنش، (د) رفتار غیرخطی تنش - کرنش که نشان‌دهنده الاستیسیته و عدم تغییر شکل می‌باشد [11].

۱-۶- مروری بر مطالعات گذشته

سنتز پودر فازهای مکس از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است، زیرا از پودرهای فاز MAX می‌توان در تولید شکل های پیچیده مواد بالک استفاده کرد. روش های سینتر بدون فشار و آلیاژسازی مکانیکی برای تولید پودر فاز مکس استفاده می‌شوند. در این پژوهش فرایند سنتز از روش آلیاژسازی مکانیکی صورت گرفت. روش سینتر بدون فشار، یک روش متداول در متالورژی پودر می‌باشد، که در آن مواد از حالت خام بدون اعمال هیچگونه فشار خارجی تحت فرایند تفجوشی قرار می‌گیرند. لی و همکارانش [13]، تأثیر زمان ها و دماهای مختلف حرارت دهی را بر سنتز Ti_3SiC_2 به روش سینتر بدون فشار پودرهای عنصری مورد بررسی قرار داده‌اند. این محققان قطعات را از پودرهای Si، Ti و C را با نسبت مولی ۲:۳:۱ در دماهای ۱۳۴۰ تا ۱۷۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۸۰-۲۰ دقیقه در خلأ تفجوشی نمودند. نتایج بیانگر این است که فاز غالب در محصولات حاصل، فاز Ti_3SiC_2 بوده و TiC نیز متداول ترین ناخالصی است. این در حالی است که قطعاتی که در دماهای بیش از اندازه بالا یا کم تفجوشی شده‌اند به ترتیب حاوی فازهای $TiSi_2$ و Ti_5Si_3 بودند. علاوه بر ترمودینامیک و سینتیک واکنش، فقدان Si و آلودگی C ممکن است از دلایل اصلی برای حضور ناخالصی‌ها باشد. در جدول ۱-۲ محصولات حاصل از تفجوشی نمونه‌ها در دماها و زمان‌های مختلف آورده شده است. نمونه‌های تفجوشی شده در دمای $1450^{\circ}C$ به مدت ۲۰ دقیقه شامل بیشترین میزان فاز مکس Ti_3SiC_2 و به مقدار ۸۱ درصد حجمی بودند [13].

جدول ۱-۲: محصولات حاصل از سینتر در دماها و زمان‌های مختلف [13].

Sintering schedule		Sintering products
Sintering temperature ($^{\circ}C$)	Sintering time (min)	
1340	10	Ti_3SiC_2 , TiC, Ti_5Si_3
1380	10	Ti_3SiC_2 , TiC, Ti_5Si_3
1400	20	Ti_3SiC_2 , TiC, Ti_5Si_3
1450	20	Ti_3SiC_2 , TiC, $TiSi_2$, Ti_5Si_3
1500	30	Ti_3SiC_2 , TiC, $TiSi_2$
1550	30	Ti_3SiC_2 , TiC, $TiSi_2$
1600	60	Ti_3SiC_2 , TiC, $TiSi_2$
1700	60	TiC, Ti_3SiC_2 , $TiSi_2$
1750	360	TiC, $TiSi_2$

^۱pressureless sintering

^۲mechanical alloying

^۳Sintering

لی و همکارانش [14] تاثیر استوکیومتری را نیز در دماهای 1380°C و 1450°C بر سنتز پودر Ti_3SiC_2 به روش سینتر بدون فشارمورد بررسی قرار داده‌اند. این محققان برای سنتز Ti_3SiC_2 از پودرهای عنصری Si، Ti و C استفاده نموده‌اند. براساس ترکیبات فازی و خلوص محصولات به دست آمده با پراش اشعه X، ترکیب پودرهای عنصری و شرایط سینتر بهینه شده است [14].

لی و همکارانش [15] سنتز بدون فشار^۲مکس فاز Ti_3SiC_2 از پودرهای عنصری Si، Ti و C را با به کارگیری فرایند سینتر فعال شده مکانیکی موردبررسی قرار داده‌اند. پودرهای بسیارریز بعد از آسیاب هردو مخلوط‌های پودری با ترکیب استوکیومتری^۳ و نیز ترکیبی با ۲۰ درصد مولی Si اضافی و به مدت ۹۰ دقیقه به دست آمدند. آلیاژسازی مکانیکی در یک آسیاب سیاره‌ای با بدنه و گلوله‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن انجام شد. سرعت چرخش آسیاب ۵۰۰ rpm و همچنین نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ بود. به دلیل یک واکنش خود احتراقی القاشده مکانیکی^۴ در طول آلیاژسازی مکانیکی^۵ پودرهای آسیاب شده متشکل از TiC ، Ti_3SiC_2 بودند. هدف از اینکه Si اضافی به ترکیب اولیه افزوده شد، مطالعه اثر آن روی تشکیل Ti_3SiC_2 بود. شکل ۱-۸ الگوهای XRD نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای ۱۲۵۰ و ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد [15]. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از تفجوشی پودرهای آسیاب شده در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد مقدار زیادی از Ti_3SiC_2 به دست آمده است. این نتیجه تایید کرده است که با استفاده از پودرهای با ساختار ریزدمای سنتز کاهش یافته است، با این وجود، TiC به عنوان یک فاز ناخواسته در پودرهای نهایی همواره وجود داشته است و مقدار آن با افزایش دما افزایش یافته است. دلیل اصلی برای تشکیل Ti_3SiC_2 در دمای نسبتاً کم، با استفاده از پودرهای آلیاژسازی مکانیکی شده می‌تواند به این واقعیت نسبت داده شود که در فرایند پودرهای آلیاژسازی مکانیکی مساحت سطح زیاد و همچنین عیوب و کرنش‌های داخلی نیز تشکیل شده است. پس از سینتر پودرهای آسیاب شده با افزودن Si در 1350°C نیز مقدار زیادی از Ti_3SiC_2 یافت شده است [15].

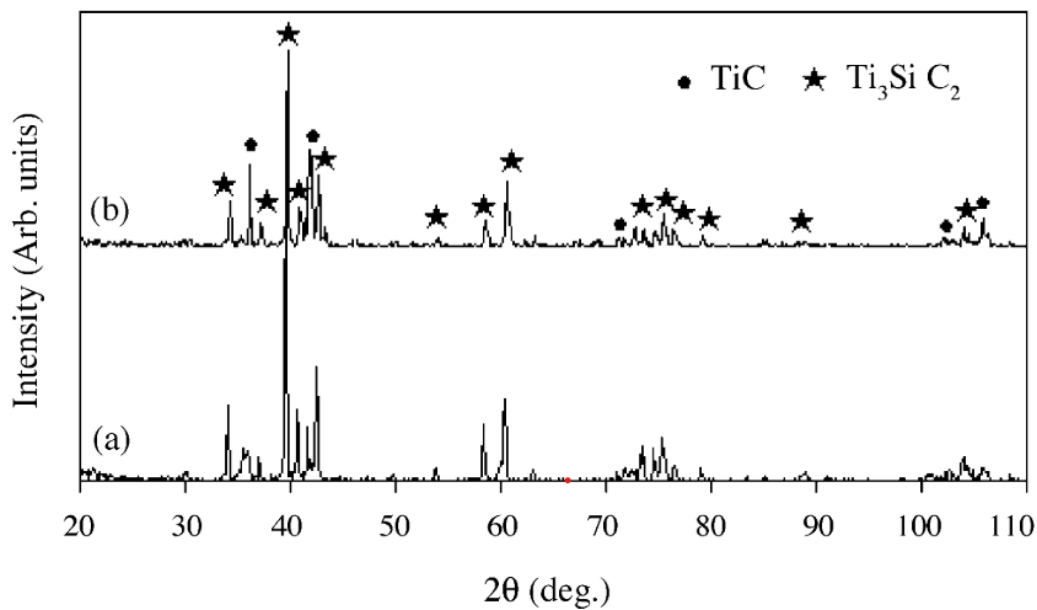
^۱Li

^۲Synthesis without pressure

^۳Stoichiometry

^۴Mechanical induced self-combustion reaction (MSR)

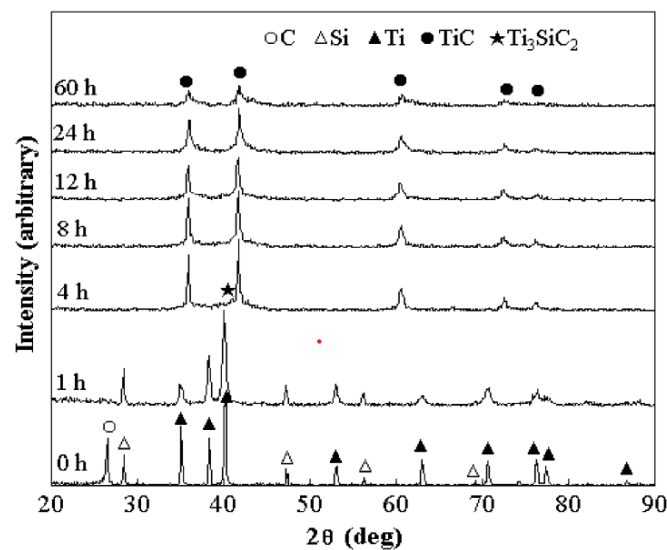
^۵Mechanical alloying



شکل ۸-۱: الگوهای XRD پودرهای آسیا شده و سنتز شده در دماهای a (۱۲۵۰) و b (۱۳۵۰) [15].

متداول‌ترین و کاربردی‌ترین روش سنتز فازهای مکس و همچنین روش مورد نظر در این پژوهش استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی این فازها می‌باشد.

در پژوهشی لی و همکاران [16] به این روش عمل شده است که پودرهای مورد نظر با نسبت‌های مورد تایید در یک محفظه خلأ از جنس فولاد زنگ نزن در آسیاب ماهواره‌ای مخلوط شده‌اند سپس در کوره خلأ در دمای ۱۴۰۰ درجه پخت شده و به این شکل فاز مکس مورد نظر به دست آمده است. شکل ۹-۱ گزارش XRD این پژوهش است که بیانگر سنتز فاز مکس به این روش می‌باشد [16].



شکل ۹-۱: گزارش XRD روش آلیاژسازی مکانیکی به منظور سنتز فاز مکس [16].

در پژوهشی دیگر لیز [17] و همکاران به مطالعه سنتز خوداحتراقی پیش رونده نیز به همان روش آلیاژسازی مکانیکی در یک محفظه از کاربرد تنگستن فرایند آسیاب کاری صورت گرفت و فرایند سنتز در کوره تحت اتمسفر آرگون پودرها سنتز شدند [17]. همچنین پژوهش های دیگری نیز به این روش صورت گرفته است [18] [19].

همچنین در پژوهشی دیگر [20] با استفاده از یک پیش ماده پلی کربوسیلان (PCS) به طور همگن با پودر Ti مخلوط شده سپس در یک بالن (فلاسک) که کف آن پودر فلز Ti و افزودن محلول پلیمری شارژ می شود، به مدت سه ساعت فراصوت^۴ می شود. سپس حلال در یک خلأ بالا باهم زدن شدید حذف می شود. باقیمانده جامد سنگین در خلأ در دمای ۵۰۱ درجه سانتی گراد خشک شده و به صورت پودر درمی آید. سپس پودرهای موجود پیرو لیز می شوند و خنک می شوند تا فاز مکس ایجاد شود. در این روش سه نوع پیش ماده وجود دارد که در جدول ۱-۳ نشان داده شده است [20]. همچنین نتایج XRD سیستم PCS/Ti در شکل ۱-۱۰ آمده است. لازم به ذکر است بهترین سیستم مورد استفاده در این روش سیستم PCS/Ti می باشد، که واکنش به دست آوردن فاز مکس نیز در شکل ۱-۱۱ آمده است [20].

جدول ۱-۳: پیش ماده های پلیمری متفاوت سنتز فاز مکس [20]

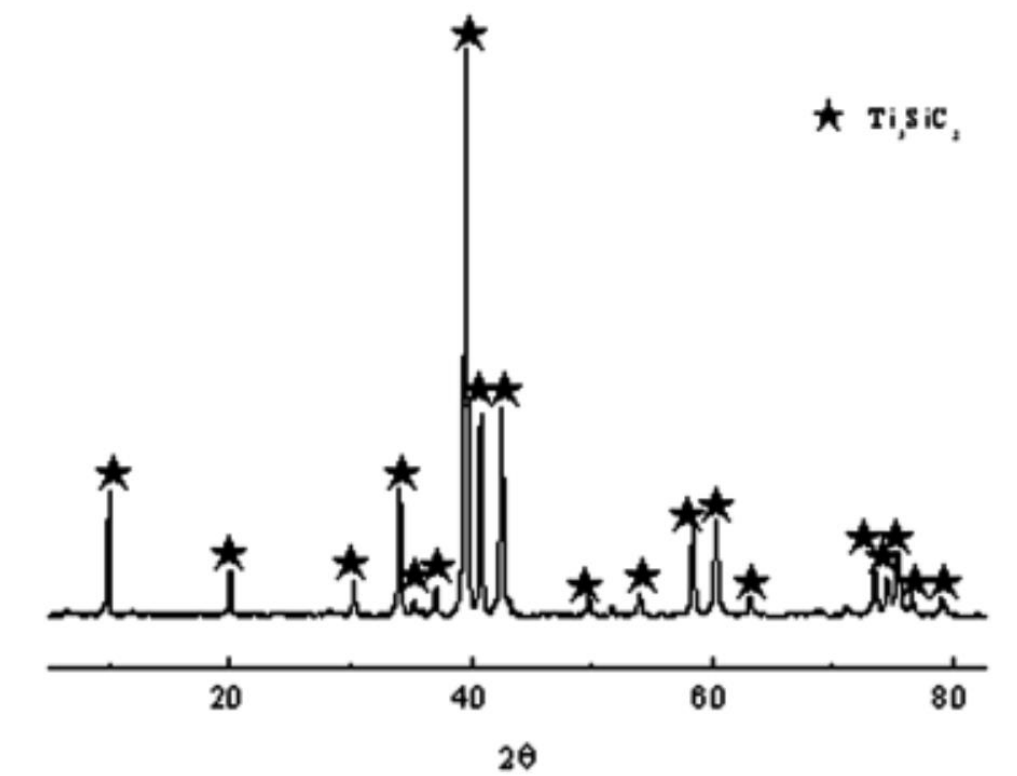
مرحله	پلیمرها	وزن مولکولی	درصد عملکرد سرامیکی	استوکیومتری سرامیکی
1	AHPCS	700	70	SiC
2	PCS	1250	67	SiC-C
3	PSCC	1800	82	SiC-2C

^۱Jerzy Lis

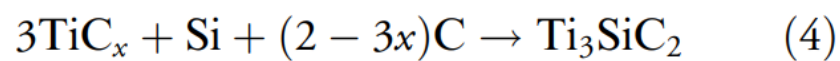
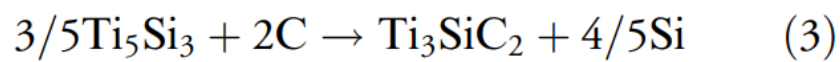
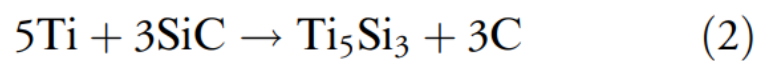
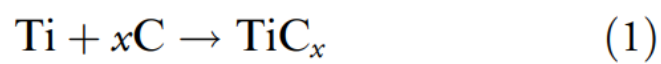
^۲self-propagating high-temperature synthesis (SHS)

^۳Polycarbosilane

^۴ultrasonic



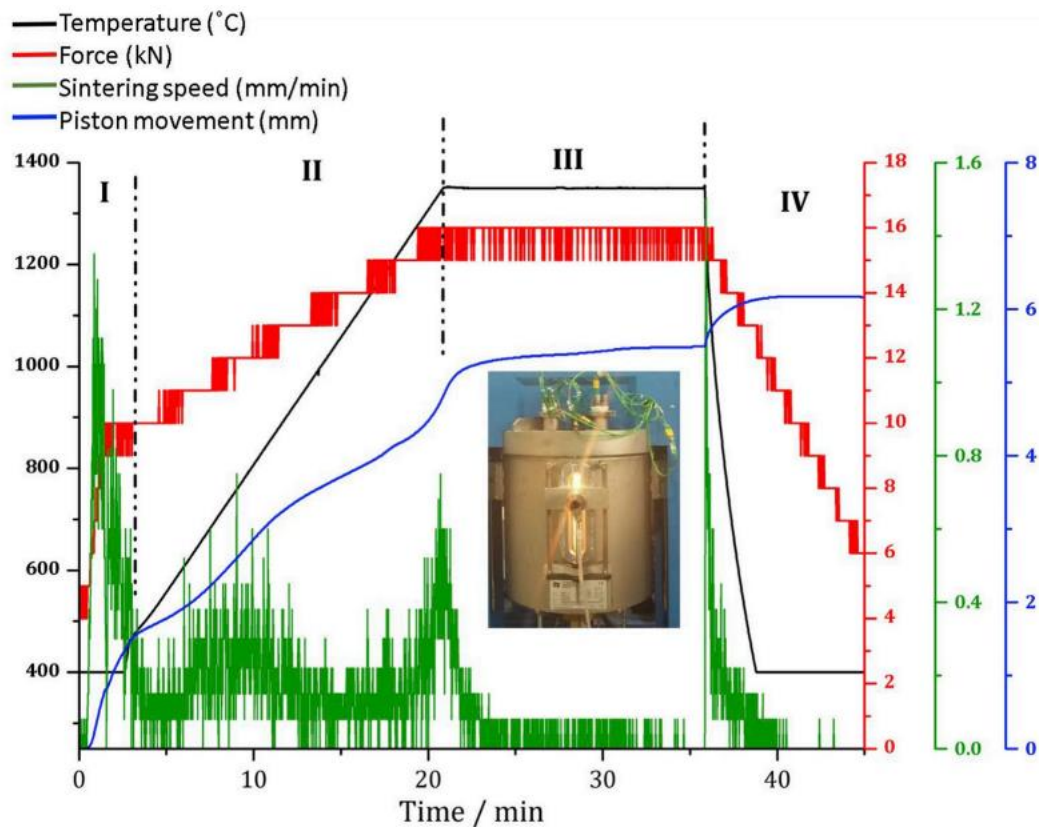
شکل ۱-۱۰: نتایج XRD سیستم‌های مختلف PCS/Ti [20].



