

## بررسی تاثیر ترکیب شیمیایی پریفورم بر روی سنتز مکس فاز نانولایه Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> با استفاده از فرآیند مذاب‌خورانی واکنشی (RMI)

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سید علی حسینی‌زاده<sup>۱\*</sup>، حمیدرضا بهاروندی<sup>۲</sup>، حمزه فراتی‌راد<sup>۳</sup>، ناصر احسانی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup>فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

<sup>۲</sup>دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

<sup>۳</sup>استادیار سازمان انرژی اتمی

<sup>۴</sup>استاد تمام دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

\*ali.hosseini.2540@gmail.com

### چکیده:

قطعات بالک Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 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 و 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 ۱۰<sup>-۴</sup> 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 ۴۸/۵۸ nm است که در محدوده نانو قرار دارد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۹ مهر ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۲ آذر ۱۳۹۹

صفحه ۳۰ تا صفحه ۴۴

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

### کلیدواژه:

مذاب‌خورانی واکنشی، پریفورم

متخلخل، بالک Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>،

ترکیب شیمیایی پریفورم،

سرامیک‌های نانولایه.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2

کد DOR:

مکس‌فازهاست که دارای خواص منحصر به فردی می‌باشد.

این ماده خواص سرامیک‌ها و فلزات را همزمان دارا می‌باشد

[۱]. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> مانند فلزات دارای رسانایی الکتریکی و حرارتی

کاربرد سه‌تایی Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> یکی از معروف‌ترین اعضای خانواده

### ۱- مقدمه



است. از مزیت‌های این روش هزینه پایین، سرعت بالا، سادگی فرآیند، دمای کاری نسبتاً 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 تأثیرگذار است ترکیب پریفورمی است که برای فرآیند مذاب‌خورانی انتخاب می‌شود. 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 هیچ‌گاه 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 قبلاً یا به صورت تکی برای سنتز مکس‌فاز  $Ti_3SiC_2$  مورد استفاده قرار گرفته‌اند و یا به صورت دو به دو با یکدیگر مقایسه شده‌اند، اما به طور کلی هرگز مشخص نشده بود که کدام ترکیب بیش‌ترین راندمان را خواهد داشت. به عنوان مثال فن [۱۷، ۲۴] و همکارانش از ترکیبات  $TiC$  و  $TiC/C$ ، لو [۶] و همکارانش از پریفورم  $2TiC/Ti_xSi$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ )، لیم [۱۰] و همکارانش از ترکیبات  $TiC$  و  $Ti/C$ ، شان [۲۵] و همکارانش از ترکیب  $TiC/Ti$ ، هوانگ [۴] و همکارانش از پریفورم  $TiC_x$ ، نان [۲] و همکارانش و فراتی‌راد [۱۵، ۲۶] و همکارانش نیز از پریفورم  $TiC$  برای سنتز بالک  $Ti_3SiC_2$  استفاده کردند.

بالا (به ترتیب  $\Omega^{-1}m^{-1}$   $4/5 \times 10^6$  و  $43 \text{ } \Omega^{-1}m^{-1}k^{-1}$ ) [۱، ۲]، مقاومت در برابر شوک حرارتی خوب [۳]، قابلیت ماشین‌کاری خوب و بدون نیاز به خنک‌کاری و روان‌کاری [۴]، سختی پایین (سختی ویکرز ۴ GPa) [۵، ۶] و تحمل آسیب فوق‌العاده [۷، ۸] بوده و مانند سرامیک‌ها دارای مقاومت به اکسیداسیون بسیار عالی در دماهای بالا (بیش از  $1273^\circ K$ ) [۹]، استحکام دما بالای خوب [۴، ۱۰]، مدول یانگ بالا ( $322 \text{ GPa}$ ) [۱۱، ۱۲]، نقطه ذوب بالا [۱۳]، چگالی پایین ( $4/52 \text{ g/cm}^3$ ) [۱۴]، استحکام بالا (استحکام خمشی  $475 \text{ MPa}$ ) [۲، ۱۳]، مقاومت در برابر خزش [۱۵] و ضریب اصطکاک بسیار پایین ( $\mu$  کم‌تر از  $0.05$  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)<sup>۱</sup> یکی از روش‌هایی است که در سال‌های اخیر گسترش پیدا کرده

<sup>۱</sup> Reactive Melt Infiltration



هدف از این پژوهش تعیین بهترین ترکیب پریفورم می باشد تا به بیشترین درصد مکس و بالاترین چگالی منجر شود. بدین منظور سعی شد تا مقایسه ای 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 آن ها مشخص گردد، که یکی کربن اکتیو و دیگری گرافیت بود. یکی از موارد مهم برای بهینه سازی و کنترل شرایط فرآیند، شناخت مسیرهای واکنش برای هر ترکیب پریفورم می باشد. 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 می شد 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 پیش بینی می شد 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 ترکیب های مورد استفاده بودیم و در این آزمایشات سایر پارامترهایی که برخی از آن ها نیز به شدت بر روی درصد مکس و چگالی تاثیرگذار هستند بهینه نیستند و در پژوهش های بعدی به مطالعه آن ها خواهیم پرداخت. بنابراین پایین بودن درصد مکس و چگالی نمونه ها فقط به همین دلیل بوده و پس از مشخص شدن بهترین ترکیب در این مقاله، با بهینه شدن سایر پارامترهای تاثیرگذار، درصد خلوص مکس فاز و چگالی می تواند افزایش پیدا کند. بنابراین هدف این پژوهش بررسی

تمامی پریفورم های قابل استفاده در سنتز مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  با روش RMI است تا برای اولین بار مشخص گردد که کدام ترکیب از راندمان بالاتری برخوردار است.

