



## تولید سرامیک نانولایه‌ای $Ti_3SiC_2$

حمزه فراتی‌راد\*، محمد قنادی مراغه، حمیدرضا بهاروندی

پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

**چکیده:** ترکیبات سه‌تایی نانولایه‌ی  $Ti_3SiC_2$ ، یک گروه جدید از مواد هستند که ویژگی‌های فلزها و سرامیک‌ها را نشان می‌دهند.  $Ti_3SiC_2$  شبیه فلزها، هدایت حرارتی و الکتریکی بالا، مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی، سختی پایین و ماشین‌پذیری خوبی را نشان می‌دهد. هم‌چنین  $Ti_3SiC_2$  مشابه یک سرامیک مدول یانگ بالا، استحکام در دمای بالا و مقاومت در برابر اکسایش خوبی دارند. در این مقاله، قطعات  $Ti_3SiC_2$  از طریق مذاب خورانی مایع سیلیکون به درون پیش‌سازه‌هایی از پودر TiC سنتز می‌شود. قرص سیلیکون به شکل منبع فلز مذاب، بالای نمونه‌ها قرار داده می‌شود. ترکیب اولیه را می‌توان با فرمول  $3TiC/1.3Si$  نشان داد. تشکیل فاز و ریزساختار با XRD و SEM مجهز به آنالیز عنصری EDS بررسی شد. نتایج نشان داد که پیش‌سازه‌ی TiC، به منظور سنتز مکس فاز Si وارد واکنش می‌شود و در کنار مکس فاز ناخالصی SiC، در سطح مقطع نمونه‌ها ظاهر می‌شود. هم‌چنین مشخص شد که ترکیب نمونه‌ها به زمان مذاب خورانی به شدت وابسته است و با افزایش مدت زمان،  $Ti_3SiC_2$  به ترکیب TiC تجزیه می‌شود.

**کلیدواژه‌ها:** کاربرد تیتانیوم، مکس فاز  $Ti_3SiC_2$ ، ریخته‌گری ژلی، مذاب خورانی

## Production of $Ti_3SiC_2$ Nanolayered Ceramic

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

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

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

**Keywords:** Titanium Carbide,  $Ti_3SiC_2$  MAX Phase, Gelcasting, Infiltration



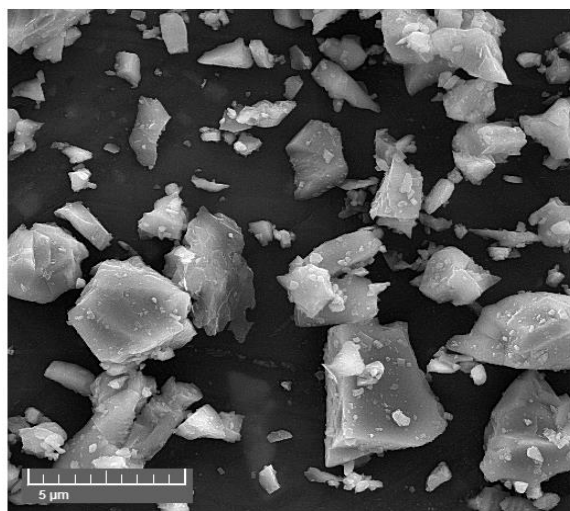
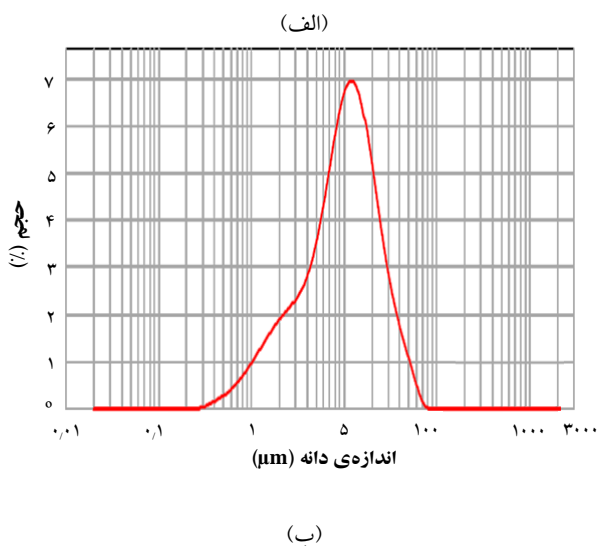
## ۱. مقدمه

با توجه به مسائل پیش آمده در خصوص حوادث طبیعی و خطاهای انسانی، نیاز به ایمن‌سازی هر چه بیش‌تر در صنایع هسته‌ای احساس می‌شود. بروز حوادث مختلفی نظیر حادثه‌ی راکتورهای اتمی تری‌مایل آیلند و فوکوشیمای ژاپن در سال ۲۰۱۱ که در آن‌ها قطع برق تأسیسات<sup>(۱)</sup> منجر به حادثه‌ی فقدان خنک‌ساز<sup>(۲)</sup> (LOCA) و ذوب هسته‌ی راکتور و آزادسازی محصولات شکافت شد، باعث شد که عیوب غلاف‌های آلیاژی پایه زیرکونیم و نیاز به جای‌گزینی آن با غلاف‌هایی از جنسی متفاوت آشکار شود [۵-۱]. با توجه به ضرورت اصلاح غلاف‌های سوخت، از سال ۲۰۱۱ روی فناوری‌هایی تمرکز شده است که توانایی سوخت هسته‌ای در برابر وقایع شدید را افزایش دهد. از بین بردن کامل زوال و تخریب سوخت، مسئله‌ای چالش‌برانگیز است، ولی استفاده از مواد مناسب به منظور کاهش اکسایش در وقایع شدید قبل از تخریب کامل هسته‌ی راکتور و آزادسازی محصولات شکافت، می‌تواند زمان مناسب را برای رفع مشکلات احتمالی در اختیار اپراتورها قرار دهد [۶، ۷].

طبق قوانین فدرال آمریکا، الزامات و حدود قابل پذیرش برای آستانه‌ی شرایط فقدان خنک‌ساز به صورت مجزا در ۵ دسته تقسیم‌بندی شده است [۸]: (۱) دمای بیشینه‌ی غلاف: دمای بیشینه‌ی اجزای سوخت نباید فراتر از  $1204^{\circ}C$  باشد، (۲) مقدار کلی اکسایش غلاف نباید بیش‌تر از  $0.17$  برابر ضخامت کلی غلاف قبل از اکسایش باشد، (۳) مقدار کلی هیدروژن تولید شده از واکنش شیمیایی غلاف با آب یا بخار نباید بیش‌تر از  $0.1$  برابر مقدار فرض شده‌ای باشد که در آن تمام غلاف فلزی احاطه-کننده‌ی سوخت در صورت واکنش بتواند تولید شود، (۴) تغییرات محاسبه شده در هندسه‌ی هسته باید به گونه‌ای باشد که هسته در برابر فرایند خنک‌سازی بدون تغییر باقی بماند، (۵) بعد از هر فرایند خنک‌سازی موفقیت‌آمیز هسته، دمای محاسبه شده‌ی هسته باید در مقادیر پایین قابل پذیرش حفظ شود و حرارت واپاشی در یک دوره‌ی زمانی برای گونه‌های پرتوزا با نیمه‌عمر بالا از سطح غلاف حذف شود.