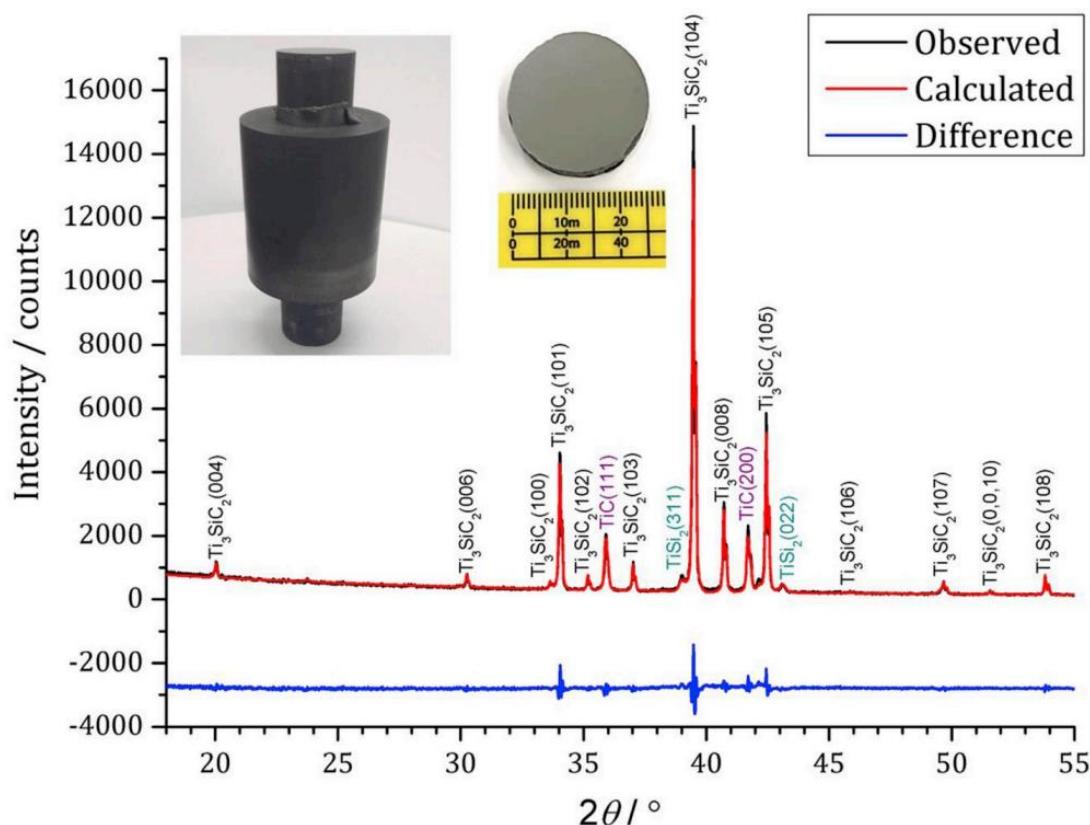
شکل ۱-۱۱: واکنش سیستم PCS/Ti به منظور سنتز فاز مکس [20].

همچنین در پژوهشی دیگر یانگ مینگ [21] و همکاران از واکنش درجا فلز تیتانیوم و پلی کربوسیلان توانستند فاز مکس Ti_3SiC_2 را سنتز کنند به این صورت عمل شد که، پودر تیتانیوم در محلول PCS قرار گرفت و با آسیاب گلوله‌ای در ظرف شیشه‌ای به مدت ۴ ساعت مخلوط شد. مخلوط تحت فشار کم قرار می‌گیرد تا حلال خارج شود، سپس پودر مخلوط خشک شده به طور مستقیم پیرولیز می‌شود [21] و همچنین در دو پژوهش دیگر نیز به همین روش فاز مکس Ti_3SiC_2 سنتز شده است [22] [23].

روش بعدی سنتز فاز مکس که امروزه مورد توجه قرار گرفته شده است روش تفجوشی پلاسمایی جرقه‌ای می‌باشد، که آقای مگنوس و همکاران [24] توانستند فاز مکس Ti_3SiC_2 سنتز شد که شکل ۱-۱۲ نشان‌دهنده سیکل فرایند آزمون می‌باشد رانشان می‌دهد و همچنین شکل ۱-۱۳ نتیجه آزمون XRD این فرایند را نشان می‌دهد، همچنین پژوهش‌های دیگری نیز به همین روش پرداخته اند [25].



شکل ۱-۱۲: سیکل فرایند آزمون [24].

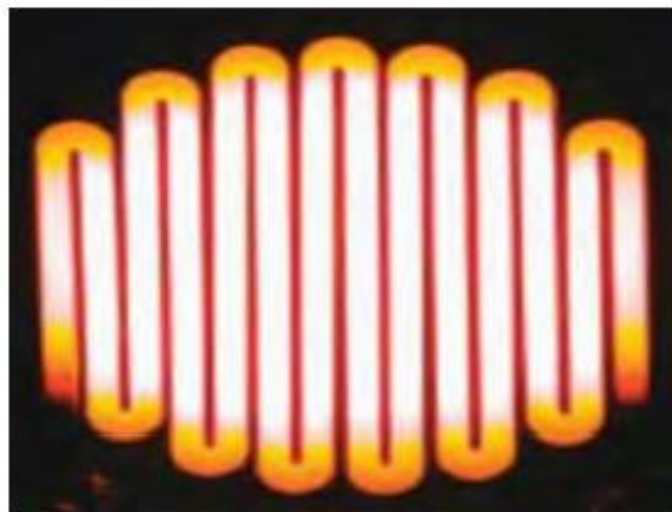


شکل ۱-۳: نتیجه آزمون XRD فرایند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای [24].

۱-۷- کاربردها

بیشترین کاربرد این مواد در بخش حمل‌ونقل می‌باشد. با توجه به مشکلات امروز که در ارتباط با کاهش منابع سوخت‌های فسیلی و افزایش گازهای گلخانه‌ای در جو می‌باشد، باید به دنبال یک‌راه حل فنی و پاسخ مناسب برای حل این مشکلات باشیم. برای رسیدن به این هدف، ما باید بهره‌وری از اتومبیل و هواپیماهایی را افزایش دهیم که در آن از فناوری مواد Ti_3SiC_2 در دما بالا استفاده شده باشد. آلیاژهای دیرگداز امروزی قادر به تحمل درجه حرارتی بیش از ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد هستند که در شرایط معمولی، درجه حرارت موتور جت نباید از ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تجاوز کند، وجود آلیاژ Ti_3SiC_2 در موتور جت‌ها سبب می‌شود که این وسایل تا ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد خود مقاومت نشان دهد. علاوه بر این، می‌توان Ti_3SiC_2 را به صوت یک‌لایه محافظ از اکسید Si قرارداد که در نتیجه افزایش مقاومت مواد به اکسیداسیون تا دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود [6].

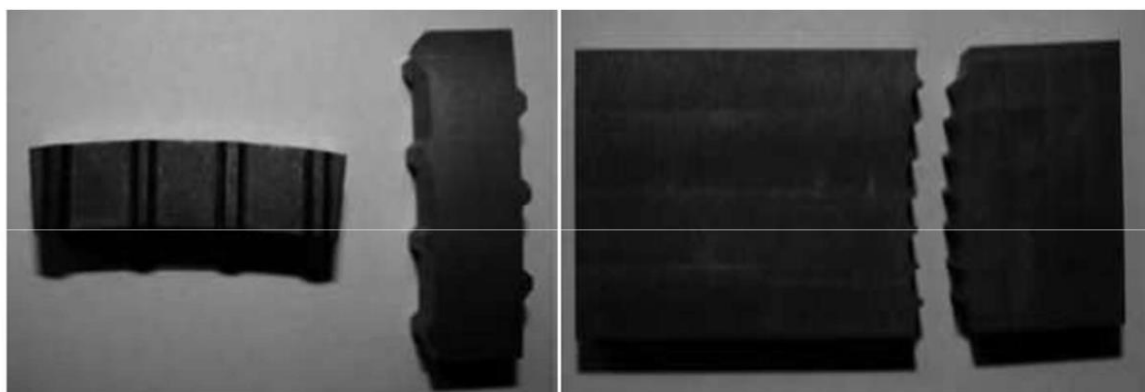
یک اتصال الکتریکی ایده آل باید مقاومت بسیار کم، انعطاف پذیری، مقاومت در برابر اکسیداسیون و سایش، هدایت حرارتی خوب و ... داشته باشد. روکش طلا دارای خواص رسانایی است، اما هزینه دلیلی برای استفاده از جایگزین‌های بسیار ارزان‌تر از طلا است. فازهای مکس بهترین ترکیب به‌منظور جایگزین کردن طلا و مس به‌عنوان اتصال‌های الکتریکی می‌باشند که در شکل ۱-۱۴ ترکیب Ti_2Alc را نشان می‌دهد که تا ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد گرما دیده است [1].



شکل ۱-۱۴: ترکیب Ti_2Alc که تا ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد گرما دیده است [1].

قبل از کاربرد این مواد باید به در دسترس بودن آن‌ها و هزینه آن‌ها بررسی شود. روش‌های زیادی برای پردازی آن‌ها از قبیل مواد انباشته، پودر، فوم متخلخل، پوشش‌ها، و ورقه‌های نازک وجود دارد. برخی از روش‌ها معمول و بسیار استفاده می‌شود. فازهای مکس معمولاً در هر شکل از پودرهای المنتی و یا کاربردهای دوتایی ساخته شده‌اند. مهم‌تر اینکه فازهای مکس به‌طور کامل متراکم و به‌طور کامل قابل ماشین‌کاری‌اند. شرکت Kanthal همچنین فازهای مکس را برای دهانه مشعل‌های گازی را آزمایش کرد، دیگر برنامه‌های کاربردی مورد ارزیابی مانند بلبرینگ با درجه حرارت بالا، قالب‌های دستکش، ابزارهای حفاری بتن خشک، و ظروف نجسب با اصطکاک کم و مقاوم در برابر سایش در فازهای مکس و کامپوزیت‌ها است [3].

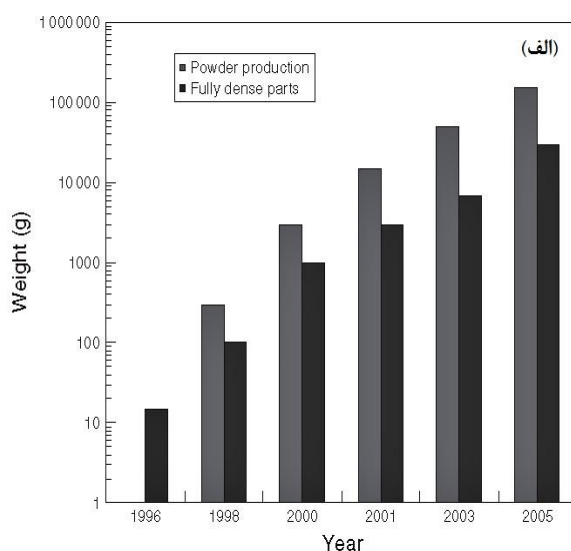
شکل ۱-۱۵ نمونه‌هایی از فاز مکس را نشان می‌دهد که در واقع در قالب‌های صنعتی آزمایش شده و عملکرد خوبی داشته‌اند [3].



(a)(b)

شکل ۱۵-۱: نمونه‌های مبتنی بر فاز MAX که در قالب‌های صنعتی دردمای بالا آزمایش شده‌اند [3].

امروزه استفاده اقتصادی از فازهای MAX در حال افزایش می‌باشد. همانطور که در شکل ۱۶-۱ مشاهده می‌شود، میزان تولید پودر و همچنین قطعات ساخته‌شده از فازهای MAX روند افزایشی راداشته است. شکل ۱۶-۱ (ب) نیز نمونه‌هایی از قطعات و پودرهای تولیدی را نشان می‌دهد [5].



(ب)

شکل ۱۶-۱: (الف) آمار تولید قطعات و پودرهای فاز MAX در سال‌های مختلف و (ب) نمونه‌هایی از پودر و قطعات تجاری فاز MAX [5].

۱-۸- اهداف پیش رو

درک ما از ساختار و خواص فازهای مکس در کمتر از دو دهه طول کشید. علاقه شدید اخیر به فازهای مکس نشان می‌دهد که برنامه‌های کاربردی در حال آماده‌سازی می‌باشد و این امر مهمی است که برنامه‌های کاربردی زمینه تحقیقاتی را حفظ می‌کند. درکی که ما تاکنون به دست آوردیم و نه به آنچه باقیمانده، سؤالات علمی برای پاسخ دادن و موانع فناوری برای غلبه وجود دارد سؤالات تحت بررسی بیش از ۱۲ گروه تحقیقاتی در جهان عبارت‌اند از [1]:

- آیا می‌توان تعداد فازهای مکس شناخته‌شده را به عناصر X و M و A که در ابتدا فصل نشان داده‌شده است گسترش داد؟

- تاچه حد می‌توان خواص را با محلول‌های جامد یا کنترل ریزساختار تنظیم کرد؟

- چرا این مواد تا این حد در برابر شوک‌های حرارتی مقاوم‌اند؟

- چه عاملی تنش‌های برشی بحرانی آن‌ها را تعیین می‌کند؟

- آیا می‌توان آن‌ها را با استفاده از مواد جدید با قیمت مقرون‌به‌صرفه تولید کرد؟

- چه مزایایی می‌توان از ترکیب فازهای مکس با فلزات و یا سرامیک‌ها در مواد کامپوزیتی به دست آورد؟

فصل دوم: مواد و روش انجام آزمایش

۲-۱-تهیه مواد اولیه

در این تحقیق از پودرهای خالص تجاری تیتانیوم، سیلیسیوم و گرافیت به عنوان مواد اولیه استفاده گردید. مشخصات این پودرها شامل موارد درصد خلوص، اندازه ذرات و خواص عناصر در جدول ۲-۱ آورده شده است.

جدول ۲-۱: خصوصیات مواد اولیه انجام پژوهش.

ویژگی ها	خلوص	اندازه دانه	مشخصات ماده
فلز نسوز خوب، غیر مغناطیسی، نقطه ذوب بالا	۹۹ درصد	۱۰۰ میکرون	تیتانیوم
واکنش پذیری کمتر از کربن و بیشتر از ژرمانیوم	۹۹/۹ درصد	۱۰۰ میکرون	سیلیسیوم
مقاومت شیمیایی بالا، هدایت حرارتی بالا	۹۹ درصد	۱۰۰ میکرون	گرافیت

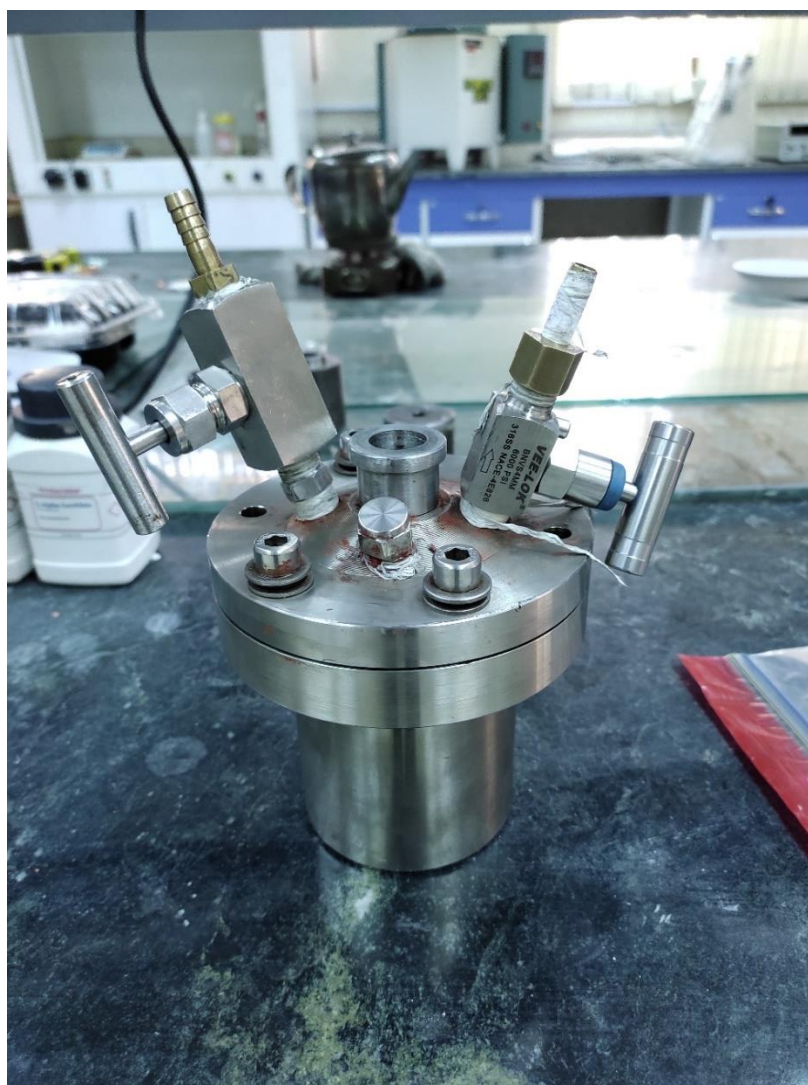
۲-۲-ساخت محفظه آسیاب

بعد از تهیه پودرهای لازم و قبل از انجام فرایند آسیاب کاری به منظور جلوگیری از اکسیداسیون و همچنین انجام فرایند باکیفیت بیشتر نیاز به یک محفظه آسیاب برای انجام فرایند آسیاب کاری در این پژوهش است، به این منظور از یک محفظه استیل به همراه دو عدد شیر صنعتی برای ورود و خروج گاز تهیه گردید. همچنین به منظور جلوگیری از انجام واکنش میان گلوله ها و محفظه آسیاب از یک تفلون طراحی شده در داخل محفظه استفاده شده است که تصویر محفظه ساخته شده در شکل ۲-۱ آمده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود این محفظه از اجزای مختلفی تشکیل شده است که لازم به ذکر می باشد:

(۱) یک کاپ از جنس فولاد ضد زنگ 304 به منظور انجام فرایند آسیاب کاری

(۲) طراحی و ساخت یک درب از همان جنس فولاد زنگ نزن

- (۳) تهیه دو عدد شیر صنعتی به منظور انجام فرایند خلأسازی و ورود و خروج گاز آرگون (علت: انجام فرایند آسیاب کاری در اتمسفر گاز آرگون)
- (۴) استفاده از یک اورینگ در بین درب محفظه و محفظه به منظور حصول اطمینان از عدم خروج گاز از داخل محفظه
- (۵) تعبیه شیر های صنعتی بر روی درب محفظه از یک شیر به عنوان ورودی گاز و از یک شیر به عنوان خروجی گاز استفاده می شود.
- (۶) طراحی و تعبیه یک تفلون به اندازه داخلی محفظه به منظور جلوگیری از ایجاد واکنش میان پودر و گلوله با محفظه استوانه.



شکل ۱-۲: تصویر محفظه آسیاب ساخته شده برای انجام پژوهش.

۲-۳- اختلاط پودر

با توجه به حجم محفظه استوانه و همچنین فرمول شیمیایی Ti_3SiC_2 باید اختلاط پودرها صورت بگیرد که طبق روابط زیر وزن پودرها برای انجام هر مرحله آزمایش به دست آمده است.

برای ۲۵ گرم پودر مخلوط برای هر راند محاسبات زیر به دست آمد:

$$\text{جرم مولی کربن} = 12.0107 \text{ gr/mol} * 2 \text{ mol} = 24.0214 \text{ gr}$$

$$\text{جرم مولی سیلیسیوم} = 28.0855 \text{ gr/mol} * 1 \text{ mol} = 28.0855 \text{ gr}$$

$$\text{جرم مولی تیتانیوم} = 47.867 \text{ gr/mol} * 3 \text{ mol} = 143.601 \text{ gr}$$

$$\text{جمع کل} = 195.7079 \text{ gr}$$

همچنین برای به دست آوردن درصدهای وزنی نیز داریم :

$$\text{درصد وزنی کربن} = 0.1227$$

$$\text{درصد وزنی سیلیسیوم} = 0.143$$

$$\text{درصد وزنی تیتانیوم} = 0.733$$

حالا برای انجام آزمایش برای هر مرحله ۲۵ گرمی داریم، لازم به ذکر است با توجه به احتمال اکسید شدن گرافیت موجود ۲۰ درصد به میزان وزن گرافیت اضافه می گردد.