## ۲- فعالیت های تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از پودر  $TiC$  (با خلوص ۹۹٪ و اندازه میانگین  $3-5 \mu m$ )، پودر  $Ti$  (با خلوص ۹۹٪ و اندازه میانگین کمتر از  $40 \mu m$ )، پودر  $Si$  (۹۹٪ و  $3-5 \mu m$ )، پودر گرافیت (۹۹٪ و کمتر از  $100 \mu m$ )، پودر کربن اکتیو (۹۹٪ و  $2-5 \mu m$ ) و شمش  $Si$  با خلوص ۹۹٪ (تمامی پودرها از محصولات شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان بوده است). این پودرها برای تهیه پنج ترکیب مختلف بر اساس نسبت های 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 سیاره ای به صورت تر همراه با اتانول در محیط آرگون مخلوط شدند. سرعت آسیاب  $180 \text{ rpm}$ ، گلوله ها 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  $70^\circ C$  در درون خشک کن قرار داده شد تا الکل موجود در آن ها حذف شود. به منظور گرانوله کردن، پودرها از درون الک با مش ۴۵ عبور داده شدند. سپس پودرها تحت فشار  $80 \text{ MPa}$  به صورت سرد پرس شدند تا قرص هایی با  $\phi = 16 \text{ mm}$  و ارتفاع  $5 \text{ mm}$  به دست آید.

سپس نمونه ها در درون یک بوتله گرافیتی قرار داده شد و

<sup>۱</sup> Merck

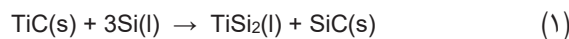


## ۲- نتایج و بحث

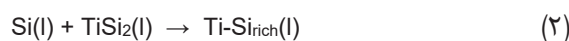
### ۳-۱- تعیین ترکیب بهینه پریفورم برای سنتز مکس فاز $Ti_3SiC_2$

نتایج پراش اشعه ایکس نمونه‌های C1 تا C5 در شکل ۱ ارائه شده است. شکل ۲ نیز نمودار تغییرات درصد فازهای این نمونه‌ها که از آزمون ریتویلد به دست 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 (واکنش ۱) [۲۴].



سپس به دلیل دمای بالای مذاب‌خورانی،  $TiSi_2$  به وجود آمده از واکنش ۱ درون مذاب Si حل شده و یوتکتیک  $Ti-Si_{rich}$  را به وجود می‌آورد (واکنش ۲) [۲۴، ۱۷].



و در نهایت یوتکتیک  $Ti-Si_{rich}$  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].



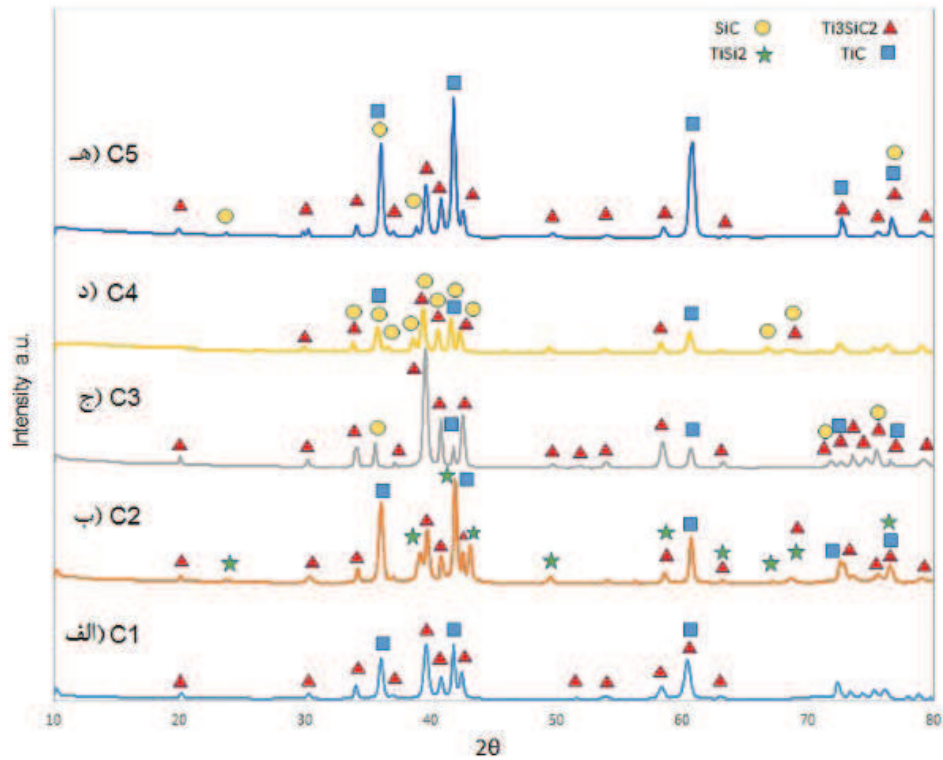
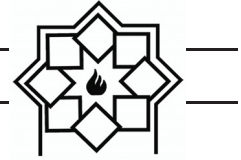
با توجه به شکل ۱- الف که مربوط به پریفورم TiC است، مشاهده می‌شود که علاوه بر فاز  $Ti_3SiC_2$  مقدار زیادی فاز TiC نیز در نمونه وجود دارد.

