

# علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۱۰، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۴۰۰

## بررسی تأثیر ترکیب شیمیایی پریفورم بر روی سنتز مکس‌فاز نانولایه با استفاده از فرآیند مذاب‌خوارانی واکنشی (RMI) $Ti_3SiC_2$

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سید علی حسینی‌زاده<sup>\*</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  $Ti_3SiC_2$  با استفاده از رخنه‌دهی مذاب Si به داخل پریفورم‌های مختلف سنتز شد. ترکیب اولیه پریفورم‌ها بر اساس فرمول‌های  $TiC/0.3Si$ ،  $2TiC/Ti$ ،  $3Ti/2C$ (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 مذاب‌خوارانی بر روی قرص‌ها قرار داده شد. فرآیند مذاب‌خوارانی در دمای  $1500^{\circ}C$  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  $38/58$  nm است که در محدوده نانو قرار دارد.

**اطلاعات مقاله:**

دریافت: ۹ مهر ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۲ آذر ۱۳۹۹

صفحه ۴۴ تا صفحه ۴۰

در دسترس در نشانی:

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

زبان نشریه: فارسی

شایا چاپی: ۲۳۲۲-۲۲۵۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

**کلیدواژه:**

مذاب‌خوارانی واکنشی، پریفورم، متخلخل، بالک،  $Ti_3SiC_2$ ، ترکیب شیمیایی پریفورم، سرامیک‌های نانولایه.

کد:DOR : 20.1001.1.23222352.1400.10.0.19.2

مکس‌فازهایی 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 حرارتیکاربید سه‌تایی  $Ti_3SiC_2$  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 تاثیرگذار است ترکیب پریفورمی است که برای فرآیند مذاب‌خوارانی انتخاب می‌شود. پژوهشگران متعددی بر روی سنتز مکس‌فاز  $Ti_3SiC_2$  بالک نanolایه 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 قبلاً 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 بیشترین راندمان را خواهد داشت. به عنوان مثال فن [۲۴، ۱۷] 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)، 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.

بالا (به ترتیب  $\Omega^{-1}m^{-1}$  و  $4/5 \times 10^6$  و  $43\text{~wm}^{-1}\text{k}^{-1}$ ) [۲، ۱] 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 فوق العاده [۷، ۸] بوده و مانند سرامیک‌ها دارای مقاومت به اکسیداسیون بسیار عالی در دماهای بالا (بیش از  $1273^{\circ}\text{K}$ ) [۹]، استحکام دما بالای خوب [۱۰، ۴]، 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  $MPa$ ) [۱۳، ۲]، مقاومت در برابر خوش [۱۵] و ضریب اصطکاک بسیار پایین ( $0.005\text{~m}$  کمتر از  $0.005\text{~m}$ ) 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 شیمایی بخار (CVD) [۱۸]، پرس داغ (HP) [۱۹، ۲۰]، پرس ایزوساستاتیک 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 [۲۴، ۱۳]. مذاب‌خوارانی واکنشی (RMI) یکی از روش‌هایی است که در سال‌های اخیر گسترش پیدا کرده

<sup>۱</sup> Reactive Melt Infiltration



تمامی پریفورم‌های 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- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از پودر TiC (با خلوص ۹۹٪ و اندازه میانگین  $5\text{ }\mu\text{m}$ – $3\text{ }\mu\text{m}$ )، پودر Ti (با خلوص ۹۹٪ و اندازه میانگین کمتر از  $40\text{ }\mu\text{m}$ ، پودر Si (با خلوص ۹۹٪ و  $5\text{ }\mu\text{m}$ – $2\text{ }\mu\text{m}$ ، پودر گرافیت (۹۹٪ و کمتر از  $100\text{ }\mu\text{m}$ ، پودر کربن اکتیو (۹۹٪ و  $5\text{ }\mu\text{m}$ – $2\text{ }\mu\text{m}$ ) 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 نسبت‌های مولی ۳TiC/0.3Si، ۲TiC/Ti، TiC، ۳Ti/2C(graphite) و ۳Ti/2C(carbon active) 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  $70^{\circ}\text{C}$  در درون خشک‌کن قرار داده شد تا الكل موجود در آن‌ها حذف شود. به منظور گرانوله کردن، پودرها از درون الكل با مش  $45\text{ }\mu\text{m}$  عبور داده شدند. سپس پودرها تحت فشار MPa ۸۰ به صورت سرد پرس شدند تا قرص‌هایی با  $16\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  و ارتفاع  $5\text{ mm}$  به دست آید.

سپس نمونه‌ها در درون یک بوته گرافیتی قرار داده شد و

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  $Ti_3SiC_2$ ، ۲TiC/Ti، ۳Ti/2C و ۳TiC/0.3Si استفاده شد. کربن مورد استفاده در ترکیب ۳Ti/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 واکنش 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 مکس فاز و چگالی می‌تواند افزایش پیدا کند. بنابراین هدف این پژوهش بررسی

<sup>۱</sup> Merck



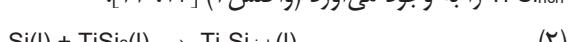
### ۳- نتایج و بحث

#### ۱-۳- 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 به دست آمده را نشان می‌دهد. واکنش‌های زیر نیز مربوط به مکانیزم‌های تشکیل  $Ti_3SiC_2$  در فرآیند مذاب‌خوارانی 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).  
 $TiC(s) + 3Si(l) \rightarrow TiSi_2(l) + SiC(s)$  (۱)

سپس به دلیل دمای بالای مذاب‌خوارانی  $TiSi_2$  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 درنهایت یوتکتیک  $Ti-Si_{rich}$  تولید شده از واکنش ۲ با 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].



