فصلنامه‌ی علمی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۱۰، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۴۰۰

بررسی تاثیر ترکیب شیمیایی پریفورم بر روی سنتز مکس‌فاز نانولایه Ti_3SiC_2 با استفاده از فرآیند مذاب‌خورانی واکنشی (RMI)

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سید علی حسینی‌زاده[۱*]، حمیدرضا بهاروندی[۲]، حمزه فراتی‌راد[۳]، ناصر احسانی[۴]

[۱]فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

[۲]دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

[۳]استادیار سازمان انرژی اتمی

[۴]استاد تمام دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

*ali.hosseini.2540@gmail.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۹ مهر ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۲ آذر ۱۳۹۹

صفحه ۳۰ تا صفحه ۴۴

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

چکیده:

قطعات بالک Ti_3SiC_2 با استفاده از رخنه‌دهی مذاب Si به داخل پریفورم‌های متخلخلی با ترکیب‌های مختلف سنتز شد. ترکیب اولیه پریفورم‌ها بر اساس فرمول‌های TiC، 2TiC/Ti، 3TiC/0.3Si، 3Ti/2C(carbon active) و 3Ti/2C(graphite) تهیه شد و با روش پرس سرد به صورت قرص درآمد. شمش‌های Si به میزان سه برابر مقدار استوکیومتری وزن شد و برای انجام فرآیند مذاب‌خورانی بر روی قرص‌ها قرار داده شد. فرآیند مذاب‌خورانی در دمای ۱۵۰۰°C و به مدت ۱ ساعت در خلا 10^{-4} torr انجام شد. آنالیز فازی و مشاهده مورفولوژی به ترتیب توسط XRD و FE-SEM انجام شد و مشاهده گردید که بهترین نتیجه مربوط به نمونه‌ای با ترکیب پریفورم 3TiC/0.3Si بوده و در مقابل نمونه‌هایی با ترکیب پریفورم 3Ti/2C دارای مقدار زیادی ناخالصی هستند. همچنین مشخص شد که اندازه میانگین نانولایه‌های مشاهده شده با آنالیز FE-SEM برابر با ۳۸/۵۸ nm است که در محدوده نانو قرار دارد.

کلیدواژه:

مذاب‌خورانی واکنشی، پریفورم متخلخل، بالک Ti_3SiC_2، ترکیب شیمیایی پریفورم، سرامیک‌های نانولایه.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2

۱- مقدمه

کاربید سه‌تایی Ti_3SiC_2 یکی از معروف‌ترین اعضای خانواده مکس‌فازهاست که دارای خواص منحصر به فردی می‌باشد. این ماده خواص سرامیک‌ها و فلزات را همزمان دارا می‌باشد [۱]. Ti_3SiC_2 مانند فلزات دارای رسانایی الکتریکی و حرارتی

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2]

بالا (به ترتیب $\Omega^{-1}m^{-1}$ ۴/۵×۱۰^{۶} و $wm^{-1}k^{-1}$ ۴۳) [۱، ۲]، مقاومت در برابر شوک حرارتی خوب [۳]، قابلیت ماشین کاری خوب و بدون نیاز به خنک‌کاری و روان‌کاری [۴]، سختی پایین (سختی ویکرز GPa ۴) [۵، ۶] و تحمل آسیب فوق‌العاده [۷، ۸] بوده و مانند سرامیک‌ها دارای مقاومت به اکسیداسیون بسیار عالی در دماهای بالا (بیش از ۱۲۷۳°k) [۹]، استحکام دما بالای خوب [۴، ۱۰]، مدول یانگ بالا (۳۲۲GPa) [۱۱، ۱۲]، نقطه ذوب بالا [۱۳]، چگالی پایین (۴/۵۲ g/cm^3) [۱۴]، استحکام بالا (استحکام خمشی ۴۷۵ MPa) [۲، ۱۳]، مقاومت در برابر خزش [۱۵] و ضریب اصطکاک بسیار پایین (μ کم‌تر از ۰/۰۰۵ در جهت صفحات قاعده) [۱۶] می‌باشد، که می‌توان علت این خواص منحصر به فرد را در ساختار نانولایه‌ای آن جستجو کرد [۱۰، ۱۲، ۱۵]. در شبکه کریستالی Ti_3SiC_2، دو صفحه از اکتاهدرال Ti_6C که در لبه‌ها با یکدیگر اشتراک دارند، توسط صفحات فشرده سیلیکون از یکدیگر جدا شده‌اند و ساختار نانولایه‌ای را تشکیل داده‌اند [۱۷].

تاکنون روش‌های متعددی برای ساخت مکس‌فاز Ti_3SiC_2 گسترش پیدا کرده است مانند رسوب شیمیایی بخار (CVD) [۱۸]، پرس داغ (HP) [۱۹، ۲۰]، پرس ایزواستاتیک داغ (HIP) [۲۱] و سینتر پلاسمای جرقه‌ای (SPS) [۲۲، ۲۳]. با این حال همچنان نیاز به یک روش با قابلیت ساخت قطعات بالک با اشکال پیچیده و نزدیک به ابعاد نهایی احساس می‌شود [۱۳، ۲۴]. مذاب‌خورانی واکنشی (RMI[۱]) یکی از روش‌هایی است که در سال‌های اخیر گسترش پیدا کرده است. از مزیت‌های این روش هزینه پایین، سرعت بالا، سادگی فرآیند، دمای کاری نسبتا پایین، قابلیت ساخت قطعات با ابعاد بزرگ و اشکال پیچیده و نزدیک به ابعاد نهایی می‌باشد [۶، ۱۰، ۱۳، ۲۴، ۲۵]. در این روش مذاب یک فلز به داخل یک پریفورم سرامیکی متخلخل نفوذ کرده و با آن واکنش می‌دهد و قطعه بالک ساخته می‌شود [۱۰، ۱۳، ۲۴]. یکی از پارامترهای مهمی که بر روی درصد خلوص و چگالی قطعه نهایی تاثیرگذار است ترکیب پریفورمی است که برای فرآیند مذاب‌خورانی انتخاب می شود. پژوهشگران متعددی بر روی سنتز مکس‌فاز Ti_3SiC_2 بالک نانولایه با استفاده از روش RMI مطالعه کرده‌اند که هر کدام از ترکیبات مختلفی برای پریفورم‌های خود استفاده کرده‌اند، اما فقدان بزرگی که وجود دارد این است که هیچ گاه مقایسه جامعی میان این ترکیبات انجام نشده است تا مشخص گردد که کدام ترکیب منجر به بیش‌ترین خلوص مکس و چگالی می‌شود، بلکه این ترکیبات قبلا یا به صورت تکی برای سنتز مکس‌فاز Ti_3SiC_2 مورد استفاده قرار گرفته اند و یا به صورت دو به دو با یکدیگر مقایسه شده‌اند، اما به طور کلی هرگز مشخص نشده بود که کدام ترکیب بیش ترین راندمان را خواهد داشت. به عنوان مثال فن [۱۷، ۲۴] و همکارانش از ترکیبات TiC و TiC/C، لو [۶] و همکارانش از پریفورم 2TiC/Ti/xSi (۰/۵، ۰/۴، ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱، ۰ =x) ، لیم [۱۰] و همکارانش از ترکیبات Ti/C و TiC، شان [۲۵] و همکارانش از ترکیب TiC/Ti، هوانگ [۴] و همکارانش از پریفورم TiCx، نان [۲] و همکارانش و فراتی‌راد [۱۵، ۲۶] و همکارانش نیز از پریفورم TiC برای سنتز بالک Ti_3SiC_2 استفاده کردند.

