

## بررسی تأثیر جایگزینی سیلیسیم با آلومینیم بر رفتار سنتزی ترکیبات بر پایه $Ti_5Si_3$ تهیه شده به روش سنتز خود احتراقی دما بالای فعال شده مکانیکی

کیان کسرائی<sup>\*</sup>، سید علی طیبی فرد<sup>۱</sup>، اسماعیل صلاحی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۹۲/۳/۱۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۳/۵/۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۳/۵/۲۸

### چکیده

سیلیساید تیتانیم ( $Ti_5Si_3$ ) بدلیل داشتن خواص ویژه مطلوب بعنوان یکی از مواد مورد توجه برای کاربرد های سازه ای دما بالا شناخته می شود. در این پژوهش نانو آلیاژها و کامپوزیت های بر پایه  $Ti_5Si_3$  به روش سنتز خود احتراقی دما بالای فعال شده مکانیکی تولید شد. برای این منظور پودرهای  $Ti$ ،  $Si$  و  $Al$  بر طبق استوکیومتری های  $Ti_{62.5}Si_{37.5}$ ،  $Ti_{62.5}Si_{30}Al_{7.5}$  و  $Ti_{62.5}Si_{22.5}Al_{15}$  توزین و توسط آسیاب سیاره ای پر انرژی مخلوط شدند. نمونه برداری در زمان های ۳ و ۶ ساعت انجام پذیرفت. پودر های بدست آمده از آسیاب توسط پرس تک محور فشرده شدند و برای انجام واکنش SHS به کوره تیوبی اتمسفر کنترل فرستاده شدند. نتایج بدست آمده از پراش پرتو ایکس XRD نشانگر سنتز فاز اصلی  $Ti_5Si_3$  در تمامی نمونه هاست. با افزایش مقادیر آلومینیم در کنار فاز اصلی  $Ti_5Si_3$  فاز جانبی  $Ti_3Al$  قابل تشخیص می باشد. محاسبه اندازه کریستالیت ها بر اساس روابط مربوط به پهن شدگی پیک ها نشانگر سنتز نمونه هایی در ابعاد نانومتری می باشد که با افزایش  $Al$  این امر تشدید می شود. تصاویر بدست آمده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مجهز به آنالیزگر تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) نشانگر جایگزینی مقادیر قابل ملاحظه از اتم های  $Al$  در شبکه کریستالی  $Ti_5Si_3$  و تشکیل محلول جامد  $Ti_5(Si,Al)_3$  می باشد.

کلمات کلیدی: سیلیساید تیتانیم، آلومینیم، MASHS، ترکیب نانو ساختار.

## Effect of substitution of Si by Al on the structural and microstructural properties of nano $Ti_5Si_3$ based alloys prepared by MASHS

Kian Kasraee<sup>\*</sup>1, Ali Tayebifard<sup>1</sup> and Smaeil Salahi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Material & Energy Research Center (MERC), Karaj, Iran

**Abstract**  $Ti_5Si_3$  has gained significant attention as a high temperature structural material due to its unique combination of properties. In the present work nanostructured  $Ti_5Si_3$  based alloys and composites were synthesized by using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis (MASHS). For this purpose,  $Ti$ ,  $Si$  and  $Al$  were mixed according to nominal compositions of  $Ti_{62.5}Si_{37.5}$ ,  $Ti_{62.5}Si_{30}Al_{7.5}$  and  $Ti_{62.5}Si_{22.5}Al_{15}$  and milled by high energy ball milling for 3 and 6 h. The milled powders were pressed to form pellets and then green compacts were placed in a tube furnace to synthesize. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) analytical technique and scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy-dispersive spectrum (EDS) analyzer. The results have shown,  $Ti_5Si_3$  were synthesized in all samples as main phase.  $Ti_3Al$  is synthesized beside the  $Ti_5Si_3$  in the  $Ti_{62.5}Si_{22.5}Al_{15}$  composition. Crystallites size of  $Ti_5Si_3$  which had been synthesized by MASHS process was measured by Williamson-hall method. Results showed the entire MASHS product have crystallites size under 100 nm. The EDS results have shown that significant amount of  $Si$  can be replaced by  $Al$  in the  $Ti_5Si_3$  structure.