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  $10^\circ C/min$  تا دمای  $1400^\circ C$  گرم شدند و سپس از  $1400^\circ C$  تا  $1500^\circ C$  با نرخ  $3^\circ C/min$  گرم شدند و پس از رسیدن به دمای  $1500^\circ C$  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.

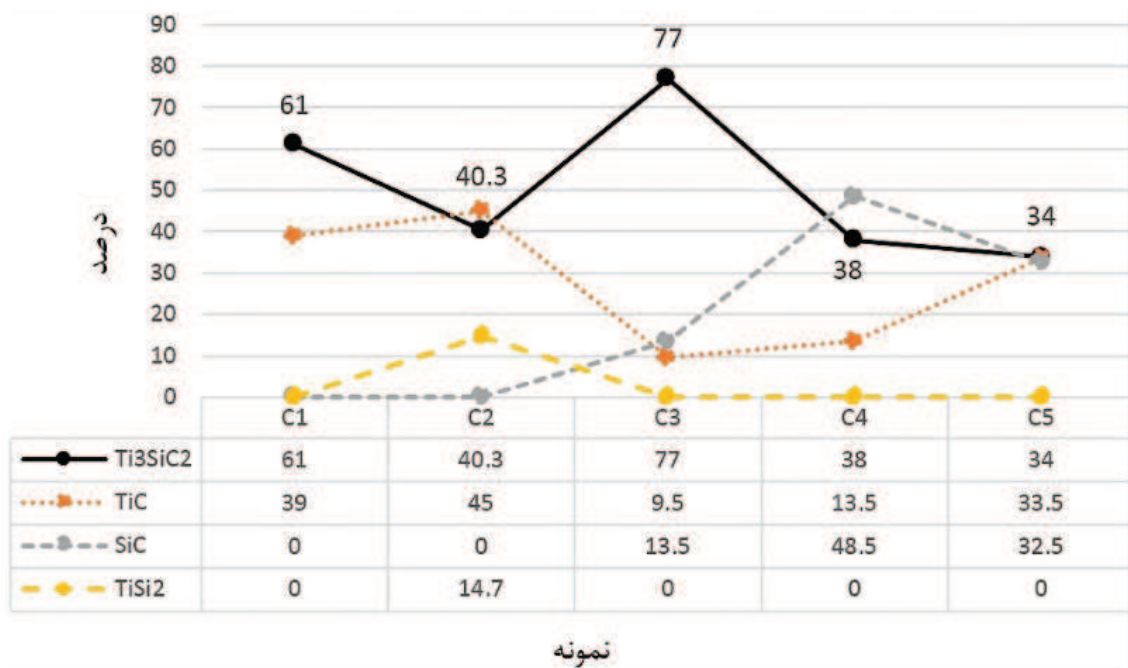
به این ترتیب نمونه‌هایی با ترکیب  $TiC$ ،  $TiC/Ti$ ،  $2TiC/Ti$ ،  $3Ti/2C(carbon\ active)$  و  $3TiC/0.3Si$  به ترتیب تحت عنوان C1، C2، C3، C4 و C5 نامگذاری شدند.

### 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  $Cu-K\alpha$  در بازه  $2\theta=10^\circ-80^\circ$  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  $0.5/5$  kg و زمان توقف ۱۰ S بود. مورفولوژی و ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) (مدل MIRA3 TESCAN-XMU) مشاهده شد.



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

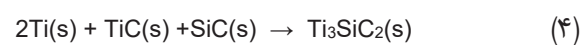


شکل ۲- نمودار تغییرات درصد فازی نمونه‌های C1 تا C5.



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 [۲۹، ۶] 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.