[۱] Reactive Melt Infiltration

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2]

هدف از این پژوهش تعیین بهترین ترکیب پریفورم می‌باشد تا به بیش‌ترین درصد مکس و بالاترین چگالی منجر شود. بدین منظور سعی شد تا مقایسه‌ای میان بهترین ترکیبات مورد استفاده توسط سایر محققین انجام شود. بنابراین از ترکیبات TiC، 2TiC/Ti، 3TiC/0.3Si و 3Ti/2C استفاده شد. کربن مورد استفاده در ترکیب 3Ti/2C از دو طریق تامین شد تا تاثیر آن‌ها مشخص گردد، که یکی کربن اکتیو و دیگری گرافیت بود. یکی از موارد مهم برای بهینه‌سازی و کنترل شرایط فرآیند، شناخت مسیرهای واکنش برای هر ترکیب پریفورم می‌باشد. بدین منظور در این مقاله مسیرهای واکنش به طور کامل تشریح و برای هر نمونه به صورت مجزا بررسی خواهد شد. در این پژوهش از هر چیزی که منجر به تولید کربن در ترکیب می‌شد اجتناب شد تا از تولید ناخالصی SiC جلوگیری به عمل آید، مانند استفاده از چسب (PVA) و یا پریفورمی حاوی TiC و C (پریفورم TiC/C)، زیرا پیش‌بینی می‌شد که کربن اضافه شده به جای شرکت در واکنش تولید Ti_3SiC_2، با مذاب Si وارد واکنش شده و SiC تولید کند [۲۷، ۲۸]. البته ما در این پژوهش تنها به دنبال یافتن بهترین ترکیب پریفورم از میان ترکیب‌های مورد استفاده بودیم و در این آزمایشات سایر پارامترهایی که برخی از آن‌ها نیز به شدت بر روی درصد مکس و چگالی تاثیرگذار هستند بهینه نیستند و در پژوهش‌های بعدی به مطالعه آن‌ها خواهیم پرداخت. بنابراین پایین بودن درصد مکس و چگالی نمونه‌ها فقط به همین دلیل بوده و پس از مشخص شدن بهترین ترکیب در این مقاله، با بهینه شدن سایر پارامترهای تاثیرگذار، درصد خلوص مکس‌فاز و چگالی می‌تواند افزایش پیدا کند. بنابراین هدف این پژوهش بررسی تمامی پریفورم‌های قابل استفاده در سنتز مکس‌فاز Ti_3SiC_2 با روش RMI است تا برای اولین بار مشخص گردد که کدام ترکیب از راندمان بالاتری برخوردار است.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از پودر TiC (با خلوص ۹۹٪ و اندازه میانگین μm ۵-۳)، پودر Ti (با خلوص ۹۹٪ و اندازه میانگین کم‌تر از μm ۴۰)، پودر Si (۹۹٪ و μm ۵-۲)، پودر گرافیت (۹۹٪ و کم‌تر از μm ۱۰۰)، پودر کربن اکتیو (۹۹٪ و μm ۵-۲) و شمش Si با خلوص ۹۹٪ (تمامی پودرها از محصولات شرکت مرک[۱] آلمان بوده است). این پودرها برای تهیه پنج ترکیب مختلف بر اساس نسبت‌های مولی TiC، 2TiC/Ti، 3TiC/0.3Si، 3Ti/2C(carbon active) و 3Ti/2C(graphite) توزین شدند. سپس به منظور تضمین یکنواختی به مدت ۱۵ دقیقه در آسیاب سیاره‌ای به صورت تر همراه با اتانول در محیط آرگون مخلوط شدند. سرعت آسیاب rpm ۱۸۰، گلوله‌ها از جنس زیرکونیا، ظرف آسیاب از جنس کاربید تنگستن و نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱ انتخاب شد. سپس پودرها به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۰°C در درون خشک‌کن قرار داده شد تا الکل موجود در آن‌ها حذف شود. به منظور گرانوله کردن، پودرها از درون الک با مش ۴۵ عبور داده شدند. سپس پودرها تحت فشار MPa ۸۰ به صورت سرد پرس شدند تا قرص‌هایی با ø= ۱۶ mm و ارتفاع mm ۵ به دست آید.

سپس نمونه‌ها در درون یک بوته گرافیتی قرار داده شد و

[۱] Merck

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2]

شمش‌های Si به میزان سه برابر مقدار استوکیومتری وزن شد و بر روی قرص‌ها قرار داده شد و به منظور انجام فرآیند مذاب‌خورانی به کوره تیوبی آلومینایی با خلا 10^{-4} torr منتقل شد. ابتدا نمونه‌ها با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min تا دمای ۱۴۰۰°C گرم شدند و سپس از ۱۴۰۰°C تا ۱۵۰۰°C با نرخ ۳°C/min گرم شدند و پس از رسیدن به دمای ۱۵۰۰°C به مدت یک ساعت در این دما نگه داشته شدند و در نهایت در درون کوره تا دمای اتاق سرد شدند. بنابراین همانطور که مشاهده می‌شود همه شرایط آزمایش به جز ترکیب پریفورم برای همه نمونه‌ها یکسان است.

به این ترتیب نمونه‌هایی با ترکیب TiC، 2TiC/Ti، 3TiC/0.3Si، 3Ti/2C(carbon active) و 3Ti/2C(graphite) به ترتیب تحت عنوان C1، C2، C3، C4 و C5 نامگذاری شدند.

مشخصه‌یابی

چگالی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. آنالیز فازی نمونه‌ها به وسیله تفرق اشعه X (XRD، فیلیپس PW1730) با اشعه Cu-Kα در بازه $2\theta=10^{o}$-80^{o} شناسایی شد و برای محاسبه درصد فازها از روش ریتویلد استفاده شد. آنالیز سختی‌سنجی با استفاده از روش ویکرز و بر اساس استاندارد ASTM C1327 و با استفاده از دستگاه koopa-SPA انجام شد که بار اعمالی ۰/۵ kg و زمان توقف ۱۰ s بود. مورفولوژی و ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) (مدل TESCAN-XMU MIRA3) مشاهده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین ترکیب بهینه پریفورم برای سنتز مکس فاز Ti_3SiC_2

نتایج پراش اشعه ایکس نمونه‌های C1 تا C5 در شکل ۱ ارائه شده است. شکل ۲ نیز نمودار تغییرات درصد فازی در این نمونه‌ها که از آزمون ریتویلد به‌دست آمده را نشان می‌دهد. واکنش‌های زیر نیز مربوط به مکانیزم‌های تشکیل Ti_3SiC_2 در فرآیند مذاب‌خورانی واکنشی است (روش غیرمستقیم) که توسط فن [۲۴] و همکارانش پیشنهاد شد. در اینجا برای بررسی و اثبات فعل و انفعالات رخ داده در هر کدام از نمونه‌های C1 تا C5 و نیز برای درک هر چه بهتر آن‌ها از این واکنش‌ها استفاده شد.