**Keywords:** Titanium silicide; SHS; Mechanical activation; Nano composite.

## ۱- مقدمه

$Ti_5Si_3$  دلیل دارا بودن خواص ویژه مطلوب بعنوان یکی از بهترین گزینه ها برای کاربردهای سازه ای دما بالا شناخته می شود. نقطه ذوب بسیار بالا ( $2130^{\circ}C$ ) ناشی از ترکیب منحصر بفرد پیوندهای کووالانت، فلزی و یونی، دانسیته پایین  $4/32 \text{ g/cm}^3$ ، قابلیت حفظ استحکام تا دمای  $1200^{\circ}C$ ، مقاومت به خزش و اکسیداسیون تا زیر دمای  $850^{\circ}C$  و مقاومت به سایش مطلوب از مزایای این ترکیب برای کاربرد در دماهای بالا و محیط های خورنده است [۱-۴].

ساختار کریستالی  $Ti_5Si_3$  هگزاگونال  $D_{8h}$  و از نوع  $Mn_5Si_3$  بوده با تقارن بسیار کم در ساختار کریستالی که سبب کاهش چکش خواری و تافنس شکست ماده می گردد. ثوابت شبکه در ساختار کریستالی ماده بدین شرح می باشد  $a=0/7466 \text{ nm}$  و  $c=0/5151 \text{ nm}$ ، چقرمگی شکست  $Ti_5Si_3$  در زیر دمای تبدیل تردی به نرمی در حدود  $2/5 \text{ MPam}^{1/2}$  که سبب بروز شکست ترد قبل از تغییر شکل پلاستیک می شود [۵].

با وجود روش های مختلف تهیه  $Ti_5Si_3$  خواص مطلوب مانند تافنس شکست مناسب هنوز بدست نیامده است [۷،۶].  $Ti_5Si_3$  توانایی حل کردن مقادیر کوچک اتم های بین نشین مانند کربن، نیتروژن، برم، اکسیژن و یا سایر ناخالصی ها را در فضاهای اکتاهدرال خود را دارد ولی تأثیر این مواد بر بهبود چقرمگی شکست ماده مشهود نمی باشد زیرا قابلیت انحلال این مواد بسیار اندک می باشد [۵].

راه حل جایگزین تشکیل محلول جامد جانشینی با یک عنصر فلزی یا ایجاد کامپوزیت برای بهبود ریزساختار و خواص  $Ti_5Si_3$  می باشد. تحقیقات بسیاری بر روی سیستم دوتایی  $Ti-Si$  انجام شده ولی کارهای تحقیقاتی کمی به سیستم سه تایی  $Me-Ti-Si$  ( $Me = \text{عنصر فلزی}$ ) اختصاص یافته است [۱۰،۹،۸]. در تحقیقی که بر روی تأثیر عنصر آهن در سنتز دما بالای خود پیشرونده  $Ti_5Si_3$  در سیستم سه تایی  $Ti-Si-Fe$  انجام شده مشاهده شده که با اضافه شدن آهن اندازه ذرات بشدت کاهش می یابد. تغییر فاز و ریزساختار بسیار مشهود می باشد. بعلاوه، آهن فاز مایع بیشتری نیز برای

تولید  $Ti_5Si_3$  از محلول در هنگام واکنش و رسوب فراهم می آورد [۱۰].

در هر صورت تحقیقاتی کمی بر روی سیستم سه تایی  $Ti-Al-Si$  انجام شده است. گفته شده که در صورت وجود  $8 \text{ wt.}\%$  آلومینیم تافنس شکست  $Ti_5Si_3$  در دمای اتاق بشدت افزایش می یابد و دمای تبدیل تردی به نرمی بشدت کاهش می یابد [۱۱].