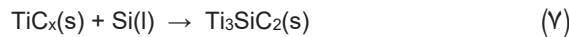
با توجه به شکل ۱-ب و مقایسه آن با شکل ۱-الف، مشاهده می‌شود که با اضافه کردن Ti به TiC، علاوه بر کاهش شدت پیک‌های  $Ti_3SiC_2$  و افزایش شدت پیک‌های TiC، پیک‌های مربوط به فاز  $TiSi_2$  نیز در نمونه ظاهر شده است. ظهور مقدار زیادی فاز  $TiSi_2$  در نمونه احتمالاً به این دلیل است که Ti تمایل دارد به‌جای 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-Si<sub>rich</sub> واکنش ۳ انجام نشده و  $Ti_3SiC_2$  تولید نمی‌شود. در آنالیز XRD مربوط به این نمونه نیز فاز SiC مشاهده نشده که احتمالاً 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 درعین حال مقداری SiC نیز در نمونه به وجود آمده است. این اتفاق می‌تواند 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.



نیز برای نمونه‌هایی با ترکیب پریفورم Ti/C واکنش‌های زیر را پیشنهاد کردند.



در این نمونه‌ها، در ابتدا و به محض 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 به وجود نمی‌آیند، بلکه در اثر واکنش مستقیم میان Ti و C عنصری با مذاب Si نفوذ داده شده به وجود می‌آیند [۱۰، ۲۵]. با توجه به شکل ۱-د و ه 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 ه 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،

سپس Si نفوذ کرده از طریق شمش، علاوه بر شرکت در واکنش ۱ و افزایش مقدار  $Ti_3SiC_2$ ، واکنش ۲ را نیز شروع کرده که در پی آن  $Ti_3SiC_2$  در مذاب Si حل شده و یوتکتیک Ti-Si<sub>rich</sub> 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  $Ti_3SiC_2$  در درون مذاب Si منجر به تسریع نرخ نفوذ و عملکرد تماسی بهتر میان ذرات اولیه و  $Ti_3SiC_2$  تشکیل شده می‌شود و در نهایت واکنش تسریع می‌شود [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 می‌شود، که این کربن می‌تواند از ابتدا به ترکیب اضافه شده باشد و یا اینکه ناشی از کربن قالب باشد [۱۷، ۲۴].

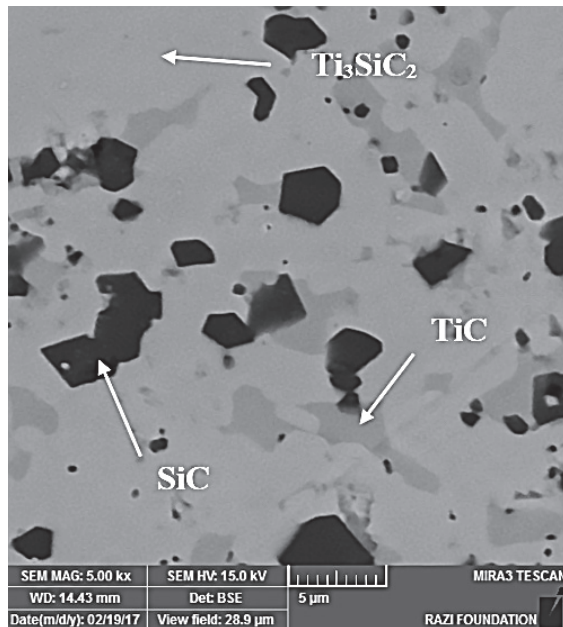


با بررسی و مقایسه  $\Delta G$  دو واکنش ۱ و ۵ با استفاده از نرم افزارهای HSC و Factsage [۲۷، ۲۸] مشخص شد که در محدوده دمای ۱۵۰۰°C که محدوده دمایی این پژوهش می‌باشد،  $\Delta G$  این دو واکنش تقریباً در یک محدوده قرار داشته و در نتیجه هر دو واکنش شانس یکسانی برای انجام شدن دارند. یعنی Si تمایل یکسانی 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



در نتیجه بیش تر از گرافیت با Si وارد واکنش شده است. به هر حال به نظر می‌رسد که استفاده از پریفورم Ti/C برای سنتز  $Ti_3SiC_2$  انتخاب مناسبی نیست زیرا مقدار فاز  $Ti_3SiC_2$  در هر دو نمونه پایین است. در نتیجه، با مقایسه همه نمونه های سنتز شده در این پژوهش و با توجه به آنالیز پراش اشعه ایکس و آزمون ریتویلد مشخص شد که نمونه ای با ترکیب پریفورم  $3TiC/0.3Si$  بیش ترین راندمان را از نظر مقدار فاز  $Ti_3SiC_2$  سنتز شده دارا است. شکل ۲ نمودار تغییرات درصد فازی در نمونه های C1 تا C5 که از آزمون ریتویلد به دست آمده را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود نمونه C3 با ۷۷٪ دارای بیش ترین مقدار  $Ti_3SiC_2$  است. البته درصد مکس فاز سنتز شده علاوه بر ترکیب اولیه به سایر پارامترهای مذاب‌خورانی نیز وابستگی مستقیم دارد و برای افزایش درصد آن باید سایر پارامترها نیز با دقت مورد بررسی قرار بگیرند. شکل ۳ تصویر الکترون برگشتی میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) نمونه C3 را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود این تصویر با نتایج XRD (شکل ۱- ج) به خوبی مطابقت دارد و دارای سه فاز است که فاز روشن  $Ti_3SiC_2$ ، فاز خاکستری TiC و فاز تیره SiC است. همان طور که مشاهده می‌شود فاز غالب یا به عبارتی فاز زمینه  $Ti_3SiC_2$  بوده و فازهای TiC و SiC در درون آن پخش شده‌اند. شکل ۴ تغییرات چگالی نسبی نمونه های C1 تا C5 را نشان می‌دهد. چگالی نسبی از تقسیم دانسیته ظاهری به دانسیته تئوری، به صورت درصد، به دست می‌آید و نشان دهنده میزان تراکم و تخلخل موجود در نمونه است. همان طور که مشاهده می‌شود در بین این ۵ نمونه بیشترین چگالی نسبی مربوط به نمونه C2 با ترکیب