در این روش فرض شد که در ابتدا TiC جامد با مذاب Si واکنش داده و $TiSi_2$ تشکیل می‌شود (واکنش۱) [۲۴].

$$TiC(s) + 3Si(l) \rightarrow TiSi_2(l) + SiC(s) \quad (۱)$$

سپس به دلیل دمای بالای مذاب‌خورانی، $TiSi_2$ به وجود آمده از واکنش ۱ درون مذاب Si حل شده و یوتکتیک $Ti\text{-}Si_{rich}$ را به وجود می‌آورد (واکنش۲) [۱۷، ۲۴].

$$Si(l) + TiSi_2(l) \rightarrow Ti\text{-}Si_{rich}(l) \quad (۲)$$

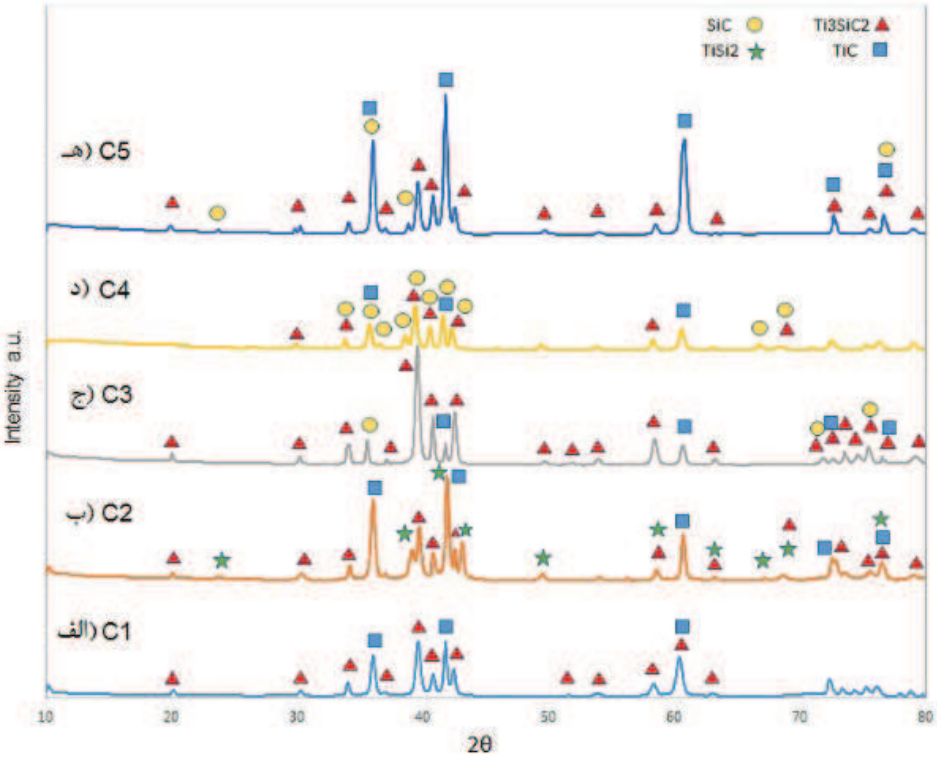
و درنهایت یوتکتیک $Ti\text{-}Si_{rich}$ تولید شده از واکنش ۲ با TiC جامد واکنش داده و فاز Ti_3SiC_2 جامد و Si مذاب تولید می‌شود (واکنش ۳) که این Si می‌تواند دوباره به چرخه واکنش‌ها بازگردد [۲۴] .

$$2TiC(s) + Ti\text{-}Sirich(l) \rightarrow Ti_3SiC_2(s) + 2Si(l) \quad (۳)$$

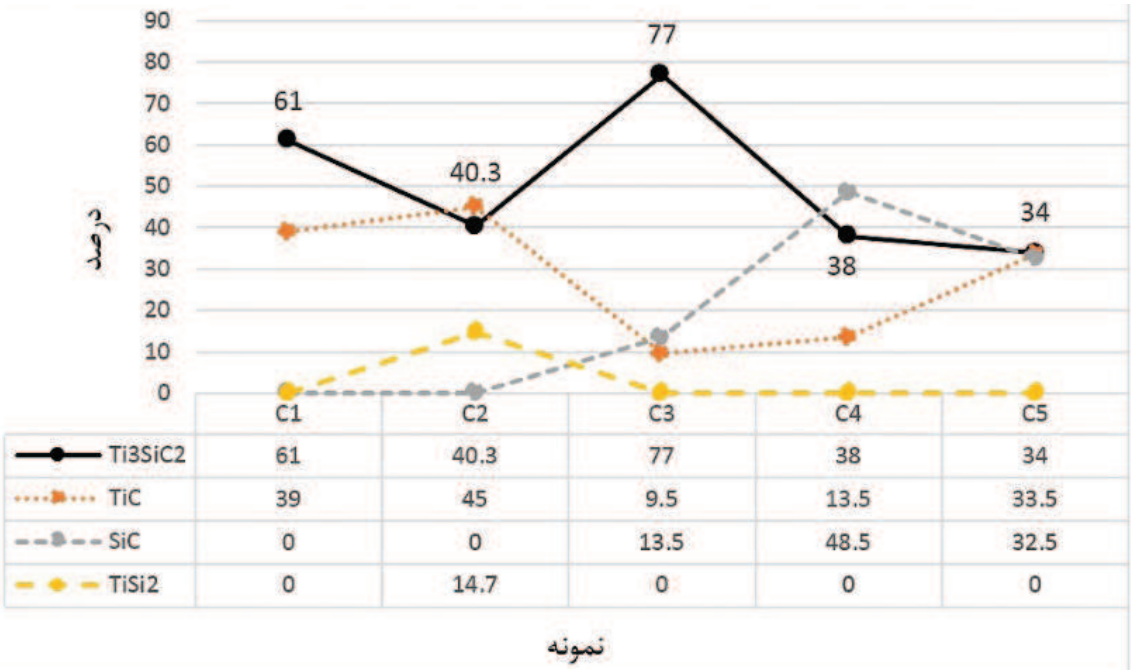
با توجه به شکل ۱- الف که مربوط به پریفورم TiC است، مشاهده می‌شود که علاوه بر فاز Ti_3SiC_2 مقدار زیادی فاز TiC نیز در نمونه وجود دارد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2]



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X نمونه‌هایی با پیش‌سازه‌های الف) TiC، ب) TiC/Ti، ج) 3TiC/0.3Si، د) Ti/C (کربن اکتیو) و هـ) Ti/C (گرافیت).



شکل ۲- نمودار تغییرات درصد فازی نمونه‌های C1 تا C5.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2]

این اتفاق می‌تواند ناشی از دو دلیل باشد: اول اینکه مقدار زیادی از Si تبخیر شده و سیستم با کمبود مواجه شده و در نتیجه Si کافی برای مصرف همه TiC از طریق واکنش ۱ وجود نداشته است، و دلیل دوم که دلیل محتمل‌تری نیز می‌باشد این است که در اثر واکنش سریع میان مذاب Si و پریفورم TiC، مقدار زیادی محصول تولید شده و مسیرهای واکنش بسته شده [۶، ۲۹] و در نتیجه مقدار زیادی TiC به صورت واکنش نکرده در ترکیب باقی مانده است. به طور کلی، مذاب‌خورانی واکنشی (RMI) یک فرآیند رقابتی واکنش- نفوذ است، واکنش منجر به تشکیل فاز جامد می‌شود که به‌عنوان یک مانع در فرآیند مذاب‌خورانی عمل می‌کند و ریزساختار کاملاً چگال به معنای یک عملکرد مذاب‌خورانی خوب میان مذاب و پریفورم است [۲۴]. البته در این نمونه احتمال حضور مقدار کمی فاز SiC که حاصل از واکنش ۱ می‌باشد نیز در این نمونه وجود دارد که چون مقدار آن کم‌تر از حد شناسایی XRD بوده در آنالیز مشاهده نشده است [۲۴].