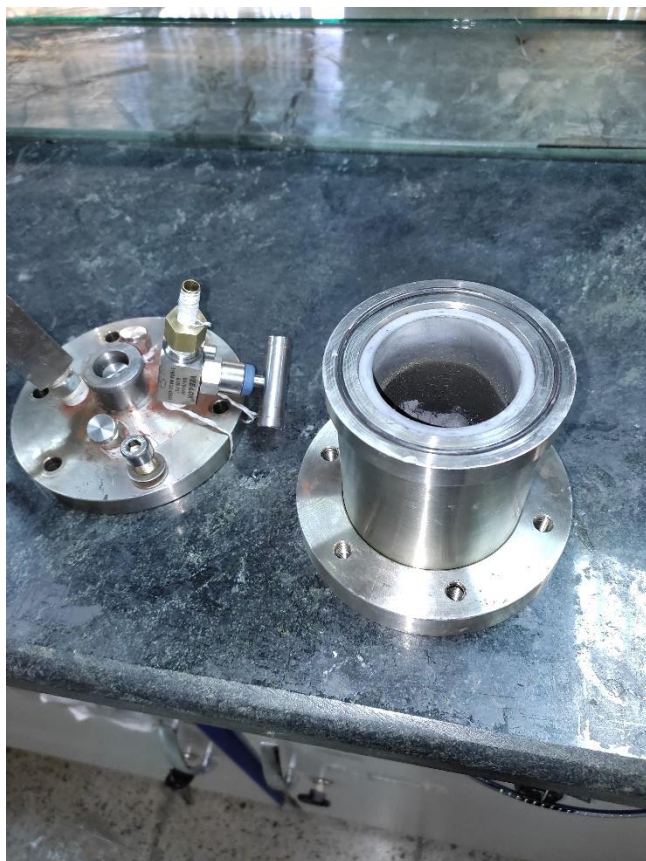
$$\text{وزن کربن} : 3.672 \text{ gr}$$

$$\text{وزن سیلیسیوم} : 3.57 \text{ gr}$$

$$\text{وزن تیتانیوم} : 18.32 \text{ gr}$$

بعد از وزن کردن، پودرها به داخل محفظه آسیاب ریخته شده و همچنین گلوله های از فولاد زنگ نزن به محفظه اضافه شده است در شکل ۲-۲ تصویر اختلاط پودرها درون محفظه مشاهده می شود ، سپس درب محفظه بسته شده و فرایند گازدهی و خلأسازی محفظه انجام می شود، که در شکل ۲-۳ این مرحله به نمایش گذاشته می شود. به این صورت عمل می شود که ابتدا شیر ورودی گاز آرگون به داخل محفظه را بسته و شیر خروجی را به پمپ خلأ وصل کرده و سپس پمپ خلأ را روشن کرده عملیات خلأسازی انجام می شود، بعد از آن شیر خروجی را بسته و شیر ورودی گاز آرگون به داخل محفظه را باز کرده سپس به میزان

۵ bar گاز آرگون داخل محفظه زده می‌شود و سپس مجدداً عمل خلأسازی انجام می‌شود، به‌منظور حصول اطمینان بیشتر این عمل را دوبار تکرار کرده و سپس فرایند آسیاب کاری انجام می‌شود. لازم به ذکر است در پژوهشی که آقای تامر^۱ و همکاران نیز انجام دادند به همین روش فرایند اختلاط پودر را انجام دادند [26].



شکل ۲-۲: اختلاط پودرها در داخل محفظه آسیاب.

^۱Tamer El-Raghy



شکل ۲-۳: فرایند گاز دهی آرگون به داخل محفظه به همراه خلأ کردن محفظه.

۴-۲- تجهیزات مورد استفاده و روش انجام آزمایش

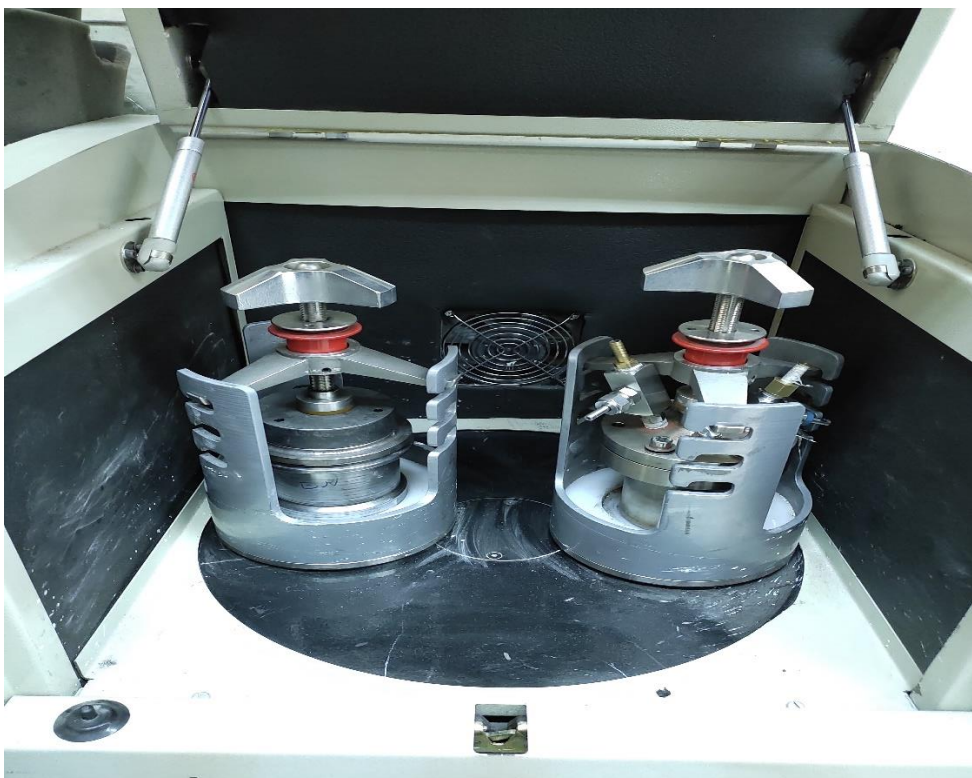
به منظور کامل کردن این پژوهش و در روند به نتیجه رسیدن از تجهیزات زیر استفاده گردید که معرفی می شوند.

۴-۲-۱- دستگاه آسیاب سیاره ای

در این پژوهش به منظور فرایند آلیاژسازی مکانیکی و همچنین آسیاب کاری پودر از دستگاه آسیاب سیاره ای آزمایشگاه سرامیک های پیشرفته دانشگاه صنعتی شاهرود ساخت شرکت امین کشور ایران استفاده گردید که در تصویر ۴-۲ مشاهده می شود. وبه این صورت انجام شد که محفظه آسیاب در یک سمت دستگاه و یک قالب دیگر که هم وزن محفظه آسیاب مورد نظر بود در طرف دیگر دستگاه قرار گرفت. مدت زمان آسیاب کاری ۲۰ ساعت و با سرعت چرخش ۲۵۰ rpm و انجام فرایند آسیاب در هر بازه زمانی ۲۰ دقیقه و همچنین ۱۰ دقیقه استراحت برای هر ۲۰ دقیقه انجام آسیاب صورت گرفت که در شکل ۲-۵ نحوه قرارگیری محفظه آسیاب در داخل دستگاه مشاهده می شود.



شکل ۴-۲: دستگاه آسیاب سیاره ای مورد پژوهش.



شکل ۲-۵: نحوه قرارگیری محفظه آسیاب در دستگاه.

۲-۴-۲- شکل دهی نمونه‌ها

به منظور ساخت قرص نمونه های آسیاب شده از دستگاه پرس هیدرولیک ۱۵۰ تن آزمایشگاه سرامیک- های پیشرفته دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده گردید که در شکل ۲-۶ مشاهده می شود. در این مرحله از پژوهش به منظور انجام فرایند سنتز فاز مکس Ti_3SiC_2 باید پودرهای آسیاب شده مرحله قبل، آماده سازی شوند به این منظور پودرها در قالبی با قطر داخلی ۱ سانتی متر و به میزان 20 MPa پرس اولیه گردیدند که برای انجام مرحله سنتز، فرایند سنتز بهتر صورت بگیرد، علت اینکه نمونه ها پرس شدند این است که هرچه منافذ پودر کمتر یا به عبارتی پودرهای با تماس بیشتری به هم یا به عبارتی اتم ها به یکدیگر متصل تر باشند فرایند سنتز بهتر و باکیفیت بیشتری صورت می گیرد.



شکل ۲-۶: دستگاه پرس هیدرولیک مورد استفاده.

۲-۴-۳- سنتز پودر در کوره تحت اتمسفر

جهت انجام عملیات حرارتی نمونه‌های فشرده شده از کوره تیوبی با مدل TF/5/25-1500 ساخت شرکت آذرکوره استفاده شد. حداکثر دمای این کوره 1500°C می‌باشد. تیوب استفاده شده در این کوره از جنس آلومینا و در طول 2 m قطر داخلی 5cm می‌باشد. شکل ۲-۷ نمایی از کوره تیوبی استفاده شده در فرایند عملیات حرارتی نمونه را نشان می‌دهد. نمونه‌های آماده شده بعد از فرایند پرس در شکل ۲-۸ مشاهده می‌شود، نمونه‌ها را در داخل بوته آلومینایی گذاشته و نمونه‌ها جهت فرایند عملیات حرارتی آماده هستند حال لازم است نسبت به آماده‌سازی کوره مورد پژوهش نیز اقدام شود، در این مرحله ابتدا باید لوله سرامیکی داخل کوره را با استفاده از الکل صنعتی مورد شستشو قرارداده و آن را به‌صورت کامل خشک کرده سپس نمونه‌ها داخل بوته‌های آلومینایی قرارداده و در داخل لوله کوره به شکلی که نمونه‌ها در مرکز کوره قرار

بگیرند تا به طور کامل در معرض دمای مورد نظر قرار بگیرند قرارداد می شود. سپس سیکل حرارتی را به صورت برنامه به کوره می دهیم که سیکل حرارتی به صورت زیر می باشد:

- نرخ گرمایش با سرعت ۸ درجه سانتی گراد در دقیقه تا دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد تحت اتمسفر

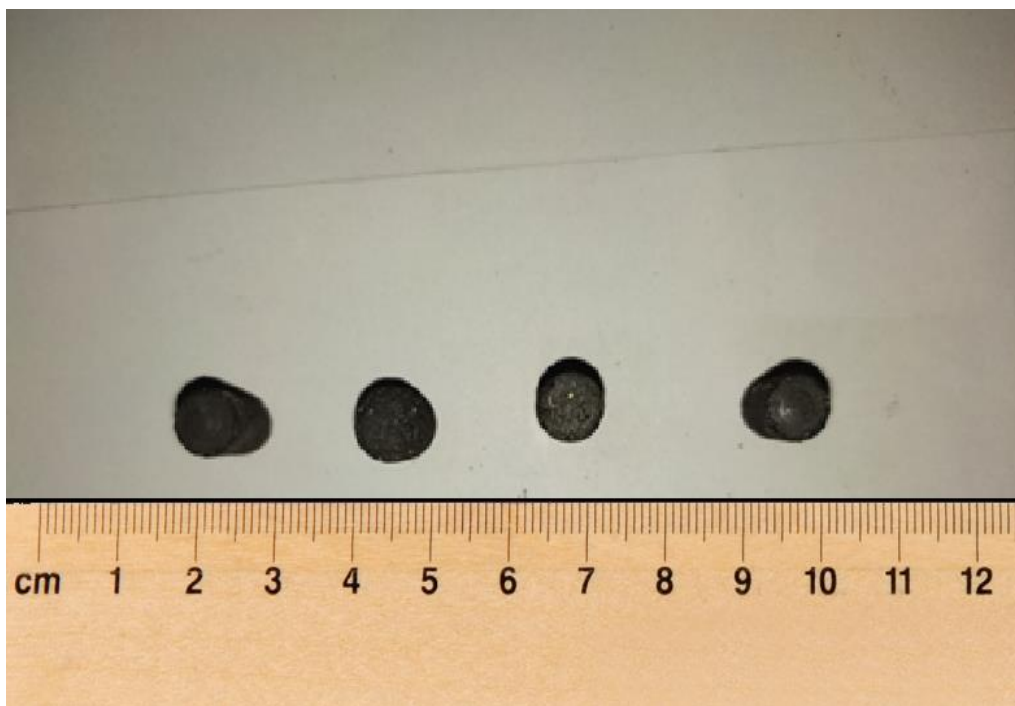
گاز آرگون (مدت زمان رسیدن به دمای ۱۴۰۰ ، ۳ ساعت)

- ماندگاری در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت تحت گاز آرگون

- سرمایش در داخل کوره تحت اتمسفر گاز آرگون به مدت ۸ ساعت



شکل ۲-۷: نمایی از کوره تحت اتمسفر مدل TF5/25-1500.



شکل ۲-۸: نمونه‌های آماده‌شده بعد از فرایند پرس پودر.

۲-۴-۴- تفجوشی در کوره تیوبی تحت خلأ

کوره انجام آزمایش کوره تیوبی دارای پمپ خلأ ناحیه ای با خلأ 10^{-5} mbar واقع در آزمایشگاه فناوری‌های پیشرفته دانشگاه فردوسی مشهد انجام گردید. که شکل ۲-۹ نشان‌دهنده کوره مورد نظر می‌باشد. به‌منظور کامل‌تر شدن فرایند سنتز و همچنین حصول نتیجه بهتر از سنتز فاز مکس به کمک کوره تحت خلأ آزمایشگاه فناوری‌های پیشرفته دانشگاه فردوسی مشهد نسبت به سنتز فاز مکس Ti_3SiC_2 اقدام شد. فرایند آماده‌سازی، پرس پودر مانند روش قبلی بود و تنها سیکل حرارتی انجام آزمایش تغییرات کوچکی داشت که به شکل زیر می‌باشد:

- نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس تحت خلأ (۱۴۰ دقیقه)
- زمان ماندگاری در دمای ۱۴۰۰ به مدت ۱۲۰ دقیقه تحت خلأ
- سرد کردن نمونه‌ها در کوره تحت خلأ تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

نتایج حاصل از این آزمایش نیز در فصل بعدی قابل مشاهده است.، همچنین لازم به ذکر است بعد از سنتز فاز مکس و جواب مطلوب طبق گزارش های XRD فرایند تفجوشی نیز در همین کوره و با همان سیکل حرارتی به منظور بررسی خواص الکتریکی و مکانیکی صورت گرفته است.



شکل ۲-۹: کوره خلأ ناحیه ای مورد استفاده.

۲-۴-۵- تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای^۱

بعد از انجام فرایند تفجوشی به روش فوق در راستای ادامه پژوهش خود فرایند تفجوشی به روش SPS نیز انجام گرفت، به طور خلاصه فرایند SPS در زیر توضیح داده می شود که به این منظور با استفاده از دستگاه تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای آزمایشگاه عملیات حرارتی دانشگاه فردوسی مشهد صورت گرفت. تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای یا به اختصار فرایند SPS، یک روش مدرن برای متراکم سازی مواد در حجم های کوچک با استفاده از ارسال آنی یک پالس الکتریکی در دمای بالا است. این روش به دلیل آسان و همچنین حفظ ریزساختار ماده، روش محبوبی است.

^۱Spark plasma sintering (SPS)

شماتیک این فرایند در شکل ۱۰-۲ نشان داده شده است، همچنین شکل ۱۱-۲ تصویر دستگاه SPS مورد پژوهش را نشان می دهد.

با توجه به قالب انجام پژوهش وزن پودر مورد استفاده باید به دست آید که داریم:

قطر قالب ۱۵ میلی متر

ارتفاع قالب ۸ میلی متر

پس برای پیدا کردن وزن مورد نظر داریم:

$$V = \frac{\pi d^2}{4} * h = 1.4137166 \text{ cm}^3$$

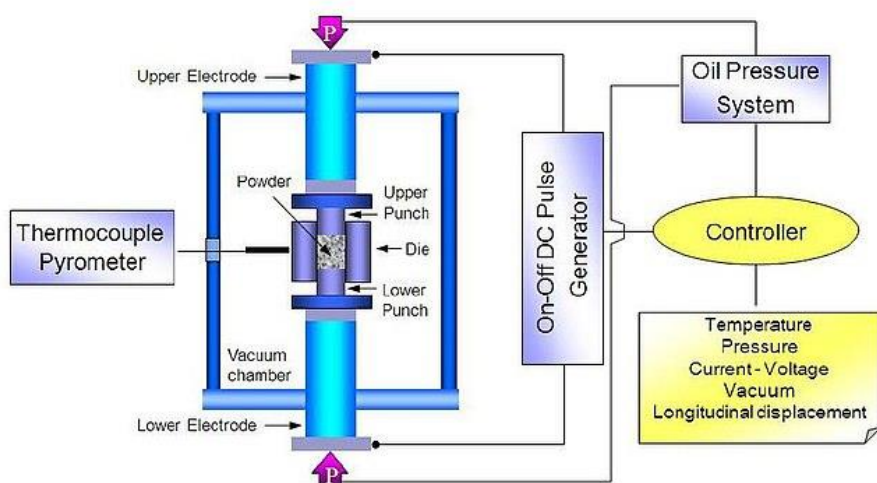
$$\text{چگالی} = \frac{m}{v} = 6.361 \text{ gr}$$

سپس با توجه به مقالات مطالعه شده، در این زمینه دریافت شد که انجام این عملیات به شکل زیر باشد:

مدت زمان انجام عملیات ۱۰ دقیقه

فشار وارده به پودر ۳۰ مگا پاسکال

دمای انجام سینتریگ ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد



شکل ۱۰-۲: طرح نمادین و شماتیک فرایند sps.

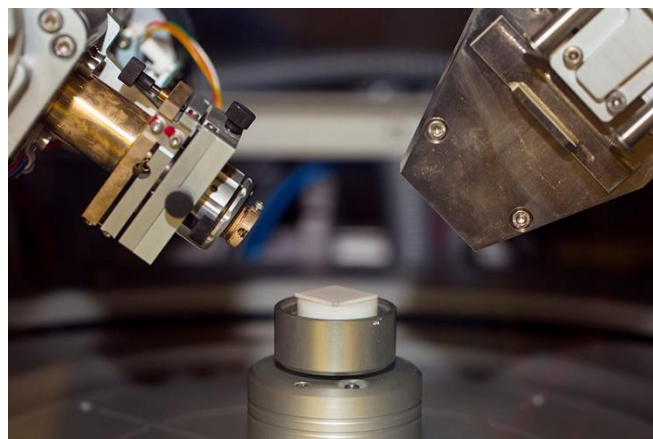


شکل ۲-۱۱: دستگاه تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای.