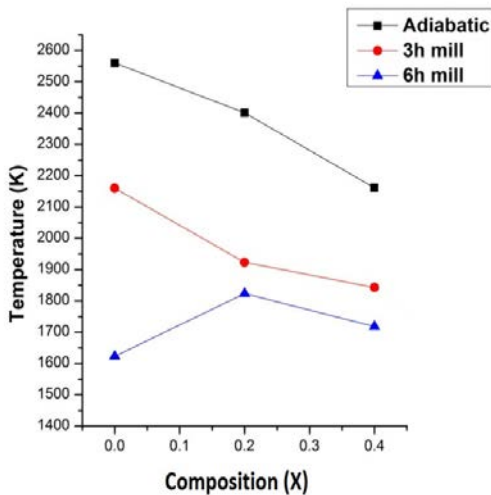
اخیراً سنتز احتراقی خودپیشرونده (SHS) بعنوان جایگزین روش های سنتی سنتز مواد نوین مهندسی بدلیل مزایای فراوان از جمله مصرف انرژی پایین، سادگی تجهیزات و خلوص بالای محصول مورد توجه قرار گرفته است [۱۲،۳].

روش SHS با وجود مزایای فراوان به دلیل گرمای فوق العاده بالای آزاد شده حین واکنش در نمونه سبب رشد دانه های نمونه شده که خواص نهایی آن را تحت تأثیر قرار می دهد [۱۳،۱۴]. امروزه ویژگی های مواد نانو ساختار کاملاً روشن و اثبات شده است. لذا می بایست با انتخاب سازو کار مناسب ضمن بهره گیری از ویژگی های روش SHS ویژگی های نانومتری را به آن اضافه نمود. از جمله تلاش هایی که اخیراً در این زمینه انجام گرفته استفاده از روش MASHS (سنتز احتراقی دما بالای فعال شده مکانیکی) است [۱۲]. این روش در حقیقت تلفیقی از دو روش SHS و MA (آلیاژسازی مکانیکی) می باشد، بطوریکه پودرهای اولیه برای زمان های کوتاهی توسط آسیاب پرانرژی اکتیو شده و سپس برای انجام واکنش SHS مورد استفاده قرار می گیرند. در حقیقت فعال سازی مکانیکی سبب افزایش تعداد مراکز جوانه زنی شده و رشد دانه ها با افزایش تعداد جوانه ها کاهش می یابد [۱۵].

## ۲- مواد و روش تحقیق

پودر های تیتانیم با خلوص بالای ۹۸ درصد با دانه بندی زیر  $150 \mu\text{m}$  میکرون محصول شرکت Merck، سیلیسیم با خلوص بالای ۹۹ درصد و دانه بندی زیر  $150 \mu\text{m}$  میکرون محصول شرکت Merck و آلومینیم با خلوص بالای ۹۹ درصد و دانه بندی زیر  $150 \mu\text{m}$  میکرون محصول شرکت Fluka بعنوان مواد اولیه برای تهیه ترکیبات  $Ti_{62.5}Si_{37.5}$ ،  $Ti_{62.5}Si_{30}Al_{7.5}$  و

باشد. در اصل آلومینیم بصورت فاز مذاب در واکنش شرکت می‌کند در نتیجه هرچه میزان آلومینیم در ترکیب بیشتر باشد گرمای بیشتری از واکنش صرف ذوب شدن آن می‌شود [۱۳]. نکته قابل توجه دیگر در این شکل کاهش دمای احتراق با افزایش زمان فعال سازی می‌باشد دلیل این امر به تشکیل مقادیری از محصولات در مرحله آسیاب بر می‌گردد که در ادامه توضیح داده خواهد شد.



شکل ۱. دمای آدیاباتیک و احتراق نمونه های سنتز شده با زمان های فعال سازی ۳ و ۶ ساعت

### ۲-۳ آنالیز فازی

شکل (۲) الگوی پراش نمونه های با استوکیومتری  $X=0$  را قبل از عملیات آسیاب، آسیاب کاری شده و سنتز شده در زمان های ۳، ۶ ساعت را نشان می‌دهد. مطابق این شکل بعد از ۳ ساعت آسیاب کاری تنها پیکهای قابل ردیابی همان پیکهای مواد اولیه هستند. به عبارت دیگر در مدت زمان ۳ ساعت آسیاب فازهای سنتز شده و ناخواسته در پودرهای آسیاب شده دیده نمی‌شود. البته پهن شدگی پیکها در مقایسه با الگوهای پودر مخلوط قبل از آسیاب مشهود است ضمن اینکه افزایش شدت پیکهای Ti نسبت به Si در الگوی پراش نیز از دیگر نکات قابل توجه الگو می‌باشد. با توجه به اینکه پودر Ti نسبت به Si چکش خوار تر است و بسادگی خرد نمی‌شود بنابراین نسبت به ذرات Si از ذرات بزرگتری برخوردار است و پیکهای بلندتری را نمایش می‌دهد. ادامه آسیاب کاری بمدت ۶ ساعت علاوه بر پهن تر شدن پیک های مواد اولیه