شان [۲۵] و همکارانش نیز پیشنهاد کردند اگر از ابتدا Ti به ترکیب اضافه شده باشد، یعنی ترکیب پریفورم حاوی TiC/Ti باشد واکنش ۴ انجام شده و Ti_3SiC_2 تولید می‌شود.

$$2Ti(s) + TiC(s) + SiC(s) \rightarrow Ti_3SiC_2(s) \quad (۴)$$

با توجه به شکل ۱- ب و مقایسه آن با شکل ۱- الف، مشاهده می‌شود که با اضافه کردن Ti به TiC، علاوه بر کاهش شدت پیک‌های Ti_3SiC_2 و افزایش شدت پیک‌های TiC، پیک‌های مربوط به فاز $TiSi_2$ نیز در نمونه ظاهر شده است. ظهور مقدار زیادی فاز $TiSi_2$ در نمونه احتمالاً به این دلیل است که Ti تمایل دارد به‌جای شرکت در واکنش جامد- جامد ۴، وارد یک واکنش جامد- مایع با Si مذاب شده و $TiSi_2$ تولید کند. علت باقی ماندن TiC در ترکیب نیز احتمالاً به این دلیل است که بخش اعظم Si صرف واکنش با Ti شده و سیستم برای انجام واکنش ۱ با کمبود Si مواجه شده و مقدار زیادی TiC در ترکیب باقی مانده است. علت باقی ماندن $TiSi_2$ که یک فاز میانی بوده و باید صرف تولید Ti_3SiC_2 شود نیز به دلیل کمبود Si و عدم انجام واکنش ۲ است که دو مشکل را در پی خواهد داشت، اول اینکه ناخالصی $TiSi_2$ به‌صورت واکنش نکرده در ترکیب باقی مانده و خلوص قطعه را کاهش می‌دهد و دوم اینکه در اثر فقدان یوتکتیک $Ti\text{-}Si_{rich}$ واکنش ۳ انجام نشده و Ti_3SiC_2 تولید نمی‌شود. در آنالیز XRD مربوط به این نمونه نیز فاز SiC مشاهده نشده که احتمالا به دلیل کم‌تر بودن مقدار آن از حد شناسایی آنالیز XRD است، زیرا بر اساس واکنش ۱ باید مقداری SiC تولید شود، البته ممکن است مقداری از این SiC تولید شده در واکنش ۴ مصرف شده باشد.

با توجه به شکل ۱- ج و مقایسه آن با شکل ۱- الف و همچنین بر اساس شکل ۲ مشاهده می‌شود که با اضافه کردن ۰/۳ مول Si به TiC مقدار فاز Ti_3SiC_2 بیش‌تر شده و مقدار فاز TiC به میزان زیادی کاهش یافته و درعین‌حال مقداری SiC نیز در نمونه به وجود آمده است. این اتفاق می تواند دو دلیل داشته باشد، اول اینکه که کمبود Si در حین مذاب‌خورانی از طریق Si اضافه‌شده به پریفورم جبران شده است و دوم اینکه، می‌توان بدین‌صورت فرض کرد که چون Si اضافه‌شده به ترکیب به‌صورت یکنواخت در کل پریفورم پخش شده و به‌راحتی در کنار همه پودرهای TiC حضور دارد، می‌تواند شروع‌کننده واکنش ۱ و جوانه‌زنی $TiSi_2$ باشد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2]

سپس Si نفوذ کرده از طریق شمش، علاوه بر شرکت در واکنش ۱ و افزایش مقدار $TiSi_2$، واکنش ۲ را نیز شروع کرده که در پی آن $TiSi_2$ در مذاب Si حل شده و یوتکتیک Ti-Si_{rich} را به وجود می‌آورد که بر اساس واکنش ۳ یک فاز حیاتی برای تولید Ti_3SiC_2 به حساب می‌آید؛ بنابراین وجود مقدار کمی Si در ترکیب اولیه می‌تواند مفید باشد و شرایط را برای تشکیل بیش‌تر فاز Ti_3SiC_2 فراهم سازد [۱۷، ۲۴]. در واقع، در فرآیند تشکیل Ti_3SiC_2، اهمیت ظهور یوتکتیک Ti-Si، به دلیل افزایش نرخ واکنش است، یعنی در حین مذاب‌خورانی، حل شدن $TiSi_2$ در درون مذاب Si منجر به تسریع نرخ نفوذ و عملکرد تماسی بهتر میان ذرات اولیه و $TiSi_2$ تشکیل شده می‌شود و در نهایت واکنش تسریع می شود [۲۴]، بنابراین، Si اضافه شده به ترکیب پریفورم توانسته به این امر کمک کند. از طرفی، در صورت وجود کربن در سیستم، واکنش ۵ اتفاق می‌افتد و SiC تولید می شود، که این کربن می‌تواند از ابتدا به ترکیب اضافه شده باشد و یا اینکه ناشی از کربن قالب باشد [۱۷، ۲۴].

$$Si(l) + C(s) \rightarrow SiC(s) \quad (۵)$$

با بررسی و مقایسه ΔG دو واکنش ۱ و ۵ با استفاده از نرم افزارهای HSC و Factsage [۲۷، ۲۸] مشخص شد که در محدوده دمای ۱۵۰۰°C که محدوده دمایی این پژوهش می‌باشد، ΔG این دو واکنش تقریبا در یک محدوده قرار داشته و در نتیجه هر دو واکنش شانس یکسانی برای انجام شدن دارند. یعنی Si تمایل یکسانی برای واکنش با TiC و C دارد و بنابراین در صورت وجود کربن در سیستم احتمال تولید ناخالصی SiC زیاد خواهد بود و به همین دلیل در این پژوهش از ورود کربن به سیستم جلوگیری شد.

لیم [۱۰، ۲۵] و همکارانش و شان [۱۰، ۲۵] و همکارانش نیز برای نمونه‌هایی با ترکیب پریفورم Ti/C واکنش‌های زیر را پیشنهاد کردند.

$$Ti(s) + C(s) \rightarrow TiC_x(s) \quad (۶)$$

$$TiC_x(s) + Si(l) \rightarrow Ti_3SiC_2(s) \quad (۷)$$

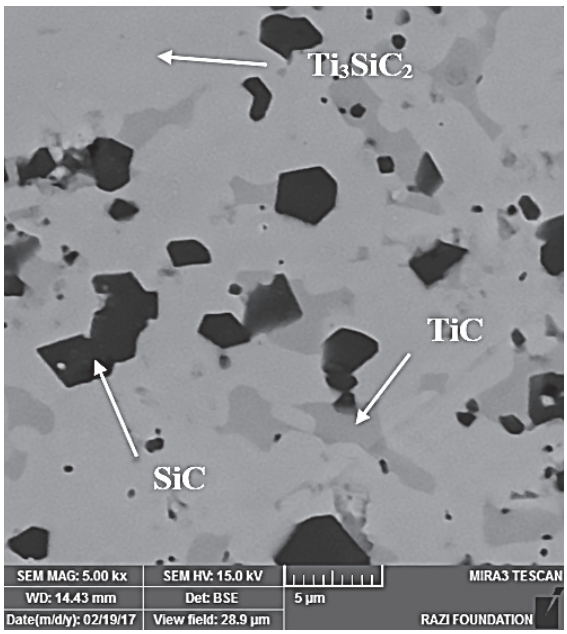
$$Ti\text{-}Si(l) + TiC_x(s) \rightarrow Ti_3SiC_2(s) \quad (۸)$$