۲-۴-۶- دستگاه پراش پرتو ایکس^۱

در این قسمت به معرفی دستگاه پراش پرتو ایکس مورد پژوهش پرداخته می‌شود که در مجموعه آزمایشگاهی پایلوت سرامیک پارک علم و فناوری مشهد واقع شده است و نام دستگاه Unisantix XMD300 ساخت کشور آلمان است که در شکل ۲-۱۲ مشاهده می‌شود. و به این صورت است که نمونه‌های مورد نظر بعد از فرایندهای سنتز مورد آنالیز قرار گرفتند.

^۱X-ray diffraction



شکل ۲-۱۲: دستگاه پراش پرتو ایکس.

۲-۴-۷- بررسی ریزساختاری به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱

میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope - SEM) یکی از بهترین روش‌های آنالیزی است که علاوه بر تهیه تصاویر بزرگنمایی شده، در صورتی که به تجهیزات اضافی مجهز شود می‌تواند برای آنالیز شیمیایی، بررسی ترکیب، خصوصیات سطح و ریزساختار داخلی در ابعاد میکرونی و نانومتری به کار گرفته شود در این پژوهش به کمک آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی دانشگاه صنعتی شاهرود

^۱Scanning Electron Microscope(SEM)

Zeiss کشور آلمان مدل Sigma 300- HV تصاویر پردازش گردید که در شکل ۲-۱۳ تصویر این دستگاه مشاهده می شود.



شکل ۲-۱۳: دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی.

۲-۴-۸- اندازه‌گیری میکروسختی سنجی ویکرز^۱

یکی از آزمون‌های خواص مکانیکی آزمون سختی سنجی است که به کمک دستگاه میکروسختی سنجی ویکرز آزمایشگاه سرامیک‌های پیشرفته دانشگاه صنعتی شاهرود با مشخصات زیر مورد بررسی قرار گرفت: دستگاه کوپا پژوهش ساخت ایران که شکل ۲-۱۴ نشان‌دهنده دستگاه می‌باشد.

روش انجام آزمون نیز به این صورت بوده است که ابتدا نمونه تفجوشی شده را مانت سرد کرده سپس با سنباده‌های ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ سنباده شده و بعد آن قطعه را پولیش کرده و میکروسختی سنجی را انجام می‌دهیم، نیرو اعمالی ۰.۳ Kg و زمان نگهداری ۱۰ S بوده است.



شکل ۲-۱۴: دستگاه میکرو سختی سنجی ویکرز.

^۱Vickers

۲-۴-۹-آزمون نانوفروروندگی^۱

نانو فروروندگی از جدیدترین دستگاه‌ها در حوزه بررسی خواص مکانیکی است. به کمک این دستگاه می‌توان مدول یانگ و سختی در مقیاس نانو را اندازه‌گیری نمود. این دستگاه تنها دستگاه قابل استفاده جهت بررسی خصوصیات مکانیکی پوشش‌های نازک است و همچنین قادر به اندازه‌گیری سختی و مدول الاستیک لایه‌های نازک می‌باشد. طیف وسیعی از مواد به کمک این روش قابل بررسی می‌باشند. مشخصات دستگاه ساخت شرکت آنتون پار به شکل زیر می‌باشد: شکل ۲-۱۵.

مدل دستگاه NHT3

حداکثر نیرو: 500 mN

حداکثر عمق فروروندگی 200 μm

قدرت تفکیک جابجایی: 0.01 nm

لازم به توضیح است باراعمالی انجام آزمون 10 mN و زمان نگهداری 10 s بوده است.



شکل ۲-۱۵: دستگاه نانوفروروندگی.

۲-۴-۱۰-آزمون اندازه گیری اندازه ذرات^۱

دستگاه قابلیت اندازه گیری اندازه ذرات، پتاسیل زتا، وزن مولکولی ذرات درون محلول را دارد. این دستگاه قادر به اندازه گیری جرم مولکولی و عبوردهی محلول ها به کمک تفرق نور لیزر می باشد. مشخصات دستگاه ساخت شرکت آنتون پار به صورت زیر می باشد، شکل ۲-۱۶:

طیف اندازه گیری اندازه ذره: 0.3 nm-100 μ m

طیف اندازه گیری پتانسیل زتا: ± 600 mV

طیف اندازه گیری جرم مولکولی: 20 MDa تا 980

طیف دما: 0-90 °C

روش انجام این آزمون این بود که پودر سنتز شده را به مدت ۵ دقیقه آزمون اولتراسونیک انجام داده و سپس اندازه ذرات گرفته می شود.



شکل ۲-۱۶: دستگاه اندازه گیری اندازه ذرات.

^۱Particle size analyzer

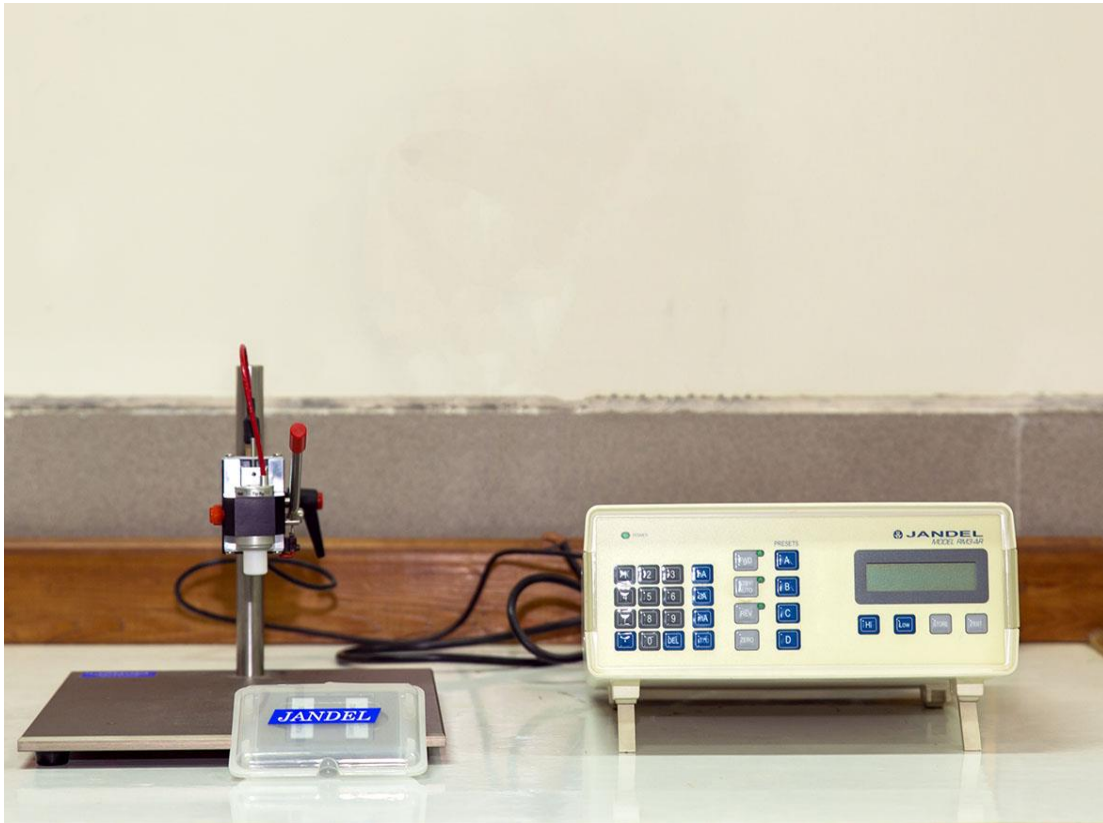
^۲Transmittance

۲-۴-۱۱- دستگاه اندازه گیری مقاومت سطحی^۱

این دستگاه با استفاده از تکنیک چهار پروب برای اندازه گیری مقاومت سطحی نیمه هادی ها مورد استفاده قرار می گیرد، ساخت کشور انگلستان شرکت jandel می باشد. (شکل ۲-۱۷)

اعمال ولتاژ از ۰-۴۰ V

دامنه جریان از ۱۰ nA-۹۹.۹۹ mA



شکل ۲-۱۷: دستگاه اندازه گیری مقاومت سطحی.

¹Four Point Probe

۲-۴-۱۲- اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی

یکی از جنبه‌های مهم این پژوهش بررسی رسانایی الکتریکی فاز مکس پایه Ti_3SiC_2 بوده است، در این قسمت به بررسی و مقایسه رسانایی الکتریکی ویژه در دمای محیط نمونه‌های فاز مکس پایه Ti_3SiC_2 می‌پردازیم به این منظور نمونه‌ها در سه مرحله مختلف بعد از آسیاب کاری، نمونه سنتز شده و نمونه تفجوشی شده اندازه‌گیری شد، و به این صورت عمل گردید که با توجه به مشخصات و ابعاد نمونه در هر مرحله به وسیله اهم متر مقاومت الکتریکی آن‌ها اندازه‌گیری گردید، مشخصات نمونه‌های مورد آزمون به شرح زیر می‌باشد:

(۱) نمونه آسیاب شده:

وزن: 1.34 gr

قطر: 0.8 cm

ارتفاع: 0.9 cm

(۲) نمونه سنتز شده:

وزن: 0.78 gr

قطر: 1 cm

ارتفاع: 0.4 cm

(۳) نمونه پخت شده:

وزن: 0.97 gr

قطر: 1 cm

ارتفاع: 0.4 cm

جنبه حائز اهمیت، رسانایی الکتریکی دردمای بالا بوده است که به منظور محاسبه رسانایی الکتریکی دردمای بالا و همچنین مقایسه با رسانایی الکتریکی دردمای محیط به این روش عمل می‌کنیم که یک نمونه سنتز شده با ابعاد مشخص را آماده انجام آزمایش قرار می‌دهیم و به صورت زیر عمل می‌کنیم:

با استفاده از یک بوته آلومینایی استوانه ای توخالی به طول ۵ سانتی متر به عنوان نگهدارنده نمونه در داخل کوره استفاده گردید و به این شکل آماده سازی شد که، در وسط بوته به اندازه طول نمونه که ۴ میلی‌متر بوده برش داده شد و نمونه در داخل بوته قرار گرفت (شکل ۲-۱۸)، همچنین بوته آلومینایی با توجه به استوانه بودن، احتمال چرخش در داخل کوره را داشت به همین منظور در داخل یک بوته آلومینایی قایقی قرار گرفت تا مانع از حرکت و چرخش بوته استوانه ای شکل شود (شکل ۲-۱۹)، همچنین با استفاده از سیم‌های نیکل که از داخل دو عدد بوته آلومینایی لوله شکل عبور داده شد تا با استفاده از سیم‌ها به وسیله اهم متر مقاومت اندازه گیری شود (شکل ۲-۲۰). لازم به ذکر است مقاومت سیم نیکلی مورد استفاده ۰٫۱ اهم ثبت شد، همچنین طبق بخش قبل که رسانایی الکتریکی نمونه مورد نظر را بررسی شد و دارای مقاومت الکتریکی ۰٫۳ اهم ثبت شد.



شکل ۲-۱۸: محل قرارگیری نمونه.



شکل ۲-۱۹: نمونه آماده شده اندازه گیری مقاومت در دمای بالا.



شکل ۲-۲۰: سیم های نیکلی در داخل بوتۀ آلومینایی برای اندازه گیری مقاومت در دمای بالا

۲-۴-۱۳-آزمون اکسیداسیون سیکلی^۱

آزمون اکسیداسیون سیکلی با استفاده از کوره اکسیداسیون سیکلی آزمایشگاه خوردگی و حفاظت از مواد دانشگاه صنعتی شاهرود که ساخت کشور ایران و نام تجاری آذرکوره است، انجام شد که فرایند انجام آزمون به شرح زیر می باشد:

دمای انجام آزمایش ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد، شامل ۴ نمونه با مشخصات یکسان در وزن های متفاوت همچنین در ساعت های نگهداری مختلف انجام شد، لازم به ذکر است فرایند سرد شدن در هوا تا دمای محیط انجام شد. شکل ۳-۲۱ کوره مورد استفاده را نشان می دهد.



شکل ۲-۲۱: کوره اکسیداسیون سیکلی مورد استفاده.

^۱Cyclid oxidation

فصل سوم: بحث و نتایج

۳-۱- محاسبه چگالی نمونه‌ها قبل و بعد از فرایند تفجوشی

به منظور انجام آزمایش های مورد نظر در هر مرحله از نمونه دانسیته اندازه گیری شد که در جدول ۳-۱ اطلاعات مورد نظر گزارش شده است، با افزایش دما تغییری در وزن نمونه ایجاد نشده است، اما در ارتفاع نمونه تغییرات کوچکی رخ داده است که همین باعث افزایش چگالی نمونه ها بعد از فرایند تفجوشی شده است همچنین می توان چگالی های به دست آمده را با پژوهش های گذشته مقایسه نمود [2].

نمونه شماره ۱: وزن: 0.97 gr قطر نمونه : 1cm

نمونه شماره ۲: وزن: 0.6115 gr قطر: 1cm

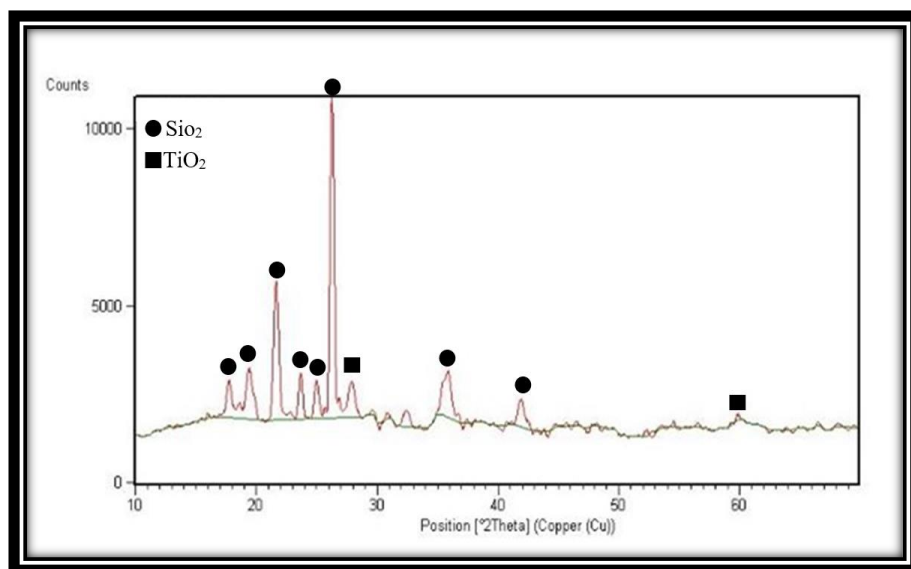
جدول ۳-۱: چگالی های به دست آمده در مراحل قبل و بعد از تفجوشی.

نمونه مرحله مورد آزمایش	نمونه شماره ۱ gr/cm^3	نمونه شماره ۲ gr/cm^3
بعد از فرایند سنتز	2.74	2.59
بعد از فرایند تفجوشی	3.08	2.88
آزمایش ارشمیدس بعد از فرایند تفجوشی	3.27	3.01

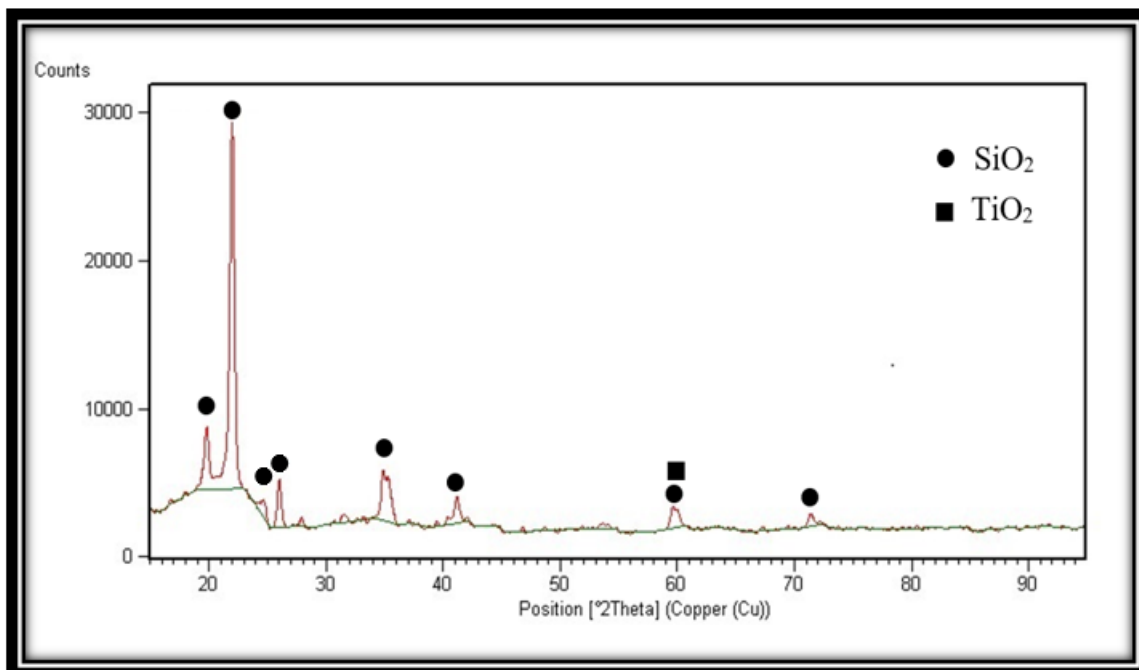
۳-۲- نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

نتیجه حاصل از نمونه XRD سنتز شده در کوره تیوبی تحت اتمسفر گاز آرگون به ما نشان می دهد (شکل ۳-۱) نمونه داخل کوره دچار اکسیداسیون شده است و فاز مکس تشکیل نشده است. لازم به ذکر است با توجه به اکسیداسیون نمونه ها حتی با وجود اتمسفر آرگون در اقدام مجدد از زیرکونیوم به عنوان یک ماده محافظ اکسیداسیون استفاده شد، علت استفاده از زیرکونیوم این است که در سطح بیرونی زیرکونیوم یک لایه اکسید محافظ تشکیل می دهد که مانع از رد شدن اکسیژن از خود و تماس با نمونه های فاز مکس می شود. لازم به ذکر است به منظور اطمینان و درصد خطا کمتر از پودر زیرکونیوم به همراه لوله زیرکونیوم استفاده گردید و به این صورت تعبیه گردید نمونه قرص فاز مکس در داخل لوله زیرکونیومی قرار گرفت و همچنین اطراف نمونه پودر زیرکونیوم، نمونه را احاطه کردند که این عمل با توجه به گزارشات آزمون پراش پرتو ایکس موفقیت آمیز بود. لازم به ذکر است بعد از هر مرحله استفاده از کوره لوله داخل کوره کاملا با