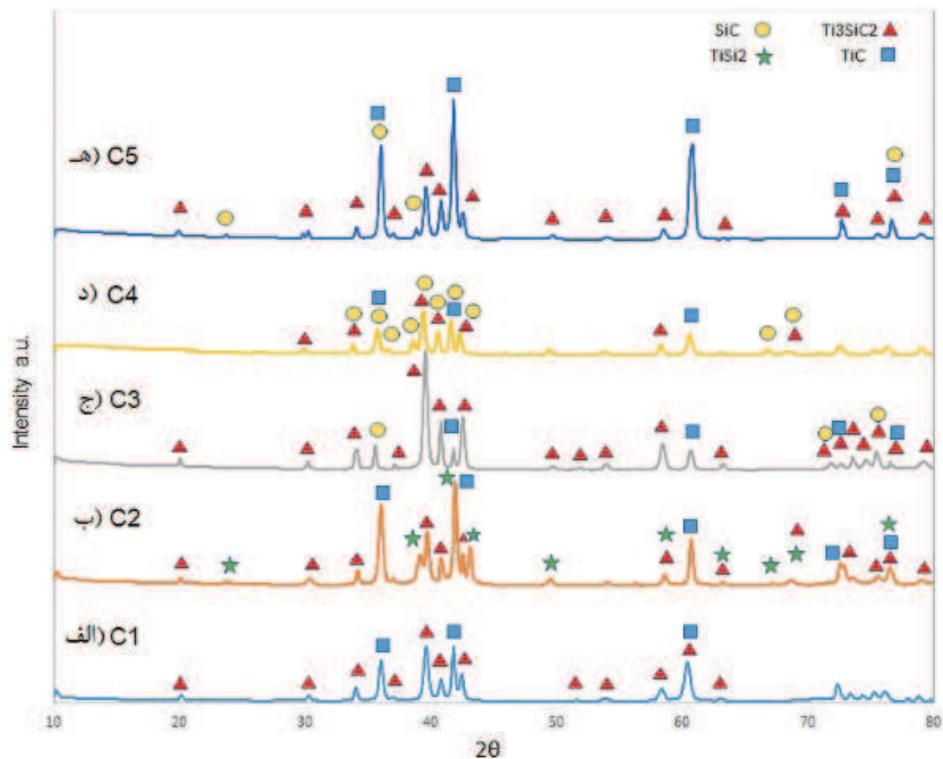
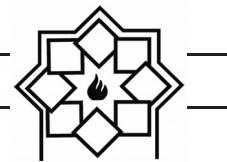
با توجه به شکل ۱-الف که مربوط به پریفورم TiC است، مشاهده می‌شود که علاوه بر فاز  $Ti_3SiC_2$  مقدار زیادی فاز TiC نیز در نمونه وجود دارد.

شمسم‌های Si به میزان سه برابر مقدار استوکیومتری وزن شد و بر روی قرص‌ها قرار داده شد و به منظور انجام فرآیند مذاب‌خوارانی به کوره تیوبی آلومینایی با خلا  $10^{-4}$  torr منتقل شد. ابتدا نمونه‌ها با نرخ گرمایش  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  گرم شدند و سپس از  $1400^{\circ}\text{C}$  تا  $1500^{\circ}\text{C}$  با نرخ  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  گرم شدند و پس از رسیدن به دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت در این دما نگه داشته شدند و در نهایت در درون کوره تا دمای اتفاق سرد شدند. بنابراین همانطور که مشاهده می‌شود همه شرایط آزمایش به جز ترکیب پریفورم برای همه نمونه‌ها یکسان است.