در این نمونه‌ها، در ابتدا و به‌محض گرمایش به دمای مذاب خورانی، Ti و C عنصری با یکدیگر واکنش داده و TiC_x تشکیل می‌شود (واکنش ۶) و سپس TiC_x تولید شده با Si (واکنش ۷) و/یا یوتکتیک Ti-Si (واکنش ۸) واکنش داده و Ti_3SiC_2 تولید می‌کند. مشخص شده است که تنها چیزی در حدود ۴۰% mol از Ti موجود در پریفورم در تشکیل TiC_x شرکت می‌کند و بقیه Ti و C صرف ایجاد فازهای میانی و ناخالصی می‌شود و Ti_3SiC_2 تنها از طریق TiC_x تولید می‌شود؛ از طرفی فازهای میانی تشکیل شده، در اثر واکنش میان TiC_x و مذاب Si به‌وجود نمی‌آیند، بلکه در اثر واکنش مستقیم میان Ti و C عنصری با مذاب Si نفوذ داده شده به‌وجود می‌آیند [۱۰، ۲۵]. با توجه به شکل ۱- د و هـ مشاهده می‌شود که دو نمونه سنتز شده با پریفورم Ti/C دارای مقدار زیادی ناخالصی TiC و SiC هستند و به طور کلی نمونه‌های مناسبی نیستند، زیرا همان‌طور که اشاره شد، در این نمونه‌ها، برای تشکیل Ti_3SiC_2 باید راه طولانی‌تری طی شود و همچنین شرایط برای تولید ناخالصی‌های مختلف مهیا است. از طرفی، با مقایسه الگوهای XRD موجود در دو شکل ۱- د و هـ و نیز با توجه به شکل ۲ مشاهده می‌شود که نمونه‌ای که کربن آن از طریق کربن اکتیو تامین شده نسبت به نمونه حاوی گرافیت دارای SiC بیش‌تری است که به دلیل خاصیت واکنش‌پذیری بیش‌تر کربن اکتیو نسبت به گرافیت است،

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2]

درنتیجه بیش‌تر از گرافیت بـا Si وارد واکـنش شـده اسـت. به‌هرحال به نظر می‌رسد که استفاده از پریفـورم Ti/C بـرای سنتز Ti_3SiC_2 انتخاب مناسبی نیست زیرا مقدار فاز Ti_3SiC_2 در هر دو نمونه پایین است. درنتیجه، با مقایسه همـه نمونـه های سنتز شده در این پژوهش و با توجـه بـه آنـالیز پـراش اشعه ایکس و آزمون ریتویلد مشخص شد کـه نمونـه‌ای بـا ترکیب پریفورم 3TiC/0.3Si بـیش‌تـرین رانـدمان را از نظـر مقدار فـاز Ti_3SiC_2 سـنتز شـده دارا اسـت. شـکل ۲ نمـودار تغییرات درصد فازی در نمونه‌های C1 تا C5 کـه از آزمـون ریتویلد به‌دست‌آمده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشـاهده می‌شود نمونه C3 با ۷۷٪ دارای بیش‌تـرین مقـدار Ti_3SiC_2 است. البته درصد مکس‌فاز سنتز شده علاوه بر ترکیب اولیـه به سایر پارامترهای مذاب‌خورانی نیز وابستگی مسـتقیم دارد و برای افزایش درصد آن باید سایر پارامترهـا نیـز بـا دقـت مورد بررسی قرار بگیرند. شکل ۳ تصویر الکتـرون برگشـتی میکروسـکوپ الکترونـی روبشـی (FE-SEM) نمونـه C3 را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود این تصـویر بـا نتایج XRD (شکل ۱- ج) به‌خوبی مطابقت دارد و دارای سه فاز است که فاز روشن Ti_3SiC_2، فـاز خاکسـتری TiC و فـاز تیره SiC است. همان‌طور که مشاهده می‌شود فاز غالـب یـا به عبارتی فاز زمینـه Ti_3SiC_2 بـوده و فازهـای TiC و SiC در درون آن پخش شده‌اند. شکل ۴ تغییرات چگالی نسبی نمونه های C1 تا C5 را نشان می‌دهـد. چگـالی نسـبی از تقسـیم دانسیته ظاهری به دانسیته تئـوری، بـه صـورت درصـد، بـه دست می‌آید و نشان دهنده میزان تراکم و تخلخـل موجـود در نمونه است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در بین ایـن ۵ نمونه بیشترین چگالی نسبی مربوط به نمونه C2 بـا ترکیـب 2TiC/Ti و کم‌ترین چگالی نسبی مربـوط بـه نمونـه C4 بـا ترکیب 3Ti/2C (کربن اکتیو) است.

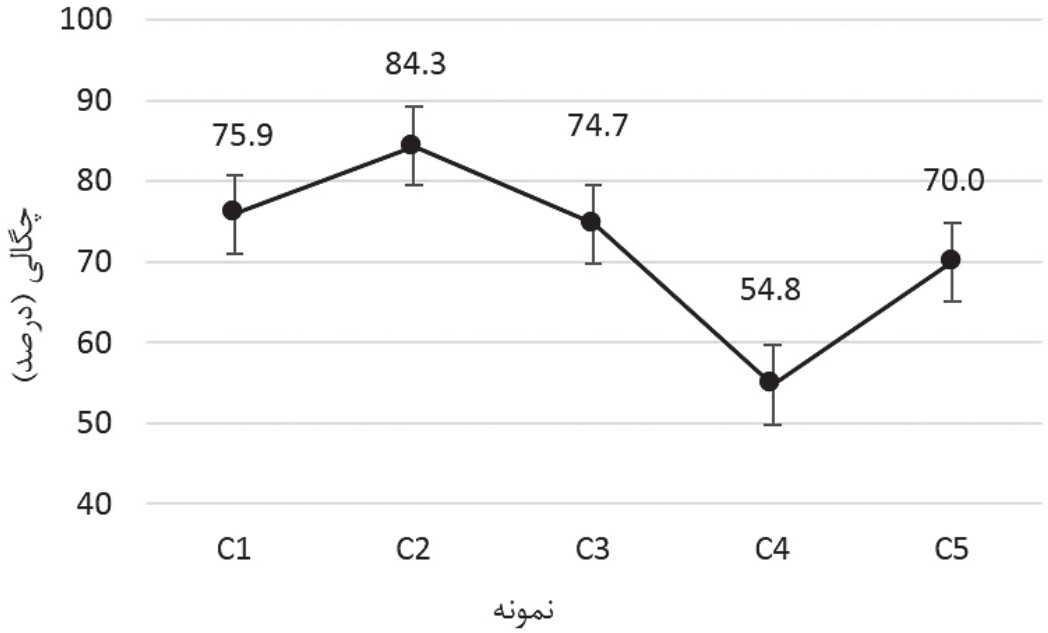


شکل ۳- تصویر الکترون برگشتی (FE-SEM) نمونه C3 که با ترکیب پیش‌سازه 3TiC/0.3Si، زمان آسیاب ۱۵ دقیقه، فشار پرس ۸۰ MPa و ۳ برابر مقدار استوکیومتری شمش Si سنتز شده است.

چگالی بسیار پایین نمونه C4 به دلیل ترک‌های سطحی زیـاد در این نمونه است که درواقع می‌توان گفت این نمونـه فاقـد اعتبـار است، اما به‌منظور کامل بودن نمودارهای ارائه‌شده در این بخش، چگالی این نمونه نیز گزارش شده است. در واقع اسـتحکام خـام نمونه‌های تهیه شده با کربن اکتیـو پـایین بـود و پـس از مـذاب خورانی، نمونه‌هایی با ترک‌های زیاد به دست آمـد کـه حتـی بـا تکرار آزمایش نیز شرایط بهتری حاصل نشد. نمونه C3 با ترکیب 3TiC/0.3Si که به‌عنوان ترکیب بهینه در این پـژوهش شـناخته شده بود دارای چگالی نسبی ۷۴/۷ درصد است.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2]



شکل ۴- نمودار تغییرات چگالی نسبی نمونه‌های C1 تا C5.

