

Investigation of compounds obtained from Ti-Si-C ternary powder system by mechanical alloying and spark plasma sintering

Majid Zarezadeh Mehrizi^a, Mohaddeseh Kandi^a

^a Department of Materials Engineering and Metallurgy, Arak University, Arak, 38156-8-8349, Iran

Original Article

Use your device to scan
and read the article online



Citation: Zarezadeh Mehrizi M, Kandi M. Investigation of compounds obtained from Ti-Si-C ternary powder system by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Mechanics of Advanced and Smart Materials*. 2022; 2(1): 35-52.

 <https://10.52547/masm.2.1.35>.

KEYWORDS

3Ti-Si-2C,
mechanical alloying,
mechanism,
Ti₃SiC₂,
Spark plasma sintering.

ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate the method of mechanical alloying and its effect on the compounds obtained from the Ti-Si- ternary powder system. At first, a mixture of Ti, Si and C powders with stoichiometric ratio according to Ti₃SiC₂ chemical composition was milled by high energy planetary ball milling with balls to powder weight ratio of 20: 1 and a rotation speed of 360 rpm. To evaluate the thermal stability of the formed phases and determine the mechanism of reactions, the 40 h milled sample was analyzed by DTA. Then, to test the peaks obtained during DTA analysis, the 20 milled sample thermal treated at 1200°C and 1400°C for 1h. To identify phase development, XRD was used and the microstructural evaluation was obtained by SEM / EDS. The results showed that increasing the milling time not only does not increase the purity of Ti₃SiC₂ but also causes more impurities mainly TiC and SiC. But heat treatment at 1200 ° C increases the purity of Ti₃SiC₂. The mechanism that occurs in the 3Ti-Si-2C system is that first TiC is formed and its heat causes more mixing and the formation of Ti and Si melt. As the TiC process continues, it reacts with the Ti-Si melt to form Ti₃SiC₂.

Extended Abstract

1. Introduction

The MAX phases or H-phases were first synthesized in 1963 [1]. MAX phase's formula is Mn+1AX_n (n=1-3, M: transition metal like Ti, Zr, V; A: a IIIA or IVA element like Si, Al, Sn, X: N or C) [2-5]. The Ti₃SiC₂ is a more attention material due to its properties such as ease to machining, high Young's modulus, plasticity at high temperature, high toughness, moderate flexural strength, high fatigue-crack growth threshold, excellent chemical resistance, good electrical conductivity, high thermal shock resistance, etc. [6,7]. Ti₃SiC₂ has been synthesized through many processing methods, such as spark plasma sintering [8], hot press [9], combustion synthesis [10], etc. In more studies, the powder mixture including Ti₃SiC₂ and Al₂O₃ was employed as starting materials [11, 12, 13].

Yeh et al. [10] fabricated Ti₃SiC₂-Al₂O₃ In-situ composite by combustion synthesis of a powder mixture of Al, Ti, carbon black, and titania (TiO₂) involving aluminothermic reaction. Their results showed that the formation of Ti₃SiC₂-Al₂O₃ consisted of several intermediate reactions, reduction of TiO₂ by molten Al, formation of Al₃Ti and Al₂O₃, formation of Ti_xSi_y and TiC, and finally Ti₃SiC₂ formation.

Among various synthesis methods, mechanical alloying (called MA) is a great method to synthesize nano-sized In-situ composites since it is a simple, energy-saving, and efficient approach [14,15]. Mechanical alloying is the formation of materials by solid-state reactions that occurs during the milling of starting powders. Repeated joining and fracturing of particles occurs and the microstructure of powders changes during ball milling [16]. Mechanical alloying was applied for the fabrication of intermetallic compounds and alloys and helps materials researchers to manufacture compounds that are impossible or difficult to be fabricated by conventional methods. Through this method, fine-grained powders can be synthesized [17]. Based on the literature, there is no study to evaluate the reaction mechanism of Ti₃SiC₂ synthesis by mechanical alloying from the elemental graphite, silicon, and Ti. The objective of this study is to figure out the fabrication of Ti₃SiC₂ by MA and subsequent thermal

* Corresponding author. Tel.: 08632625800.

E-mail address: m-zarezadeh@araku.ac.ir

DOI: <https://10.52547/masm.2.1.35>.

Received: November 17, 2021; Received in revised form: January 20, 2022; Accepted: May 17, 2022

2022 Published by Arak University Press. All rights reserved.



treatment. The effect of milling time and thermal treatment on phase composition and microstructure of the final product was investigated.

2. Experimental Procedure

The proportion of raw materials to synthesize Ti_3SiC_2 was considered according to reaction (1).



The milling process was done by a ball mill with a 320 ml steel vial. The ball to powder weight ratio was selected at 20:1 and the maximum rotation speed of the vial was 360 rpm. The milling process was carried out at room temperature and a protective argon atmosphere for 40 h. To detect the mechanism of Ti_3SiC_2 formation, the 40 h milled sample was thermally treated at 1200 and 1400 °C for 1 h under a protective atmosphere. The phase changes of selected samples were examined by an X-ray diffractometer (XRD, PAN analytical, Philips, Netherlands) at 40 kV and 300 mA by Cu $K\alpha$ radiation lamp ($\lambda = 0.15418$ nm) with a scanning step and a scanning rate of 0.01 deg and 4 deg/min, respectively. The microstructure of powders was examined by high-resolution scanning electron microscopy (HRSEM, Mira3 TESCAN) equipped with EDS (energy-dispersive spectroscopy) instrument.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the X-ray diffraction pattern (XRD) of a mixture of primary powders at different milling times. As can be seen, the diffraction pattern of the as mixed sample, as expected, includes peaks related to the raw materials used. After 10 hours of milling, peaks of Ti_3SiC_2 , TiC and SiC phases appeared, but it is still possible for raw materials to be present next to these phases because the diffraction pattern of raw materials such as titanium and silicon corresponds to the phases formed in terms of position. On the other hand, due to the brittle nature of the primary powders, the particle size and their crystallinity are severely reduced after milling and placed in the field. The reason for the spread of peaks after milling can also be related to this phenomenon. However, the SiC and TiC phases are the major phase diffusers in this model. After 20 hours of grinding, the peaks of the Ti_3SiC_2 phase increased, but the peaks of the TiC and SiC phases remained.

Based on the results of the X-ray diffraction pattern, the following reactions can be concluded for the formation of products from raw materials after 20 hours of milling:



According to the results of the X-ray diffraction pattern and the free energy change diagram in terms of temperature (Figure 2), the Gibbs free energy change for TiC at different temperatures from 500 to 3000 K is negative; Therefore, carbon easily reacts with Ti at the beginning of the reaction, and because the free energy of TiC is more negative than SiC and Ti_3SiC_2 and is thermodynamically more likely to form, Ti and C react together during the mechanical alloying process. TiC states that this reaction is the first reaction between raw materials. Although the formation temperature of Ti_3SiC_2 is higher than TiC, TiC is formed first because Ti has a higher chemical affinity for C in the solid state at low temperatures [18].

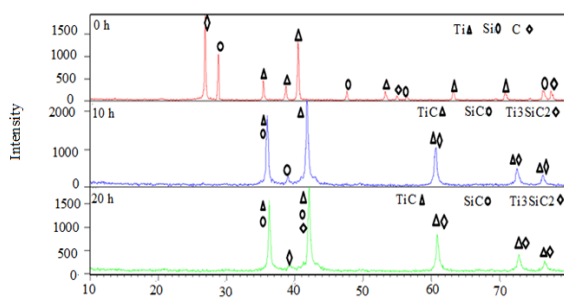


Figure 1. X-ray diffraction pattern of 3Ti-Si-2C powder mixture after different milling times.

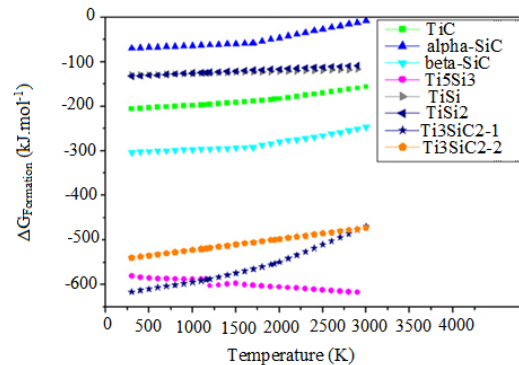


Figure 2. Gibbs free energy of formation of different phases in the Ti-Si-C system as a function of temperature [18].

To investigate the thermal stability of the formed phases after 20 hours of milling and the mechanism of Ti_3SiC_2 formation, the 20 hours of milling sample was subjected to DTA thermal analysis and Figure 3 shows the results. Examination of the thermographic diagram of a 20-hour milling sample shows the presence of two transformations at 1200 and 1400 °C. Figure 3 has an exothermic dipole that could possibly be due to thermal decomposition or chemical reaction.

The first peak marked in the DTA diagram occurs at 1200 °C. To investigate this phenomenon, a sample of milled 20 hours at 1200 °C was subjected to annealing heat treatment for 1 hour and then phased using X-ray diffraction analysis. X-ray diffraction analysis of the annealed sample shows that at this temperature, the peaks related to the Ti_3SiC_2 phase are slightly more and somewhat wider than the 20-hour milling without heat treatment, which may be due to the widening of the peak. X-ray diffraction device settings include crystal size, microcirculation, heterogeneity in a solid solution and thermal factors. Also, the values of SiC and TiC peaks have not changed, which proves that the Ti_3SiC_2 compound is synthesized by reaction (4) at this temperature, and since this phenomenon is a chemical reaction, the corresponding DTA peak is flattened. Also, this peak proves that after 20 hours of milling, the raw materials, namely titanium, silicon and carbon, still remain unreacted in the sample, and with increasing temperature, the conditions for reaction are provided.

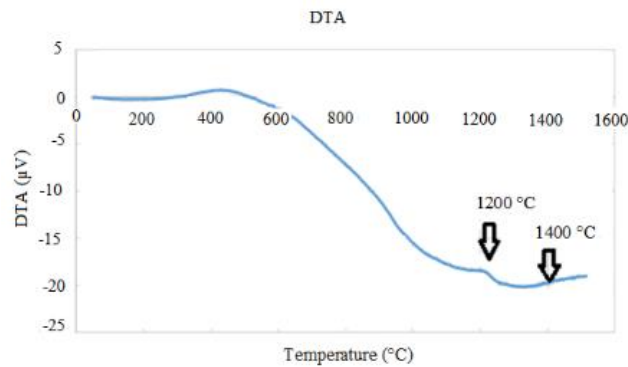


Figure 3. Diagram from DTA thermal analysis of a 20-hour milling sample.