$Ti_{62.5}Si_{22.5}Si_{15}$  توزین و توسط آسیاب سیاره ای پر انرژی در زمان های ۳ و ۶ ساعت با نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱ مخلوط شدند. برای جلوگیری از اکسیداسیون، عملیات آسیاب کاری و نمونه برداری تحت اتمسفر آرگون انجام پذیرفت. بعد از نمونه برداری پودر های بدست آمده در فشاری در حدود 300MPa توسط پرس تک محور به صورت پلت فشرده شده و برای سنتز تحت واکنش SHS به کوره تیوبی تحت اتمسفر آرگون فرستاده شدند. به منظور تشخیص نوع فازهای بدست آمده بعد از آسیاب و بعد از سنتز از دستگاه دیفراکتومتر اشعه ایکس فیلیپس مدل pw 3710 با پرتو Cu K $\alpha$  و برای بررسی ریز ساختار نمونه های سنتز شده، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA/TESCAN مورد استفاده قرار گرفت. همچنین دمای احتراق نمونه های سنتزی به کمک پیرومتر اندازه گیری شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی های ترمودینامیکی و آنالیز حرارتی

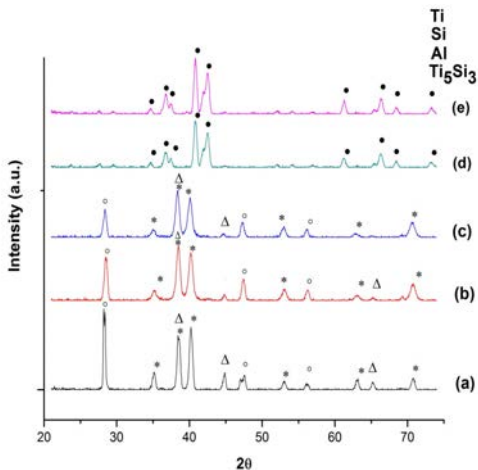
یکی از مؤلفه های انجام پذیر بودن واکنش ها توسط فرآیند SHS، داشتن دمای آدیاباتیک  $T_{ad} > 1800K$  می‌باشد [۶]. دمای آدیاباتیک را می‌توان با این فرض محاسبه کرد که انتالپی واکنش تنها صرف گرم کردن محصولات شده و هیچگونه اتلاف حرارت به محیط وجود نداشته باشد. در حقیقت دمای آدیاباتیک بیشترین دمایی است که در طی واکنش می‌توان به آن رسید و بر طبق رابطه (۱) محاسبه می‌شود [۱۶].

معادله (۱)

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \int_{298}^{T_{ad}} C_p(\text{product}) dt$$

شکل (۱) تأثیر حضور آلومینیم بر روی دمای احتراق و آدیاباتیک در سیستم Ti-Si-Al را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل مشخص است با افزایش آلومینیم دمای احتراق و آدیاباتیک کاهش می‌یابد که این امر ممکن است به دو دلیل رخ دهد: اول اینکه با افزایش آلومینیم گرمای آزاد شده توسط تیتانیم و سیلیسیم در هر نمونه کاهش می‌یابد و دوم اینکه آلومینیم در محدوده دمایی  $2127^{\circ}C - 660^{\circ}C$  بصورت مذاب می