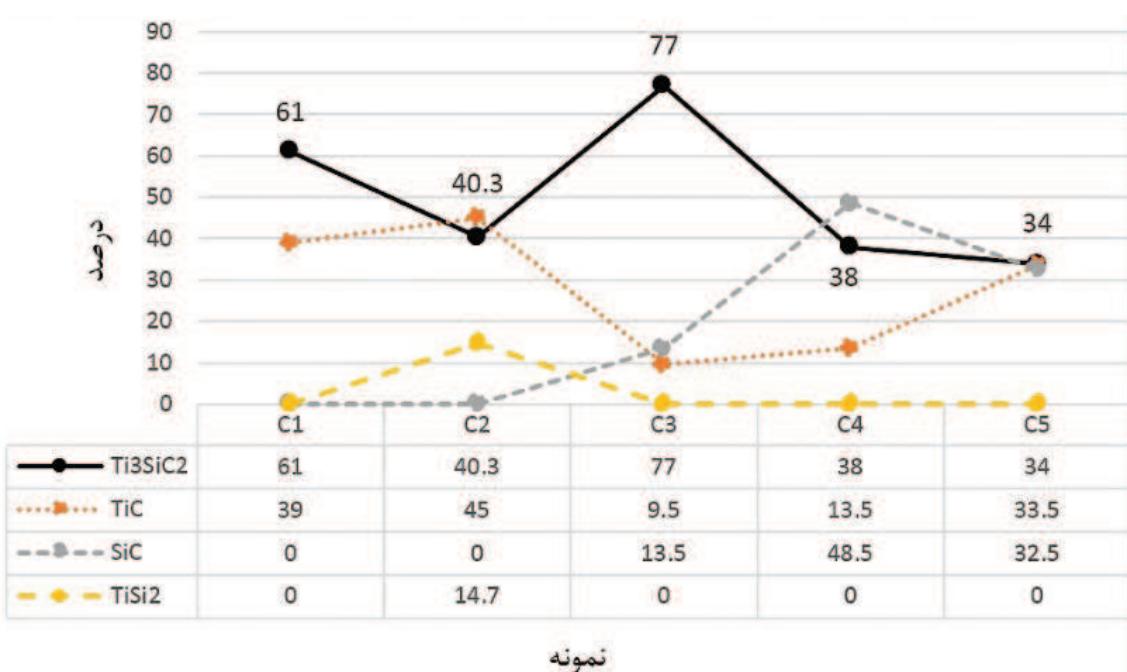
به این ترتیب نمونه‌هایی با ترکیب  $2TiC/Ti$ ,  $TiC$ ,  $3Ti/2C(\text{graphite})$ ,  $3Ti/2C(\text{carbon active})$ ,  $3TiC/0.3Si$  به ترتیب تحت عنوان C1, C2, C3, C4 و C5 نامگذاری شدند.

#### 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-Kα در بازه  $2\theta=10^{\circ}-80^{\circ}$  شناسایی شد و برای محاسبه درصد فازها از روش ریتویلد استفاده شد. آنالیز سختی‌سنگی با استفاده از روش ویکرز و بر اساس استاندارد ASTM C1327 و با استفاده از دستگاه koopa-SPA انجام شد که بار اعمالی  $5\text{ kg}/\text{mm}^2$  و زمان توقف ۱۰ s بود. مورفولوژی و ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر (MIRA3 TESCAN-XMU) (مدل FE-SEM) مشاهده شد.



شکل ۱ - الگوی پراش اشعه X نمونه هایی با پیش سازه های (الف)  $Ti/C$ , (ب)  $3TiC/0.3Si$ , (ج)  $TiC/Ti$ , (د)  $Ti_3SiC_2$  و (ه) گرافیت.



شکل ۲ - نمودار تغییرات درصد فازی نمونه های C1 تا C5

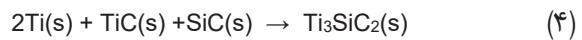


جامد- جامد<sup>۴</sup>، وارد یک واکنش جامد- مایع با Si مذاب شده و TiSi<sub>2</sub> تولید کند. علت باقی ماندن TiC در ترکیب نیز احتمالاً به این دلیل است که بخش اعظم Si صرف واکنش با Ti شده و سیستم برای انجام واکنش ۱ با کمبود Si مواجه شده و مقدار زیادی TiC در ترکیب باقی مانده است. علت باقی ماندن<sub>2</sub> TiSi که یک فاز میانی بوده و باید صرف تولید Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> شود نیز به دلیل کمبود Si و عدم انجام واکنش ۲ است که دو مشکل را در پی خواهد داشت، اول اینکه ناخالصی TiSi<sub>2</sub> به صورت 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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 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 صرف 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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> بیشتر شده و مقدار فاز TiC به میزان زیادی کاهش یافته و در عین حال مقداری SiC نیز در نمونه به وجود آمده است. این اتفاق می‌تواند دلیل داشته باشد، اول اینکه که کمبود Si در حین مذاب‌خوارانی از طریق Si اضافه شده به پریفورم جبران شده است و دوم اینکه، می‌توان بدین صورت فرض کرد که چون Si اضافه شده به ترکیب به صورت یکنواخت در کل پریفورم پخش شده و به راحتی در کنار همه پودرهای TiC حضور دارد، می‌تواند شروع کننده واکنش ۱ و جوانهزنی TiSi<sub>2</sub> باشد.

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] و در نتیجه مقدار زیادی TiC به صورت واکنش نکرده در ترکیب باقی مانده است. به طور کلی، مذاب‌خوارانی واکنشی (RMI) یک فرآیند رقابتی واکنش- نفوذ است، واکنش منجر به تشکیل فاز جامد می‌شود که به عنوان یک مانع در فرآیند مذاب‌خوارانی عمل می‌کند و ریزساختار کاملاً چگال به معنای یک عملکرد مذاب‌خوارانی 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].