The second peak marked in the DTA diagram occurs at a temperature of approximately 1400 °C. To investigate this phenomenon, the DTA sample was analyzed using X-ray diffraction analysis after the analysis. The X-ray diffraction analysis in Figure 3 shows well that at this temperature the peaks of the Ti_3SiC_2 phase are increased and their intensity is increased compared to the 20 hours of milling without heat treatment. This phenomenon can be related to reaction (3) and continuation of reaction (4).

Figure 5 shows a sample scanning electron microscope with a sample of 20 hours of mechanized alloying. As can be seen in the structure, the structure is composed of spherical TiC grains next to a layered structure of Ti_3SiC_2 . On the other hand, compared to the 0 h sample, the particle size increased and particles with heterogeneous and amorphous morphology were formed. The reason for the increase in particle size is that during the milling process, two phenomena of failure and cold boiling occur simultaneously.

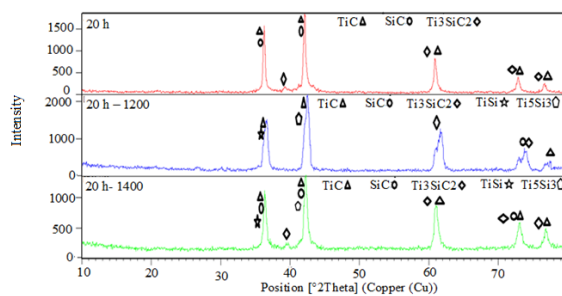


Figure 4. X-ray diffraction analysis of a sample of 20 hours of milling and heat treatment at 1200 and 1400 °C.

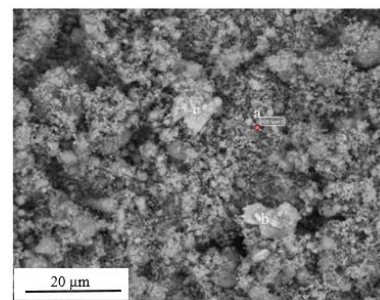


Figure 5. Microstructure of 3Ti-Si-2C powder mixture after 20 hours of milling. The various points marked in the image are analyzed by EDS.

According to the results obtained so far, in the next section, the formation of the Ti_3SiC_2 phase card will be evaluated.

In the Ti-Si-C system, the reaction between Ti and C occurs primarily due to the high tendency of Ti to react chemically with C. In the beginning, SiC formation is not performed against TiC because the Gibbs free energy of TiC formation is much more negative than SiC [16]. On the other hand, the heat generated by the formation of TiC causes a mechanical self-combustion reaction caused by the Ti-C system to start with the same input energy and the formation of the first phases of TiC_x . The reaction between Ti and C releases a lot of heat, which causes the eutectic Ti-Si to form. According to the results, the reaction mechanism in the 3Ti-Si-2C system can be predicted as follows.

In the first stage of mechanical alloying, the mixed powders, consisting of two brittle components Si and C, are dispersed and their particles are continuously reduced in size. Some fine Si and C particles are embedded in Ti particles, making Ti particles finer in size.

As the milling time increases, the particles disperse homogeneously.

When the particles are reduced to a critical size, large areas of grain boundaries are formed, and severe internal strain and defect are created by the mechanical alloying process. It is a well-known fact that grain boundaries can act as a source of misplacement. Internal defects and displacements provide a rapid path of penetration.

It is assumed that, in order to form Ti-C layers, large numbers of C atoms penetrate rapidly through these pathways and accumulate at the Ti grain boundaries. Easy formation of TiC from Ti-C layers is due to impact energy.

When the Ti-C layers are ignited, a large amount of heat is generated that dissipates rapidly and raises the temperature in certain areas.

The local temperature is high enough to form Ti-Si melts. The pre-formed TiC enters the Ti-Si melt and forms the nuclei from there. At the same time, several pores are entangled in the melt.

In high temperature areas, some TiC particles react with Ti-Si melting to form Ti_3SiC_2 . Eventually, the Ti_3SiC_2 granules begin to precipitate from the melt and grow in layers, forming the final structure with a high degree of porosity.

A similar mechanism has been reported in a study by Lee et al. [17].



بررسی ترکیبات حاصل از سیستم پودری سه تایی Ti-Si-C به روش آلیاژسازی مکانیکی و فرآیند تف جوشی جرقه پلاسما

مجید زارع زاده مهریزی^{الف*}، محدثه کندی^ب

^{الف} استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران، m-zarezadeh@araku.ac.ir
^ب کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران، mohi.kandi.1374@gmail.com

چکیده	واژگان کلیدی
مکس فازها ترکیبات جدیدی هستند که علاوه بر خواص سرامیک‌ها، خواص فلزی نیز داشته و مطالعاتی زیادی را به خود اختصاص داده‌اند. هدف از این پژوهش، بررسی روش آلیاژسازی مکانیکی و فرآیند تف جوشی جرقه پلاسما و تأثیر آن بر ترکیبات حاصل از سیستم پودری سه تایی Ti-Si-C می‌باشد. برای انجام پژوهش ابتدا مخلوط پودری Ti, Si, C با نسبت استوکیومتری مطابق با ترکیب شیمیایی Ti_3SiC_2 توسط آسیای سیاره‌ای پرانرژی با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ و سرعت ۳۶۰ دور بر دقیقه آسیاکاری شد. برای بررسی پایداری حرارتی فازهای تشکیل شده و تعیین مکانیزم واکنش‌ها، نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده تحت آنالیز DTA قرار گرفت. سپس برای بررسی پیک‌های به‌دست آمده در حین آنالیز DTA، نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده در دمای $1200^\circ C$ و $1400^\circ C$ تحت عملیات حرارتی آنیل ۱ ساعته قرار گرفت. جهت شناسایی فازهای نمونه از الگو پراش اشعه ایکس و بررسی ریزساختاری از SEM/EDS استفاده شد. نتایج نشان داد که افزایش زمان آسیاب‌کاری نه تنها خلوص Ti_3SiC_2 را بالا نمی‌برد بلکه باعث ایجاد ناخالصی و فازهای کاربیدی عمدتاً TiC و SiC می‌شود. اما عملیات حرارتی آنیل در دمای $1200^\circ C$ سبب افزایش خلوص Ti_3SiC_2 می‌شود. مکانیزم سنتز رخ داده در سیستم 3Ti-Si-2C بدین صورت است که ابتدا TiC تشکیل شده و گرمای آن سبب اختلاط بیشتر و تشکیل مذاب Ti و Si می‌شود. با ادامه فرآیند TiC با مذاب Ti-Si واکنش داده و Ti_3SiC_2 تشکیل می‌شود.	سیستم 3Ti-Si-2C، آلیاژسازی مکانیکی، مکانیزم، Ti_3SiC_2 ، تف جوشی پلاسما. تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۲۶ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۱۰/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۲۷

۱- مقدمه

مکس فازها^۱ در اواخر دهه ۱۹۹۰ شناخته شده است. ترکیبات بین فلزی با ساختار فازی MAX دسته جدیدی از جامدها و ترکیبات سه‌گانه‌ای از کاربیدها و یا نیتريد‌ها با فرمول کلی $M_{n+1}AX_n$ هستند، به طوری که $M, n=1,2,3$ فلز انتقالی اولیه مانند (Hf, Ti, Zr)، عناصر گروه A (IIA یا IIIA) مانند (Al, Si, Ge) و X نشان‌دهنده کربن و یا نیتروژن است [۱]. این ترکیبات به دلیل دارا بودن خواص فلزات اعم از هدایت حرارتی و الکتریکی خوب، ماشین‌کاری آسان، نسبتاً نرم، تحمل آسیب و مقاوم به شوک حرارتی و هم‌چنین دارا بودن خواص سرامیک‌ها شامل مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی، پایداری حرارتی در دماهای

^۱ MAX phases

بالا، نقطه ذوب بالا ($<3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) توجه صنعت را به خود جلب نموده‌اند [۲]. علت خواص منحصر به فرد این مواد ناشی از نوع پیوند آن‌ها که شامل پیوند فلزی و سرامیکی و هم‌چنین شکل‌پذیر بودن آن‌ها ناشی از ساختار کریستالی لایه‌ای است [۳، ۴].

از جمله معروف‌ترین مواد با ساختار فازی مکس، فاز Ti_3SiC_2 است که مقاومت به خستگی بالایی دارد که آن نیز مربوط به پیوندهای مستحکمی است که لایه‌های خم‌شده تیتانیوم، سیلیسیوم و کربن را در مجاورت ترک به هم متصل می‌سازد [۵]. این اتصالات به شدت محکم‌اند و سطوح ترک را کنار هم نگه می‌دارند و در نتیجه مقاومت به رشد ترک را بالا می‌برند [۶، ۷].

تاکنون روش‌های سنتز بسیاری چون پرس ایزواستاتیک گرم^۱ (HIP) [۸]، پرس گرم^۲ (HP) [۵]، واکنش حالت جامد [۹]، رسوب فیزیکی بخار [۸]، رسوب شیمیایی بخار [۸]، سنتز دما بالای خود متکثر^۳ (SHS) [۲، ۵] و اسپری حرارتی [۸] به منظور تولید این مواد گزارش شده است.

آلیاژسازی مکانیکی^۴ یک فرآیند متالورژی پودر است که شامل جوش سرد، شکست و جوش خوردن مجدد ذرات در یک آسیا گلوله‌ای پرانرژی است. عملیات آسیاکاری به عنوان فرآیند مقدماتی آلیاژسازی مکانیکی است که شامل شکستن و خردایش مواد درشت به ابعاد ریز است. سال‌هاست از روش آسیاکاری به عنوان روشی استاندارد به منظور کاهش ابعاد ذرات در زمینه‌ی متالورژی پودر استفاده می‌گردد [۱۰]. آلیاژسازی مکانیکی عموماً در اتمسفر گاز محافظ انجام می‌گیرد و برای تهیه‌ی پودرهای فلزی و سرامیکی در حالت جامد کاربرد دارد. جوش سرد و شکست دو پدیده اصلی در این فرآیند است. فرآیند آلیاژسازی مکانیکی زمانی انجام می‌گیرد که نرخ شکست با نرخ جوش خوردن در تعادل باشد [۱۱، ۱۲].