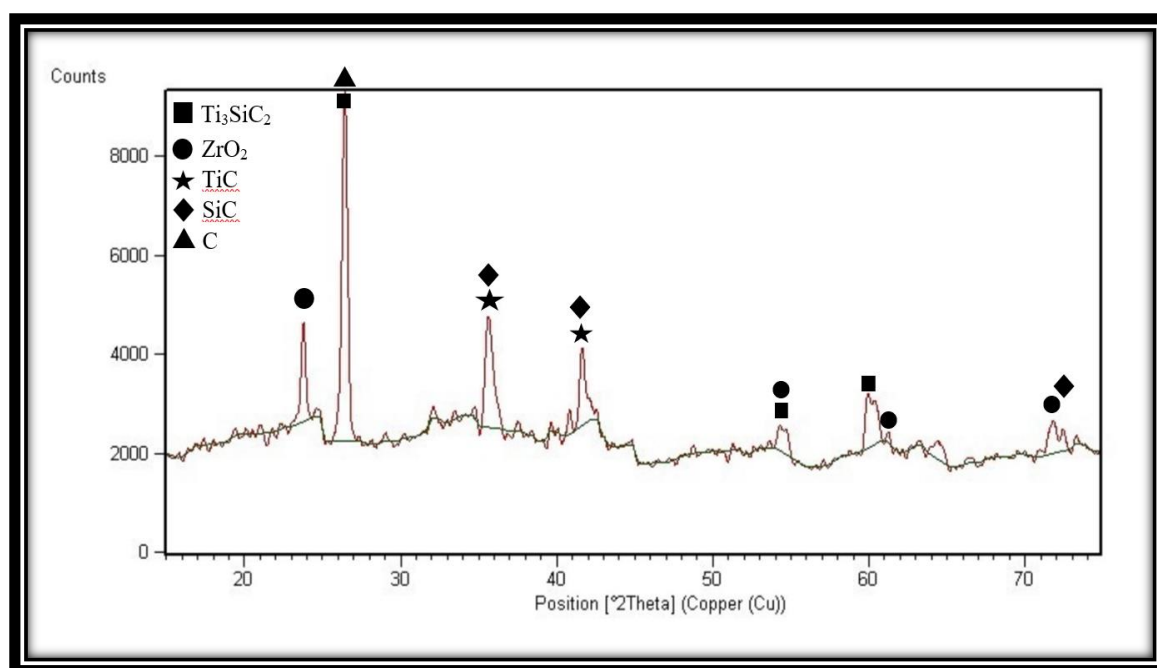
الکل شست و شو شده و آماده استفاده آزمایش بعدی می‌شود. پس از آن نتیجه XRD نمونه سنتز شده در داخل لوله زیرکونیوم مشاهده شده است (شکل ۳-۲) نکته قابل توجه اکسیداسیون کمتر نمونه می‌باشد یعنی عامل اضافه کردن لوله زیرکونیومی در اطراف نمونه تاثیرگذار در اکسیداسیون بوده است اما این تاثیر خیلی کم بوده و همچنان فاز مکس مورد نظر سنتز نشده است، سپس نتیجه XRD نمونه بعدی حاصل نتیجه ای است که نمونه در داخل لوله زیرکونیومی و همچنین در اطراف لوله پودر زیرکونیوم احاطه شده بود (شکل ۳-۳) با توجه به نمودار اینبار فاز مکس مورد نظر سنتز شده است و همچنین اکسیداسیون نیز صورت نگرفته است، لازم به ذکر است علت به وجود آمدن پیک ZrO_2 واکنش پذیری اکسیژن با پودر زیرکونیوم اضافه شده بوده که مانع از واکنش پذیری با نمونه شده است. حال در شکل ۳-۴ گزارش XRD نمونه سنتز شده در کوره خلا مشاهده می‌شود که نتیجه بهتری به دست آمده است، با مقایسه نتیجه XRD کوره تحت اتمسفر آرگون و نتیجه XRD کوره تحت خلا صورت گرفت دریافت شد که فاز مکس با پیک قدرتمندتری در کوره خلا ایجاد شده است، همچنین لازم به ذکر است به علت حل شدن ناخالصی‌ها پیک‌ها تغییراتی داشته و علت روی هم افتادن پیک‌ها به همین دلیل می‌تواند باشد. همچنین می‌توان حالت بهینه نتیجه XRD گزارش شده را با پژوهش‌های گذشته بررسی و مقایسه کرد (شکل ۱-۸ فصل اول). بعد از اینکه سنتز فاز مکس با استفاده از کوره کوره تحت خلا انجام شد حال فرایند تفجوشی نیز در همین کوره صورت گرفت که حاصل نتیجه آن در شکل ۳-۵ قابل مشاهده می‌باشد و لازم به ذکر است بعد از تفجوشی یا به عبارتی حرارت دهی در دمای بالا پیک‌های Ti_3SiC_2 کامل تر شده است و قابل مشاهده است که با افزایش دما و حرارت دهی می‌تواند فاز مکس پایه Ti_3SiC_2 کامل تر شود، همچنین نتایج به دست آمده با پژوهش ژای و همکاران [27] قابل مقایسه است (شکل ۳-۶).



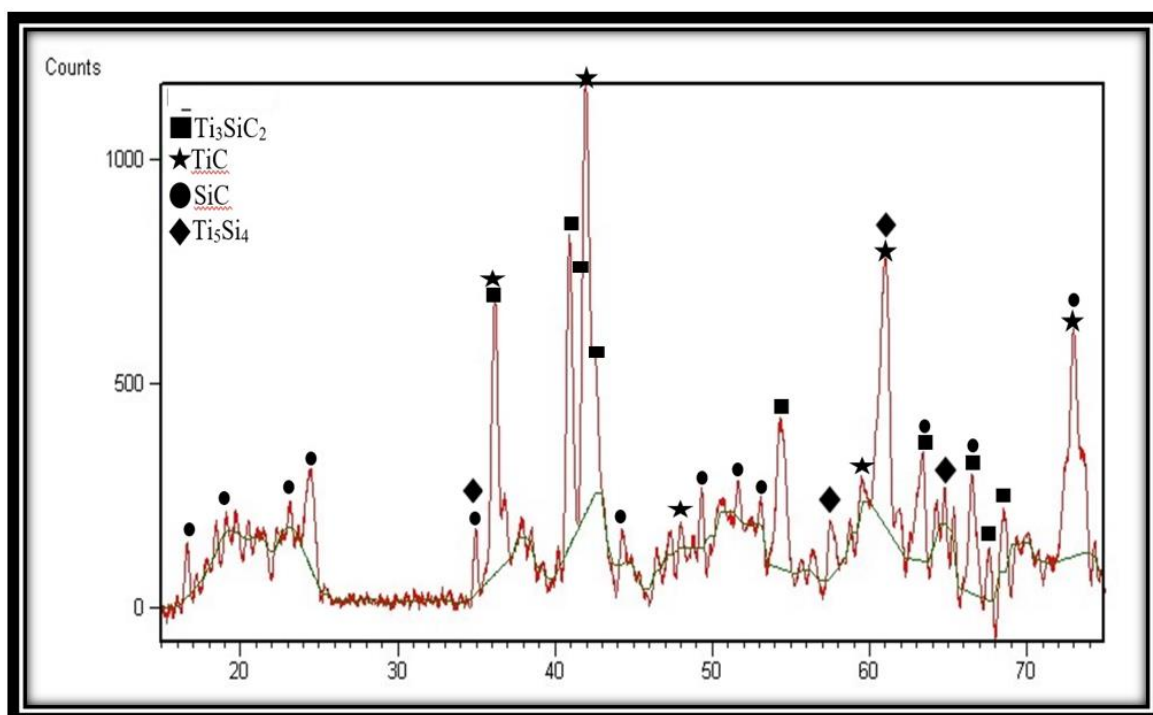
شکل ۳-۱: گزارش نمونه، کوره تحت گاز آرگون.



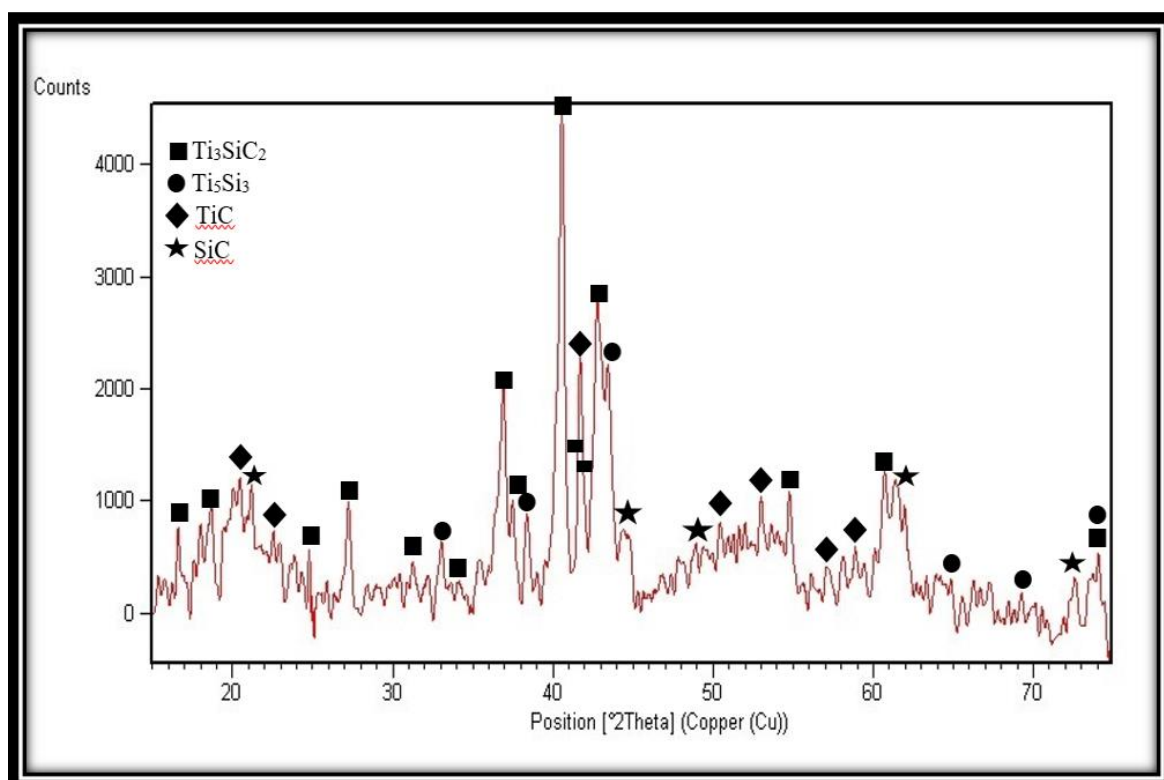
شکل ۳-۲: گزارش نمونه در داخل لوله زیرکونیوم.



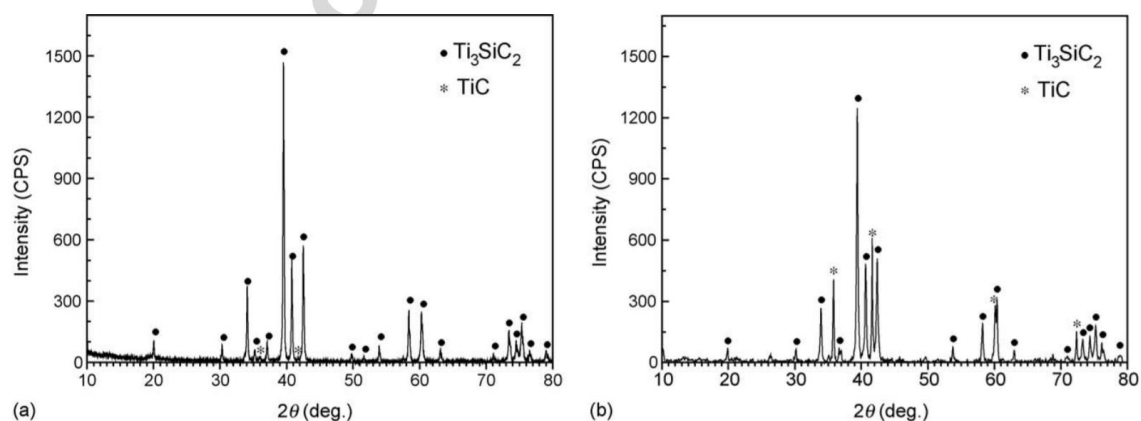
شکل ۳-۳: گزارش نمونه، پودرو لوله زیرکونیوم در اطراف نمونه.



شکل ۳-۴: گزارش نمونه تحت سنتز کوره خلأ.



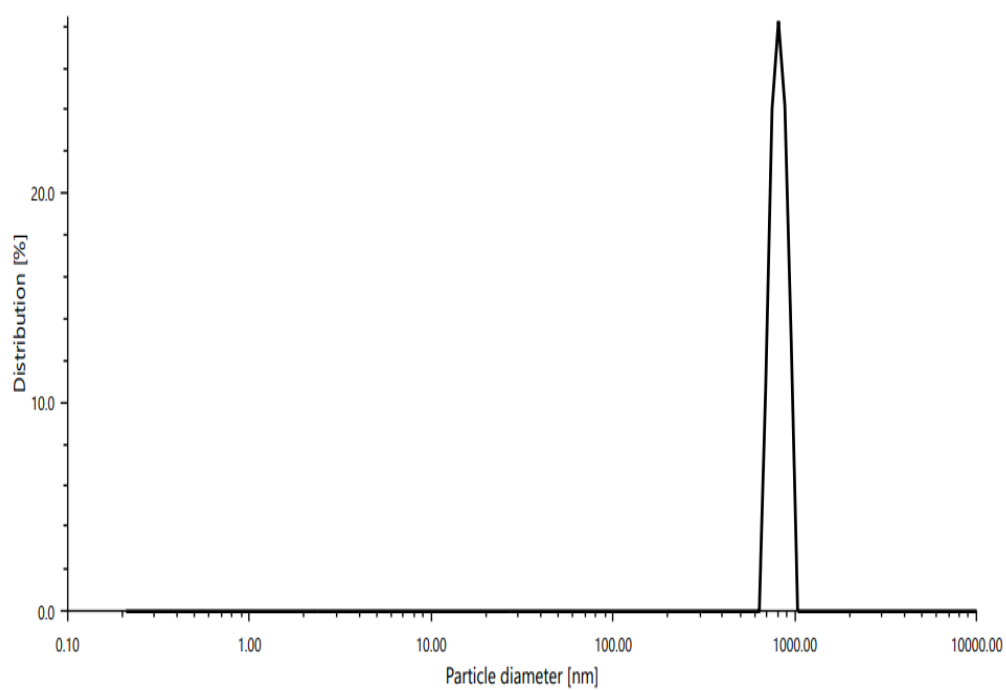
شکل ۳-۵: گزارش نمونه تفجوشی شده.



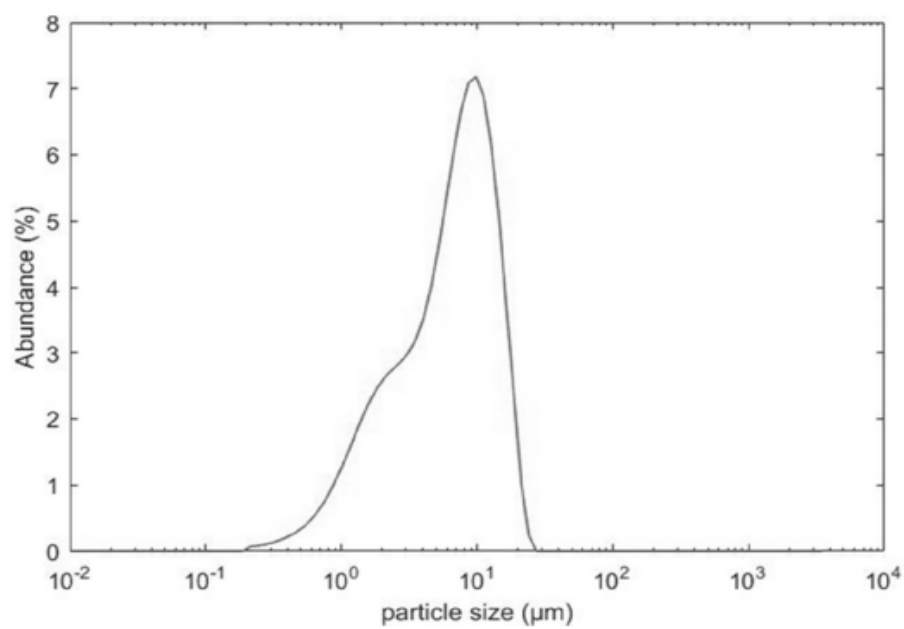
شکل ۳-۶: گزارش XRD، سنتز فازمکس پایه Ti_3SiC_2 توسط آقای ژای و همکاران [27].

۳-۳-آزمون اندازه ذرات

به منظور انجام آزمون اندازه ذرات پودر سنتز شده (قبل از انجام تفجوشی) به مدت ۵ دقیقه آزمون التراسونیک را انجام داده شد و سپس آزمون انجام گرفت که شکل ۳-۷ نتیجه حاصل آن می باشد. اندازه متوسط ذرات گزارش شده $9.817 \mu\text{m}$ بوده است. همچنین با توجه به شکل ۳-۷ میتوان گفت دامنه پراکندگی اندازه ذرات باریک است، که با مقایسه پژوهشی که گالوین^۱ صورت داد طبق شکل ۳-۸ نتایج حاصل با این پژوهش تقریباً برابر می باشد [28].



شکل ۳-۷: نتیجه آزمون اندازه ذرات.

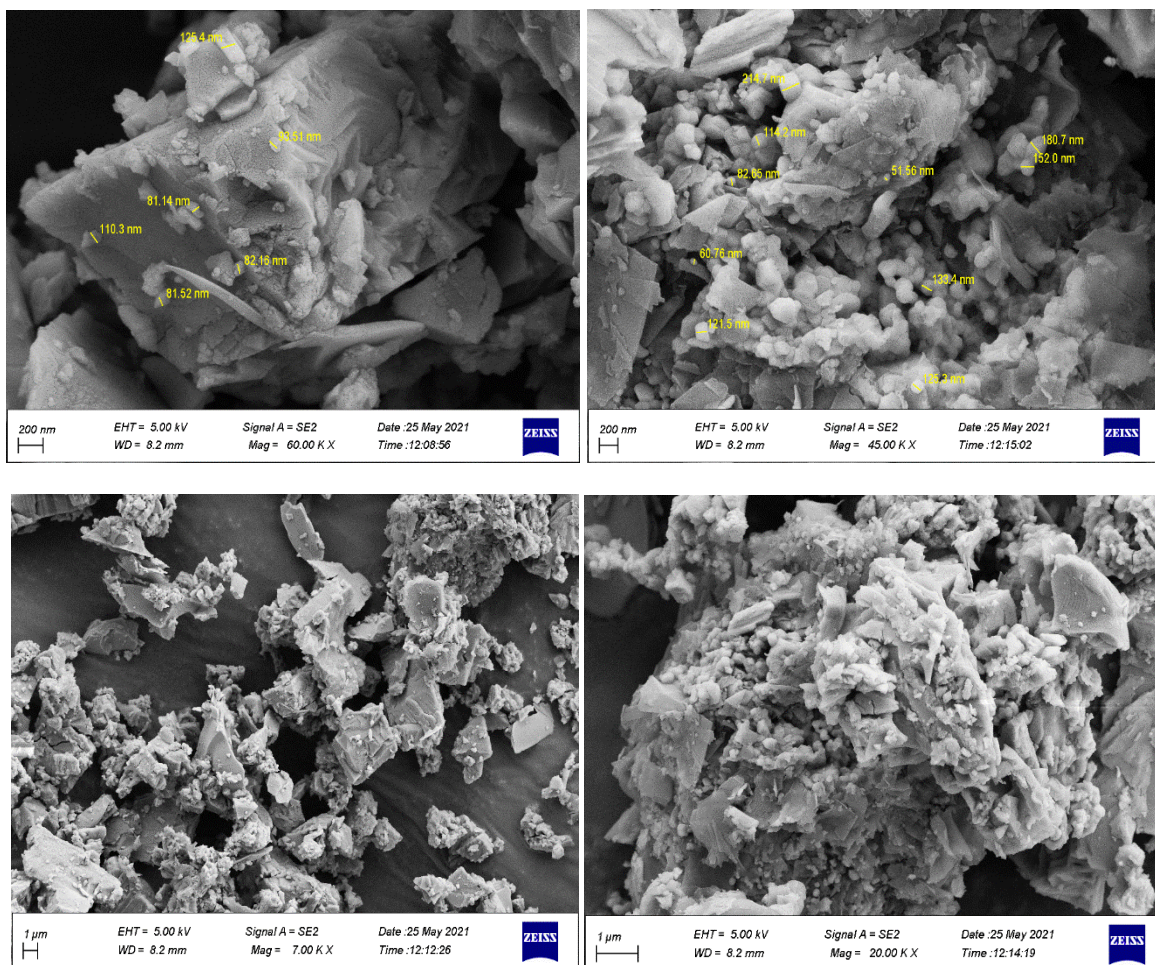


شکل ۳-۸: آزمون اندازه ذرات مورد مشابه در پژوهش گذشته [28].