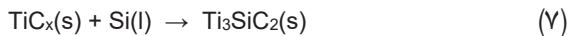
شان [۲۵] و همکارانش نیز پیشنهاد کردند اگر از ابتدا Ti به ترکیب اضافه شده باشد، یعنی ترکیب پریفورم حاوی TiC/Ti باشد واکنش ۴ انجام شده و Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> تولید می‌شود.



با توجه به شکل ۱- ب و مقایسه آن با شکل ۱- الف، مشاهده می‌شود که با اضافه کردن TiC به Ti، علاوه بر کاهش شدت پیک‌های Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> و افزایش شدت پیک‌های TiC، پیک‌های مربوط به فاز TiSi<sub>2</sub> نیز در نمونه ظاهر شده است. ظهرور مقدار زیادی فاز TiSi<sub>2</sub> در نمونه احتمالاً به این دلیل است که Ti تمایل دارد به جای شرکت در واکنش



نیز برای نمونه هایی با ترکیب پریفورم  $Ti/C$  و اکنش های زیر را پیشنهاد کردند.



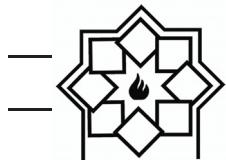
در این نمونه ها، در ابتدا و به محض گرمایش به دمای مذاب خوارانی،  $Ti$  و  $C$  عنصری با یکدیگر واکنش داده و  $TiC_x$  تشکیل می شود (واکنش ۶) و سپس  $TiC_x$  تولید شده با  $Si$  (واکنش ۷) و / یا یوتکتیک  $Ti-Si$  (واکنش ۸) واکنش داده و  $Ti_3SiC_2$  تولید می کند. مشخص شده است که تنها چیزی در  $TiC_x$  حدود ۴۰ mol % از  $Ti$  موجود در پریفورم در تشکیل  $TiC_x$  شرکت می کند و بقیه  $Ti$  و  $C$  صرف ایجاد فازهای میانی و ناخالصی می شود و  $Ti_3SiC_2$  تنها از طریق  $TiC_x$  تولید می شود؛ از طرفی فازهای میانی تشکیل شده، در اثر واکنش میان  $TiC_x$  و مذاب  $Si$  به وجود نمی آیند، بلکه در اثر واکنش مستقیم میان  $Ti$  و  $C$  عنصری با مذاب  $Si$  نفوذ داده شده به وجود می آیند [۲۵]. با توجه به شکل ۱-۵ مشاهده می شود که دو نمونه سنتز شده با پریفورم  $Ti/C$  دارای مقدار زیادی ناخالصی  $TiC$  و  $SiC$  هستند و به طور کلی نمونه های مناسبی نیستند، زیرا همان طور که اشاره شد، در این نمونه ها، برای تشکیل  $Ti_3SiC_2$  باید راه طولانی تری طی شود و همچنین شرایط برای تولید ناخالصی های مختلف مهیا است. از طرفی، با مقایسه الگوهای XRD موجود در دو شکل ۱-۵ و نیز با توجه به شکل ۲ مشاهده می شود که نمونه های کربن آن از طریق کربن اکتیو تامین شده نسبت به نمونه حاوی گرافیت دارای  $SiC$  بیشتری است که به دلیل خاصیت واکنش پذیری بیشتر کربن اکتیو نسبت به گرافیت است.

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 می آورد که بر اساس واکنش ۳ یک فاز حیاتی برای تولید  $Ti_3SiC_2$  به حساب می آید؛ بنابراین وجود مقدار کمی  $Si$  در ترکیب اولیه می تواند مفید باشد و شرایط را برای تشکیل بیشتر فاز  $Ti_3SiC_2$  فراهم سازد [۲۴، ۱۷]. در واقع، در فرآیند تشکیل  $Ti_3SiC_2$ ، اهمیت ظهور یوتکتیک  $Ti-Si$ ، به دلیل افزایش نرخ واکنش است، یعنی در حین  $Ti-Si$  مذاب خوارانی، 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 می شود 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 می افتد و  $SiC$  تولید می شود، که این کربن می تواند از ابتدا به ترکیب اضافه شده باشد و یا اینکه ناشی از کربن قالب باشد [۲۴، ۱۷].

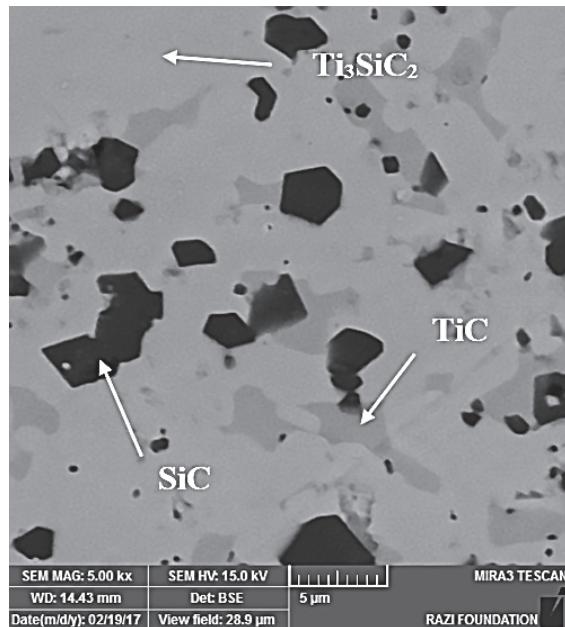


با بررسی و مقایسه  $\Delta G$  دو واکنش ۱ و ۵ با استفاده از نرم افزارهای HSC و Factsage [۲۸، ۲۷] مشخص شد که در محدوده دمای  $1500^{\circ}C$  که محدوده دمایی این پژوهش می باشد،  $\Delta G$  این دو واکنش تقریبا در یک محدوده قرار داشته و در نتیجه هر دو واکنش شانس یکسانی برای انجام شدن دارند. یعنی  $Si$  تمايل 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 [۲۵، ۱۰] و همکارانش