به منظور کاهش خطرهای بالقوه‌ی موجود در استفاده از غلاف‌های زیرکونیمی، آژانس بین‌المللی انرژی اتمی و سازمان‌های مرتبط در کشورهای مختلف، از سال ۲۰۱۲ پژوهش برای تولید غلاف‌های مقاوم در برابر آسیب<sup>(۳)</sup> (AFTC) با ویژگی‌هایی نظیر مقاومت در برابر تولید و جذب هیدروژن، مقاومت به حرارت و شوک‌های حرارتی با قابلیت انتقال حرارت مناسب، مقاومت به اکسایش، خوردگی، خزش، تورم و حفظ خواص مکانیکی در دمای بالا، پایداری فازی در دمای بالا، ضریب انبساط حرارتی مناسب، و مقاوم در برابر پرتوهای نوترونی را سرلوحه‌ی پروژه‌های پژوهشی خود قرار داده‌اند [۹-۱۲]. با توجه به چالش‌ها و خطرهای احتمالی موجود در استفاده از غلاف‌های زیرکونیمی مرسوم، نیاز فراوانی به جای‌گزینی این غلاف‌ها با غلاف‌هایی با آستانه‌ی آسیب بالا احساس می‌شود. یکی از فناوری‌های مورد بررسی، جای‌گزینی کامل غلاف‌های موجود با سرامیک‌های جدید مانند مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  و یا پوشش‌دهی غلاف‌های زیرکونیمی با مکس فازها است. مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  به صورت معمول از اختلاط پودرهای اولیه‌ی مختلفی از جمله  $TiC/Si$ ،  $Ti/Si/TiC$ ،  $Ti/SiC/C$ ،  $Ti/Si/C$  و  $TiH_2/Si/TiC$  تولید می‌شود. روش‌های مختلفی از جمله سنتز بدون فشار [۱۳]، فشار ایزواستاتیک گرم و واکنشی<sup>(۴)</sup> (HIP) [۱۴]، سنتز خوداحتراقی دمای بالا<sup>(۵)</sup> (SHS) [۱۵]، آلیاژسازی مکانیکی<sup>(۶)</sup> (MA) [۱۶]، سنتز تخلیه‌ای پالسی<sup>(۷)</sup> (PDS) [۱۷]، ذوب قوسی<sup>(۸)</sup> [۱۸] و مذاب خورانی<sup>(۹)</sup> [۱۹] به منظور تولید مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  استفاده شده است. اگرچه با استفاده از روش‌های سنتز تخلیه‌ای پالسی و فشار گرم، خواص مطلوبی از محصول به دست می‌آید، اما ساخت قطعات پیچیده و با ابعاد بزرگ مشکل است و قطعات ساخته شده نیاز به ماشین‌کاری دارند. روش‌های آلیاژسازی، ذوب قوسی و سنتز خوداحتراقی دمای بالا نیز کارایی بالایی برای تولید پودر مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  ندارند و به یک مرحله‌ی اضافی برای شکل دادن به پودر حاصل نیاز دارند. در روش سنتز بدون فشار، علاوه بر امکان ساخت قطعه‌ی نهایی با ابعاد بزرگ، هزینه‌ی ساخت قطعه‌ی نهایی نیز نسبت به سایر روش‌ها کم‌تر است، ولی ساخت قطعاتی با شکل‌های پیچیده با این روش با محدودیت‌هایی همراه است. روش

تجهیز میکروسکوپ الکترونی روبشی، SEM بررسی شد. شکل ۱. الف، توزیع اندازه‌ی دانه‌ی ذرات TiC را نشان می‌دهد. همان‌طوری که مشخص است، متوسط اندازه‌ی ذرات (d50) زیر ۵ μm است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر نیز در شکل ۲. ب نشان داده شده است. همان‌طوری که در تصویر دیده می‌شود، اندازه‌ی بیش‌تر ذرات زیر ۵ μm است و ذرات ظاهری نامنظم و شکلی تا حدی صفحه‌ای دارند. این مورفولوژی می‌تواند به دلیل فرایند تولید پودر باشد، زیرا پودر TiC برای رسیدن به ابعاد مورد نظر تحت فرایند آسیاب قرار گرفته است و شکل نامنظم ذرات و فراوانی پودرهای شکسته‌ی ریز، تأییدی بر این مطلب است. سطح ویژه‌ی پودر خریداری شده با آنالیز تک‌نقطه‌ای BET<sup>(۱۰)</sup> و با استفاده از تجهیز Quantachrome مدل Nova اندازه‌گیری، و  $2/2 \text{ m}^2/\text{g} <$  تعیین شد.



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

مذاب خورانی پیش‌سازهای TiC، یکی از روش‌های نسبتاً جدید برای ساخت بدنه‌های  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  است. مقالات اندکی در مورد تولید مکس فاز  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  با استفاده از روش نفوذدهی مذاب به درون پیش‌سازه وجود دارد. تعدادی از پژوهشگران [۲۰، ۲۱]، روی روش نفوذدهی، پژوهش‌هایی انجام داده‌اند و از روش فشار سرد برای ساخت پیش‌سازه استفاده کرده‌اند. این پژوهشگران حتی در روش فشار سرد نیز روی میزان اثرگذاری پارامترهای فشار که به طور مستقیم روی میزان و تعداد حفره‌ها و به دنبال آن روی میزان نفوذ مذاب سیلیکون اثرگذارند، هیچ‌گونه بررسی انجام نداده‌اند. علاوه بر این فرایند، فشار تک‌محوری سرد می‌تواند منجر به تولید تنش در قطعه شود و هم‌چنین توزیع حفره‌ی نامناسبی را در قطعه به ویژه قطعات بزرگ ایجاد کند. استفاده از روش ریخته‌گری ژله‌ای به منظور تولید پیش‌سازه، امکان کنترل ریزساختار بدنه‌ی خام از نظر میزان و پراکندگی حفره‌ها و تخلخل‌ها را فراهم می‌کند و محصولی مطلوب از نظر ساختار و استحکام مکانیکی مناسب، به دست می‌آید. خواص مکانیکی مناسب، این امکان را فراهم می‌آورد که قطعات در فرایند جابه‌جایی یا ماشین‌کاری بدنه‌ی خام، قبل از سینتر نهایی، استحکام مناسبی داشته باشند. یکی دیگر از ویژگی‌های این روش نسبت به سایر روش‌ها، امکان ساخت قطعاتی با ابعاد پیچیده و شکل نهایی است [۲۰، ۲۱].

در این پژوهش سعی شده است که با استفاده از روش ریخته‌گری ژله‌ای که امکان کنترل ریزساختار بدنه‌ی خام از نظر میزان و پراکندگی حفره‌ها و تخلخل‌ها را فراهم می‌کند، محصولی مطلوب از نظر ساختار و استحکام مکانیکی مناسب فراهم شود، و در مرحله‌ی بعد با تزریق مذاب سیلیکون به داخل پیش‌سازه، مکس فاز  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  تولید شود.