۳-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

۳-۴-۱- تصاویر پودر نمونه سنتز شده

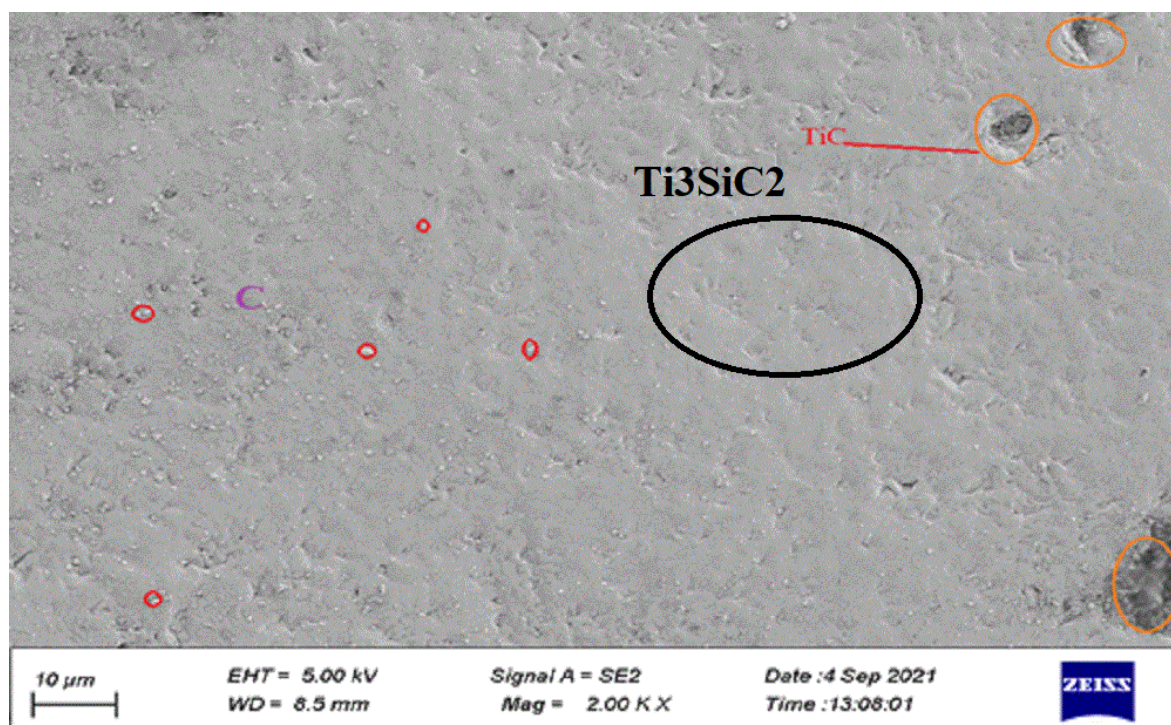
بعد از سنتز پودر به منظور بررسی شکل و اندازه ذرات تصاویر SEM گرفته شد که گزارش آن نیز ثبت شد و با توجه به تصاویر درجه ای از کلوخه شدن در پودرها مشاهده می شود همچنین شکل پودرها تاحدودی کروی است و در شکل ۳-۹ مشاهده می شود.



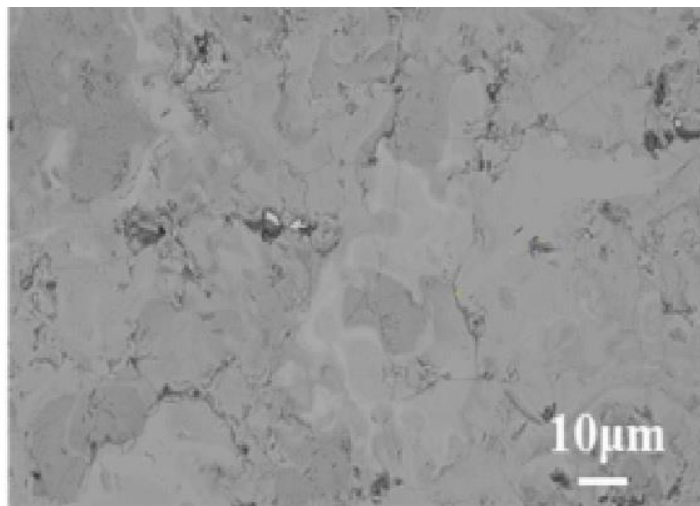
شکل ۳-۹: تصاویر ذرات پودر سنتز شده در بزرگنمایی های مختلف.

۳-۴-۲- تصاویر نمونه پخت شده

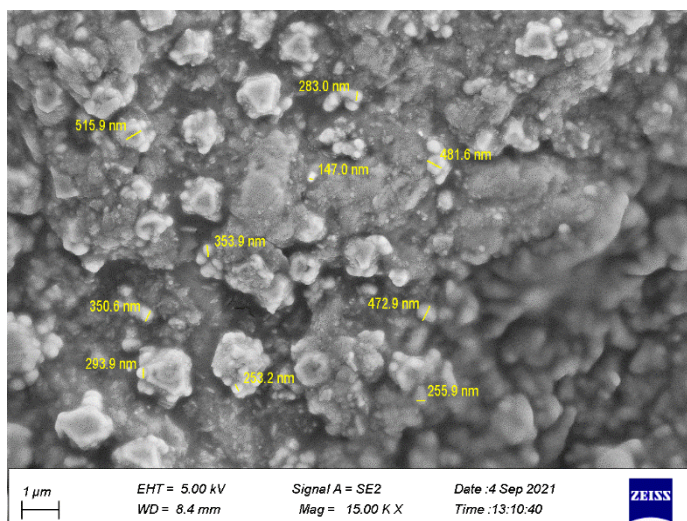
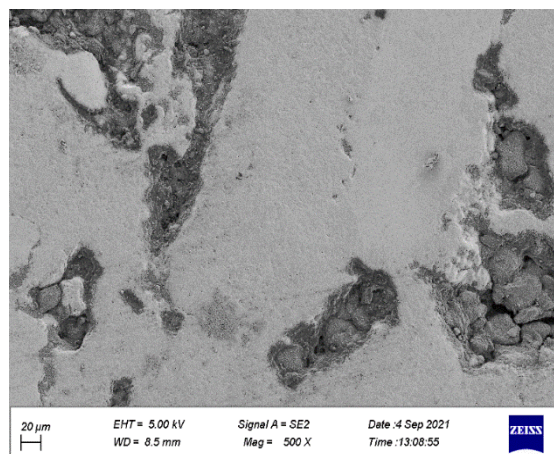
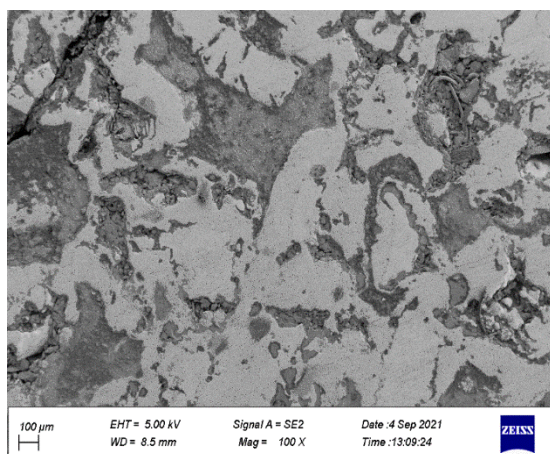
بعد از انجام مرحله تفجوشی نیز تصاویر SEM ثبت شد و لازم به توضیح است که در ناحیه‌های تیره فازهای TiC و SiC وجود دارند معمولاً فاز TiC دارای ذرات گرد هستند، و فاز مکس Ti_3SiC_2 بیشتر در زمینه روشن و خاکستری رنگ وجود دارند که معمولاً دارای سطوحی صاف و همچنین دانه‌های بشقابی دارند. همچنین طبق گزارش مقالات مرتبط معمولاً فاز مکس Ti_3SiC_2 توسط فاز TiC احاطه شده‌اند که در تصویر ۳-۱۰ گزارش شده قابل مشاهده می‌باشد و همچنین به منظور مقایسه با پژوهش‌های مرتبط نیز این مطلب در شکل ۳-۱۱ قابل ذکر است [29]. لازم به توضیح است علت تیره بودن عکس‌های تیره وجود درصد وزنی بالای گرافیت می‌باشد که در قسمت‌های تشکیل شده فاز مکس مورد نظر مناطق روشن این گرافیت بر روی تیتانیوم نشسته که دانه‌های ریزی در تصاویر روشن مشاهده می‌شود.



شکل ۳-۱۰: فاز مکس Ti_3SiC_2 که توسط فاز TiC احاطه شده‌اند و همچنین ذرات گرافیت که بر روی فاز مکس قرار گرفته‌اند.



شکل ۳-۱۱: نتیجه پژوهش مشابه در این زمینه [29].

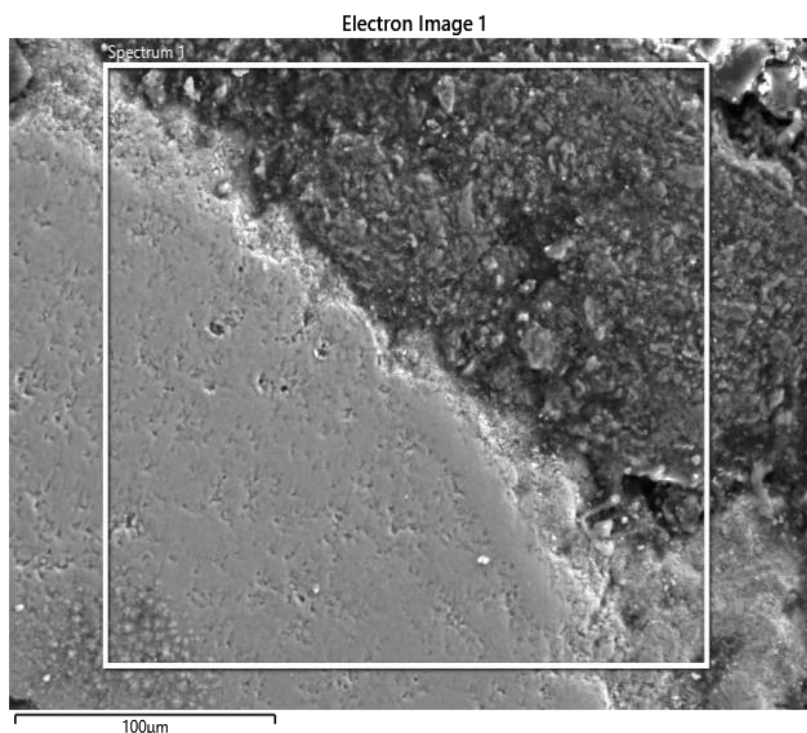


شکل ۳-۱۲: تصاویر SEM نمونه تفجوشی شده در بزرگنمایی های مختلف.

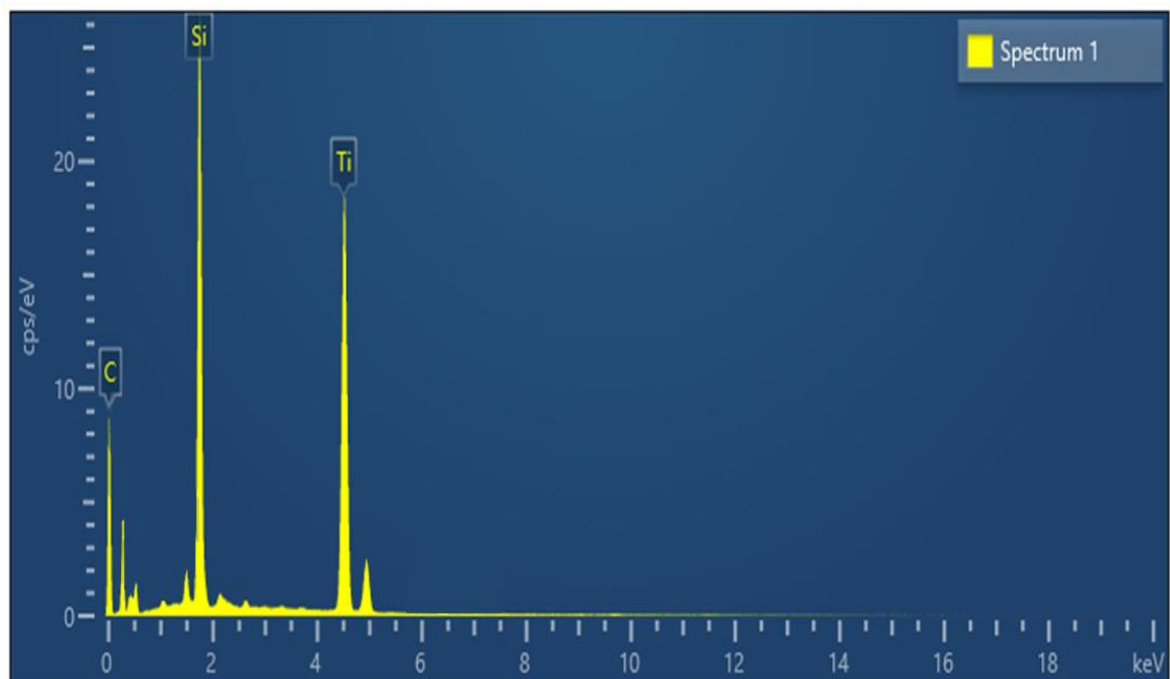
۳-۴-۳- آنالیز EDS

در این قسمت به بررسی آنالیز EDS پرداخته شده است که در سه ناحیه آزمون صورت گرفت و گزارش ثبت شد، با توجه به تصاویر آنالیز SEM مشاهده گردید نمونه مورد پژوهش دارای دوزمینه روشن و تاریک بود، که به همین دلیل در آزمون EDS به تحلیل قسمت های مختلف نمونه پرداخته شد که با توجه به تصاویر مربوطه و نمودارهای گزارش شده می توان نتیجه گرفت که:

با توجه به اشکال و نمودارهای توزیع درصد های وزنی عناصر می توان گفت، ترکیب عناصر مورد نظر مشاهده می شود، و همچنین تایید می شود که آزمون EDS وجود عناصر تشکیل دهنده فاز مکس مورد نظر را تایید می کند.



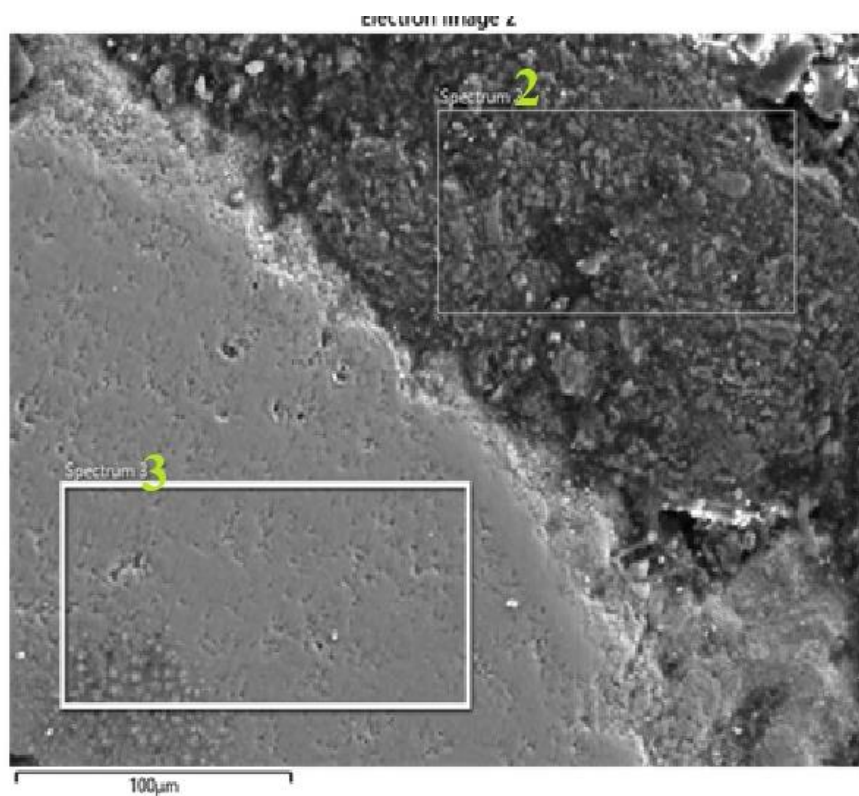
شکل ۳-۱۳: آنالیز نمونه، ناحیه شماره ۱.



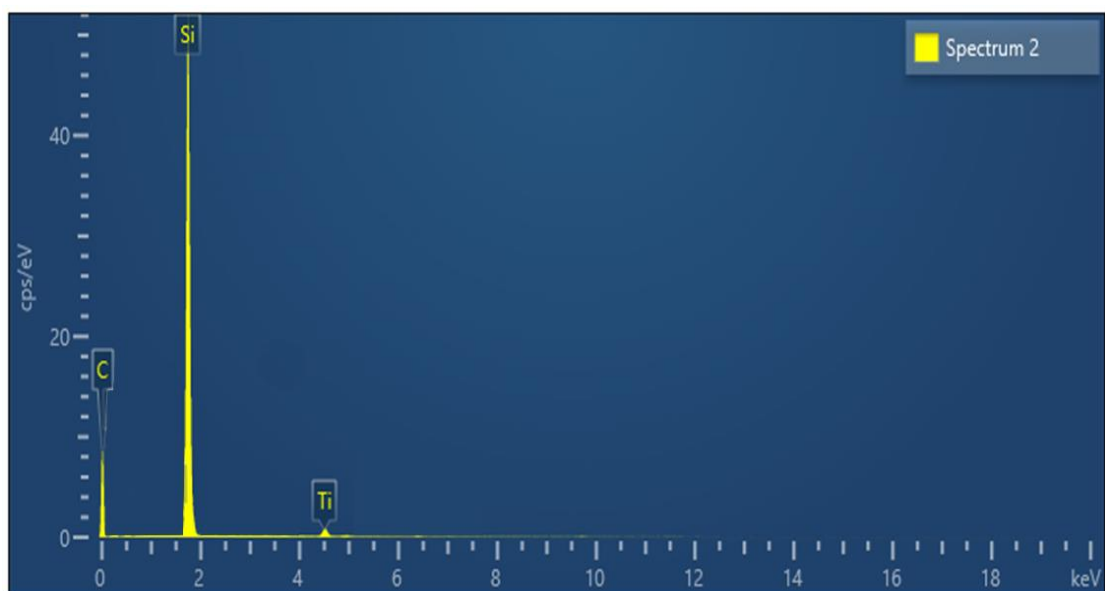
شکل ۳-۱۴: پیک‌های عناصر تشکیل‌دهنده، ناحیه شماره ۱.