به طور کلی سختی یک نمونه به دو عامل نوع فاز و تخلخل‌های موجود در نمونه وابسته است و تغییرات آن تابع برآیندی از این دو عامل می‌باشد. شکل ۵- الف تغییرات سختی عملی که با استفاده از دستگاه سختی‌سنج اندازه گیری شده را در کنار سختی تئوری که با استفاده از قانون مخلوط‌ها محاسبه شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییرات سختی تئوری و عملی کاملاً با یکدیگر مطابقت دارند؛ اما اختلاف میان آن‌ها می‌تواند به دو عامل بستگی داشته باشد، اول اینکه سختی‌های موجود در مراجع، برای هر فاز به‌صورت بازه‌ای گزارش شده و در اینجا میانگینی از آن برای محاسبات استفاده شده است. مثلاً سختی Ti_3SiC_2 در بازه ۳ تا ۶ GPa گزارش شده اما در این محاسبات ۴ GPa در نظر گرفته شده است. دوم اینکه سختی یک نمونه علاوه بر فازهای موجود، به تخلخل‌های موجود در نمونه نیز وابسته است که در اینجا برای سنجش میزان تخلخل‌های موجود در نمونه از مفهوم چگالی نسبی استفاده شده است. در واقع وجود تخلخل‌های زیاد در درون نمونه باعث کاهش مقاومت قطعه در مقابل جسم فرورونده می‌شود. شکل ۵- ب تغییرات سختی در مقایسه با تغییرات چگالی نسبی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود به‌جز نمونه C4، تغییرات چگالی و سختی در سایر نمونه‌ها باهم مطابقت دارد؛ یعنی با افزایش چگالی نسبی، سختی نیز افزایش یافته، زیرا تراکم نمونه افزایش یافته است. در مورد نمونه C4 نیز به دلیل آنکه افت شدید چگالی ناشی از ترک‌های موجود در آن بوده و به‌صورت یکنواخت در کل نمونه پخش نشده و سختی از نقاطی گرفته شده که فاقد ترک بوده، درنتیجه بر روی سختی تأثیری نداشته است.

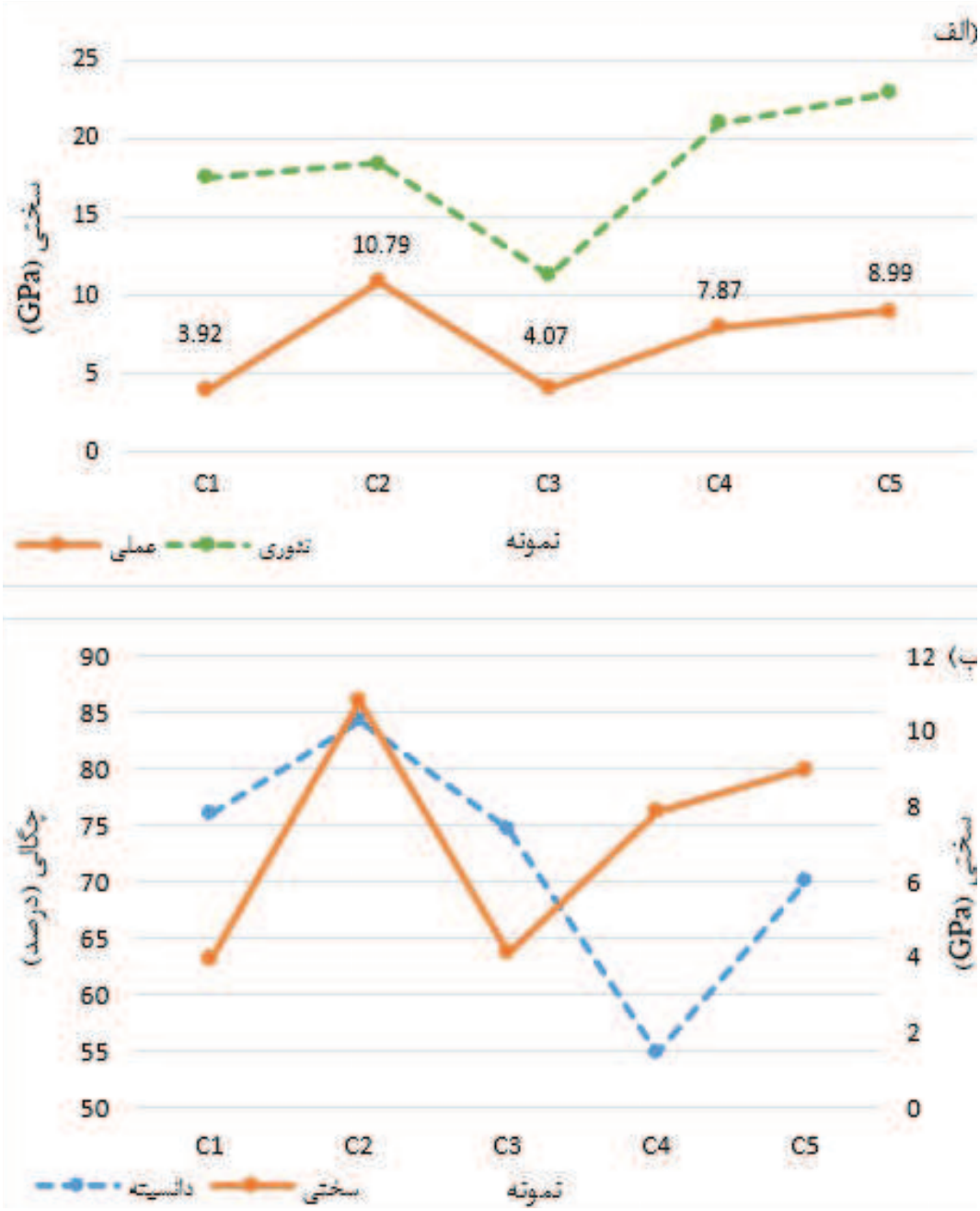
۳-۲- ساختار نانولایه‌ای مکس‌فاز Ti_3SiC_2

یکی از ویژگی‌های اصلی مکس‌فازها که علت بسیاری از

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2]