فرآیند تفجوشی به کمک جرقه پلاسما با استفاده از جریان الکتریکی پالسی روشی است که از یک نیروی تک‌محوره مکانیکی و جریان الکتریکی پالسی در فشار پایین استفاده می‌کند تا بتواند با سرعت بالا پودر مورد نظر را تفجوشی کند. این روش یک تکنیک گرما دادن مستقیم است که نرخ گرم و سرد شدن در آن به سرعت انجام شده و رشد دانه به واسطه مکانیزم نفوذ اتفاق می‌افتد و باعث افزایش چگالی گشته و خواص ذاتی ماده نمایان می‌شود. علاوه بر انتقال حرارت در حجم بدنه، امکان تمرکز انرژی گرمایی در نقاطی از یک دانه پودر که در تماس با دانه‌های مجاور قرار دارد، فراهم است [۱۳].

در روش‌های تفجوشی معمولی، ابتدا می‌بایست پودر با استفاده از دستگاه پرس هیدرولیک و یک قالب مناسب، تحت فشار لازم قرار گرفته و قطعه خام تولید شود. سپس برای سینترینگ^۵ داخل کوره قرار گیرد. اما در روش تفجوشی جرقه پلاسما، ترکیبی با مقدار مشخص و اندازه‌گیری شده از پودر مورد نظر که قبلاً آسیا و خشک شده مستقیماً به داخل قالب‌های گرافیتی تغذیه شده و سپس به وسیله پانچ‌های قالب بسته می‌شود. برای اینکه قطعه تفجوشی شده در پایان فرآیند به راحتی از قالب جدا شود، سطح بین قالب و پانچ را به وسیله ورقه‌های گرافیتی پوشش می‌دهند. پس از قرارگیری پودر داخل محفظه تفجوشی قالب درب محفظه بسته شده و اتمسفر مناسب (خلأ یا گاز خنثی مثل آرگون) درون آن ایجاد می‌گردد. در نهایت با دادن پارامترهای فرآیند یعنی دما، زمان، فشار قالب و فرکانس پالس‌های جریان (زمان قطع و وصل شدن پالس‌ها) به سیستم کنترل دستگاه، دکمه استارت زده شده و عملیات تفجوشی آغاز می‌شود [۱۴].

با شروع عملیات تفجوشی، پالس‌های جریان مستقیم از الکترودها (پانچ‌های) گرافیتی عبور کرده و به‌طور هم‌زمان فشار محوری نیز اعمال می‌گردد. جرقه‌هایی که بین ذرات پودر ایجاد می‌شود دمای نمونه را به سرعت افزایش داده و منجر به انتقال جرم (نفوذ) آبی اتم‌ها می‌گردد. پس از اتمام فرآیند، دستگاه به صورت اتوماتیک خاموش شده و نمونه به تدریج سرد می‌شود [۱۴].

مطالعات متعددی در زمینه سنتز Ti_3SiC_2 انجام شده است. اردنر و همکارانش توسط آلیاژسازی مکانیکی مخلوطی از TiC به عنوان ماده اصلی، Ti_3SiC_2 و سیلیسیدها را به دست آورد به این صورت که آسیاکاری پرانرژی را به عنوان مسیر جایگزین برای

¹ Hot Isostatic Press

² Hot Press

³ Self-propagating high-temperature synthesis

⁴ Mechanical Alloying

⁵ sintering

فرآیند SHS در نظر گرفته است و در طول آسیاکاری یک نوع واکنش از نوع SHS انجام می‌گیرد که منجر به تولید محصولات واکنش می‌شود [۱۵].

لیانگ^۱ و همکارانش خلوص بالایی از Ti_3SiC_2 را به وسیله آلیاژسازی مکانیکی و SHS با مخلوط پودر اولیه $3Ti:1Si:2C:0.2Al$ در دمای نسبتاً کم به دست آوردند. نتایج نشان داد که اضافه کردن مقدار مناسبی از Al باعث تشکیل خلوص بالایی از Ti_3SiC_2 و کاهش دمای زینتر^۲ می‌شود. تجهیزات گران قیمت مانع استفاده از این روش برای قطعات بزرگ و کاربرد آن‌ها می‌شود [۱۶].

همان‌طور که از مطالعات گذشته برمی‌آید سنتز فاز خالص Ti_3SiC_2 یکی از چالش‌های محققین بوده و در این مطالعه به بررسی مکانیزم تشکیل این فاز پس از آسیاکاری مخلوط $3Ti-Si-2C$ و اثر عملیات حرارتی پس از آن پرداخته می‌شود.

۲- مواد و روش تحقیق

برای انجام پژوهش ابتدا مخلوط پودری Si، Ti و C با نسبت استوکیومتری مطابق با ترکیب شیمیایی Ti_3SiC_2 ، به نسبت ۳:۱:۲ مولی با یکدیگر مخلوط شدند. فرآیند آلیاژسازی مکانیکی توسط آسیا گلوله‌ای سیاره‌ای انجام شد. پارامترهای آلیاژسازی مکانیکی در تمام آزمایش‌ها یکسان است و به این صورت در نظر گرفته شده است که نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱ و مخلوطی از گلوله‌های ریز و درشت برای به دست آوردن حداکثر انرژی و با سرعت چرخش ۳۶۰ دور بر دقیقه تحت اتمسفر آرگون و دمای اتاق به مدت ۲۰ ساعت فرآیند آسیاکاری انجام گرفت. گلوله‌های به کاررفته از جنس فولاد زنگ نزن هستند. در زمان‌های ۰، ۱۰ و ۲۰ ساعت در طول فرآیند آلیاژسازی مکانیکی نمونه‌برداری از هر سه ترکیب انجام شده و جهت بررسی و انجام آزمون‌ها آماده‌سازی شد.

آنالیز حرارتی روی نمونه‌های ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری شده جهت بررسی پایداری حرارتی واکنش‌های انجام گرفته با افزایش دما انجام گرفت. برای این منظور، نمونه مورد نظر از دمای ۳۰۰ تا دمای $1500^{\circ}C$ با سرعت $10^{\circ}C/min$ در اتمسفر محافظ آرگون حرارت داده شد. سرعت انتخاب شده بر اساس نتایج تحقیقات مشابه صورت گرفت [۱۵]. همچنین به منظور بررسی پیک‌های ناشناخته در نمودار DTA، نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده در دمای $1200^{\circ}C$ به مدت ۱ ساعت در اتمسفر خنثی آنیل شده است. برای انجام عملیات حرارتی از یک کوره تونلی آزمایشگاهی با حداکثر دمای کاری $1300^{\circ}C$ و دقت ± 5 استفاده شد. به منظور جلوگیری از اکسید شدن پودرها در حین عملیات حرارتی، نمونه‌ها در لوله‌های فلزی مقاوم به دمای بالا استفاده شد. پس از عملیات حرارتی، نمونه‌های به دست آمده، آنالیز فازی شدند تا تأثیر عملیات حرارتی مشخص شود. همچنین، برای بررسی اثر دمای $1400^{\circ}C$ ، نمونه DTA شده نیز مورد بررسی فازی قرار گرفت.

در فرآیند تف جوشی جرقه پلاسما، جهت تولید نمونه بالک از دو مخلوط پودری Ti-Si-C با نسبت استوکیومتر 3:1:2 (مخلوط پودری بدون آسیاکاری و مخلوط پودری ۲۰ ساعت آسیاکاری شده) از روش تف جوشی جرقه پلاسما استفاده گردید. ابتدا بدنه قالب همچنین قسمت‌های ابتدایی و انتهایی قالب با استفاده از ورق‌های گرافتی پوشیده شد. این کار به منظور حفظ بدنه قالب در هنگام خارج شدن قطعه بالک از هرگونه آسیب احتمالی به دیواره قالب و همچنین سهولت در خارج شدن قطعه بالک صورت پذیرفت. سپس نمونه پودری با مقدار مشخص وارد محفظه قالب گردید. در مرحله بعد، قالب درون محفظه دستگاه قرار داده شده و درب محفظه توسط دو پیچ محکم شد. فک بالایی دستگاه کاملاً آهسته و به صورت دستی روی محفظه قالب قرار گرفته سپس سیم ترموکوبل از کنار به محفظه قالب متصل شد (به دلیل وجود مواد نسوز اطراف قالب و عدم تماس مستقیم ترموکوبل با بدنه قالب، طبق محاسبات ترموکوبل $200^{\circ}C$ کمتر از مقدار واقعی گزارش شده می‌دهد). در مرحله بعد پمپ خلأ روشن شد تا فشار خلأ محفظه به ۶۶ میلی بار رسید. با روشن شدن سامانه، نمونه خام مربوطه به پالس الکتریکی به مدت ۳۶۰ میلی ثانیه وصل و به مدت ۹۰ میلی ثانیه قطع گردید. با افزایش توان دستگاه تا 6700 وات دمای نمونه به $1200^{\circ}C$ رسیده، آنگاه به مدت ۱۵ دقیقه دمای نمونه در $1200^{\circ}C$ ثابت نگه‌داشته شده و در این بازه زمانی فشار هیدرولیکی جک‌ها به میزان ۴۰ مگاپاسکال روی نمونه اعمال گردید. در ادامه فرآیند سینتر و با پایان یافتن زمان ۱۵ دقیقه با کاهش توان دستگاه با روش‌های

¹ Liang

² Sintering temperature

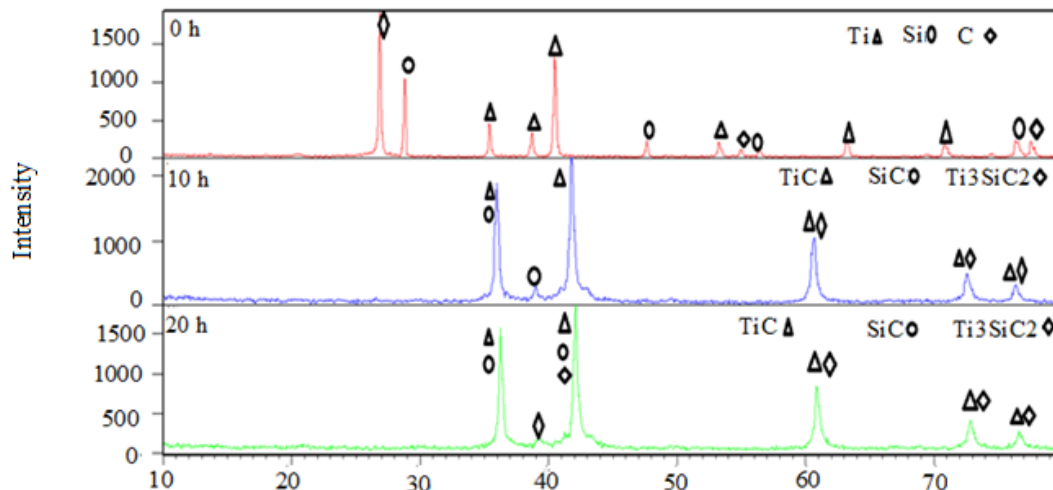
سریع، آرام و پله‌ای نمونه بالک با نرخ سرمایشی مختلف سرد گردید. در ادامه نمونه‌های به‌دست‌آمده پس از SPS مورد بررسی فازی و ریزساختاری قرار گرفتند.