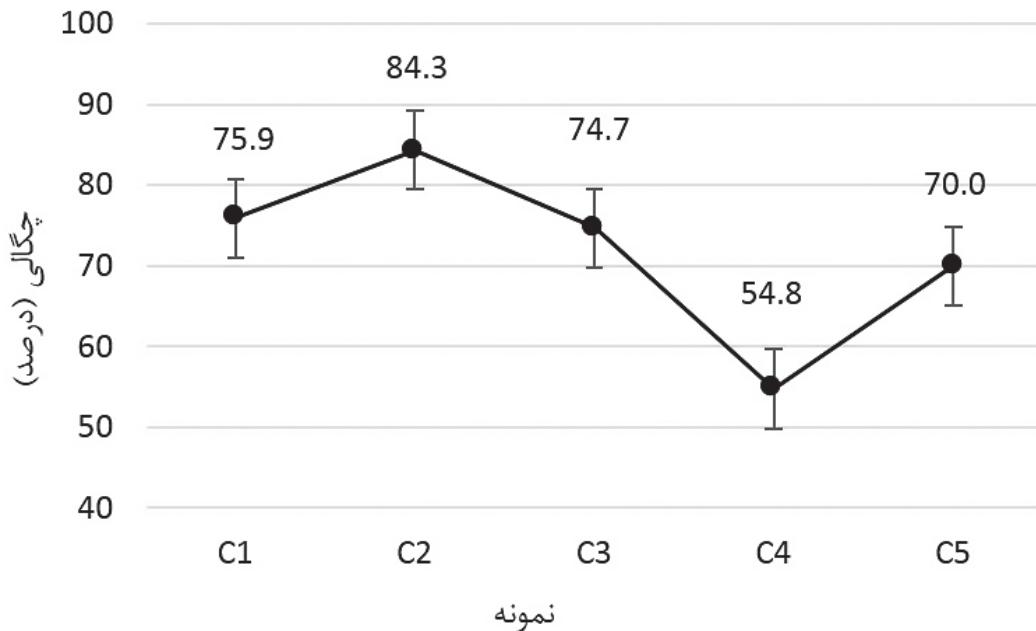
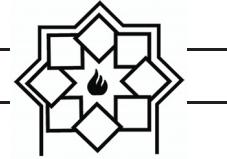


در نتیجه بیشتر از گرافیت با Si وارد واکنش شده است. به هر حال به نظر می‌رسد که استفاده از پریفورم Ti/C برای سنتز  $Ti_3SiC_2$  انتخاب مناسبی نیست زیرا مقدار فاز  $Ti_3SiC_2$  در هر دو نمونه پایین است. در نتیجه، با مقایسه همه نمونه‌های سنتز شده در این پژوهش و با توجه به آنالیز پراش اشعه ایکس و آزمون ریتویلد مشخص شد که نمونه‌ای با ترکیب پریفورم 3TiC/0.3Si 3 $Ti_3SiC_2$  سنتز شده دارد. شکل ۲ نمودار تغییرات درصد فازی در نمونه‌های C1 تا C5 که از آزمون ریتویلد به دست آمده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه C3 با ۷۷٪ دارای بیشترین مقدار  $Ti_3SiC_2$  است. البته درصد مکسیم فاز سنتز شده علاوه بر ترکیب اولیه به سایر پارامترهای مذاب خوارانی 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. همان‌طور 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. همان‌طور 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 نمونه‌های 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. همان‌طور 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 پیش‌سازه 3TiC/0.3Si ۳ زمان آسیاب ۱۵ دقیقه، فشار پرس ۸۰ و ۳ برابر مقدار استوکیومتری شمش سنتز شده است.

چگالی بسیار پایین نمونه C4 به دلیل ترکهای سطحی زیاد در این نمونه است که درواقع می‌توان گفت این نمونه فاقد اعتیار است، اما بهمنظور 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 مذاب خوارانی، 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 پنهانه در این پژوهش شناخته شده بود دارای چگالی نسبی ۷۶٪ درصد است.