بعد از ۶ ساعت آسیاب هیچگونه فاز نا خواسته ای در محیط آسیاب تشکیل نشده است. در حقیقت حضور Al حتی بمیزان کم مانع از انجام واکنش در محفظه آسیاب شده است. دلیل این پدیده به ماهیت پودر های Si و Al در سیستم برمی گردد، جایی که Al بعنوان فاز نرم و چکش خوار در کنار فاز ترد سیلیسیم قرار دارد. در سیستم های حاوی یک جزء چکش خوار در کنار یک جز ترد ابتدا جزء چکش خوار دچار تغییر شکل و پهن شدگی می گردد در حالی که جزء ترد دچار خردایش می شود. ذرات خرد شده فاز ترد توسط فاز نرم احاطه و محصور می شوند. با ادامه خردایش فاز نرم دچار کار سختی شده و دچار خردایش می گردد [۱۷]. این امر مانع از برخورد های موثر بین Si و Ti و تشکیل فاز  $Ti_5Si_3$  در محفظه آسیاب شده است.

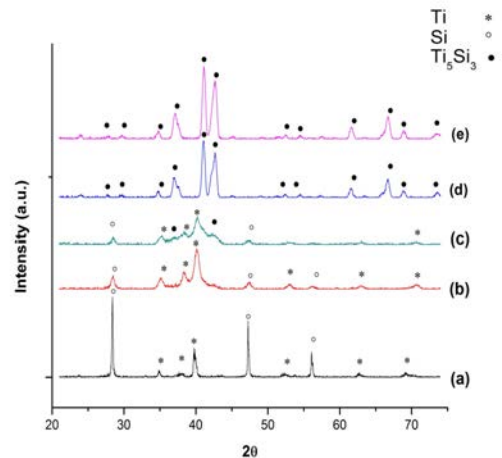


شکل ۳. الگوی پراش نمونه های با ترکیب  $X=0.2$  بدون آسیاب (a) پس از ۳ ساعت فعال سازی (b) پس از ۶ ساعت فعال سازی (c) پس از ۳ ساعت فعال سازی (d) سنتز شده پس از ۳ ساعت فعال سازی (e) سنتز شده پس از ۶ ساعت فعال سازی

الگوی پراش نمونه های سنتز شده نشان می دهد که اگرچه جایگزینی آلومینیم با سیلیسیم سبب تشکیل فازی جدیدی نشده است ولی این جایگزینی منجر به جابجایی در پیک های اصلی بسمت زوایای کوچکتر شده است. دلیل این پدیده جایگزینی اتم های Al با Si در داخل شبکه  $Ti_5Si_3$  و تشکیل محلول جامد  $Ti_5(Si,Al)_3$  می باشد. با توجه به شعاع بیشتر Al نسبت به Si شیفت پیک ها بسمت زوایای کوچکتر برای برقراری رابطه براگ ضروری می باشد [۱۳]. شکل (۴) پیک اصلی  $Ti_5Si_3$  سنتز شده برای نمونه های با ترکیب  $X=0$  و  $X=0.2$  را در محدوده  $40^\circ$  تا  $41.5^\circ$  درجه را نشان

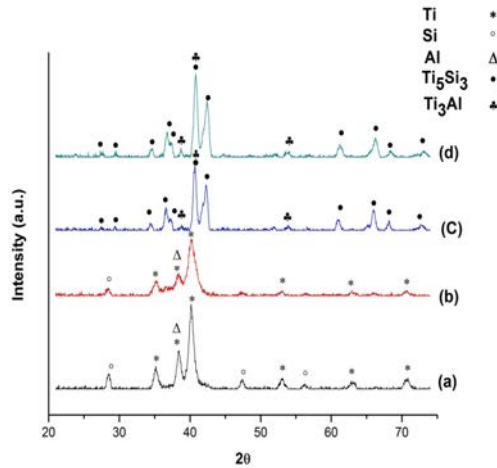
نسبت به زمان های کمتر آسیا، سبب تغییرات فازی در الگوی پراش و تشکیل فاز  $Ti_5Si_3$  در محفظه آسیا شد. اگرچه هدف از عملیات آسیا در روش MASHS تنها فعال سازی مواد اولیه می باشد ولی ادعا شده است که حضور مقادیر کم محصول نهایی در سیستم مورد استفاده برای انجام واکنش می تواند بعنوان کند کننده بر ویژگی های محصول نهایی تأثیر بگذارد و در مواقعی نیز مفید باشد [۱۵].