مشخصه یابی ساختاری و فازی نمونه‌های حاصل از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی توسط آنالیز تفرق اشعه ایکس^۱ XRD انجام شد. این آنالیز توسط دستگاه XRD مدل PW1730 ساخت شرکت PHILIPS انجام شد. ولتاژ مورد استفاده در دستگاه ۴۰ kV و جریان اعمالی ۳۰ mA می‌باشد. در کلیه آزمایش‌ها از اشعه تک موج $\text{CuK}\alpha$ طول موج 1.54056 \AA استفاده شد. نرخ روبش ۱ ثانیه، اندازه گام روبش ۰/۰۵ درجه و محدوده روبش ۲۰ تا ۱۲۰ درجه انتخاب شد.

مشخصه یابی ریزساختاری و مورفولوژیکی نمونه‌های پودری به‌دست‌آمده از زمان‌های مختلف فرآیند آلیاژسازی مکانیکی اعم از ۰ و ۲۰ ساعت و نمونه‌های ۰ و ۲۰ ساعت آسیاکاری شده‌ای که توسط فرآیند اسپارک پلاسما سینترینگ^۲ تهیه شده‌اند توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM بررسی شدند. برحسب نوع آزمون تصویرگیری از نمونه‌ها توسط آشکارسازهای BSE و SE در بزرگنمایی‌های مختلف توسط میکروسکوپ FEL ESEM QUANTA 200 ساخت کشور آمریکا انجام گرفت و آنالیز عنصری فازهای مختلف مشاهده‌شده در تصاویر، توسط آشکارساز EDAX EDS Silicon Drift 2017 ساخت کشور آمریکا انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس مخلوط پودرهای اولیه در زمان‌های مختلف آسیاکاری را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، الگوی پراش نمونه شاهد یا نمونه ۱۵ دقیقه آسیاکاری شده مطابق انتظار شامل پیک‌های مربوط به مواد اولیه مورد استفاده می‌باشد. پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری، پیک‌های مربوط به فازهای TiC ، Ti_3SiC_2 و SiC ظاهر شدند ولی هنوز امکان حضور مواد اولیه در کنار این فازها وجود دارد زیرا الگوی پراش مواد اولیه همچون تیتانیوم و سیلیسیوم با فازهای تشکیل شده از نظر موقعیت مطابقت دارد. از طرفی، به دلیل ماهیت ترد بودن پودرهای اولیه اندازه، ذرات و کریستالیت‌های آنها پس از آسیاکاری شدیداً کاهش یافته و در زمینه قرار می‌گیرد. دلیل پهن‌شدگی پیک‌ها پس از آسیاکاری نیز می‌تواند مربوط به همین پدیده باشد. باین‌حال، فاز SiC و TiC در این الگو پراش فاز عمده محسوب می‌شوند. پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری، پیک‌های مربوط به فاز Ti_3SiC_2 افزایش یافته اما همچنان پیک‌های مربوط به فازهای SiC و TiC باقی مانده است.



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس مخلوط پودری Ti-Si-2C_3 پس از زمان‌های مختلف آسیاکاری.

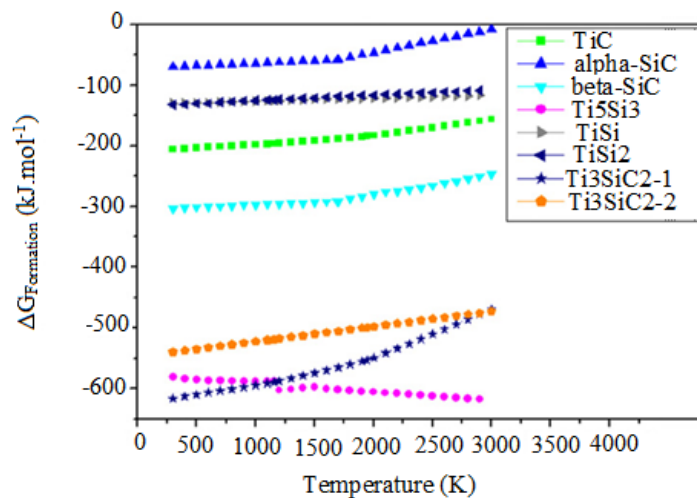
بر اساس نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس می‌توان واکنش‌های زیر را برای تشکیل محصولات از مواد اولیه پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری نتیجه گرفت:

^۱ X-ray diffraction

^۲ Spark Plasma Sintering



با توجه به نتایج الگوی پراش پرتو ایکس و نمودار تغییر انرژی آزاد برحسب دما (شکل ۲)، تغییر انرژی آزاد گیبس برای TiC در دماهای مختلف از ۵۰۰ تا ۳۰۰۰ K منفی است؛ بنابراین به راحتی کربن با Ti در شروع واکنش با یکدیگر واکنش داده و به علت آنکه انرژی آزاد TiC از SiC و Ti_3SiC_2 منفی تر بوده و از نظر ترمودینامیکی تشکیل آن محتمل تر است در طی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی Ti و C با هم واکنش داده و تشکیل TiC می دهند که این واکنش اولین واکنش بین مواد اولیه است. با وجود اینکه گرمای تشکیل Ti_3SiC_2 از TiC بیشتر می باشد اما TiC ابتدا تشکیل می شود زیرا Ti میل شیمیایی بیشتری به C در حالت جامد در دمای پایین دارد [۱۷].



شکل ۲ انرژی آزاد گیبس تشکیل فازهای مختلف از سیستم Ti-Si-C به عنوان تابعی از دما [۱۸].

بررسی پیک های TiC نشان می دهد که نسبت به پیک های مرجع به سمت زوایای بیشتر مقداری جابه جا شده اند که دلیل آن احتمالاً کامل نبودن ساختار و همچنین، تشکیل کاربید تیتانیوم با فرمول TiC_x می باشد. با توجه به مطالعات گذشته [۱۸]، مشخص شده است که فاز TiC_x مکعبی در محدوده $0.55 < x < 1.00$ می تواند پایدار باشد و به عنوان یک فاز خالص تشکیل شود. جدول ۱ مقدار پارامتر شبکه را برای TiC_x با مقادیر x مختلف را نشان می دهد [۱۸].

برای محاسبه مقدار پارامتر شبکه از روابط (۵) و (۶) با کمک الگوی پراش پرتو ایکس استفاده شد:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (۵)$$

$$a = d_{hkl} \times (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} \quad (۶)$$

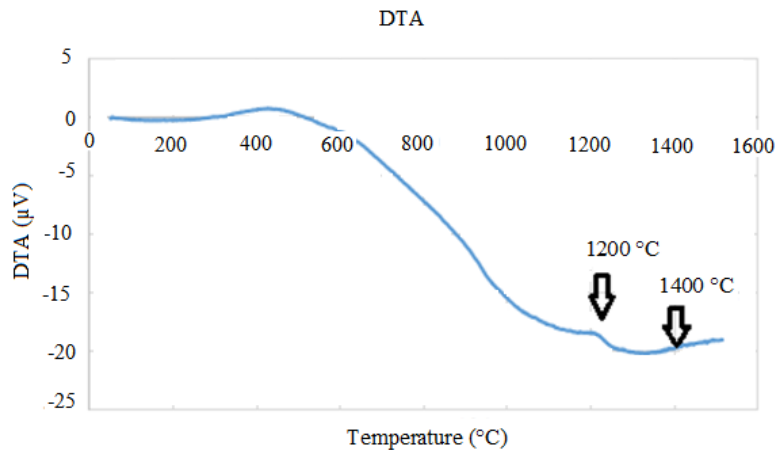
جدول ۱. محاسبه پارامتر شبکه برای TiC_x [۱۶].

ابعاد سلول (Å)	ترکیب استوکیومتری
۴/۲۳۸	$TiC_{0.55}$
۴/۳۱۲	$TiC_{0.75}$
۴/۳۱۷	$TiC_{0.95}$

پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری پارامتر شبکه TiC_x محاسبه شده از داده های پراش پرتو ایکس برابر با 4.302 \AA است که مطابق جدول ۱ مقدار x بین ۰/۵۵ تا ۰/۷۵ قرار دارد. برای بررسی مقدار x در TiC_x تشکیل شده در نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده، پارامتر شبکه TiC_x با استفاده از داده های پراش پرتو ایکس روابط (۵) و (۶) محاسبه شده و مقدار پارامتر شبکه آن 4.319 \AA به

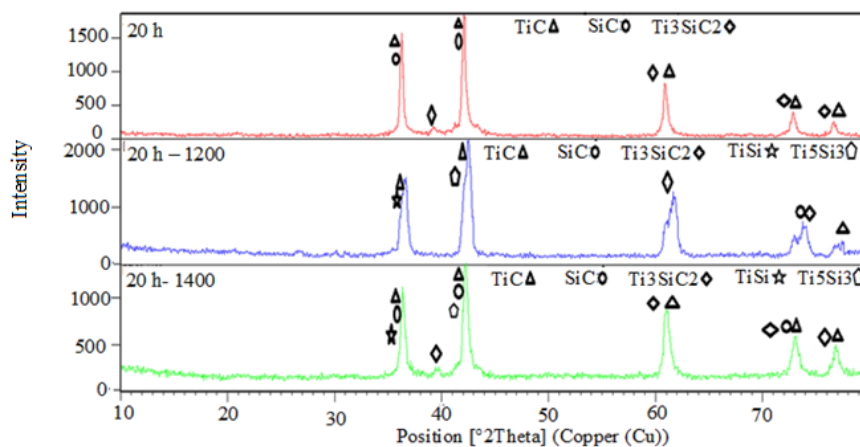
دست آمد که نشان می‌دهد مقدار x تقریباً ۰/۹۵ می‌باشد. در نتیجه، با افزایش زمان آسیاکاری، مقدار کربن بیشتری در ساختار TiC_x وارد شده و مقدار x افزایش می‌یابد.