## ۱.۲ مواد و تجهیزات

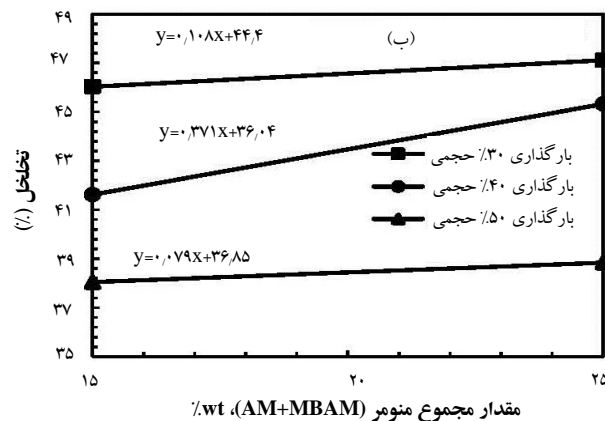
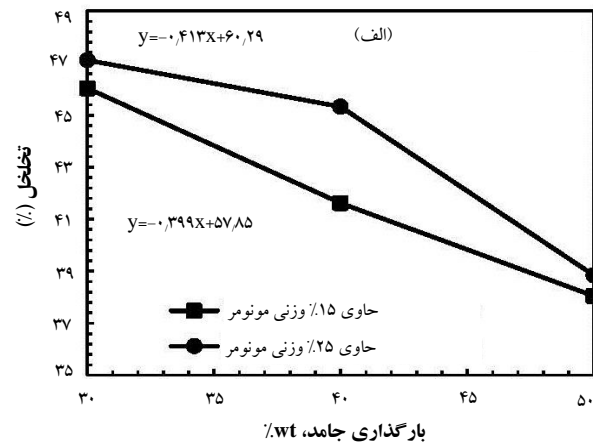
پودر TiC مورد استفاده برای تمام آزمایش‌ها از شرکت Pacific Particulate Materials با اندازه‌ی دانه‌ی ۳ تا ۵ μm و مقدار کربن آزاد ۰.۱۱٪ خریداری شد. در ابتدا، آنالیز توزیع اندازه‌ی دانه با تجهیز Malvern Instruments مدل Mastersizer 2000 انجام شد. مورفولوژی پودر نیز با



۹ برای پراکنده‌ساز بهینه در نظر گرفته شد [۲۲]. نتایج آنالیز TG برای سیستم منومری (AM+MBAM) نشان می‌دهد که میزان کربن باقی مانده بعد از پیرولیز این سیستم منومری کم‌تر از ۱٪ وزنی است که در مقایسه با پودر کاربید تیتانیم مورد استفاده در نمونه‌ها، کم‌تر از ۰/۱٪ وزنی است و در عمل تغییر محسوسی در ترکیب شیمیایی پودر اولیه ندارد [۲۳].

## ۲.۲ روش انجام آزمایش‌ها

در این پژوهش، روش ریخته‌گری ژلی به منظور ساخت پیش-سازه‌های TiC استفاده شده است. در مرحله‌ی اول، مقادیر مختلف منومرهای AM و MBAM به ترتیب و مطابق با درصد‌های وزنی انتخابی به آب یون‌زدایی شده افزوده، و با استفاده از هم‌زن مغناطیسی، محلول کاملاً شفاف تهیه شد. در مرحله‌ی بعد، پراکنده‌ساز به محلول اضافه، و بعد از تنظیم pH، پودر کاربید تیتانیم به آرامی به پیش‌محلول اضافه شد. به منظور تهیه دوغابی با ترکیب کاملاً یکنواخت، عملیات اختلاط بعد از پایان افزودن پودر به پیش‌محلول به مدت ۲h ادامه پیدا کرد. در پایان به منظور آغاز فرایند تشکیل ژل کاتالیزور و آغازگر در نسبت‌های انتخابی به دوغاب افزوده، و بلافاصله دوغاب در داخل قالب‌های پلاستیکی با ابعاد  $45 \times 30 \text{ mm}^2$  ریخته‌گری شد. به منظور خروج هوای محبوس در داخل دوغاب ریخته‌گری شده از قالب، بلافاصله بعد از اتمام فرایند ریخته‌گری، قالب‌ها در داخل محفظه‌ی شیشه‌ای تحت خلأ  $10^{-2} \text{ Pa}$  هواگیری شدند. بعد از اتمام این فرایند، دوغاب‌ها به مدت ۳۶h در داخل قالب در دمای محیط خشک، و بعد از خروج از قالب، نمونه‌ها به مدت ۴۸h ساعت در آون در دمای  $100^\circ \text{C}$  خشک شدند. به منظور جلوگیری از ایجاد ترک در نمونه‌ها در حین خروج رطوبت، با قرار دادن ظرفی حاوی آب در تمام مدت خشک شدن، رطوبت نسبی در اتمسفر خشک کن ایجاد شد و دما به صورت تدریجی افزایش یافت. فرایند پیرولیز نمونه‌ها در دمای  $600^\circ \text{C}$  در کوره-ای لوله‌ای تحت جریان گاز آرگون با نرخ گرمایش  $3^\circ \text{C}/\text{min}$  انجام گرفت. بعد از اتمام فرایند خروج مواد فرار از داخل قطعات، نمونه‌ها برای انجام آزمایش‌های موردنظر برش داده شدند. فرایند نفوذدهی یا مذاب‌خورانی از طریق نفوذ مذاب فلز سیلیسیم در دماهای بالای



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

فلز سیلیکون به صورت توده‌ای با خلوص ۹۹/۶٪ (Nanjing Metal Co., Ltd.) در فرایند مذاب‌خورانی استفاده شد. سیستم منومری آبی مورد استفاده در این پژوهش، سیستم آکریلاتی با آکریل آمید  $(AM)^{(11)}$  به صورت منومر اصلی، دی-متیلن بیس آکریل آمید  $(MBAM)^{(12)}$  به صورت منومر زنجیره-ساز در نسبت AM به MBAM برابر با ۱۲/۵، تترامیلن دی آمین  $(TEMED)^{(13)}$  به صورت کاتالیزور و پرسولفات آمونیم  $(APS)^{(14)}$  به صورت آغازگر (نسبت آغازگر به مجموع منومرها ۰/۰۵٪ و نسبت کاتالیزور به آغازگر برابر با ۰/۵) در نظر گرفته شدند. هم‌چنین به منظور پراکنده‌سازی پودر TiC در محیط آبی، از پراکنده‌ساز تترامیل آمونیم هیدروکسید  $(TMAH)^{(15)}$  (محلول ۲۵ درصد وزنی) با وزن مولکولی  $91/153 \text{ g/mol}$  استفاده شد. TMAH یک نمک آمونیمی چهارگانه با فرمول مولکولی  $N(CH_3)_4^+ OH^-$  است. با توجه به پژوهش‌های قبلی، غلظت ۰/۴٪ وزنی پودر خشک و pH برابر با



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

### ۳. نتایج و بحث

به منظور بررسی تأثیر مقدار منومر بر خلوص مکس فاز نهایی، سطوح میانی ۱۵ و ۲۵٪ وزنی، و زمان مذاب خورانی ۱h در نظر گرفته شد (جدول ۱). سطوح انتخابی برای متغیرهای مقدار منومرها و مقدار بارگذاری پودر کاربید تیتانیم در زمان مذاب خورانی ۱h، و دمای مذاب خورانی ثابت  $1500^{\circ}\text{C}$  (دمای بهینه با توجه به منابع مطالعاتی [۱۳-۱۸])، و مقدار سیلیکون اضافی  $0.3\text{M}$  نسبت به مقدار استوکیومتری را نشان می‌دهد. مقدار سیلیکون اضافی، با هدف جریان تبخیر سیلیکون در نظر گرفته شده است. نتایج اندازه‌گیری‌های تعیین پارامترهای ساختاری مانند حجم ظاهری، حجم تخلخل باز، حجم تخلخل بسته، درصد تخلخل، چگالی ظاهری، چگالی توده، چگالی نسبی و آزمایش استحکام خمشی در جدول ۲ گزارش شده‌اند. همان‌طوری که از نتایج مشخص است، در یک عدد درصد بارگذاری مشخص، با افزایش مقدار منومر، تخلخل افزایش یافته است و به دنبال آن چگالی ظاهری، چگالی توده و چگالی نسبی کاهش می‌یابند. از طرفی در یک عدد درصد منومر مشخص، با افزایش مقدار بارگذاری، تخلخل کاهش یافته است و متناسب با این کاهش تخلخل، چگالی‌های ظاهری، توده و نسبی افزایش می‌یابند. هم‌چنین با کاهش تخلخل در نمونه، استحکام خمشی نیز افزایش می‌یابد.