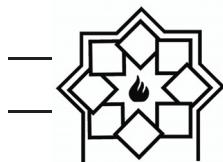
شکل ۴- نمودار تغییرات چگالی نسبی نمونه های C5 تا C1

میزان تخلخل های موجود در نمونه از مفهوم چگالی نسبی استفاده شده است. در واقع وجود تخلخل های زیاد در درون نمونه باعث کاهش مقاومت قطعه در مقابل جسم فرورونده می شود. شکل ۵- ب تغییرات سختی در مقایسه با تغییرات چگالی نسبی را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود به جز نمونه C4، تغییرات چگالی و سختی در سایر نمونه ها 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 ترک های موجود در آن بوده و به صورت یکنواخت در کل نمونه پخش نشده و سختی از نقاطی گرفته شده که قادر ترک بوده، درنتیجه بر روی سختی تأثیری نداشته است.

### ۲-۳- ساختار نanolایه ای مکس فاز $Ti_3SiC_2$

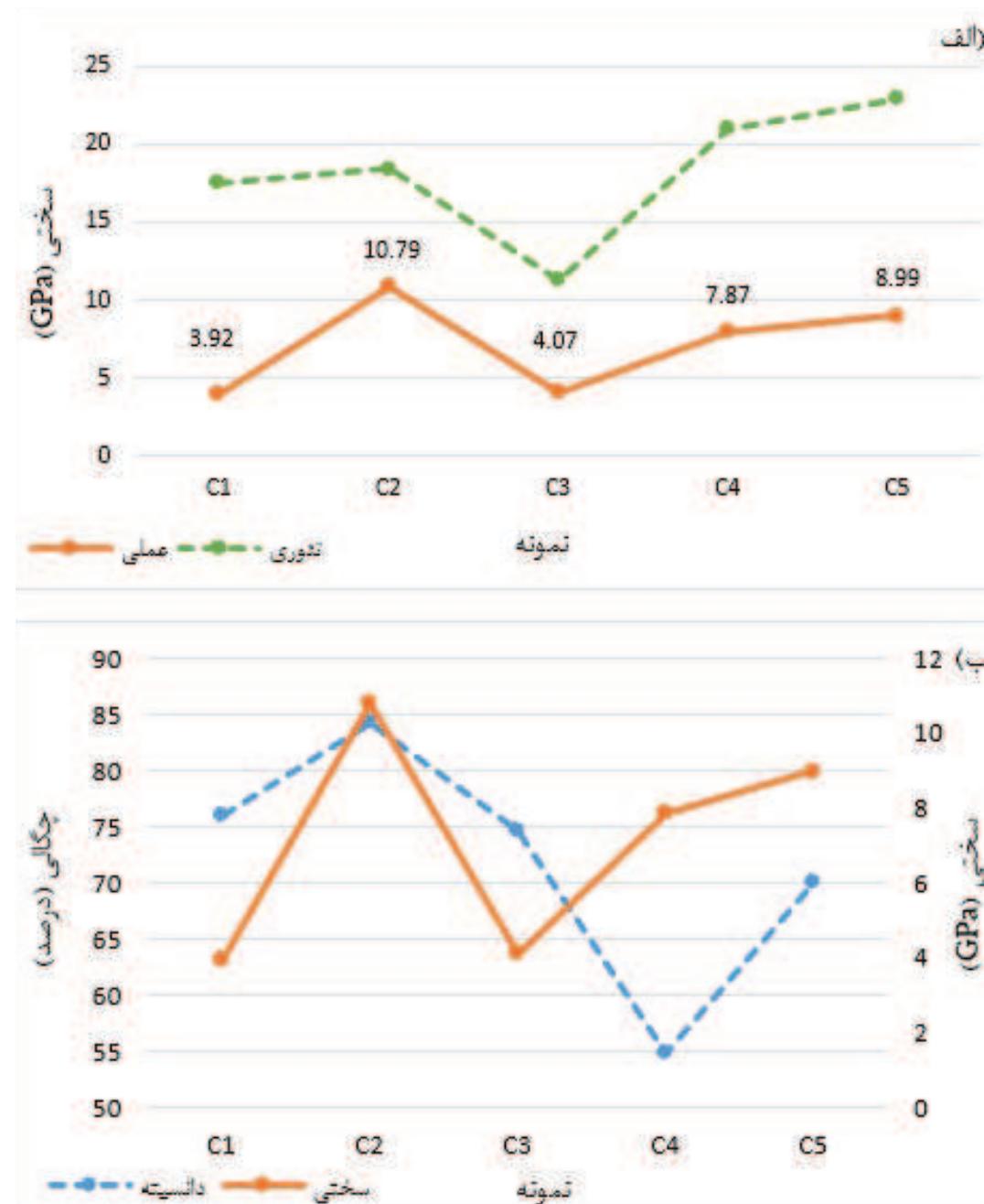
یکی از ویژگی های اصلی مکس فازها که علت بسیاری از

به طور کلی سختی یک نمونه به دو عامل نوع فاز و تخلخل های موجود در نمونه وابسته است و تغییرات آن تابع برآیندی از این دو عامل می باشد. شکل ۵- الف تغییرات سختی عملی که با استفاده از دستگاه سختی سنج اندازه گیری شده را در کنار سختی تئوری که با استفاده از قانون مخلوطها محاسبه شده را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود تغییرات سختی تئوری و عملی کاملاً با یکدیگر مطابقت دارند؛ اما اختلاف میان آن ها می تواند به دو عامل بستگی داشته باشد، اول اینکه سختی های موجود در مراجع، برای هر فاز به صورت بازه ای 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 فاز های موجود، به تخلخل های موجود در نمونه نیز وابسته است که در اینجا برای سنجش