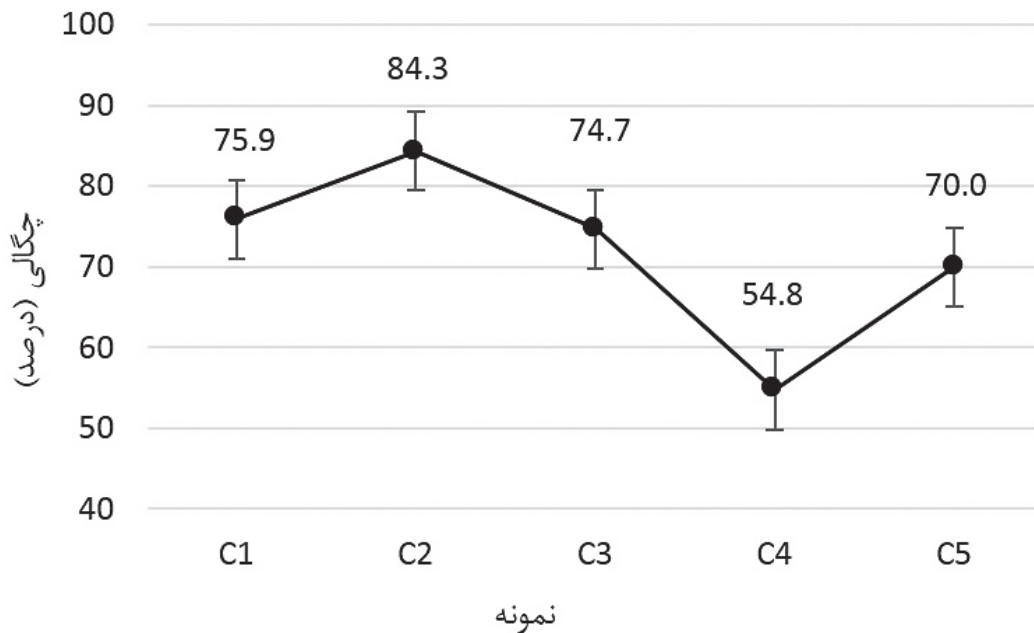


شکل ۳- تصویر الکترون برگشتی (FE-SEM) نمونه C3 که با ترکیب پیش‌ساز  $3TiC/0.3Si$  زمان آسیاب ۱۵ دقیقه، فشار پرس ۸۰ MPa و ۳ برابر مقدار استوکیومتری شمش Si سنتز شده است.

چگالی بسیار پایین نمونه C4 به دلیل ترک‌های سطحی زیاد در این نمونه است که در واقع می‌توان گفت این نمونه فاقد اعتبار است، اما به منظور کامل بودن نمودارهای ارائه شده در این بخش، چگالی این نمونه نیز گزارش شده است. در واقع استحکام خام نمونه‌های تهیه شده با کربن اکتیو پایین بود و پس از مذاب‌خورانی، نمونه‌هایی با ترک‌های زیاد به دست آمد که حتی با تکرار آزمایش نیز شرایط بهتری حاصل نشد. نمونه C3 با ترکیب  $3TiC/0.3Si$  که به عنوان ترکیب بهینه در این پژوهش شناخته شده بود دارای چگالی نسبی ۷۴٪ درصد است.