**جدول ۱.** سطوح انتخابی متغیرهای مجموع منومرها، بارگذاری پودر و زمان

برای پیش آزمایش

شماره نمونه	مقدار مجموع منومرها (%wt.)	بارگذاری پودر (%vol.)	زمان نگهداری در دمای بیشینه (h)
P1	۱۵	۳۰	۱
P2	۲۵	۳۰	۱
P3	۱۵	۴۰	۱
P4	۲۵	۴۰	۱
P5	۱۵	۵۰	۱
P6	۲۵	۵۰	۱

نقطه‌ی ذوب فلز به درون پیش‌سازهی متخلخل TiC انجام پذیرفت. برای انجام فرایند مذاب خورانی، تکه‌هایی از سیلیکون روی پیش‌سازه‌های متخلخل TiC قرار داده شد و سپس مجموعه‌ی بدنه خام به همراه سیلیکون درون بوت‌های آلومینایی قرار داده شدند. فرایند مذاب خورانی در داخل کوره مقاومتی VPR Furnace با گرماساز تنگستی و با قابلیت تنظیم نرخ گرمایش، در دماهای مختلف بالای دمای ذوب فلز و زمان‌های نگهداری متفاوت تحت خلأ  $10^{-4}$  Pa انجام شد. به منظور جبران تبخیر سیلیکون در بالای نقطه‌ی ذوب، مقدار سیلیکون بیش‌تر از مقدار استوکیومتری در نظر گرفته شد [۱۳، ۱۴]. آزمون استحکام خمشی به روش سه‌نقطه‌ای و مطابق با استاندارد ASTM C1161 [۲۴]، و درصد تخلخل و چگالی نهایی پیش‌سازه‌ها و نمونه‌های نهایی براساس استاندارد ASTM C373 [۲۵] با استفاده از روش ارشمیدوس تعیین شدند. به منظور تعیین فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها بعد از فرایند مذاب خورانی، آزمون پراش اشعه ایکس با دستگاه STOE مدل stidy-MP انجام شد. درصدهای وزنی فازهای TiC، SiC، و  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  از معادلات زیر قابل محاسبه خواهند بود:

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

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

(۳)

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

که در این رابطه،  $I_{\text{TC}}$  شدت قله‌ی بیشینه برای صفحات (۲۰۰) و یا (۱۱۱) فاز TiC، و  $I_{\text{TSC}}$  شدت قله‌ی بیشینه برای صفحه‌ی (۱۰۴) فاز  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  است. ثابت K هنگامی که شدت قله‌ها به صورت  $\text{TiC}(200)/\text{Ti}_3\text{SiC}_2(104)$  و یا  $\text{TiC}(111)/\text{Ti}_3\text{SiC}_2(104)$  محاسبه شود، به ترتیب برابر با ۱/۸ و ۱/۲ است [۲۶]. درصد فاز SiC از رابطه‌ی (۲)، و شدت برای قله‌ی (۱۱۱) فاز کاربید سیلیسیم ( $I_{\text{SiC}}$ ) محاسبه خواهد شد. ریزساختار بدنه‌های خام و سرامیک مکس فاز نهایی با استفاده از





جدول ۲. پارامترهای ساختاری برای نمونه‌ها با درصد منومر و بارگذاری مختلف

نمونه	حجم ظاهری (cm <sup>3</sup> )	تخلخل باز (cm <sup>3</sup> )	تخلخل بسته (cm <sup>3</sup> )	تخلخل (%)	چگالی ظاهری (g/cm <sup>3</sup> )	چگالی توده (g/cm <sup>3</sup> )	چگالی نسبی (%)	استحکام خمشی (MPa)
P1	۰,۶۳۵۳	۰,۲۹۲۴	۰,۰۳۳۹	۴۶,۰۲	۴,۴۴۲	۲,۳۹۷	۵۳,۹۷	۶,۱
P2	۰,۵۷۱۰	۰,۲۶۸۹	۰,۰۵۱۳	۴۷,۱۰	۴,۱۹۰	۲,۲۱۷	۵۲,۹۰	۴,۳
P3	۰,۷۶۴۱	۰,۳۱۸۰	۰,۰۴۱۰	۴۱,۶۱	۴,۴۷۶	۲,۶۱۳	۵۸,۳۸	۹,۹
P4	۰,۸۰۷۳	۰,۳۶۵۹	۰,۰۲۶۶	۴۵,۳۲	۴,۶۳۲	۲,۵۳۲	۵۴,۶۷	۶,۹
P5	۰,۷۴۷۱	۰,۲۸۴۲	۰,۰۲۷۶	۳۸,۰۴	۴,۶۳۵	۲,۸۷۲	۶۱,۹۵	۱۵,۷
P6	۰,۹۴۷۱	۰,۳۶۷۸	۰,۰۴۶۴	۳۸,۸۳	۴,۵۳۴	۲,۷۷۳	۶۱,۱۶	۱۰,۹

تخلخل‌ها، فاقد مذاب سیلیکون شده است و در برخی، سیلیکون مازاد وجود خواهد داشت که این موضوع می‌تواند منجر به حضور TiC (مقدار کم) واکنش نداده و سیلیکون باقی‌مانده در نمونه‌ها شود. شکل ۴ نیز درصد‌های وزنی نسبی محاسبه شده برای فازهای Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> و SiC را نشان می‌دهد. همان‌طوری که مشخص است، بالاترین مقدار مکس فاز Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (۸۵٪) در نمونه‌ی P5 با کم‌ترین میزان تخلخل (۳۸,۰۴) وجود دارد. مقدار SiC به شکل فاز ثانویه با افزایش مقدار منومر و کاهش درصد بارگذاری، افزایش می‌یابد. TiC دارای یک ساختار هشت‌وجهی است، در حالی که Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> یک ساختار شش‌ضلعی لایه‌ای دارد که در این ساختار دو سلول TiC با لایه‌های Ti و Si از یک‌دیگر جدا شده‌اند. در صورت تشکیل یک سلول واحد Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> با TiC از ۳M و Si از ۱M، یک باند اتمی Ti-C باید به اتم‌های Ti و C گسسته شود. در مرحله‌ی بعد، اتم جدا شده‌ی تیتانیم به منظور تشکیل مکس فاز به درون ساختار نفوذ می‌کند و اتم‌های Si با نفوذ به داخل ساختار در بین لایه‌ها قرار می‌گیرد و ساختار مکس فاز شکل می‌گیرد. در پایان نیز اتم کربن خارج شده از ساختار، با مقدار سیلیسیم باقی‌مانده واکنش می‌دهد و فاز ثانویه‌ی SiC شکل می‌گیرد [۱۹].