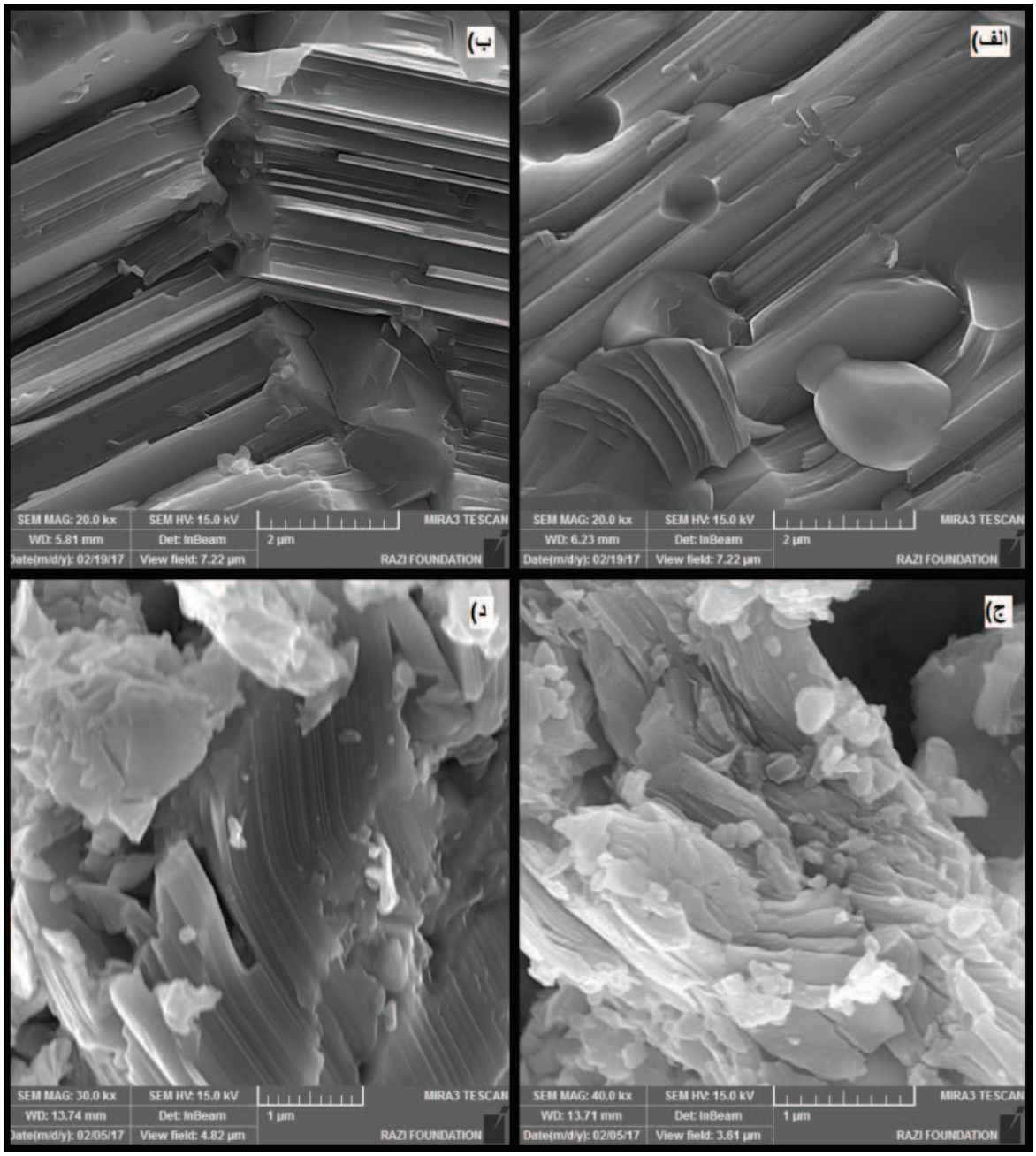
خواص منحصربه‌فرد این مواد می‌باشد ساختار نانولایه‌ای آن‌ها است. شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مکس‌فاز Ti_3SiC_2 را نشان می‌دهد. تصاویر موجود در شکل ۶- الف و ب از مقطع شکست یک نمونه Ti_3SiC_2 و تصاویر موجود در شکل ۶- ج و د از ذرات کنده‌شده در اثر خراش سطحی نمونه‌های Ti_3SiC_2 گرفته شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار لایه‌ای به وضوح در این تصاویر دیده می‌شود.



شکل ۵- الف) مقایسه سختی عملی (خط) و سختی تئوری (نقطه‌چین) و ب) مقایسه سختی و چگالی نسبی نمونه‌های C1 تا C5.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2]

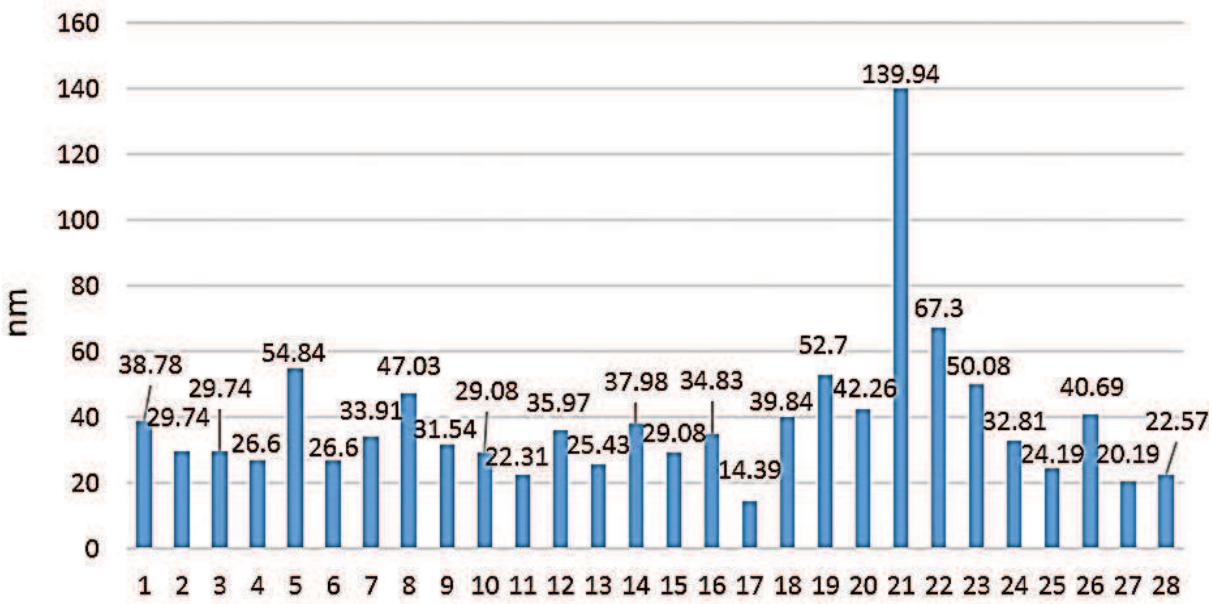


شکل ۶- تصاویر FE-SEM ساختار نانولایه‌ای مکس‌فاز Ti_3SiC_2.

شکل ۷ نمودار پراکندگی اندازه نانولایه‌های Ti_3SiC_2 که با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) اندازه‌گیری شده را نشان می‌دهد. میانگین این داده‌ها ۳۸/۵۸ nm و انحراف استاندارد آن‌ها ۲۳/۰۶ است. این داده‌ها می‌تواند گواهی بر این ادعا باشد که اندازه لایه‌های مکس‌فاز Ti_3SiC_2 در محدوده نانو قرار دارد و یا به عبارت دیگر نانولایه است.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2]



شکل ۷- نمودار پراکندگی اندازه نانولایه‌های Ti_3SiC_2.

۴- نتیجه‌گیری

یکی از مهم‌ترین پارامترها در سنتز مکس‌فاز نانولایه Ti_3SiC_2 بالک با استفاده از فرآیند مذاب‌خورانی واکنشی (RMI) انتخاب پریفورمی با ترکیب مناسب است.

در این پژوهش برای اولین بار مشخص شد که از میان ترکیب‌های مختلفی که در سنتز مکس‌فاز Ti_3SiC_2 با روش RMI قابل استفاده هستند، پریفورمی حاوی پودر TiC و مقدار کمی پودر Si (که در این پژوهش ۰/۳ mol انتخاب شد) بهترین نتیجه را به دنبال دارد.

همچنین مشخص شد که استفاده از پریفورمی با ترکیب پودرهای Ti و C اصلا مناسب نیست و منجر به تولید قطعه ای با مقدار زیادی ناخالصی می‌شود. از طرفی میانگین اندازه نانولایه‌های مکس‌فاز Ti_3SiC_2 نیز محاسبه شد که برابر با ۳۸/۵۸nm بود که اثبات می‌کند اندازه این لایه‌ها در محدوده نانو قرار دارد.

مراجع

[1] M. W. Barsoum and T. El-Raghy, "Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2," Journal of the American Ceramic Society, vol. 79(7), PP. 1953-1956, 1996.

[2] B.Nan, X.Yin, L.Zhang and L.Cheng, "Three-Dimensional Printing of Ti_3SiC_2-Based Ceramics," Journal of the American Ceramic Society, vol. 94(4), PP. 969-972, 2011.

[3] H.Zhang, Y.Zhou, Y.Bao, and M.Li, "Abnormal thermal shock behavior of Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2," Journal of materials research, vol. 21(9), pp. 2401-2407, 2006.

[4] SS. Hwang, J. Han, D. Lee and SW. Park, "Synthesis of Ti_3SiC_2 by infiltration of molten Si," Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509(35), PP. L336-L339, 2011.