در نتیجه بیش تر از گرافیت با Si وارد واکنش شده است. به هر حال به نظر می‌رسد که استفاده از پریفورم Ti/C برای سنتز  $Ti_3SiC_2$  انتخاب مناسبی نیست زیرا مقدار فاز  $Ti_3SiC_2$  در هر دو نمونه پایین است. در نتیجه، با مقایسه همه نمونه های سنتز شده در این پژوهش و با توجه به آنالیز پراش اشعه ایکس و آزمون ریتویلد مشخص شد که نمونه ای با ترکیب پریفورم  $3TiC/0.3Si$  بیش ترین راندمان را از نظر مقدار فاز  $Ti_3SiC_2$  سنتز شده دارا است. شکل ۲ نمودار تغییرات درصد فازی در نمونه های C1 تا C5 که از آزمون ریتویلد به دست آمده را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود نمونه C3 با ۷۷٪ دارای بیش ترین مقدار  $Ti_3SiC_2$  است. البته درصد مکس فاز سنتز شده علاوه بر ترکیب اولیه به سایر پارامترهای مذاب‌خورانی نیز وابستگی مستقیم دارد و برای افزایش درصد آن باید سایر پارامترها نیز با دقت مورد بررسی قرار بگیرند. شکل ۳ تصویر الکترون برگشتی میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) نمونه C3 را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود این تصویر با نتایج XRD (شکل ۱- ج) به خوبی مطابقت دارد و دارای سه فاز است که فاز روشن  $Ti_3SiC_2$ ، فاز خاکستری TiC و فاز تیره SiC است. همان طور که مشاهده می‌شود فاز غالب یا به عبارتی فاز زمینه  $Ti_3SiC_2$  بوده و فازهای TiC و SiC در درون آن پخش شده‌اند. شکل ۴ تغییرات چگالی نسبی نمونه های C1 تا C5 را نشان می‌دهد. چگالی نسبی از تقسیم دانسیته ظاهری به دانسیته تئوری، به صورت درصد، به دست می‌آید و نشان دهنده میزان تراکم و تخلخل موجود در نمونه است. همان طور که مشاهده می‌شود در بین این ۵ نمونه بیشترین چگالی نسبی مربوط به نمونه C2 با ترکیب





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

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، در نتیجه بر روی سختی تأثیری نداشته است.

### ۳-۲- ساختار نانولایه‌ای مکس فاز $Ti_3SiC_2$

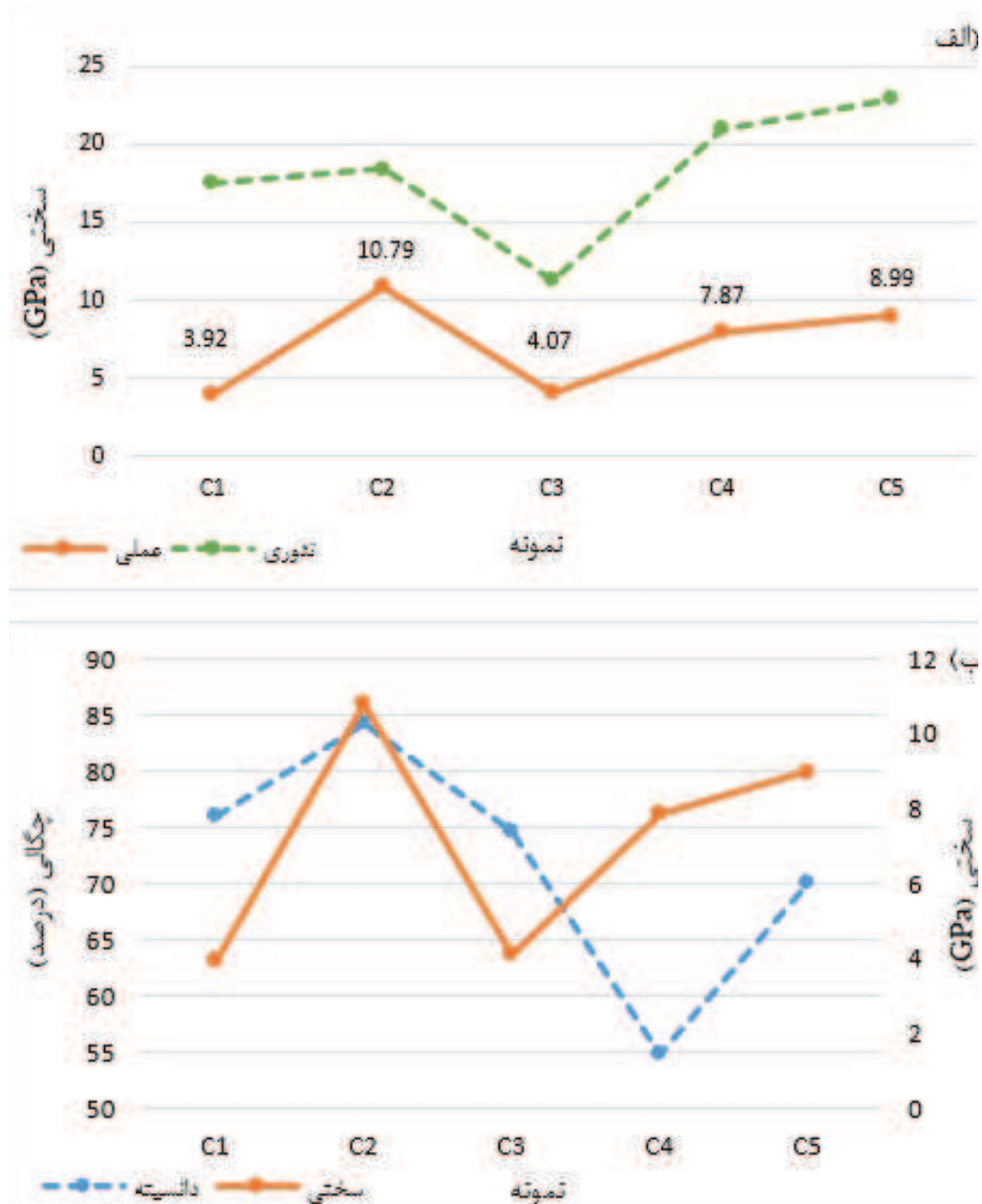
یکی از ویژگی‌های اصلی مکس فازها که علت بسیاری از