به منظور بررسی تأثیر زمان مذاب خورانی روی درصد خلوص مکس فاز نهایی، نمونه‌ی P5 در دمای مذاب خورانی پیشینه‌ی ۱۵۰۰°C به مدت ۳h نگاه‌داری شد. شکل ۵، الگوهای پراش برای نمونه‌ی مذاب خورانی شده در دمای ۱۵۰۰°C و زمان ۳h را نشان می‌دهد. همان‌طوری که مشخص است، افزایش دما منجر به تجزیه‌ی مکس فاز تشکیل شده می‌شود و فازهای ثانویه - TiC و SiC در نمونه‌ها افزایش می‌یابند. درصد مکس فاز و

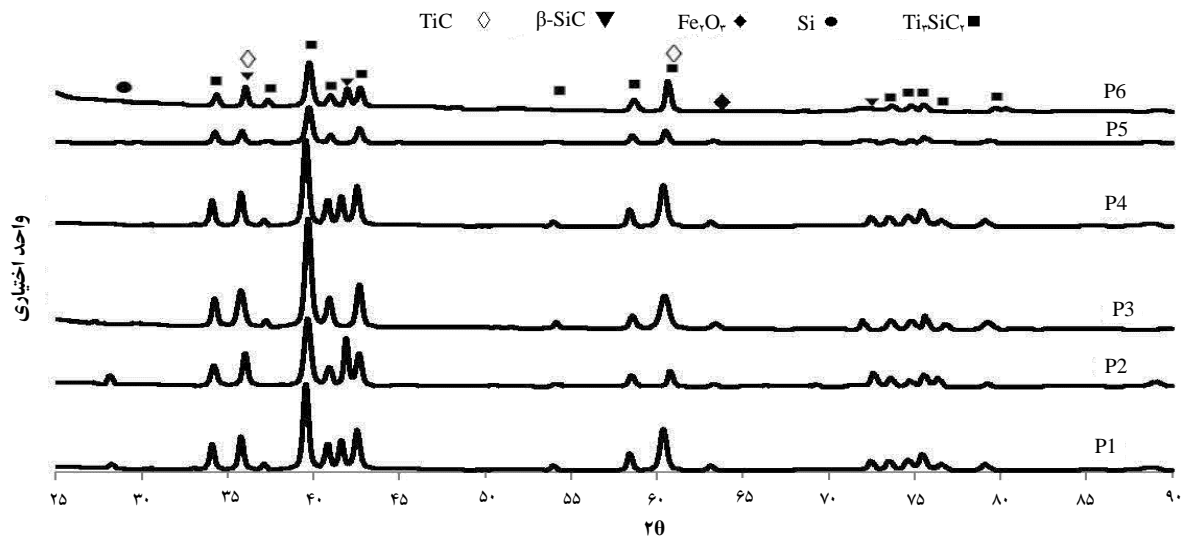
شکل ۲، تغییر درصد تخلخل نمونه‌ها به صورت توابعی از بارگذاری پودر و مقدار منومر را به ترتیب در مقدار منومر و بارگذاری ثابت نشان می‌دهد. همان‌طوری که مشخص است، شیب منحنی‌ها برای تغییرات تخلخل برحسب مقدار بارگذاری در مقدار منومر ثابت (شکل ۲. الف)، نسبت به شیب منحنی‌ها برای تغییرات تخلخل برحسب مقدار منومر در بارگذاری ثابت (شکل ۲. ب)، بیش‌تر است. این بیان‌کننده‌ی تأثیر بیش‌تر مقدار بارگذاری نسبت به مقدار منومر روی درصد تخلخل است. استحکام خمشی نمونه‌ها نیز همان‌طوری که در جدول ۲ نشان داده شده است، با کاهش مقدار منومر و افزایش بارگذاری، متأثر از مقدار تخلخل، افزایش می‌یابد.

فرایند مذاب خورانی در دمای ۱۵۰۰°C، با مقدار سیلیکون ۰,۳ مول مازاد بر مقدار استوکیومتری و زمان نگاه‌داری در دمای پیشینه‌ی برابر با ۱h انجام شد. حرارت‌دهی نمونه‌ها در خلأ نسبی ۱۰<sup>-۴</sup> torr با نرخ ۱۰°C/min انجام شد. بعد از اتمام فرایند مذاب خورانی، نمونه‌ها در اتمسفر کوره سرد شدند و سپس برای بررسی‌های ریزساختاری، مقطع‌زنی و جلا دادن انجام شد.

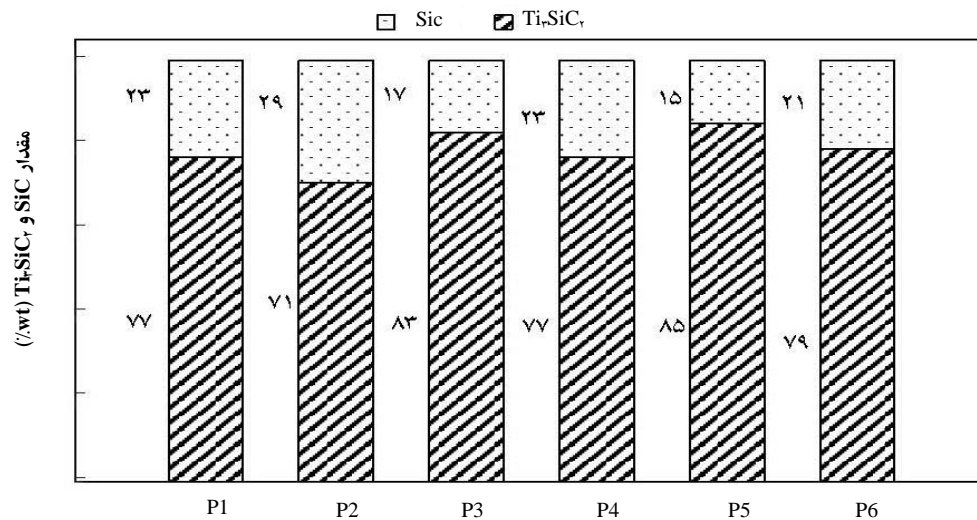
الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها بعد از مذاب خورانی در دمای ۱۵۰۰°C و ۱h نگاه‌داری در دمای پیشینه در شکل ۳ نشان داده شده است. الگوهای پراش، قله‌های قوی از مکس فاز Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> و قله‌های ضعیفی از فاز β-SiC را نشان می‌دهند. هم-چنین قله ضعیفی از Si در نمونه‌های P1 و P2 مشاهده می‌شود. حضور سیلیکون باقی‌مانده در این دو نمونه می‌تواند به علت درصد بالای تخلخل در این نمونه‌ها (۴۶ و ۴۷٪) باشد. با افزایش درصد تخلخل، فضای موجود برای نفوذ مذاب سیلیکون به درون نمونه‌ها در حجم تقریباً ثابت افزایش می‌یابد. بنابراین برخی از



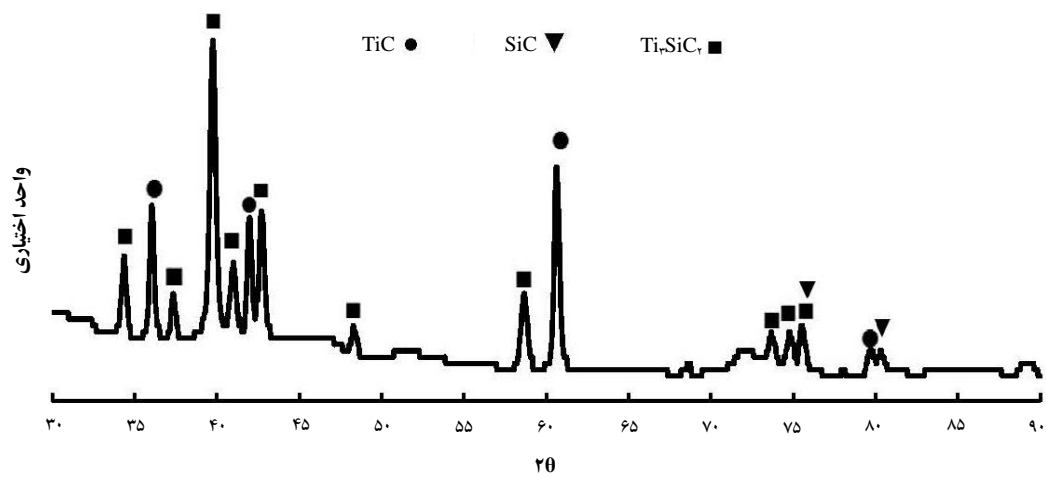
مجموع فازهای ناخالصی در این نمونه به ترتیب برابر با ۵۸ و ۴۲٪ است.