جدول ۳-۲: درصد‌های وزنی عناصر تشکیل‌دهنده نمونه، ناحیه شماره ۱.

عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
Ti	38.74	17.83
Si	22.01	15.36
C	39.25	66.81
جمع	100	100



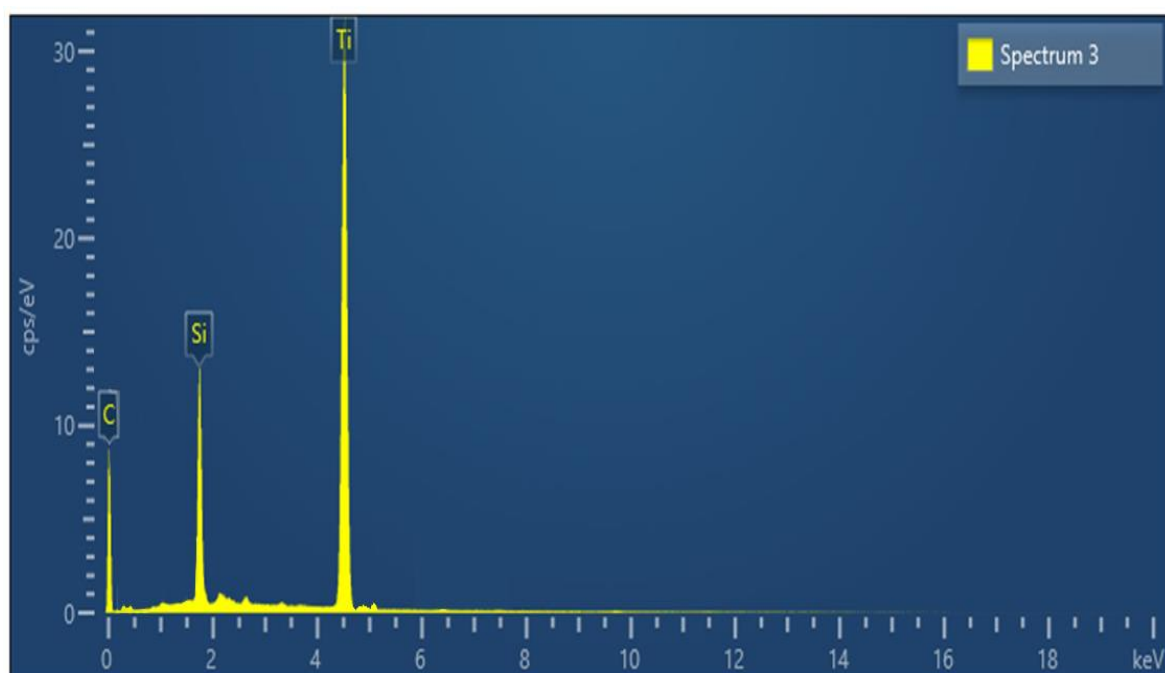
شکل ۳-۱۵: آنالیز نمونه، ناحیه های ۲ و ۳.



شکل ۳-۱۶: پیک های عناصر تشکیل دهنده، ناحیه شماره ۲.

جدول ۳-۳: درصدهای وزنی عناصر تشکیل دهنده نمونه، ناحیه شماره ۲.

درصد اتمی	درصد وزنی	عنصر
1.44	4.78	Ti
17.67	31.14	Si
80.89	64.08	C
100	100	جمع



شکل ۳-۱۷: پیک های عناصر تشکیل دهنده، ناحیه شماره ۳.

جدول ۳-۴: درصدهای وزنی عناصر تشکیل دهنده نمونه، ناحیه شماره ۳.

درصد اتمی	درصد وزنی	عنصر
42.56	67.66	Ti
13.14	12.86	Si
44.3	19.48	C
100	100	جمع

۳-۵- بررسی خواص الکتریکی

۳-۵-۱- رسانایی ویژه الکتریکی در دمای محیط

نتیجه حاصل شده این بود که مقاومت الکتریکی از مرحله آسیاب کاری تا پخت کمتر شده و علت آن نیز این امر است نمونه آسیاب شده به این دلیل مقاومت بالاتری دارد که اولاً دارای تخلخل بالایی می‌باشد و همچنین عملاً فازی تشکیل نشده است که دارای رسانایی بالایی باشد پس با توجه به این مطلب و با توجه به کم شدن تخلخل مقاومت کم شده است و به عبارتی رسانایی ماده بیشتر شده است که داریم:

جدول ۳-۵: تغییرات مقاومت الکتریکی و رسانایی در دمای محیط.

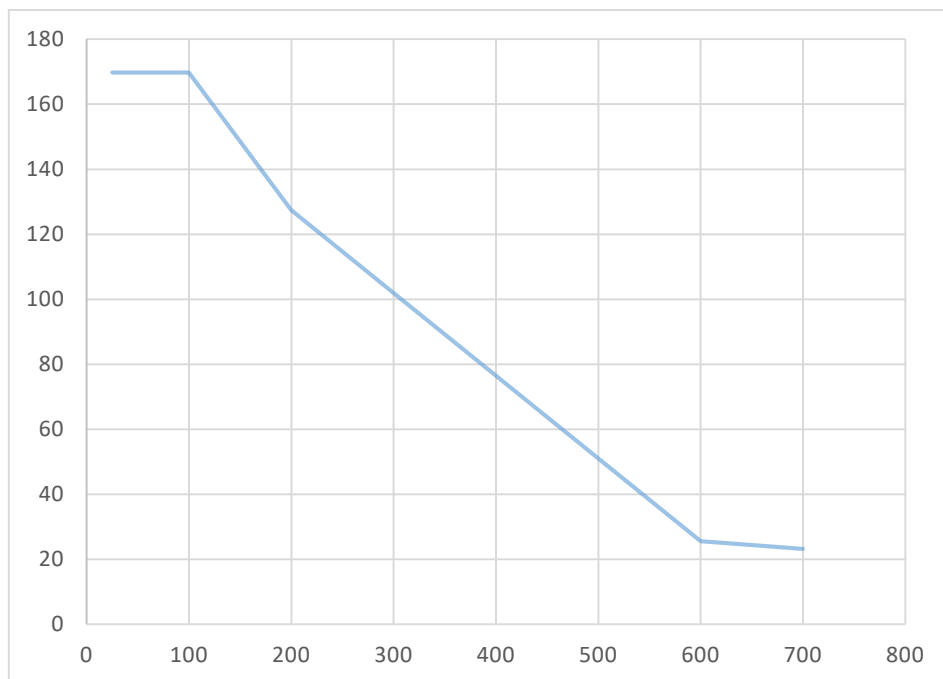
رسانایی ویژه $\frac{s}{m}$	مقاومت ویژه (Ωm)	مقاومت الکتریکی (Ω)	تغییرات مقاومت مراحل
39.8406	2.51×10^{-2}	4.8	نمونه آسیاب شده
169.78	5.89×10^{-3}	0.3	سنتز شده
510.204	1.96×10^{-3}	0.1	تفجوشی شده

۳-۵-۲- رسانایی ویژه الکتریکی در دمای بالا

نتایج حاصل از آزمون بررسی رسانایی الکتریکی دمای بالا در جدول ۳-۲ مشاهده می‌شود، باتوجه به جدول، این تحلیل قابل بیان است که نمونه تا دمای ۳۰۰ درجه مقاومت کمی در برابر جریان از خود نشان داده است و نسبت به نمونه در دمای محیط تغییر چندانی ثبت نشده است که به همین دلیل امکان استفاده از فاز مکس پایه Ti_3SiC_2 برای کاربردهای رسانایی و الکتریکی تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد تقریباً مانند دمای محیط عمل می‌کنند، اما از دمای ۳۰۰ درجه به بالاتر و همانطور که می‌دانیم مقاومت ویژه همه مواد به دما وابسته است، لذا اتم‌ها در دمای بالا سریع‌تر و طولانی‌تر ارتعاش می‌کنند پس الکترون‌ها حرکت بیشتری داشته و در نتیجه مقاومت ویژه افزایش می‌یابد، لازم به ذکر است گزارش انجام شده در دمای بالا تقریباً حدودی ثبت شده است.

جدول ۳-۶: تغییرات مقاومت الکتریکی در دمای بالا.

تغییرات مقاومت تغییرات دما	مقاومت الکتریکی (Ω)	مقاومت ویژه (Ωm)	رسانایی ویژه $\frac{s}{m}$
دمای محیط	0.3	$5.89 * 10^{-3}$	169.78
۱۰۰ درجه سانتی گراد	0.3	$5.89 * 10^{-3}$	169.78
۲۰۰ درجه سانتی گراد	0.4	$7.85 * 10^{-3}$	127.38
۳۰۰ درجه سانتی گراد	0.5	$9.81 * 10^{-3}$	101.93
۶۰۰ درجه سانتی گراد	2	$3.92 * 10^{-2}$	25.51
۷۰۰ درجه سانتی گراد	2.2	$4.31 * 10^{-2}$	23.20



شکل ۳-۱۸: نمودار تغییرات رسانایی الکتریکی بر حسب دما.

۳-۵-۳- اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی

به منظور بررسی مقاومت سطحی نمونه پخت شده با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری مقاومت سنجی اشاره شده در فصل قبل به بررسی مقاومت سطحی پرداخته شد. دامنه جریان اعمالی ۹۹,۹۹ میلی آمپر اعمال شد که نتیجه آن مقاومت $4.083 \mu\Omega$ بوده گزارش شد. (شکل ۳-۱۹)



شکل ۳-۱۹: مقاومت سطحی اندازه‌گیری شده با دستگاه مقاومت سطحی.

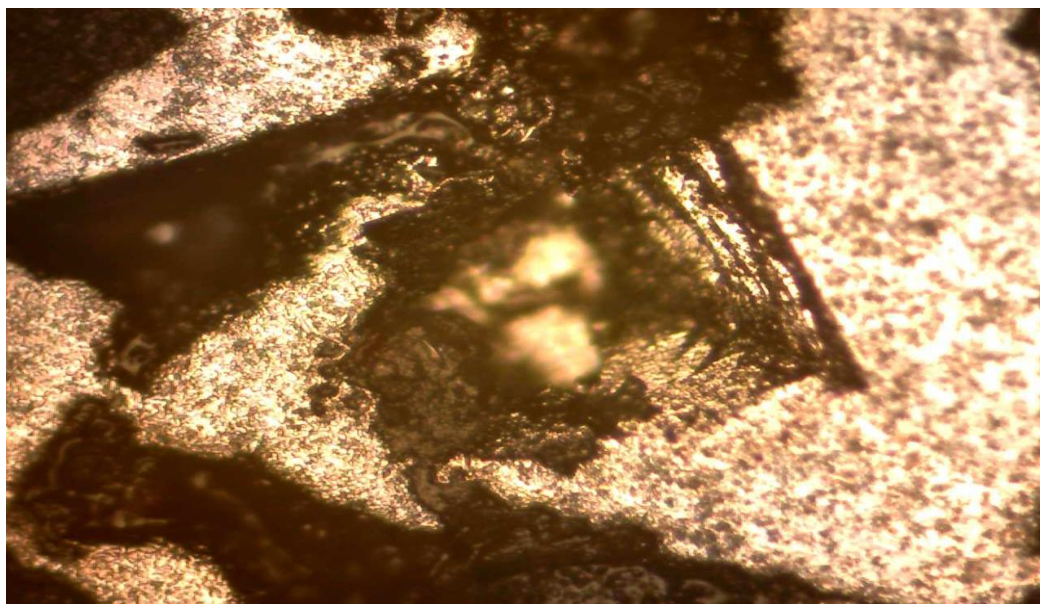
۳-۶- بررسی خواص مکانیکی

۳-۶-۱- میکروسختی سنجی ویکرز

همانطور که در فصل قبلی عنوان شد به بررسی سختی نمونه فازمکس پایه Ti_3SiC_2 پرداخته شد که ابتدا بار اعمالی 1Kg اعمال شد که باتوجه شکل ۳-۲۰ نشان دهنده تغییرشکل پلاستیک بر روی نمونه است. اما با بار اعمالی 0.3 Kg در دو ناحیه سختی مورد نظر یافت شد.

- بار اعمالی 0.3 Kg
- زمان نگهداری 10 S
- سختی اول: 8.5 GPa

همچنین به منظور صحت اطلاعات در یک منطقه دیگر نمونه نیز سختی به عمل آمد که سختی حاصل برابر با 8.1 GPa بود، لازم به ذکر است در فصل اول سختی مقالات مورد بررسی قرار گرفت [2].



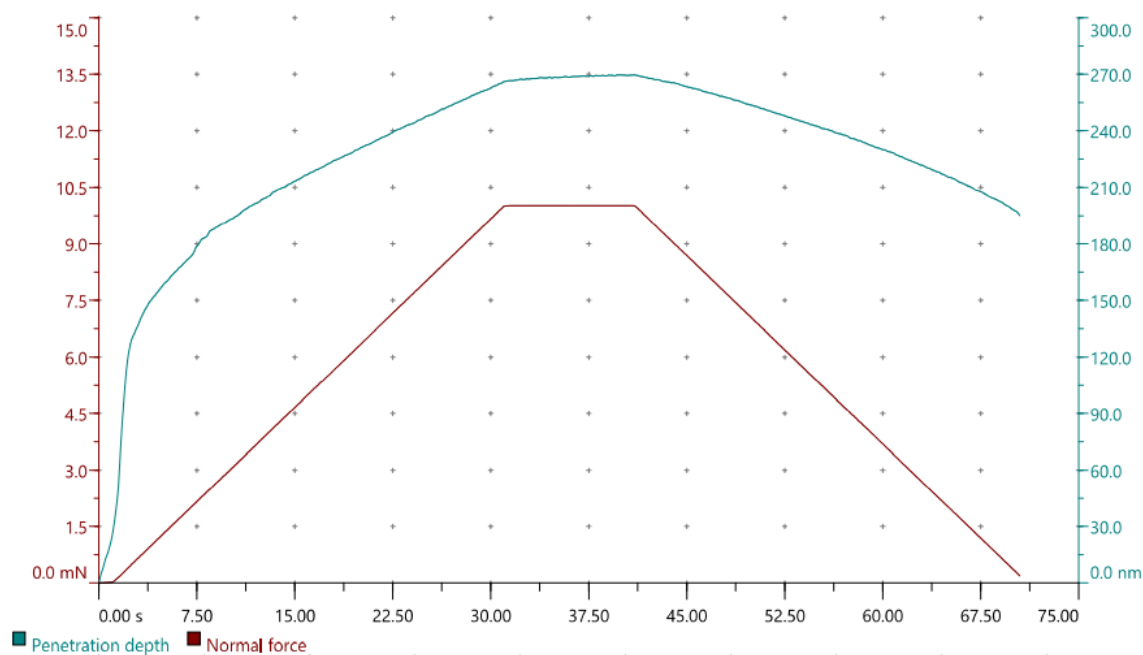
شکل ۳-۲۰: تغییرشکل پلاستیک بر روی نمونه.

۳-۶-۲- آزمون نانو فروروندگی

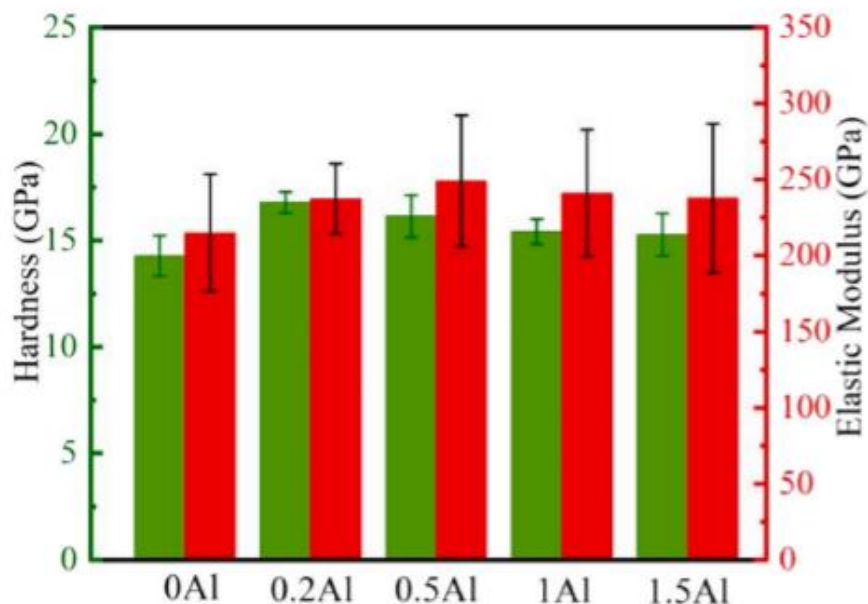
آزمایش سختی سنجی نانو با فرورونده یرکوویچ با دستگاه عنوان شده در فصل دوم صورت گرفت که درانجام این آزمون سختی و مدول یانگ اندازه گیری شد. لازم به ذکر است نمونه جهت آماده سازی این آزمایش مجددا سمباده و پولیش قرار گرفت .

- بار اعمالی 10 mN
- زمان نگهداری 10 S

سختی به دست آمده 19 Gpa و مدول یانگ نمونه 280Gpa ثبت شد،همچنین طبق شکل ۳-۲۱ به این صورت عمل شد که با توجه به بار اعمالی 10mN از ابتدا بار اعمالی به صورت پیوسته اعمال می شود و نانوفرورونده بر روی نمونه فرو می شود تا به بار اعمالی برسد،در این زمان 10 S نگهداری می شود و سختی و مدول یانگ اندازه گری شده است.همچنین با توجه به شکل ۳-۲۲ و مقایسه با پژوهشی دیگر در این زمینه میتوان به بهینه بودن روش انجام آزمون سختی و مدول یانگ این پژوهش پی برد[29].



شکل ۳-۲۱: سیکل آزمون نانوفروروندگی روی نمونه مورد آزمایش.



شکل ۳-۲۲: مدول الاستیسیته و سختی نانو در درصد های مختلف اضافه کردن آلومینیوم به فاز مکس پایه Ti_3SiC_2 [29].