به‌طور 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 اندازه‌گیری 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

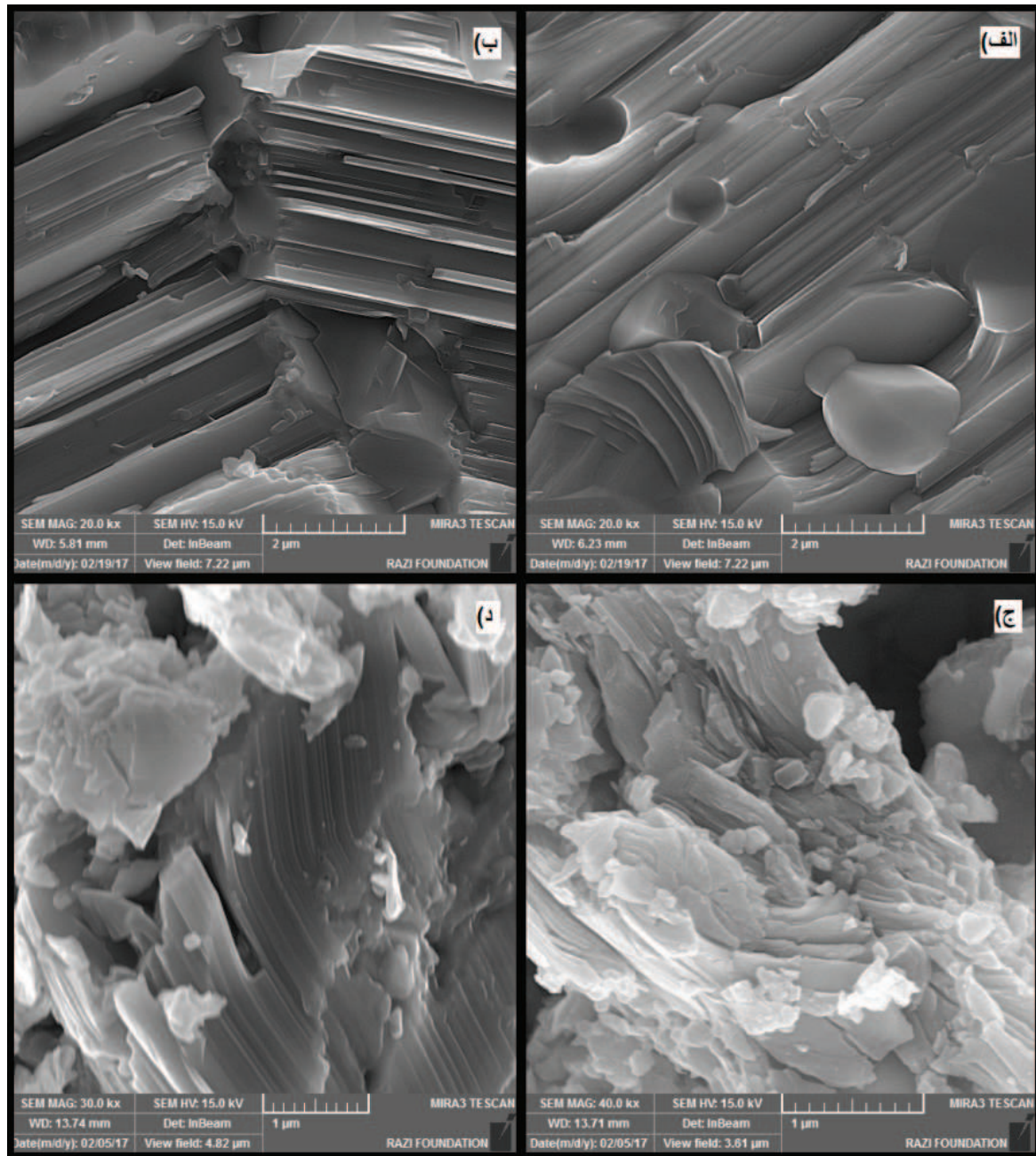


نمونه  $Ti_3SiC_2$  و تصاویر موجود در شکل ۶- ج و د از ذرات کنده شده در اثر خراش سطحی نمونه های  $Ti_3SiC_2$  گرفته شده است. همان طور که مشاهده می شود ساختار لایه ای به وضوح در این تصاویر دیده می شود.