شکل ۳. الگوهای پراش پرتو ایکس بعد از مذاب خوردنی در دمای  $1500^\circ C$  و ۱h نگهداری در دمای بیشینه.



شکل ۴. درصدهای وزنی مرتبط با فازهای تشکیل شده در نمونه‌های مختلف.

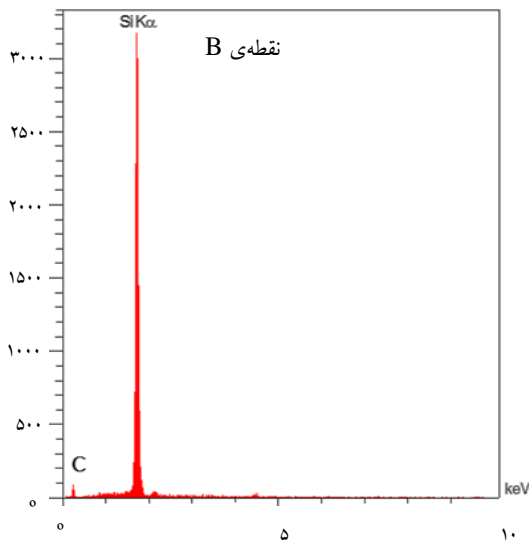
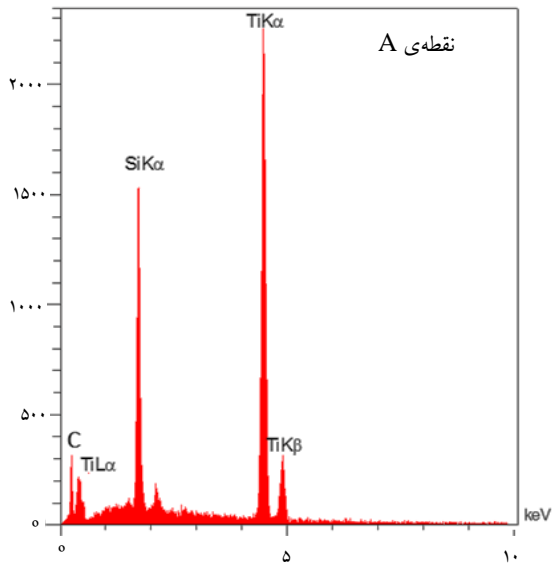






شکل ۵. الگوهای پراش پرتو ایکس پس از مذاب‌خوردن در دمای  $1500^\circ C$  و  $3h$  نگهداری در دمای پیشینه.

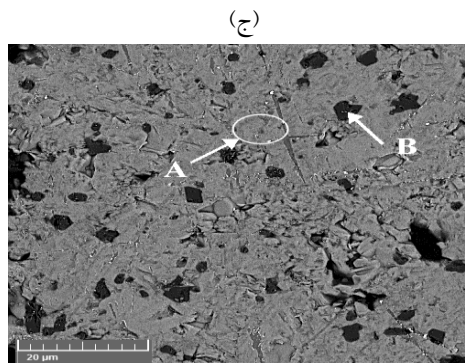
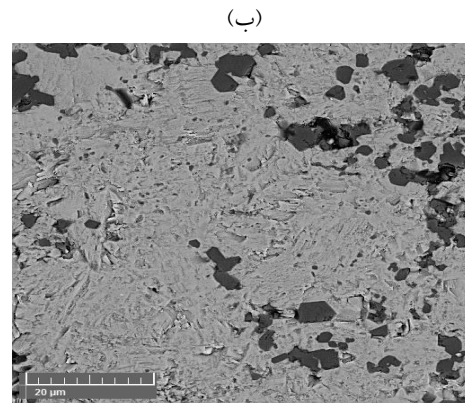
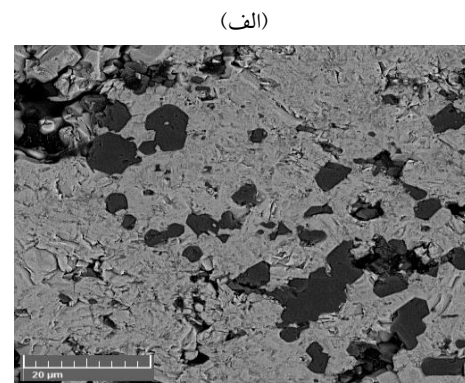
شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه‌های (الف) P1، (ب) P3 و (ج) P5 (۱۵٪ وزنی منومر و به ترتیب ۳۰، ۴۰ و ۵۰٪ وزنی بارگذاری).



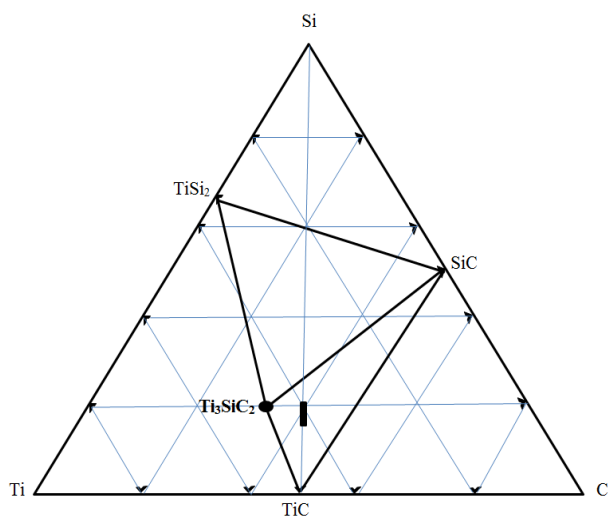
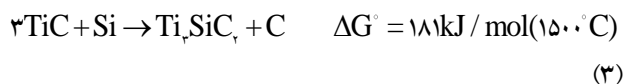
شکل ۷. آنالیز EDS برای نقاط A و B.

شکل ۸. الف، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه‌ی مذاب‌خوردن شده در دمای  $1500^\circ C$  و زمان  $3h$  را نشان می‌دهد. تصویر ۸ ب نیز آنالیز EDS از نقطه‌ی خاکستری‌رنگ را نشان می‌دهد و مربوط به فاز تشکیل شده‌ی TiC است. همان‌طوری که مشخص است، با افزایش زمان مذاب‌خوردن در دمای ثابت، به تدریج درصد مکس فاز تولید شده کاهش می‌یابد و به فاز TiC تجزیه می‌شود. تصاویر

شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه‌های P1، P3 و P5 با ۱۵ درصد وزنی منومر و به ترتیب ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درصد وزنی بارگذاری را نشان می‌دهد. شکل ۷ نیز آنالیز EDS مناطق روشن و تیره که به ترتیب با نمادهای A و B مشخص شده‌اند را نشان می‌دهد. همان‌طوری که نتایج آنالیز پراکندگی انرژی نشان می‌دهد، این مناطق به ترتیب مربوط به فازهای مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  و SiC هستند. نتایج شکل‌های ۶ و ۷ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار بارگذاری پودر TiC، تشکیل مکس فاز تقویت شده و در نتیجه مقدار ناخالصی کاهش یافته است.