برای بررسی پایداری حرارتی فازهای تشکیل شده پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری و مکانیزم تشکیل Ti_3SiC_2 ، نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده تحت آنالیز حرارتی DTA قرار گرفته و شکل ۳ نتایج آن را نشان می‌دهد. بررسی نمودار ترموگراف نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده، وجود دو استحاله را در دماهای $1200^\circ C$ و $1400^\circ C$ نشان می‌دهد. شکل ۳ دارای دو پیک پهن گرمازا (اگزوترمیک) است که می‌تواند احتمالاً ناشی از تجزیه حرارتی یا انجام واکنش شیمیایی باشد.



شکل ۳ نمودار حاصل از آنالیز حرارتی DTA نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده.

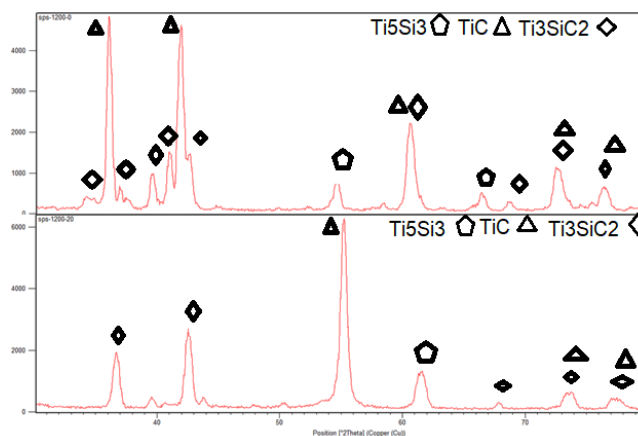
اولین پیک مشخص شده در نمودار DTA، در دمای $1200^\circ C$ به وجود می‌آید. برای بررسی این پدیده، نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده در دمای $1200^\circ C$ تحت عملیات حرارتی آنیل به مدت ۱ ساعت قرار گرفته و پس از آن با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس مورد فازیابی قرار گرفت. آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه آنیل شده نشان می‌دهد که در این دما نسبت به نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده بدون عملیات حرارتی، پیک‌های مربوط به فاز Ti_3SiC_2 به مقدار جزئی بیشتر و تا حدودی پهن‌تر شده‌اند که این پهن شدن پیک احتمالاً می‌تواند ناشی از تنظیمات دستگاه پراش پرتو ایکس، اندازه کریستال، میکرو کرنش، ناهمگنی در یک محلول جامد و فاکتورهای حرارتی باشد. همچنین، مقدار پیک‌های TiC و SiC تغییر نکرده که ثابت می‌کند ترکیب Ti_3SiC_2 توسط واکنش (۴) در این دما سنتز شده و از آنجایی که این پدیده یک واکنش شیمیایی است پیک DTA متناظر با آن پهن شده است. همچنین، این پیک ثابت می‌کند پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری، هنوز مواد اولیه یعنی تیتانیوم، سیلیسیوم و کربن به صورت واکنش نکرده در نمونه باقی مانده‌اند و با افزایش دما شرایط برای واکنش فراهم می‌شود.



شکل ۴ آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده و عملیات حرارتی شده در دمای $1200^\circ C$ و $1400^\circ C$.

دومین پیک مشخص شده در نمودار DTA، در دمای حدوداً ۱۴۰۰ °C به وجود می‌آید. برای بررسی این پدیده، نمونه DTA شده پس از اتمام آنالیز، با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس مورد آنالیز فازی قرار گرفت. آنالیز پراش پرتو ایکس در شکل ۴ به خوبی نشان می‌دهد که در این دما نسبت به نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده بدون عملیات حرارتی آنیل، پیک‌های مربوط به فاز Ti_3SiC_2 افزایش یافته و شدت آنها نیز بیشتر شده است. این پدیده می‌تواند مربوط به واکنش (۳) و ادامه واکنش (۴) باشد. برای بررسی اثر فرآیند تف جوشی پلاسما، دو نمونه پودری ۰ و ۲۰ ساعت آسیاکاری شده مورد آزمایش SPS قرار گرفت. شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس این دو نمونه را پس از فرآیند SPS نشان می‌دهد. الگو پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که فازهای TiC ، Ti_3SiC_2 و Ti_5Si_3 در دو نمونه ۰ و ۲۰ ساعت آسیاکاری شده فازهای غالب هستند.

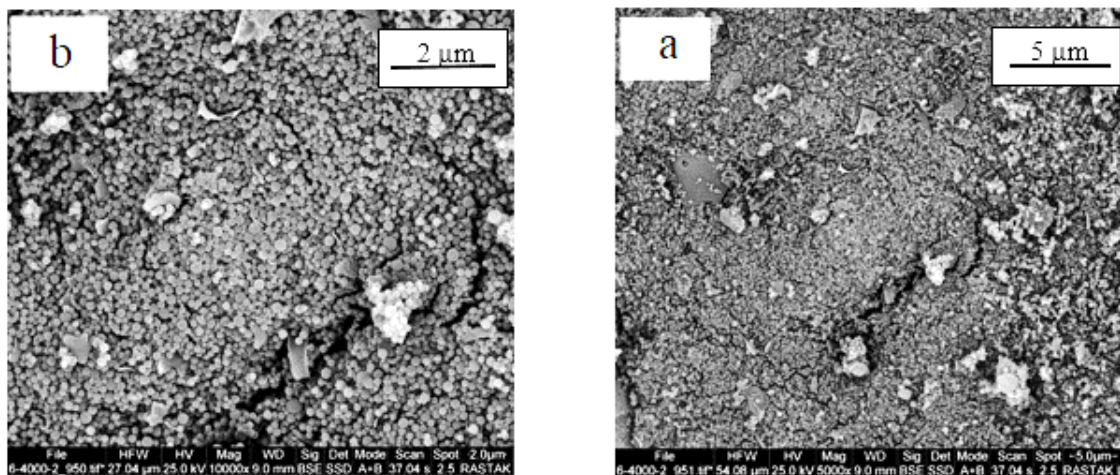
الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ۰ ساعت SPS شده نشان می‌دهد که علاوه بر پیک‌های مربوط به فاز Ti_3SiC_2 ، فازهای دیگری اعم از TiC ، Ti_5Si_3 نیز وجود دارد. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری و SPS شده، پیک‌های مربوط به فاز TiC تقریباً حذف شده و فقط پیک مربوط به Ti_3SiC_2 به همراه Ti_5Si_3 باقی مانده است.



شکل ۵ آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه های ۰ و ۲۰ ساعت آسیاکاری شده پس از فرآیند تف جوشی جرقه پلاسما.

وانگ و همکارانش تشکیل هم‌زمان Ti_5Si_3/TiC و $Ti_5Si_3/TiC/Ti_3SiC_2$ را در حین انجام فرآیند SPS از پودر Ti-Si-C با نسبت مولی مختلف گزارش کرده و نشان داد که ذرات ریز TiC و Ti_3SiC_2 در اطراف دانه‌های Ti_5Si_3 با پراکندگی یکنواخت پخش شده‌اند [۱۹].

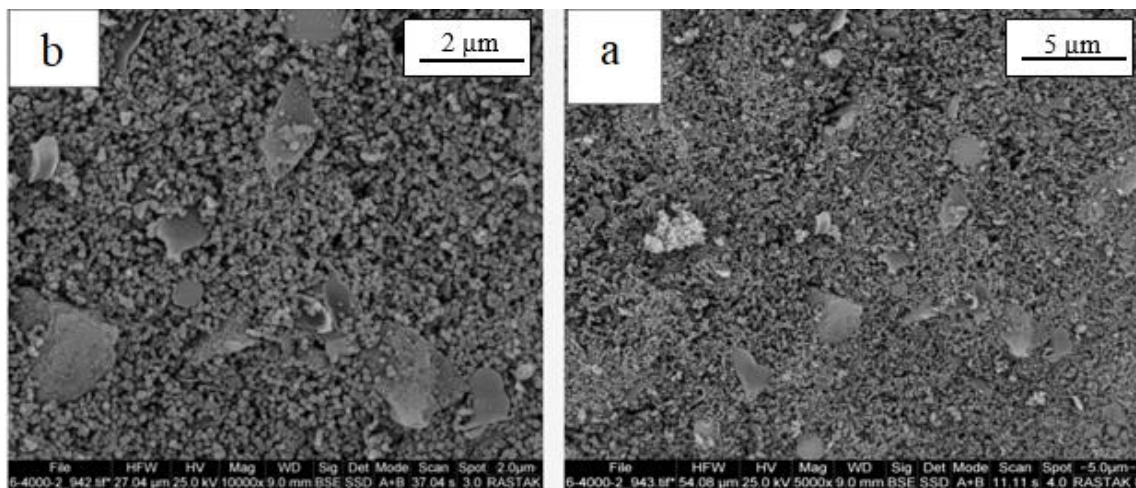
در شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۰ ساعت در حالت پودری ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار شامل فازهای عناصر پودر اولیه Ti، Si و C می‌باشد.



شکل ۶ تصاویر مورفولوژی مخلوط پودری 3Ti-Si-2C بدون آسیاکاری با بزرگنمایی‌های مختلف (مد میکروسکوپ الکترونی روبشی: BSE)

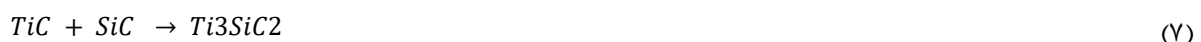
همان طور که در شکل ۶ دیده می شود پودرهای اولیه استفاده شده در این مطالعه بسیار ریزدانه و کروی هستند. از طرفی، در بعضی نقاط، ذرات پولکی شکل دیده می شود که با توجه به شکل آن ها می توان انتظار داشت آن ها کربن هستند.

در شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۲۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده دیده می شود. همان گونه که در مشاهده می شود، ساختار از دانه های کروی شکل TiC در کنار یک ساختار لایه ای از Ti_3SiC_2 تشکیل شده است. از طرفی، نسبت به نمونه ۰ ساعت، اندازه ذرات افزایش یافته و ذراتی با مورفولوژی ناهمگن و بی شکل تشکیل شده است. دلیل افزایش اندازه ذرات این است که در حین فرایند آسیاکاری، دو پدیده شکست و جوش سرد به صورت هم زمان در حال رخ دادن هستند. با افزایش زمان، میزان کارسختی در ذرات مخلوط پودری به شدت افزایش یافته و دچار شکست و ریز شدن می شوند. اما به دلیل ماهیت نسبتاً نرم تیتانیوم، سیلیسیوم و کربن در ذرات تیتانیوم نورد شده و سبب جوش سرد می شود. این دو پدیده جوش سرد و شکست به شدت سبب کاهش اندازه ذره و کریسالیته پودرها شده و نسبت سطح به حجم آن ها را افزایش می دهد. با افزایش نسبت سطح به حجم و همچنین وجود عیوب کریستالی به دلیل کار سرد، مسیرهای نفوذی شدیداً کاهش یافته و نفوذ بین ذرات با سرعت بیشتری انجام می شود؛ در نتیجه، در یک اندازه کریستالیت مشخص، میزان نفوذ کربن در سیلیسیوم و تیتانیوم به شدت افزایش یافته و ترکیبات کاربیدی جدید TiC و SiC تشکیل می شوند. داده های ترمودینامیکی نشان می دهند تشکیل این فازها شدیداً گرمازا بوده و در اثر انجام آن گرمای زیادی آزاد می شود. این گرما سبب افزایش دمای ناحیه ای ذرات شده و آن ها را به یکدیگر جوش می دهد. پس دلیل وجود ذرات آگلومره شده^۱ در شکل ۷ انجام واکنش شیمیایی و جوش خوردن ذرات به یکدیگر می باشد [۱۱]. از طرفی، چون تمام مواد اولیه وارد واکنش نشده اند، مورفولوژی کل سیستم همگن نیست.

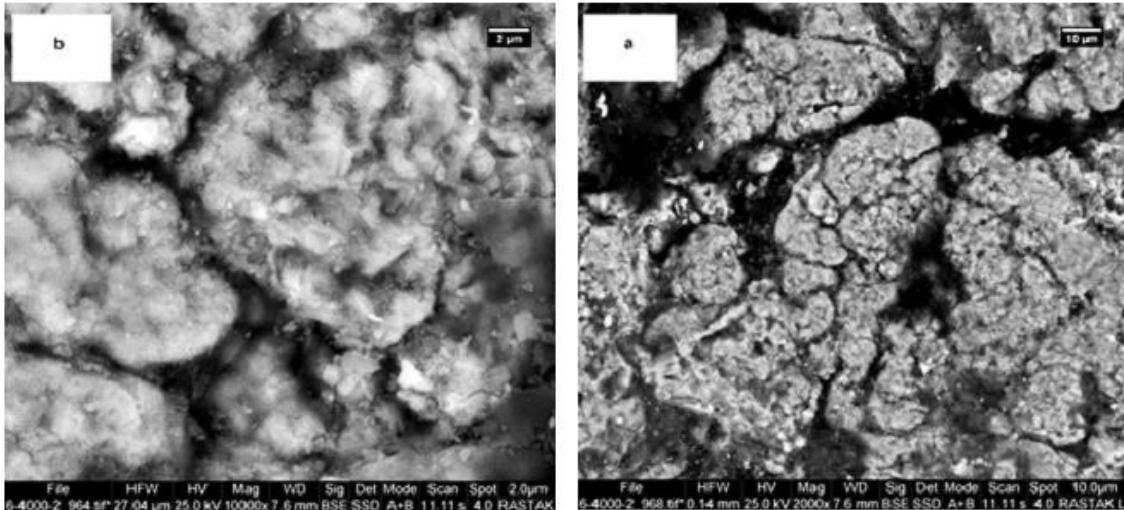


شکل ۷ تصویر مورفولوژی مخلوط پودری 3Ti-Si-2C پس از ۲۰ساعت آسیاکاری با بزرگنمایی های مختلف (مد میکروسکوپ الکترونی روبشی: BSE).

در شکل ۸ تصاویر ریزساختار نمونه ۰ ساعت پس از فرآیند سینترینگ قوس پلاسما را نشان می دهد. جهت آماده سازی سطح نمونه برای تصویربرداری، نمونه کاملاً پلیش شده تا سطحی حاوی ریزساختار نهایی مورد ارزیابی قرار گیرد. تصاویر به خوبی نشان می دهند در نمونه ۰ ساعت سینتر شده ریزساختار ناهمگن بوده و ترک و خلل و فرج در سطح آن وجود دارد. با توجه به نتایج پراش پرتو ایکس در شکل ۵، ریزساختار حاوی فازهای TiC، SiC، Ti_3SiC_2 و همچنین فاز میانی Ti_5Si_3 می باشد. این فاز میانی مراحل تشکیل Ti_3SiC_2 را تقریباً بر اساس واکنش های (۷) و (۸) تکمیل می نماید.

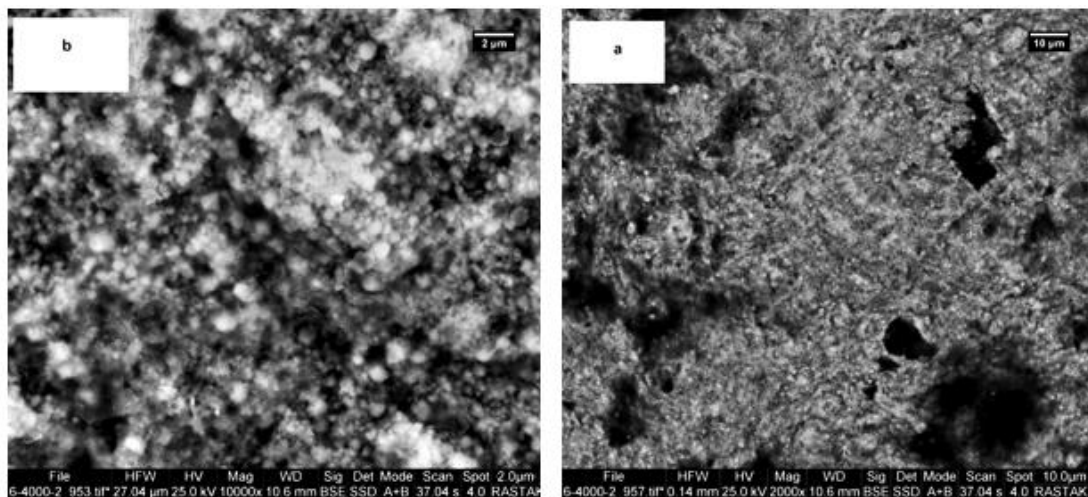


¹ agglomerated



شکل ۸ ریزساختار مخلوط پودری 3Ti-Si-2C بدون آسیاکاری پس از فرایند SPS (مد میکروسکوپ الکترونی روبشی: BSE)

در شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۲۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده پس از فرآیند سینترینگ قوس پلاسما آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود ریزساختار حاصل، تا حدود زیادی همگن بوده و قطر خلل و فرج کاهش یافته است. مهمترین دلیل این موضوع، کاهش ابعاد ذرات پودر پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری می باشد. به علت انجام عملیات آلیاژسازی مکانیکی قبل از فرآیند سینترینگ قوس پلاسما یک توزیع همگن از فازهای مختلف ایجاد می شود. بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس در شکل ۵، ریزساختار شامل ساختار کروی TiC است به طوری که میزان فاز TiC نسبت به نمونه ۰ ساعت سینترینگ قوس پلاسما شده کمتر بوده و ساختار لایه ای افزایش یافته است. مشابه این نتایج توسط ابدرازاک^۱ و همکاران گزارش شده است [۷].

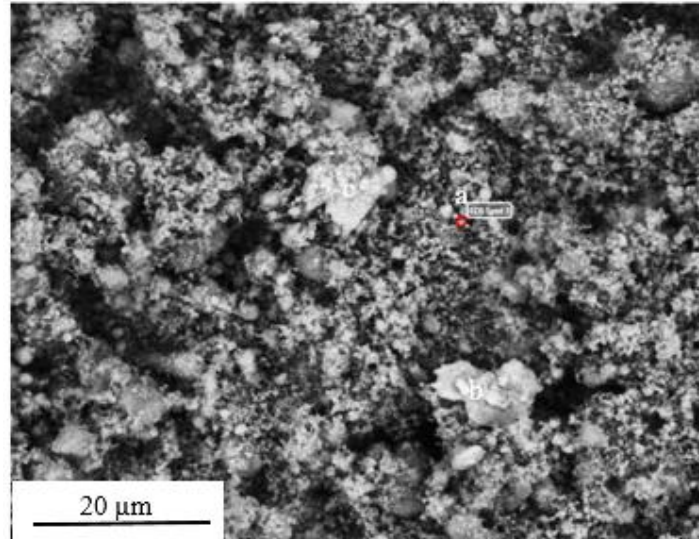


شکل ۹ ریزساختار مخلوط پودری 3Ti-Si-2C ۲۰ ساعت آسیاکاری شده پس از فرایند SPS (مد میکروسکوپ الکترونی روبشی: BSE)

جهت بررسی دقیق ریزساختار حاصل از فرآیند تف جوشی پلاسما، نقاط مختلف نمونه های ۲۰ ساعت آسیاکاری شده قبل و پس از تف جوشی مورد آنالیز EDS قرار گرفته است.

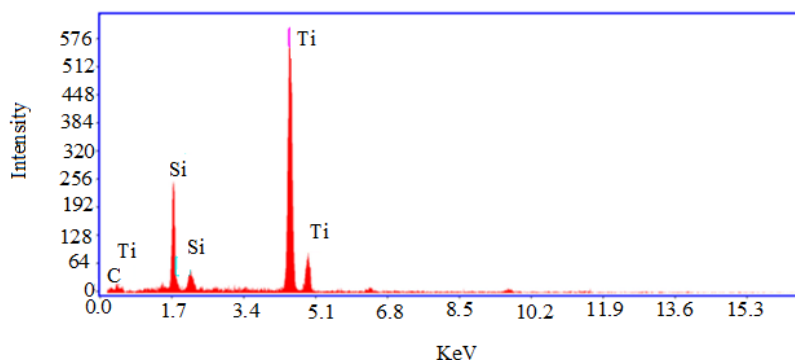
آنالیز EDS نواحی مختلف نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده در شکل ۱۰ نشان می دهد که:

^۱ Abderrazak



شکل ۱۰. ریزساختار مخلوط پودری 3Ti-Si-2C پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری. نقاط مختلف مشخص شده در تصویر تحت آنالیز EDS قرار گرفته‌اند.