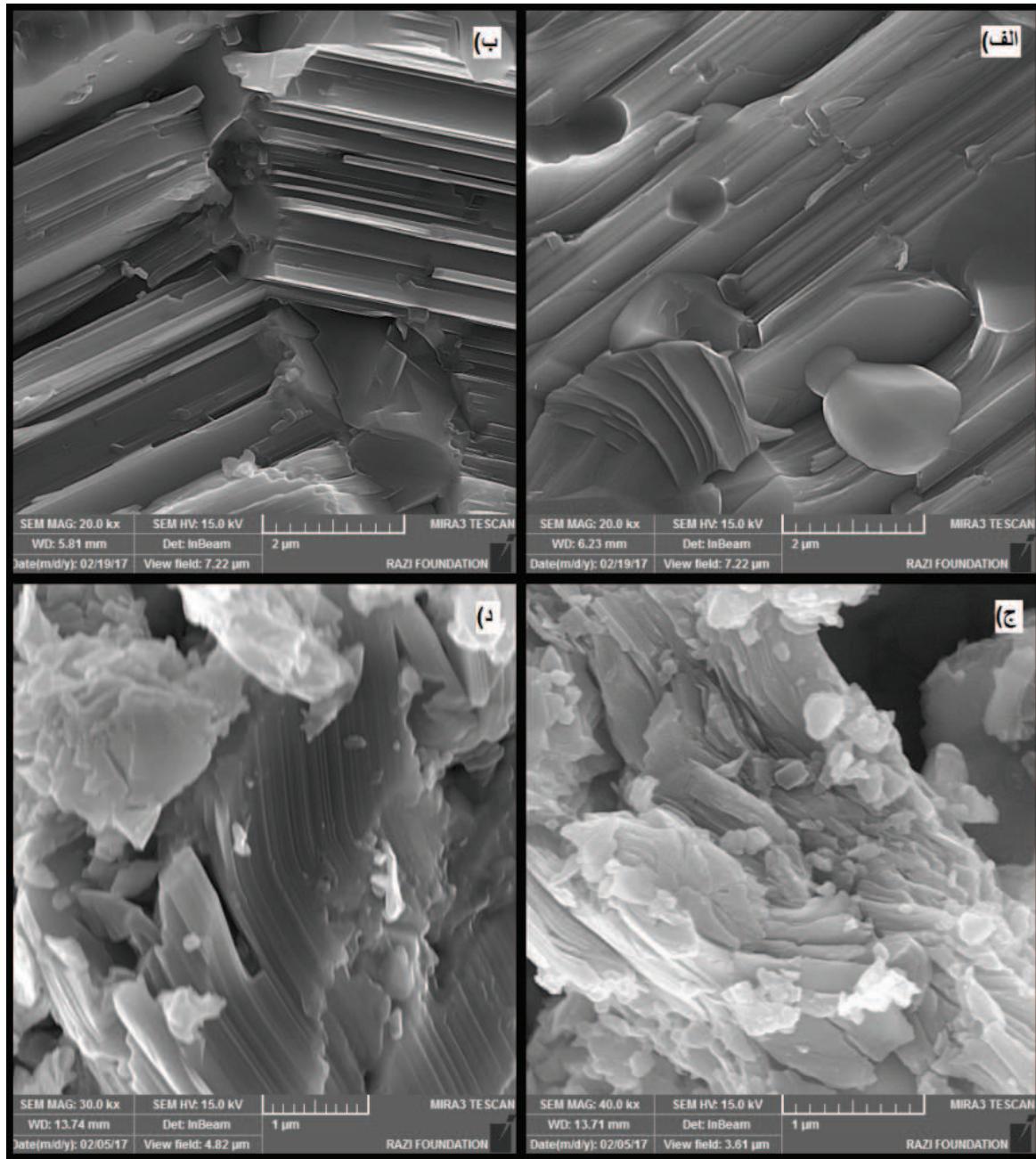
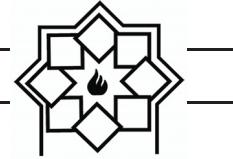


نمونه  $Ti_3SiC_2$  و تصاویر موجود در شکل ۶-ج و د از ذرات کنده شده در اثر خراش سطحی نمونه های  $Ti_3SiC_2$  گرفته شده است. همان طور که مشاهده می شود ساختار لایه ای به وضوح در این تصاویر دیده می شود.