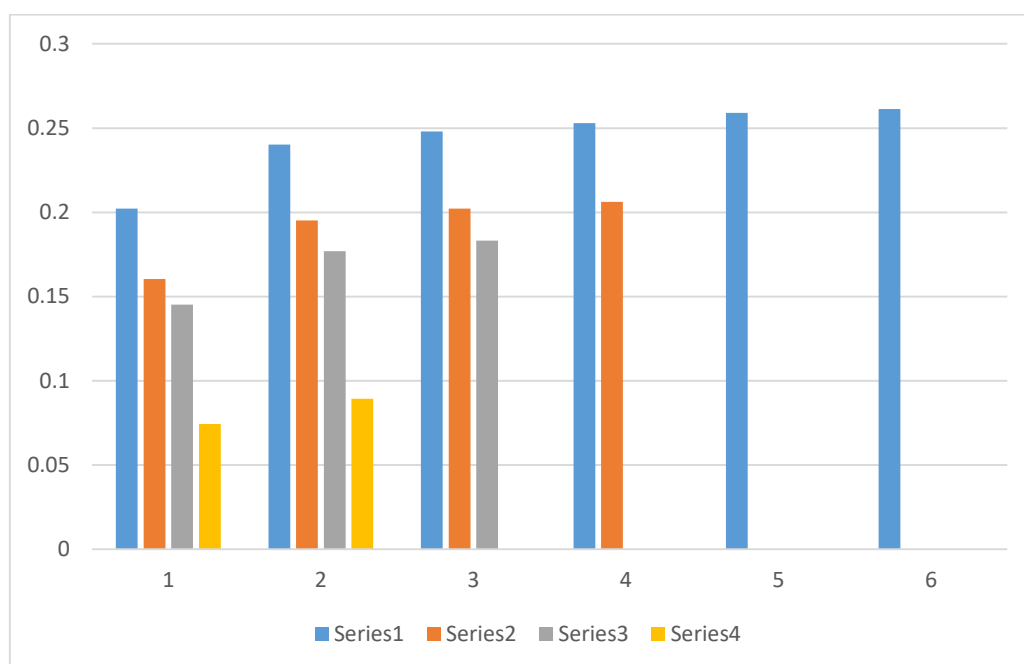
۳-۷- آزمون اکسیداسیون سیکلی

جدول تغییرات وزن بر حسب ساعت نگهداری در کوره در جدول ۳-۷ مشاهده می شود، همچنین نمودار تغییرات وزن نمونه ها در شکل ۳-۲۳ مشاهده می شود.

لازم به توضیح است در مقایسه نمونه ها با یکدیگر وجه تشابه همه نمونه ها افزایش وزن است که حاکی از تشکیل لایه اکسیدی بر روی نمونه ها می باشد، هرچه مدت زمان بیشتری در کوره نگهداری شود، ضخامت این لایه اکسیدی افزایش یافته و در نتیجه وزن نمونه ها افزایش می یابد. همچنین می توان با توجه به پژوهش های گذشته مقایسه اکسیداسیون سطحی نمونه مورد آزمایش را انجام داد که حکایت از مشابهت تقریبی نتایج دارد [30].

جدول ۳-۷: تغییرات وزن نمونه‌ها در ساعت‌های مختلف نگهداری در کوره.

وزن نمونه	وزن اولیه	۱۰ ساعت	۲۰ ساعت	۳۰ ساعت	۴۰ ساعت	۵۰ ساعت
۱	0.2022	0.2403	0.2481	0.2530	0.2590	0.2613
۲	0.1605	0.1951	0.2023	0.2062		
۳	0.1452	0.1770	0.1832			
۴	0.0743	0.0894				



شکل ۳-۲۳: نمودار وزن نمونه‌های مختلف بر حسب زمان نگهداری در کوره.

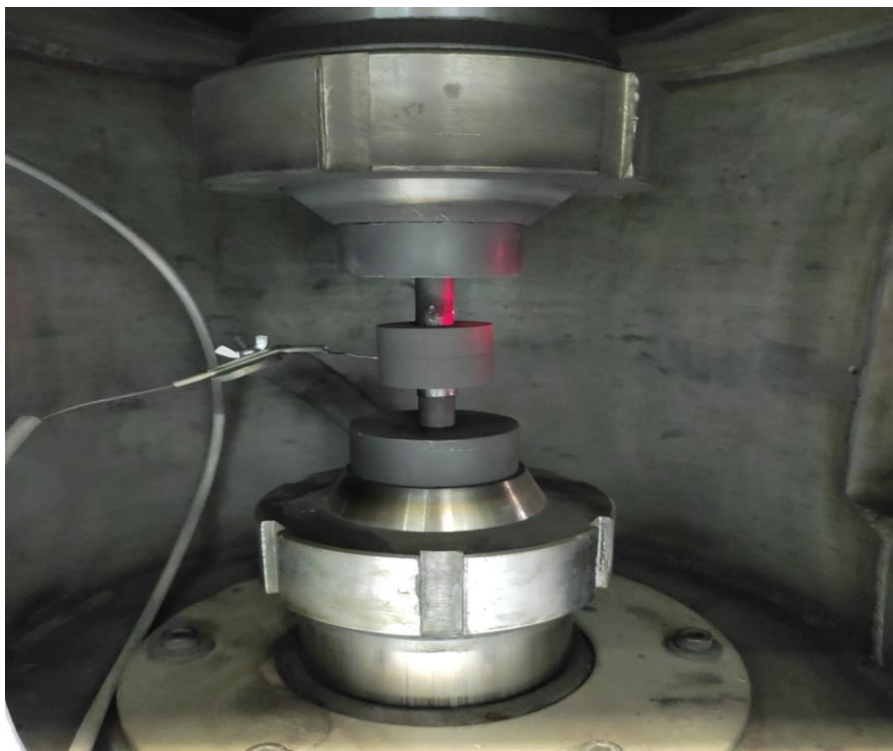
۳-۸- تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای

بعد از شروع انجام عملیات دما به سرعت بالا رفته و فشار نیز اعمال شده است اما متأسفانه در دمای ۷۷۰ درجه سانتی‌گراد قالب دچار شکست شد و فرایند با خطا مواجه شد. شکل ۳-۲۴ قالب آماده جهت قرارگیری در فک دستگاه را نشان می‌دهد.

شکل ۳-۲۵ قرارگیری نمونه در بین فک‌های دستگاه را نشان می‌دهد. همچنین شکل ۳-۲۶ شکست نمونه و قالب در دمای ۷۷۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. در انتها شکل ۳-۲۷ نمای نمونه که دچار خطا شده است مشاهده می‌شود.



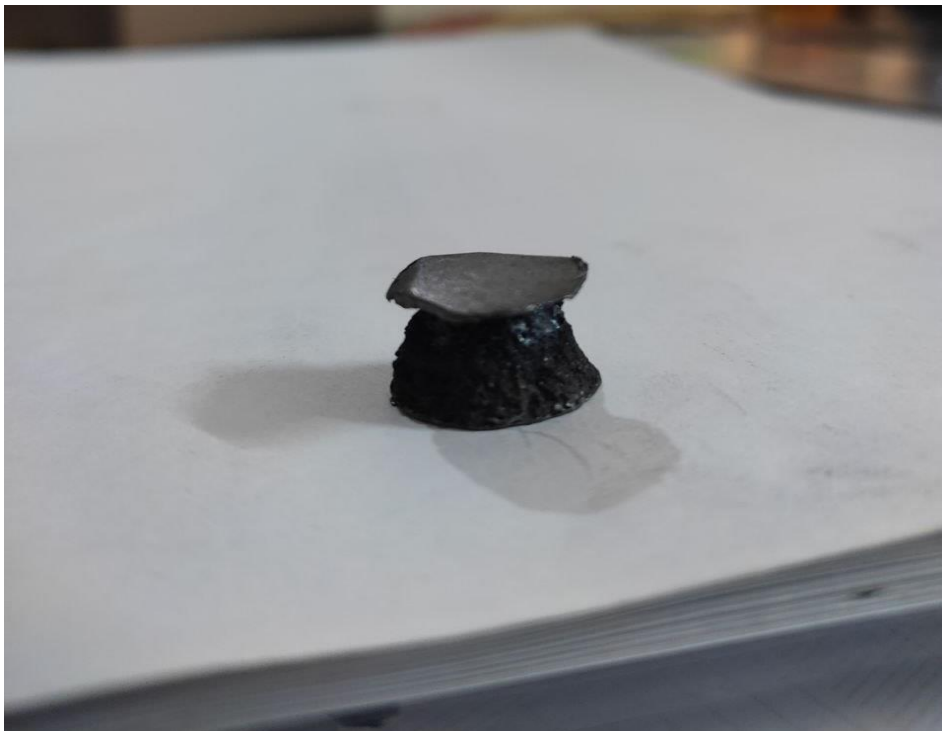
شکل ۳-۲۴: قالب آماده جهت قرارگیری در فک دستگاه.



شکل ۳-۲۵: قرارگیری نمونه بین فک های دستگاه.



شکل ۳-۲۶: شکست نمونه و قالب در دمای ۷۷۰ درجه سانتی گراد.



شکل ۳-۲۷: نمای نمونه.

فصل چهارم: جمع بندی

مهم ترین نتایج به دست آمده از این پژوهش عبارت است از:

(۱) انجام فرایند آسیاب کاری و آماده سازی پودر فاز مکس پایه Ti_3SiC_2 باید درمحفظه خلأ یا تحت حفاظت از گاز آرگون قراربگیرد، زیرا درغیراین صورت دچار اکسیداسیون یا واکنش پذیری خواهد شد.

(۲) فرایند آسیاب کاری تحت حفاظت از گاز آرگون و به مدت 20h با سرعت 250 rpm انجام شد، که فاز مکس مورد نظر به همین روش ایجاد گردید

(۳) در این روش با استفاده از کوره خلأ فاز مکس تفجوشی شده و سیکل حرارتی آن نیز به این صورت بوده است که در دمای $1400^{\circ}C$ به مدت 2h ماندگاری داشته است و دانسیته نهایی به دست آمده برابر 3.27 gr/cm^3 است که با توجه به دانسیته تئوری 78.16% تراکم دارا می باشد.

(۴) خواص الکتریکی مورد بحث قرار گرفت و رسانای الکتریکی در دمای محیط و دمای بالا مورد بررسی قرار گرفت، نتیجه حاصل از این آزمایش این شد نمونه پخت شده فاز مکس به مراتب رسانایی الکتری بالاتری از نمونه آسیاب شده داشته که نمونه پخت شده در دمای محیط دارای رسانایی الکتریکی ویژه 510 s/m که علت آن خواص الکتریکی مناسب فاز مکس می باشد، همچنین دردمای بالا نیز تا دمای $300^{\circ}C$ تغییرات محسوسی در مقاومت ایجاد نشده است و رسانایی الکتریکی ویژه ثبت شده 101.93 s/m ولی با افزایش دما تا $600^{\circ}C$ مقاومت الکتریکی مقداری و عدد ثبت شده رسانایی الکتریکی ویژه به صورت حدودی برابر 25.51 s/m بوده است.

(۵) خواص مکانیکی مورد بحث قرار گرفت که اطلاعات مورد نظر نظیر سختی، مدول الاستیسیته به دست آمد، سختی به دست آمده با استفاده از دستگاه سختی سنجی ویکرز 8.5 Gpa و همچنین مدول الاستیسیته و سختی با استفاده از دستگاه نانوفرورونده نیز به ترتیب 280 Gpa و 19 Gpa ثبت شد.

- [1] M. Radovic and M. W. Barsoum, “MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 92, no. 3, pp. 20–27, 2013.
- [2] H. Materials, S. H. Amiri, M. G. Kakroudi, T. Rabizadeh, and M. S. Asl, “International Journal of Refractory Metals Characterization of hot-pressed Ti₃SiC₂ – SiC composites,” *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, vol. 90, no. November 2019, p. 105232, 2020.
- [3] A. Rahman and Z. Rahaman, “Study on Structural , Electronic , Optical and Mechanical Properties of MAX Phase Compounds and Applications Review Article,” *Am. J. Mod. Phys.*, vol. 4, no. 2, pp. 75–91, 2015.
- [4] J. Emmerlich, D. Music, P. Eklund, O. Wilhelmsson, U. Jansson, and L. Hultman, “Thermal stability of Ti₃SiC₂ thin films,” *acta Mater.*, vol. 55, pp. 1479–1488, 2007.
- [5] M. . Barsoum, “Physical Properties of the MAX Phases,” *Encycl. Mater.*, pp. 1–11, 2000.
- [6] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, and L. Hultman, “The M_{n+1}AX_n phases : Materials science and thin- fi lm processing,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 8, pp. 1851–1878, 2010.
- [7] W. Ching, Y. Mo, S. Aryal, and P. Rulis, “Intrinsic Mechanical Properties of 20 MAX-Phase Compounds,” *Am. Ceram. Soc.*, vol. 6, pp. 1–6, 2013.

- [8] R. Trache, R. Puschmann, and C. Leyens, "Thermally Sprayed Ti₃SiC₂ and Ti₂AlC MAX-phase coatings," in *Thermal Spray Conf. May 13th–15th*, 2013, pp. 2–7.
- [9] X. Shi *et al.*, "Friction and wear behavior of NiAl – 10 wt % Ti₃SiC₂ composites," *Wear*, vol. 303, no. 1–2, pp. 9–20, 2013.
- [10] M. W. A.G.B. Zhou, "Kinking nonlinear elastic deformation of Ti₃AlC₂, Ti₂AlC(C_{0.5},N_{0.5})₂ and Ti₂Al(C_{0.5},N_{0.5})," *Alloy. Compd.*, vol. 498, pp. 62–70, 2010.
- [11] M. . M.W. Barsoum, Zhen, T., kalidindi, S.R., Radovic, M.and, "Fully reversible, dislocation-based compressive deformation of Ti₃SiC₂ to 1 GPa," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. February, pp. 107–111, 2003.
- [12] X. K. Qian, "Methods of MAX-phase synthesis and densification – I," pp. 1–19, 2012.
- [13] H. Li, D. Chen, J. Zhou, J. H. Zhao, and L. H. He, "Synthesis of Ti₃SiC₂ by pressureless sintering of the elemental powders in vacuum," *Mater. Lett.*, vol. 58, pp. 1741–1744, 2004.
- [14] H. Li, L. M. Peng, M. Gong, J. H. Zhao, L. H. He, and C. Y. Guo, "Preparation and characterization of Ti₃SiC₂ powder," *Ceram. Int.*, vol. 30, pp. 2289–2294, 2004.
- [15] S. Li, H. Zhai, Y. Zhou, and Z. Zhang, "Synthesis of Ti₃SiC₂ powders by mechanically activated sintering of elemental powders of Ti, Si and C," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 407, pp. 315–321, 2005.
- [16] S. B. Li and H. X. Zhai, "Synthesis and reaction mechanism of Ti₃SiC₂ by mechanical alloying of elemental Ti, Si, and C powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88,

- no. 8, pp. 2092–2098, 2005.
- [17] J. Lis, R. Pampuch, T. Rudnik, and Z. Węgrzyn, “Reaction sintering phenomena of self-propagating high-temperature synthesis-derived ceramic powders in the Ti-Si-C system,” *Solid State Ionics*, vol. 101–103, no. PART 1, pp. 59–64, 1997.
 - [18] N. Atazadeh, M. Saeedi Heydari, H. R. Baharvandi, and N. Ehsani, “Reviewing the effects of different additives on the synthesis of the Ti₃SiC₂ MAX phase by mechanical alloying technique,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 61, pp. 67–78, 2016.
 - [19] H. Bin Ma *et al.*, “Pressureless joining of silicon carbide using Ti₃SiC₂ MAX phase at 1500oC,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 9, pp. 14269–14272, 2020.
 - [20] L. Yongming, Z. Zhang, X. Wang, X. Mei, Z. Zheng, and C. Xu, “Synthesis of Ti₃SiC₂ phase from polycarbosilane precursor,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 7, no. 6, pp. 738–743, 2010.
 - [21] L. Yongming, Z. Zhimin, X. Caihong, and M. Xuening, “Polycarbosilane derived Ti₃SiC₂,” *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 20, pp. 3570–3572, 2008.
 - [22] Y. Luo, Z. Zheng, X. Mei, and C. Xu, “Growth mechanism of Ti₃SiC₂ single crystals by in-situ reaction of polycarbosilane and metal titanium with CaF₂ additive,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 14, pp. 3372–3375, 2008.
 - [23] Y. Luo, Z. Zheng, X. Mei, J. Hu, and C. Xu, “Synthesis and phase evolution of Si-C-Ti powder derived from poly(methylsilaacetylene) and Ti,” *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 26, pp. 4232–4234, 2008.
 - [24] C. Magnus, D. Cooper, L. Ma, and W. M. Rainforth, “Microstructures and intrinsic

- lubricity of in situ $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{--TiSi}_2\text{--TiC}$ MAX phase composite fabricated by reactive spark plasma sintering (SPS),” *Wear*, vol. 448–449, no. December 2019, 2020.
- [25] M. A. El Saeed, F. A. Deorsola, and R. M. Rashad, “Influence of SPS parameters on the density and mechanical properties of sintered Ti_3SiC_2 powders,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 41, pp. 48–53, 2013.
- [26] T. El-raghy, P. Blau, and M. W. Barsoum, “Effect of grain size on friction and wear behavior of Ti_3SiC_2 ,” *Wear*, pp. 125–130, 2000.
- [27] Z. Huang and M. Ai, “Tribological behaviors of bulk Ti_3SiC_2 and influences of TiC impurities,” *Mater. Sci. Eng. A*, pp. 360–370, 2006.
- [28] T. Galvin, N. C. Hyatt, W. M. Rainforth, I. M. Reaney, and D. Shepherd, “Slipcasting of MAX phase tubes for nuclear fuel cladding applications,” *Nucl. Mater. Energy*, vol. 22, no. November 2019, p. 100725, 2020.
- [29] C. Li, F. Zhang, J. He, and F. Yin, “Preparation and properties of reactive plasma sprayed $\text{TiC} - \text{Ti}_5\text{Si}_3 - \text{Ti}_3\text{SiC}_2 / \text{Al}$ coatings from $\text{Ti} - \text{Si} - \text{C} - \text{Al}$ mixed powders,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 269, no. September 2020, p. 124772, 2021.
- [30] Z. Sun, Y. Zhou, and M. Li, “HIGH TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIOR OF Ti_3SiC_2 - BASED MATERIAL IN AIR,” *acta Mater.*, vol. 49, pp. 4347–4353, 2001.

Abstract

Max phases are actually metal ceramics that have a dual behavior of the properties of metals and ceramics, which is why these materials are more special than other materials. The base phase of Ti_3SiC_2 is known as the most common and most practical of these types of phases. Many methods for the synthesis of this phase can be explained. X-ray scattering and scanning electron microscopy were examined. Mechanical properties including hardness and elastic modulus were investigated by Vickers hardness and nanorodding, hardness obtained by Vickers hardness was recorded at 8.5 GPa, also hardness obtained by nanoferduction was recorded at 19 GPa and elastic modulus was recorded at 280 GPa. The electrical conductivity of this phase was investigated at ambient temperature and high temperature, specific electrical conductivity at ambient temperature up to 100 ° C 169.78 s / m, at 200 ° C 127.38 s / m, at 300 ° C s / m 101.93 Higher temperatures have also been recorded.

Key words: Max phases, mechanical alloying, electrical properties, mechanical properties



Faculty of Chemical and Materials Engineering
M.Sc. Thesis in Ceramic Engineering

A study electrical and mechanical properties of Ti_3SiC_2 MAX phase

By

Mohsen Hosseini Moghadam

Supervisor

Dr. Mojtaba Ghatte

Dr. Mohamad Molaei

Advisor

Dr. Seyed Hadi Ghaderi

September 2021