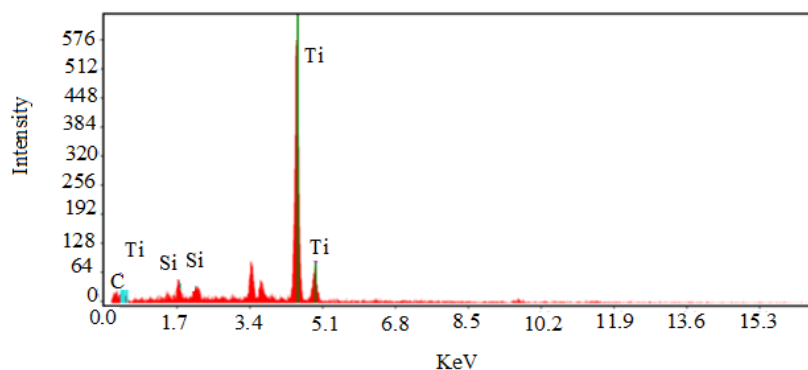
(a) ناحیه a حاوی ذرات کروی شکل است. با توجه به شکل کروی ذرات و گستردگی سطح تشکیل آن‌ها، می‌توان پیش‌بینی نمود که این ذرات می‌توانند مواد اولیه واکنش باشد. برای اثبات این موضوع با کمک آنالیز EDS که در شکل ۱۱ ارائه شده (درصد اتمی کربن ۲/۱۸، درصد اتمی سیلیسیوم ۲۶/۷۴ و درصد اتمی تیتانیوم ۷۱/۰۷)، مشخص شد که در این ذرات غنی از تیتانیوم بوده که کربن و سیلیسیوم در آن‌ها حل شده است.



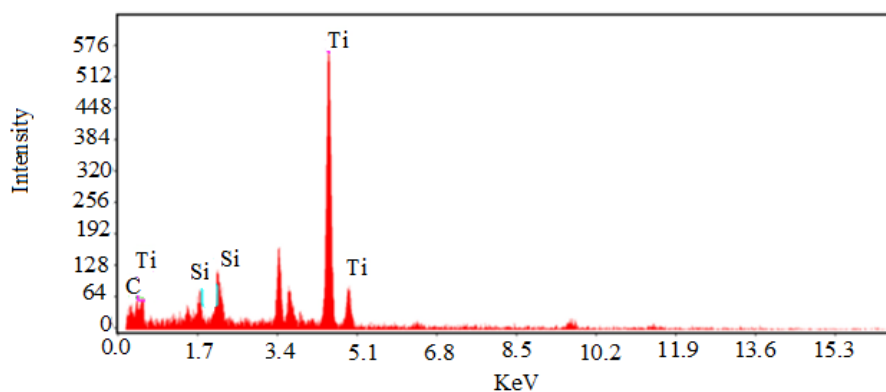
شکل ۱۱ نتایج حاصل از آنالیز EDS ناحیه a در شکل ۱۰.

(b) ناحیه b شامل ذرات به هم چسبیده و آگلومره شده است که می‌تواند ناشی از واکنش شیمیایی بین مواد اولیه و تشکیل محصول باشد. برای اطمینان از این موضوع، آنالیز EDS از ناحیه مذکور گرفته شده (درصد اتمی کربن ۱۶/۴۶، درصد اتمی سیلیسیوم ۵/۰۷ و درصد اتمی تیتانیوم ۷۵/۴۷) و در شکل ۱۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود این ناحیه نسبت به ناحیه a محتوای کربن بیشتری داشته و به دلیل ریز شدن مواد اولیه و محصولات پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری، می‌تواند حاوی فازهای کاربیدی غنی از تیتانیوم (TiC_x و Ti_3SiC_2) باشد.

(c) ناحیه c نیز آگلومره‌هایی را نشان می‌دهد که به دلیل واکنش گرمازا بین مواد اولیه و تشکیل محصولات، به یکدیگر چسبیده‌اند. آنالیز EDS این ناحیه (درصد اتمی کربن ۳۴/۲۵، درصد اتمی سیلیسیوم ۴/۷۳ و درصد اتمی تیتانیوم ۶۱/۰۲، شکل ۱۳) نشان می‌دهد که محتوای کربن افزایش و محتوای سیلیسیوم و تیتانیوم کاهش یافته است؛ در نتیجه، می‌توان گفت در این ناحیه مقدار فاز TiC_x بیشتر از ناحیه b می‌باشد.

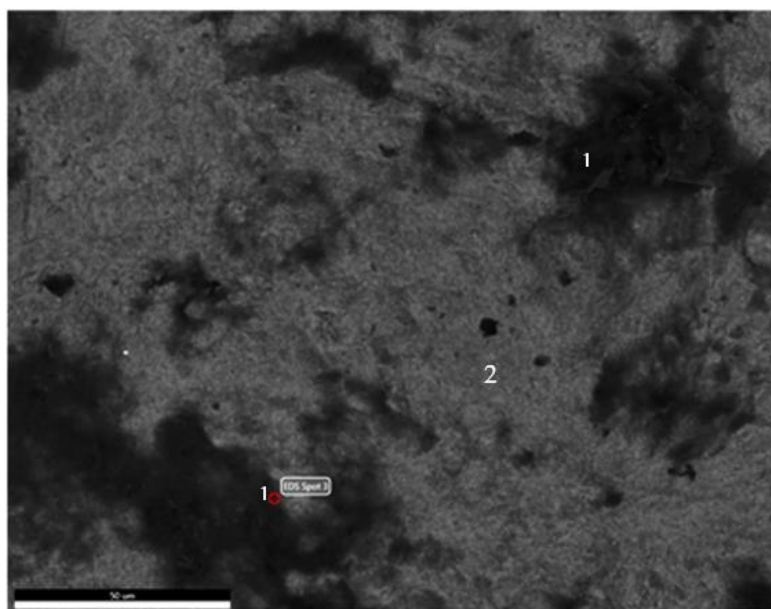


شکل ۱۲ نتایج حاصل از آنالیز EDS ناحیه b در شکل ۱۰.



شکل ۱۳ نتایج حاصل از آنالیز EDS ناحیه c در شکل ۱۰.

شکل ۱۴ تصویر ریزساختار مخلوط پودری ۲۰ ساعت آلیاژسازی شده پس از سینترینگ را نشان می‌دهد. نقاط مختلف برای بررسی فازهای مورد آنالیز EDS قرار گرفته و نتایج آن در ادامه آورده شده است.

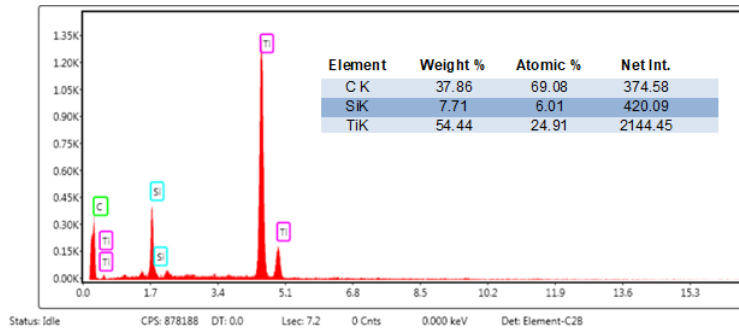


شکل ۱۴ ریزساختار مخلوط پودری 3Ti-Si-2C پس از ۲۰ ساعت آسیابکاری و تف جوشی جرقه پلازما. نقاط مختلف مشخص شده در تصویر تحت آنالیز EDS قرار گرفته‌اند.

آنالیز EDS نواحی مختلف شکل ۱۴ نشان می‌دهد که:

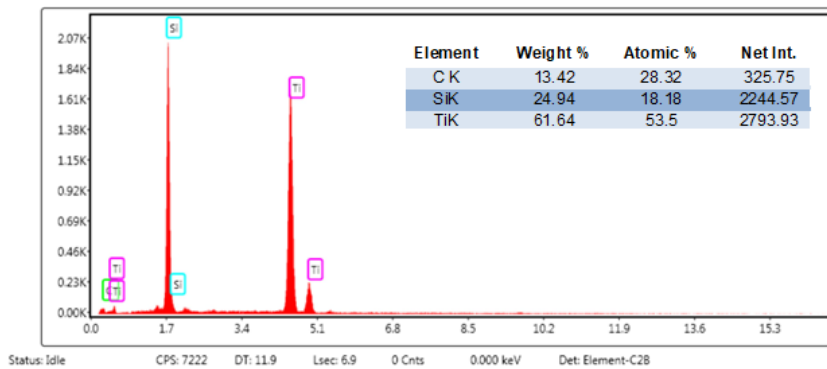
(۱) مناطق تیره رنگ که در سطح نمونه دیده می‌شود، غنی از گرافیت بوده و در حین سمباده زنی دچار کندگی شده‌اند و

به صورت تیره رنگ در تصویر ۱۴ دیده می‌شوند. آنالیز EDS مربوط به ناحیه (۱) در شکل ۱۵ آورده شده است.



شکل ۱۵ نتیجه آنالیز EDS ناحیه (۱) شکل ۱۴.

(۲) ناحیه ریزساختار یکنواخت محصول نهایی است که با رنگ روشن در تمام نمونه دیده می‌شود و همان‌طور که از آنالیز پراش پرتو ایکس در شکل ۵ مشخص است، حاوی فازهای Ti_3SiC_2 ، TiC ، Ti_5Si_3 می‌باشد. نتایج مربوط به آنالیز EDS ناحیه (۲) در شکل ۱۶ آورده شده است.



شکل ۱۶ نتایج EDS مربوط به ناحیه (۲) مشخص شده در شکل ۱۴.

از نتایج EDS و ریزساختار نمونه‌ها می‌توان نتیجه گرفت انجام فرآیند تف‌جوشی جرقه پلاسما سبب تشکیل ریزساختاری همگن در نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری می‌شود. دلیل این امر این است آسیاکاری تا ۲۰ ساعت، ابعاد ذرات را شدیداً کاهش داده و سبب توزیع ذرات در کل مخلوط پودری می‌شود. از طرفی، در حین آسیاکاری، پدیده آلیاژسازی و تشکیل فازهای میانی انجام شده و شرایط را برای تولید محصول همگن پس از تف‌جوشی جرقه پلاسما فراهم می‌کند. از طرفی، حین فرآیند تف‌جوشی جرقه پلاسما به دلیل دما و فشار بالا، واکنش میانی با سرعت بیشتری انجام و محصول باکیفیت تولید می‌شود.

با توجه به نتایجی که تاکنون به دست آمده به بررسی مکانیزم تشکیل فاز Ti_3SiC_2 پرداخته می‌شود.