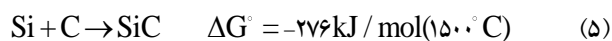


میکروسکوپ الکترونی روبشی، حضور مقادیر بالای فاز TiC در این نمونه‌ها را تأیید می‌کند.



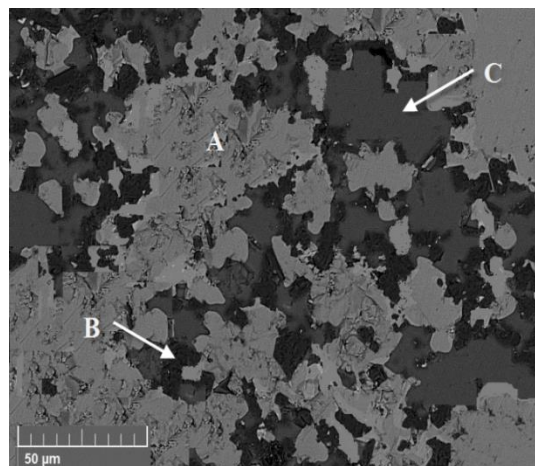
شکل ۹. دیاگرام سه‌تایی Ti-Si-C.

در مرحله‌ی اول، مذاب سیلیکون به درون قطعه نفوذ، و این بستر سیال واکنش‌های نفوذی را به شدت تسریع می‌کند. در نتیجه، مکس فاز از طریق این واکنش‌ها تشکیل خواهد شد. طبق واکنش (۴)، مذاب سیلیکون در دمای ذوب و پس از نفوذ در داخل ساختار متخلخل، دانه‌ی TiC را خیس، و در مرحله‌ی بعد، اتم‌های سیلیکون با سرعتی در حدود ۵۰ تا ۱۰۰ مرتبه سریع‌تر از اتم‌های تیتانیم، به درون ساختار کاربرد تیتانیم نفوذ می‌کند و مکس فاز و کربن آزاد را تشکیل می‌دهد. کربن آزاد شده از طریق واکنش (۴) نیز می‌تواند از طریق واکنش (۵) با سیلیکون موجود در سیستم واکنش دهد و فاز SiC را تشکیل دهد.

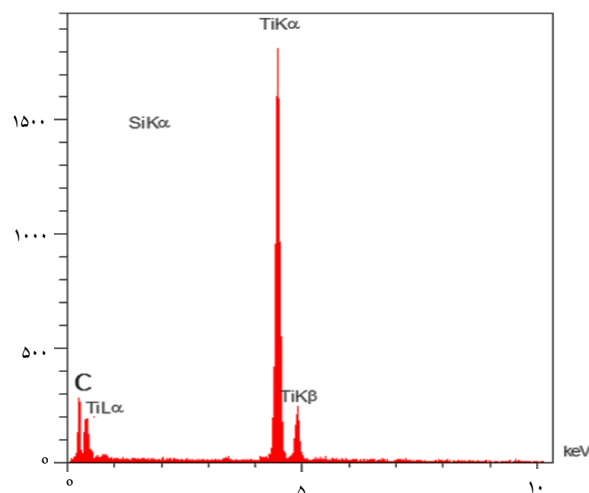


نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که با افزایش دما به بالای  $1500^\circ\text{C}$ ، به تدریج مکس فاز ناپایدار می‌شود و شدت قله‌های مربوط به فاز TiC به تدریج افزایش می‌یابند. پمپوچ<sup>(۱۶)</sup> و همکاران [۲۷] تشکیل TiC را به صورت نتیجه‌ای از تجزیه‌ی مکس فاز  $\text{Ti}_3\text{SiC}_4$  گزارش کرده‌اند. هم‌چنین بارسوم و

(الف)



(ب)



شکل ۸. (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه‌های مذاب خورانی شده به مدت ۳h در دمای  $1500^\circ\text{C}$  و (ب) آنالیز EDS برای نقطه‌ی C.

با توجه به دیاگرام سه‌تایی Ti-Si-C (شکل ۹)، ترکیب مولی  $3\text{TiC}/1.3\text{Si}$  (۸۳٪ وزنی TiC و ۱۷٪ وزنی Si) در مثلث ترکیبی  $\text{Ti}_3\text{SiC}_4$ -SiC-TiC قرار می‌گیرد و در نتیجه، ترکیب نهایی قطعه باید در این محدوده‌ی ترکیبی قرار گیرد. بنابراین، مکس فاز نهایی  $\text{Ti}_3\text{SiC}_4$  با ناخالصی‌های احتمالی SiC و TiC، می‌تواند از طریق واکنش جای‌گزینی مندرج در معادله‌ی (۴) تشکیل شود:



**شکل ۱۰.** سطح مقطع شکست نمونه‌ی سنتز شده در دمای  $1500^\circ C$ ، به مدت ۱h با مقدار بارگذاری ۵۰٪ حجمی و منومر افزایش می‌یابد و در نتیجه، چگالی لایه‌ای مکس فاز و (ب) خمیدگی در لایه‌های مکس فاز.

#### ۴. نتیجه‌گیری

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

نتایج آزمون‌های مذاب خورانی نشان داد که با کاهش مقدار منومر و با افزایش مقدار بارگذاری پودر سرامیکی، درصد تخلخل در نمونه کاهش، و به دنبال آن خلوص مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  تشکیل شده در این نمونه‌ها افزایش می‌یابد. از طرفی با افزایش زمان مذاب خورانی از ۱ به ۳h، مکس فاز تشکیل شده ناپایدار، و به فاز  $TiC$  تجزیه می‌شود.

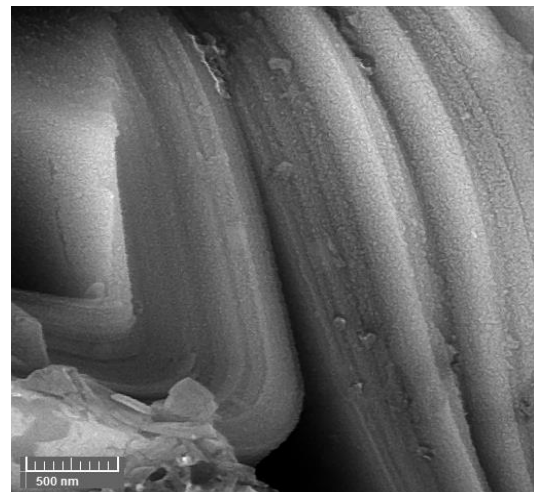
#### پی‌نوشت‌ها

1. Station Blackout
2. Loss of Coolant Accident
3. Accident Tolerant Fuel Claddings
4. Hot-Isostatic Press
5. Self-Propagation High Temperature Synthesize
6. Mechanical Alloying
7. Pulse Discharge Sintering
8. Arc Melting
9. Infiltration
10. Brauner, Emmett, Teller
11. Acrylamide,  $C_2H_3CONH_2$
12. N,N-methylenebisacrylamide,  $(C_2H_3CONH)_2CH_2$
13. Tetramethylethylenediamine,  $C_6H_{16}N_2$
14. Ammonium Persulphate
15. Tetramethylammonium Hydroxide
16. Pampuch
17. Plasticity

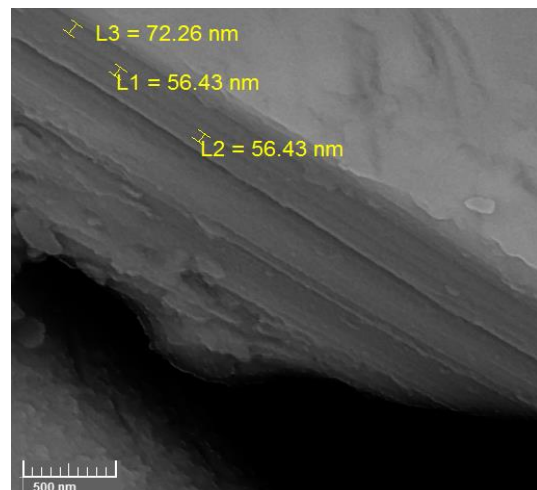
همکاران [۲۸، ۲۹] تشکیل  $TiC$  و  $SiC$  را در بوته‌های گرافیتی در دماهای بالاتر از  $1400^\circ C$  گزارش کرده‌اند.