خواص منحصربه فرد این مواد می باشد ساختار نانولایه ای آنها است. شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  را نشان می دهد. تصاویر موجود در شکل ۶- الف و ب از مقطع شکست یک



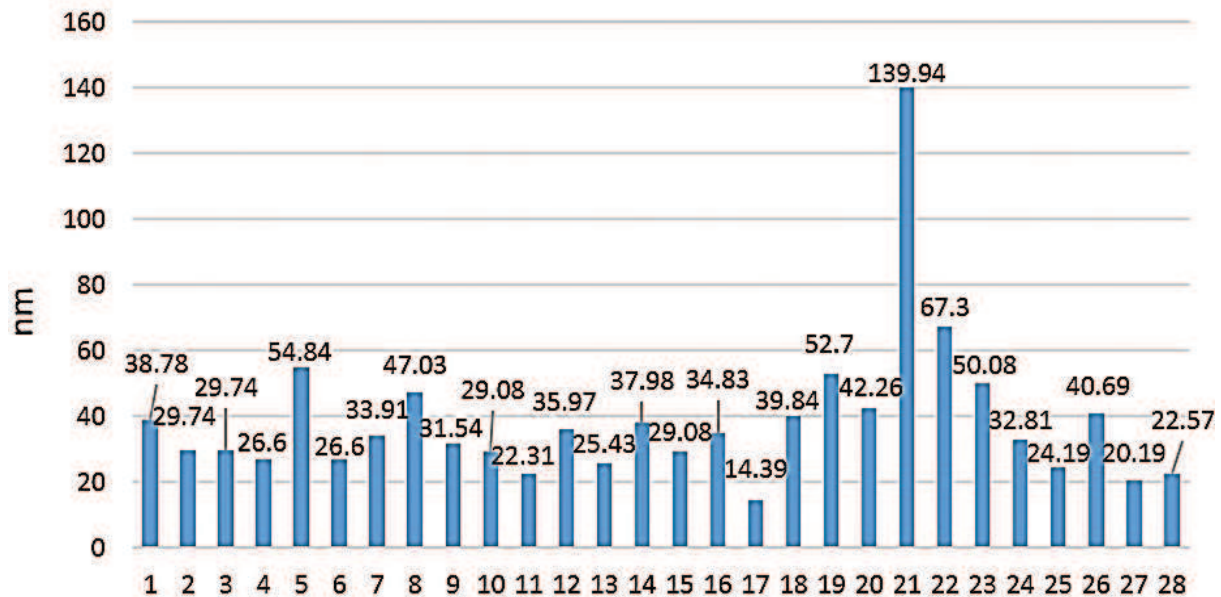
شکل ۵- الف) مقایسه سختی عملی (خط) و سختی تئوری (نقطه چین) و ب) مقایسه سختی و چگالی نسبی نمونه های C1 تا C5.



شکل ۶- تصاویر FE-SEM ساختار نانولایه‌ای مکس فاز  $Ti_3SiC_2$ .

و انحراف استاندارد آن‌ها ۲۳/۰۶ است. این داده‌ها می‌تواند گواهی بر این ادعا باشد که اندازه لایه‌های مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  در محدوده نانو قرار دارد و یا به عبارت دیگر نانولایه است.

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



شکل ۷- نمودار پراکندگی اندازه نانولایه‌های  $Ti_3SiC_2$ .

#### ۴- نتیجه‌گیری

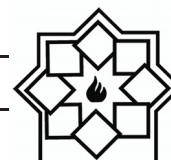
یکی از مهم‌ترین پارامترها در سنتز مکس فاز نانولایه  $Ti_3SiC_2$  بالک با استفاده از فرآیند مذاب‌خورانی واکنشی (RMI) انتخاب پریفورمی با ترکیب مناسب است.

در این پژوهش برای اولین بار مشخص شد که از میان ترکیب‌های مختلفی که در سنتز مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  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.

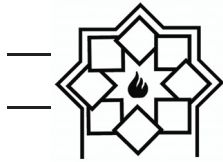
همچنین مشخص شد که استفاده از پریفورمی با ترکیب پودرهای Ti و C اصلاً مناسب نیست و منجر به تولید قطعه‌ای با مقدار زیادی ناخالصی می‌شود. از طرفی میانگین اندازه نانولایه‌های مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  نیز محاسبه شد که برابر با ۳۸/۵۸nm بود که اثبات می‌کند اندازه این لایه‌ها در محدوده نانو قرار دارد.

#### 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



- [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.



- [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.
- [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.

# 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<sup>1,\*</sup>, Hamidreza Baharvandi<sup>2</sup>, Hamze Foratirad<sup>3</sup>, Naser Ehsani<sup>4</sup>

<sup>1</sup> master graduated from Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor in Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Assistant Professor in Atomic Energy Organization, Tehran, Iran

<sup>4</sup> 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 1500°C 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.