[5] C. J. Gilbert, D. Bloyer, M. Barsoum, T. El-Raghy, A. Tomsia, and R. Ritchie, "Fatigue-crack growth and fracture

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2]

[13] L. Wang, X. Yin, X. Fan, P. Greil, and N. Travitzky, "$Ti_3Si(Al)C_2$-based ceramics fabricated by reactive melt infiltration with $Al_{70}Si_{30}$ alloy," Journal of the European Ceramic Society, vol. 34(6), pp. 1493-1499, 2014.

[14] M. W. Barsoum, "The MN+1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates," Journal of Progress in Solid State Chemistry, vol. 28(1-4), pp. 201-281, 2000.

[15] H. Foratirad, H. Baharvandi and M. G. Maraghe, "Effect of excess silicon content on the formation of nano-layered Ti_3SiC_2 ceramic via infiltration of TiC preforms," Journal of the European Ceramic Society, vol. 37(2), PP. 451-457, 2017.

[16] S. Myhra, J. Summers, and E. Kisi, "Ti_3SiC_2—a layered ceramic exhibiting ultra-low friction," Journal of Materials Letters, vol. 39(1), pp. 6-11, 1999.

[17] X. Fan, X. Yin, L. Wang, L. Zhang and L. Cheng, "Effect of Carbon Content on the Formation of Ti_3SiC_2 in the Liquid Silicon Infiltration Process," Journal of High Temperature Ceramic Matrix Composites 8: Ceramic Transactions, Vol. 248, PP. 499-507, 2014.

[18] E. Pickering, W. J. Lackey and S. Crain, "CVD of Ti_3SiC_2," Journal of Chemical Vapor Deposition,. Vol. 6(6), pp. 289-295, 2000.

[19] L. Yongming, P. Wei, L. Shuqin, C. Jian, W. Ruigang and L. Jianqiang, "Synthesis of high-purity Ti_3SiC_2 polycrystals by hot-pressing of the elemental powders," Journal of Materials Letters, Vol. 52(4), pp. 245-247, 2002.

[20] M. -L.Antti, I. Kero, Y. -B.Cheng and R. Tegman, "Phase reactions in a hot pressed TiC/Si powder mixture," Journal of Ceramics International, Vol. 38(3), pp. 1999-2003, 2012.

[21] J.-F. Li, F. Sato and R. Watanabe, properties of coarse and fine-grained Ti_3SiC_2," Journal of Scripta Materialia, vol. 42(8), pp. 761-76, 2000.

[6] ZL. Lu, QD. Xiao, YX. Zhou and H. Xie, "Synthesis of High-Purity Ti_3SiC_2 by Infiltration-Sintering," Journal of in Materials Science Forum, Trans Tech Pub, vol. 695, PP. 433-436, 2011.

[7] T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A. Zavaliangos, and S. R. Kalidindi, "Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2: II, effect of grain size and deformation temperature," Journal of the American Ceramic Society, Vol. 82(10), pp. 2855-2860, 1999.

[8] T. El-Raghy, A. Zavaliangos, M. W. Barsoum, and S. R. Kalidindi, "Damage mechanisms around hardness indentations in Ti_3SiC_2," Journal of the American Ceramic Society, vol. 80(2), pp. 513-516, 1997.

[9] M. W. Barsoum and T. El-Raghy, "The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials-Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight," Journal Am. Scientist, vol. 89(4), pp. 334-343, 2001.

[10] B. Lim, S. -W.Park, S. S. Lee, and T. W. Kim, "The Synthesis of Ti_3SiC_2 BY Si Melt Infiltration," in 25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-B: Ceramic Engineering and Science Proceedings, vol. 22, pp. 89, John Wiley & Sons, 2009.

[11] P. Finkel, M. W. Barsoum and T. El-Raghy, "Low temperature dependence of the elastic properties of Ti_3SiC_2," Journal of applied physics, vol. 85(10), pp. 7123-7126, 1999.

[12] X. Yin, N. Travitzky and P. Greil, "Near-Net-Shape Fabrication of Ti_3AlC_2-Based Composites," International journal of applied ceramic technology, vol. 4(2), pp. 184-190, 2007.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2]

"Synthesis of Ti_3SiC_2 polycrystals by hot-isostatic pressing of the elemental powders," Journal of materials science letters, Vol. 18(19), pp. 1595-1597, 1999.

[22] M. El Saeed, F. A. Deorsola and R. Rashad, "Influence of SPS parameters on the density and mechanical properties of sintered Ti_3SiC_2 powders," Journal of International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 41, pp. 48-53, 2013.

[23] N. Gao, J. Li, D. Zhang and Y. Miyamoto, "Rapid synthesis of dense Ti_3SiC_2 by spark plasma sintering," Journal of the European Ceramic Society, Vol. 22(13), pp. 2365-2370, 2002.

[24] X. Fan, X. Yin, L. Wang, P. Greil and N. Travitzky, "Synthesis of Ti_3SiC_2-based materials by reactive melt infiltration," Journal of International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 45, PP. 1-7, 2014.

[25] D. Shan, G. Yan, L. Zhou, C. Li, J. Li, G. Liu and J. Feng, "Synthesis of Ti_3SiC_2 bulks by infiltration method," Journal of Alloys and Compounds, vol. 509(8), PP. 3602-3605, 2011.

[26] H. Foratirad, H. Baharvandi and M. G. Maragheh, "Synthesis of nanolayered Ti_3SiC_2 MAX phase via infiltration of porous TiC preform produced by the gelcasting process," Journal of Materials Letters, vol. 180, PP. 219-222, 2016.

[27] A. Roine, "HSC chemistry® 6.0 for windows, chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical data base and flowsheet simulation," version.

[28] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A. E. Gheribi, M-A, "Van Ende, FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010-2016," Journal of Calphad, vol. 54, pp. 35-53, (www.factsage.com), 2016.

[29] X. Yin, N. Travitzky and P. Greil, "Reactive Infiltration Processing of Ti_3AlC_2 and Ti_3SiC_2-Based Composites," Journal of MAX Phases: Microstructure, Properties, and Application, pp. 53-72, 2012.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2]

Iranian Journal of
Ceramic Science & Engineering
Vol. 10, No. 4, 2022

Investigation of the Effect of Preform Chemical Composition on the Synthesis of Nano-Layered Ti_3SiC_2 MAX Phase Using Reactive Melt Infiltration (RMI) Method

Seyed Ali Hosseinizadeh[1,*], Hamidreza Baharvandi[2], Hamze Foratirad[3], Naser Ehsani[4]

[1] master graduated from Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran
[2] Associate Professor in Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran
[3] Assistant Professor in Atomic Energy Organization, Tehran, Iran
[4] full Professor in Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

* ali.hosseini.2540@gmail.com

Abstract: Ti_3SiC_2 bulks were synthesized using Si melt infiltration into porous preforms with different compositions. The initial composition of preforms was prepared based on TiC, 2TiC/Ti, 3TiC/0.3Si, 3Ti/2C (carbon active) and 3Ti/2C (graphite) formulas and prepare pellets by cold pressing. Si ingots were weighed three times the stoichiometric amount and placed on the pellets to perform the melt infiltration process. The melt infiltration process was performed at a temperature of 1500ºC for 1 hour in a vacuum of 10^{-4} torr. Phase analysis and morphological observation were performed by XRD and FE-SEM, respectively, and it was observed that the best result was related to the sample with 3TiC/0.3Si preform, while the samples with 3Ti/2C preform had a large amount of impurities. It was also found that the average size of nano layers observed by FE-SEM analysis is 38.58 nm, which is in the nanoscale.

Keywords: Reactive melt infiltration, Porous preform, Ti_3SiC_2 bulk, chemical composition of Preform, Nano-layered ceramics.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-09-11]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2]