**شکل ۱۰.** الف سطح مقطع شکست نمونه‌ی سنتز شده در دمای  $1500^\circ C$ ، به مدت ۱h با مقدار بارگذاری و منومر بهینه را نشان می‌دهد. همان‌طوری که از تصاویر مشخص است، ماهیت لایه‌ای مکس فاز تولیدی در این تصاویر کاملاً مشخص است. **شکل ۱۰.** ب، خمیدگی در لایه‌های مکس فاز را نشان می‌دهد که حاکی از موم‌سانی<sup>(۱۷)</sup> بالای مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  در دمای شکل‌گیری آن است. پارامترهای ثابت شبکه، محاسبه شده برای  $Ti_3SiC_2$ ، با توجه به قله‌های XRD برابر با  $a=370.62 A^\circ$  و  $c=176.37 A^\circ$  است که سازگاری خوبی با مقادیر گزارش شده در مرجع [۳۰] دارند.

(الف)



(ب)





## مراجع

- [1] E.J. Lahoda, F. Franceschini, *Advanced Fuels for Future Light Water Reactors*. Pittsburgh, PA: Westinghouse Electric Company LLC (2011).
- [2] T.D. Ippolito, *Effects of Variation of Uranium Enrichment on Nuclear Submarine Reactor Design*, MIT (1987) 52-58.
- [3] P. Alto, *PWR Cores with Silicon Carbide Cladding*, CA, EPRI, 1022908 (export controlled document) (2011).
- [4] B. Shannon, *Advanced LWR Nuclear Fuel Cladding System Development Technical Program Plan*. Light Water Reactor Sustainability Program, U.S. Department of Energy. Idaho Falls, ID: Idaho National Laboratory, External Report. INL/MIS-12-25696 (2012).
5. NRC. 10 CFR 50.46, *Acceptance Criteria for Emergency Core Cooling Systems for Light Water*. s.l.: NRC (1995).
- [6] A. Melissa, *Strategy for Development of Advanced Nuclear Fuels*. GE Hitachi Nuclear Energy, Atlanta, NEDO-33691 (2011).
- [7] T. Melissa, *Written correspondence on Zircaloy properties*, Idaho Falls (2012).
- [8] S. Sezar, *U.S. Code of Federal Regulations Energy*, U.S. Government Printing Office, Washington, DC (1997).
- [9] F. Nagase, *Experiments on High Burnup Fuel Behavior under LOCA Conditions at JAERI*, Proc. ANS Topical Meeting on LWR fuel Performance, Park City of USA, (2000).
- [10] A. Sun, GE Hitachi Nuclear Energy, *Strategy for Development of Advanced Nuclear Fuels*, NEDO-33691, DRF 000-0137-1859 (2011).
- [11] C. Miller, *Recommendations for Enhancing Reactor Safety in the 21st Century*, The Near-Term Task Force Review of Insights from the Fukushima Daiichi Accident, U.S. Nuclear Regulatory Commission (2011).
- [12] R. Montgomery, *Industry Advisory Committee to Idaho National Laboratory Advanced Light Water Reactor Fuel Development Plan, Status Report and Concept Screening Results* (2011).
- [13] A. Murugaials, *Tape Casting, Pressureless Sintering, and Grain Growth in  $Ti_3SiC_2$  Compacts*, *J. Am. Ceram. Soc.* **87** (2004) 550-556.
- [14] L. Jaworska, *Preparation of materials based on Ti-Si-C system using high temperature-high pressure method*, A chievement in mechanical and material engineering conference, Poland (2007).
- [15] M. Lou, *Synthesis and mechanical properties of in-situ hot-pressed  $Ti_3SiC_2$  polycrystals*, *Ceram. Int.* **28** (2002) 227-230.
- [16] Y.Z. Zou, *Synthesis reactions for  $Ti_3SiC_2$  through pulse discharge sintering  $TiH_2/Si/TiC$  powder mixture*, *Mat. Res. Bull.* **43** (2008) 968-975.
- [17] Z.F. Zhang, *Fabrication and mechanical properties of ternary compound  $Ti_3SiC_2$ : Application of pulse discharge sintering technique*, *Adv. Eng. Mat.* **2** (2002) 864-868.
- [18] S. Arunajatesan, A.H. Carim, *Synthesis of Titanium Silicon Carbide*, *Am. Ceram. Soc.* **3(78)** (1995) 667-672.
- [19] D. Shan, *Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  bulks by infiltration method*, *Alloy. Compound.* **509** (2011) 3602-3605.
- [20] H.Z. Hashimoto, *Fabrication of fine grain titanium silicon carbide by using fine titanium hydride powders*, *Alloy. Compound.* **484** (2009) 483-488.
- [21] S. Konoplyuk, *Synthesis of  $TiSiC/TiC$  composites from  $TiH_2/SiC/TiC$  powders*, *Mater. Lett.* **59(18)** (2005) 2342-2347.
- [22] H. Foratirad, H.R. Baharvandi, M.G. Maragheh, *Effects of dispersants on*



- dispersibility of titanium carbide aqueous suspension, *Refract. Metal. Hard Mat.* **56** (2016) 96–103.
- [23] G. Wypych, Handbook of Polymers, ChemTec Publishing, ISBN: 978-1-895198-47-8 (2012).
- [24] ASTM C1161, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, ASTM International organization (1995).
- [25] ASTM C373, Standard Test Methods for Determination of Water Absorption and Associated Properties by Vacuum Method for Pressed Ceramic Tiles and Glass Tiles and Boil Method for Extruded Ceramic Tiles and Non-tile Fired Ceramic White ware Products, ASTM International organization (1995).
- [26] Z.F. Zhang, Z.M. Sn, H. Hashimoto, Rapid Synthesis of Ternary Carbide  $Ti_3SiC_2$  through Pulse-Discharge Sintering Technique from Ti/Si/TiC Powders, *J. Am. Ceram. Soc.* **23** (1998) 131–138.
- [27] R. Pampuch, Solid Combustion Synthesis of  $Ti_3SiC_2$ , *Europ. Ceram. Soc.* **5** (1989) 283-287.
- [28] M.W. Barsoum, The  $M_{n+1}AX_n$  phases: a new class of solids, *Sol. Sta. Chem.* **28** (2000) 201-281.
- [29] M.W. Barsoum, The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials, *Am. Sci.* **89** (2001) 67-72.
- [30] M.W. Barsoum, Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases, *Ann. Rev. Mat. Rese.* **41** (2011) 195-227.