خواص منحصر به فرد این مواد می باشد ساختار نانولایه ای آن ها 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



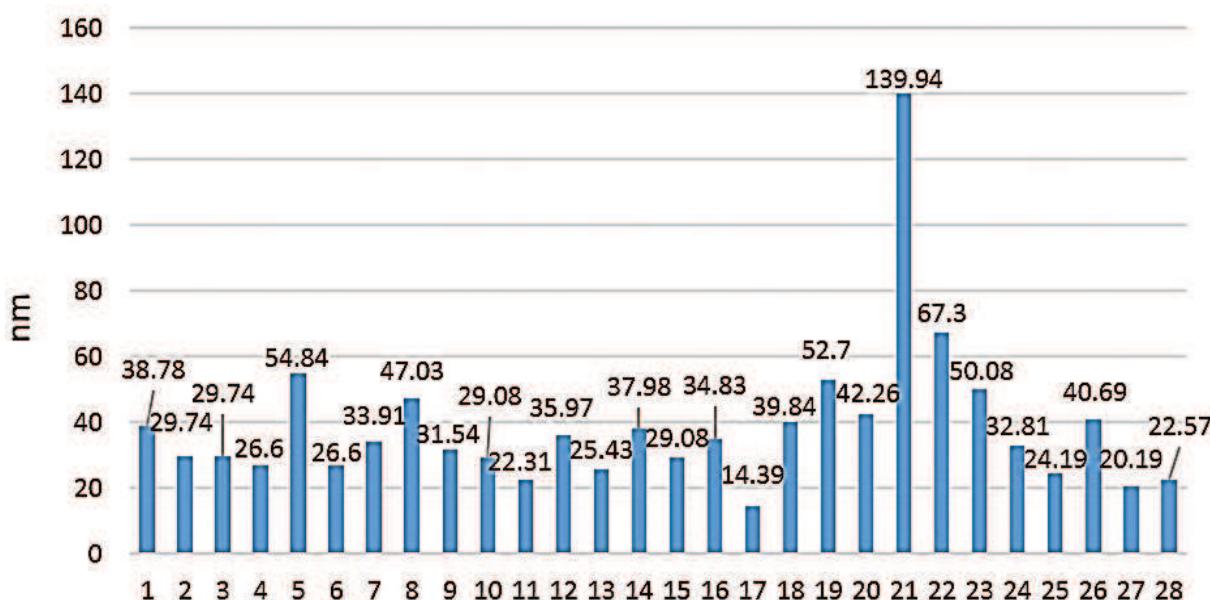
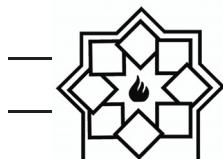
شکل ۵-الف) مقایسه سختی عملی (خط) و سختی تئوری ( نقطه چین) و ب) مقایسه سختی و چگالی نسبی نمونه های C1 تا C5.



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 بوده. میانگین این داده‌ها ۳۸/۵۸ nm بوده.

شکل ۷- نمودار پراکندگی اندازه نانولایه‌های  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

## مراجع

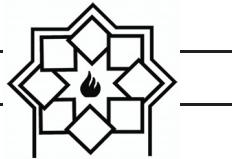
- [1] M. W. Barsoum and T. El-Raghy, "Synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ," Journal of the American Ceramic Society, vol. 79(7), PP. 1953-1956, 1996.
- [2] B.Nan, X.Yin, L.Zhang and L.Cheng, "Three-Dimensional Printing of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -Based 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  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  and  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ," Journal of materials research, vol. 21(9), pp. 2401-2407, 2006.
- [4] SS. Hwang, J. Han, D. Lee and SW. Park, "Synthesis of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  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

## ۴- نتیجه‌گیری

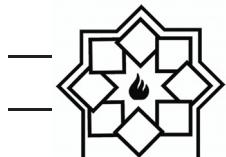
یکی از مهم‌ترین پارامترها در سنتز مکس‌فاز نانولایه  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  بالک با استفاده از فرآیند مذاب‌خوارانی واکنشی (RMI) انتخاب پریفورمی با ترکیب مناسب است.

در این پژوهش برای اولین بار مشخص شد که از میان ترکیب‌های مختلفی که در سنتز مکس‌فاز  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  با روش RMI قابل استفاده هستند، پریفورمی حاوی پودر  $\text{TiC}$  و مقدار کمی پودر  $\text{Si}$  (که در این پژوهش  $0.3 \text{ mol}$ ) انتخاب شد) بهترین نتیجه را به دنبال دارد.

همچنین مشخص شد که استفاده از پریفورمی با ترکیب پودرهای  $\text{Ti}$  و  $\text{C}$  اصلاً مناسب نیست و منجر به تولید قطعه ای با مقدار زیادی ناخالصی می‌شود. از طرفی میانگین اندازه نانولایه‌های مکس‌فاز  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  نیز محاسبه شد که برابر با  $38/58 \text{ nm}$  بود که اثبات می‌کند اندازه این لایه‌ها در محدوده نانو قرار دارد.



- [13] L. Wang, X. Yin, X. Fan, P. Greil, and N. Travitzky, "Ti<sub>3</sub>Si(Al)C<sub>2</sub>-based ceramics fabricated by reactive melt infiltration with Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub> 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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>—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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>," 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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>," 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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 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. Zavalianos, and S. R. Kalidindi, "Processing and mechanical properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>: 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. Zavalianos, M. W. Barsoum, and S. R. Kalidindi, "Damage mechanisms around hardness indentations in Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>," 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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>," 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<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>-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](http://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 Hosseini Zadeh<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.