در سیستم Ti-Si-C، واکنش بین Ti و C در ابتدا به دلیل تمایل زیاد Ti به واکنش شیمیایی با C رخ می‌دهد. در آغاز، تشکیل SiC در مقابل TiC انجام نمی‌شود زیرا انرژی آزاد گیبس تشکیل TiC ($\Delta G^\circ_{TiC} = -180.844 \text{ KJ/mol}$) بسیار منفی تر از SiC ($\Delta G^\circ_{SiC} = -70.9 \text{ KJ/mol}$) است [۱۸].

از طرفی، گرمای حاصل از تشکیل TiC ($\Delta H^\circ_{TiC} = -184.5 \text{ KJ/mol}^{-1}$) [۱۸] سبب می‌شود که با همان انرژی ورودی و تشکیل اولین فازهای TiC_x ، یک واکنش خود احتراقی مکانیکی ناشی از سیستم Ti-C شروع شود [۲۰]. واکنش بین C و گرمای زیادی را آزاد می‌کند که این امر سبب تشکیل ذوب Ti-Si یوتکتیک می‌شود. با توجه به نتایج، می‌توان مکانیزم واکنش در سیستم 3Ti-Si-2C را به صورت زیر پیش‌بینی کرد.

- در مرحله اول آسیاکاری، پودرها پراکنده شده و اندازه ذرات آن‌ها به خصوص C و Si به‌طور مداوم کاهش می‌یابد. برخی از ذرات ریز Si و C در ذرات Ti تعبیه شده و باعث می‌شوند ذرات Ti از نظر اندازه ریزتر شوند.
 - با افزایش زمان آسیاکاری، ذرات به‌صورت همگن پراکنده می‌شوند.
 - وقتی اندازه ذرات به یک اندازه بحرانی کاهش می‌یابد، نواحی وسیعی از مرزهای دانه شکل گرفته و کرنش و نقص شدید داخلی در اثر فرآیند آلیاژ مکانیکی ایجاد می‌شود. این یک واقعیت شناخته شده است که مرزهای دانه می‌توانند به‌عنوان منبع نابه‌جایی عمل کنند. نقص‌ها و نابه‌جایی‌های داخلی مسیر سریع نفوذ را فراهم می‌کنند.
 - فرض بر این است که، به‌منظور تشکیل لایه‌های Ti-C، تعداد زیادی اتم C به‌سرعت از طریق این مسیرها نفوذ کرده و در مرزخانه‌های Ti جمع شوند. شکل‌گیری آسان TiC از لایه‌های Ti-C به دلیل انرژی ضربه است.
 - هنگامی که لایه‌های Ti-C دچار احتراق می‌شوند، مقدار زیادی گرما ایجاد شده که به‌سرعت پخش و باعث افزایش دما در مناطق خاص می‌شود.
 - دمای موضعی برای تشکیل ذوب Ti-Si به اندازه کافی بالا می‌باشد. TiC از قبل تشکیل شده وارد ذوب Ti-Si شده و هسته‌هایی را از آنجا شکل می‌دهد.
 - در مناطق با دمای بالا، برخی ذرات TiC با ذوب Ti-Si واکنش داده و Ti_3SiC_2 تشکیل می‌شود. سرانجام، دانه‌های Ti_3SiC_2 شروع به رسوب‌گذاری از ذوب نموده و به‌صورت لایه‌ای رشد می‌کنند و ساختار نهایی با درجه بالایی از تخلخل شکل می‌گیرد.
- مشابه این مکانیزم در مطالعه انجام شده توسط لی^۹ و همکاران [۲۱] گزارش شده است.

۴- نتیجه‌گیری

- در این مطالعه، مکانیزم تشکیل فازهای مختلف در سیستم سه تایی 3Ti-Si-2C به روش آلیاژسازی مکانیکی بررسی شد. مهم‌ترین نتایج به‌دست‌آمده در این مطالعه عبارت‌اند از:
- افزایش زمان آسیاکاری باعث افزایش پیک مربوط به فاز Ti_3SiC_2 شده اما همچنان پیک مربوط به فازهای TiC و SiC وجود دارد.
 - با افزایش دمای عملیات حرارتی، پیک‌های مربوط به فاز Ti_3SiC_2 شدتشان افزایش یافته است.
 - با انجام فرآیند زینترینگ قوس پلاسما روی نمونه ۰ و ۲۰ ساعت آسیاکاری شاهد افزایش پیک‌های مربوط به فاز Ti_3SiC_2 هستیم به همراه مقداری فازهای جانبی اعم از TiC و Ti_5Si_3 .
 - پودرهای اولیه استفاده شده در این مطالعه بسیار ریزدانه و کروی بوده، درحالی‌که نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده دارای ساختاری از دانه‌های کروی شکل TiC در کنار یک ساختار لایه‌ای از Ti_3SiC_2 می‌باشد.
 - ریزساختار نمونه ۰ ساعت پس از فرآیند تف جوشی جرقه پلاسما ناهمگن بوده و ترک و خلل و فرج در سطح وجود دارد درحالی‌که ریزساختار نمونه ۲۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده پس از فرآیند سینترینگ قوس پلاسما تا حدود زیادی همگن بوده و قطر خلل و فرج کاهش یافته است.
 - مکانیزم تشکیل فازها بدین‌صورت است که ابتدا لایه‌های Ti-C دچار احتراق شده، مقدار زیادی گرما ایجاد می‌شود که به‌سرعت پخش شده و باعث افزایش دما در مناطق خاص می‌شود. دمای موضعی برای تشکیل ذوب Ti-Si به‌اندازه کافی بالا بوده و TiC از قبل تشکیل شده وارد ذوب Ti-Si می‌شود. در مناطق با دمای بالا، برخی ذرات TiC با ذوب Ti-Si واکنش داده و Ti_3SiC_2 تشکیل می‌شود. سرانجام، دانه‌های Ti_3SiC_2 شروع به رسوب‌گذاری از ذوب کرده و به‌صورت لایه‌ای رشد می‌کنند و ساختار نهایی با درجه بالایی از تخلخل شکل می‌گیرد.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه اراک (قرارداد پژوهشی به شماره ۹۸/۱۲۴۵۹) برای انجام این پژوهش تقدیر و تشکر دارند. همچنین، نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ تضاد منافی برای این مقاله با هیچ شخص یا سازمانی وجود ندارد.

۵- مراجع

- [1] Mehrizi M Z, Beygi R, Velashjerdi M, Nematzadeh F. Mechanically activated combustion synthesis of Ti₃AlC₂/Al₂O₃ nanocomposite from TiO₂/Al/C powder mixtures. *Advanced Powder Technology*. 2019;30:311-316.
- [2] Cao Y, Mehrizi M Z, Rajhi A A, Alamri S, Anqi A E. Synthesis of Ti₃SnC₂-Al₂O₃ composite by mechanical alloying and subsequent heat treatment. *Ceramics International*. 2022;48:2415-2420.
- [3] Zarezadeh Mehrizi M, Beygi R. Direct synthesis of Ti₃AlC₂-Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;740:118-123.
- [4] Fattahi M, Mehrizi M Z. Formation mechanism for synthesis of Ti₃SnC₂ MAX phase. *Materials today communications*. 2020;25:101623.
- [5] Lis J, Miyamoto Y, Pampuch R, Tanihata K. Ti₃SiC-based materials prepared by HIP-SHS techniques. *Materials Letters*. 1995;22:163-168.
- [6] Kooi B J, Poppen R J, Carvalho N J M, De Hosson J T M, Barsoum M W. Ti₃SiC₂: A damage tolerant ceramic studied with nano-indentations and transmission electron microscopy. *Acta Materialia*. 2003;51:2859-2872.
- [7] Abderrazak H, Turki F, Schoenstein F, Abdellaoui M, Jouini N. Effect of the mechanical alloying on the Ti₃SiC₂ formation by spark plasma sintering from Ti/Si/C powders. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012;35:163-169.
- [8] Eklund P, Beckers M, Jansson U, Högberg H, Hultman L. The Mn_n 1AX_n phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*. 2010;518:1851-1878.
- [9] Li S-B, Bei G-P, Li C-W, Ai M-X, Zhai H-X, Zhou Y. Synthesis and deformation microstructure of Ti₃SiAl_{0.2}C_{1.8} solid solution. *Materials Science and Engineering: A*. 2006;441:202-205.
- [10] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*. 2001;46:1-184.
- [11] Mehrizi M Z, Shamanian M, Saidi A. Synthesis of CoWSi-WSi₂ nanocomposite by mechanical alloying and subsequent heat treatment. *Ceramics International*. 2014;40:9493-9498.
- [12] Mehrizi M Z, Momeni M R, Beygi R, Kim B-H, Kim S-K. Reaction pathway of NiAl/WC nanocomposite synthesized from mechanical activated NiAlWC powder system. *Ceramics International*. 2019;45:11833-11837.
- [13] Pomeroy M. *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Elsevier. 2021.
- [14] Tavooosi M, Karimzadeh F, Enayati M H. Fabrication of Al-Zn/α-Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying. *Materials Letters*. 2008;62:282-285.
- [15] Orthner H R, Tomasi R. Reaction sintering of titanium carbide and titanium silicide prepared by high-energy milling. *Materials Science and Engineering: A*. 2002;336:202-208.
- [16] Liang B Y, Jin S Z, Wang M Z. Low-temperature fabrication of high purity Ti₃SiC₂. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;460:440-443.

- [17] Li H, Peng L M, Gong M, Zhao J H, He L H, Guo C Y. Preparation and characterization of Ti₃SiC₂ powder. *Ceramics International*. 2004;30:2289-2294.
- [18] Mehrizi M Z, Saidi A, Shamanian M. Production of Fe₃Al-TiC nanocomposite by mechanical alloying of FeTi₂-Al-C powders. *Materials Science and Technology*. 2011;27:1465-1468.
- [19] Wang L, Jiang W, Chen L, Bai G. Microstructure of Ti₅Si₃-TiC-Ti₃SiC₂ and Ti₅Si₃-TiC nanocomposites in situ synthesized by spark plasma sintering. *Journal of materials research*. 2004;19:3004-3008.
- [20] Mehrizi M Z, Saidi A, Shamanian M. Fe₃Al/TiC nanocomposite produced by mechanical alloying. *Powder Metallurgy*. 2011;54:408-411.
- [21] Li S-B, Zhai H-X, Zhou Y, Zhang Z-L. Synthesis of Ti₃SiC₂ powders by mechanically activated sintering of elemental powders of Ti, Si and C. *Materials Science and Engineering: A*. 2005;407:315-321.