همانطور که مشخص است نمونه ها در هردو زمان آسیا بطور کامل سنتز شده اند بطوریکه اثری از فازهای واسطه و یا مواد اولیه درون الگوها قابل مشاهده نمی باشد. در نهایت اینکه پیکهای فازهای این نمونه ها تا حدودی دچار پهن شدگی هستند که می توان با روشهای ویژه بررسی پهن شدگی پیکها اندازه بلورکهای نمونه های سنتز شده را بدست آورد. جالب اینجاست که نمونه های آماده شده تحت شرایط یادشده از نظر فازهای سنتز شده چندان به زمان آسیاب (۳ یا ۶) حساس نیستند.



شکل ۲. الگوی پراش نمونه های با ترکیب  $X=0$  بدون آسیاب (a) پس از ۳ ساعت فعال سازی (b) پس از ۶ ساعت فعال سازی (c) پس از ۳ ساعت فعال سازی (d) سنتز شده پس از ۳ ساعت فعال سازی (e) سنتز شده پس از ۶ ساعت فعال سازی

شکل (۳) الگوی پراش نمونه های با استوکیومتری  $X=0.2$  را قبل از عملیات آسیا، آسیا کاری شده و سنتز شده در زمان های ۳، ۶ ساعت را نشان می دهد. بررسی الگوی های پراش نمونه های بعد از آسیاب نشان می دهد که حتی



شکل ۵. الگوی پراش نمونه های با ترکیب  $X=0.4$  (b) پس از ۳ ساعت فعال سازی (c) پس از ۶ ساعت فعال سازی (d) سنتز شده پس از ۳ ساعت فعال سازی (e) سنتز شده پس از ۶ ساعت فعال سازی

جدول ۱. اندازه کریستالیت ها و میکرو کرنش فاز  $Ti_5Si_3$  سنتز

شده با ترکیب های مختلف پس از ۳ و ۶ ساعت فعال سازی

مکانیکی با نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱

میکروکرنش		اندازه کریستالیتها (nm)		مقدار X
۶h	۳h	۶h	۳h	
۰/۲۵	۰/۲۳	۴۸	۵۵	۰
۰/۳۶	۰/۲۴	۴۰	۴۳	۰/۲
۰/۴۲	۰/۴	۳۸	۴۲	۰/۴

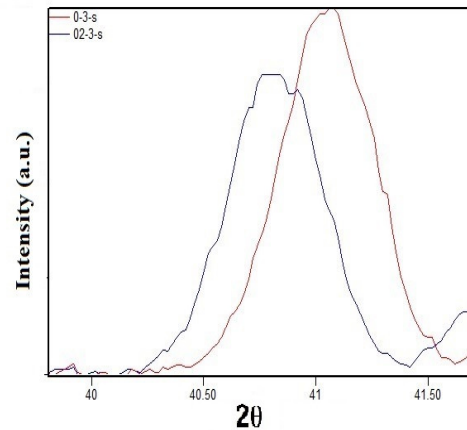
جدول (۱) اندازه کریستالیت ها و میکرو کرنش فاز  $Ti_5Si_3$  سنتز شده پس از ۳ و ۶ ساعت فعال سازی مکانیکی با نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱، محاسبه شده به روش ویلیامسون- هال (رابطه ۲)، در نمونه های با ترکیب  $X=0, 0.2, 0.4$  را نشان می دهد.

$$\beta \cos \theta = 0.9 \lambda / d + 2 \varepsilon \sin \theta \quad \text{معادله (۲)}$$

جائیکه  $\beta$  عرض پیک در نصف شدت ماکزیمم،  $D$  اندازه کریستالیت،  $\varepsilon$  کرنش شبکه و  $\theta$  زاویه براگ است. با توجه به جدول پایین افزایش زمان فعال سازی سبب کاهش اندازه کریستالیت ها شده است. این کاهش بدلائل مختلفی رخ می دهد دلیل اول اینکه افزایش بیشتر زمان آسیا کاری منجر به پدید آمدن مراکز هتروژن جوانه زنی بیشتری می گردد

می دهد. انتقال پیک اصلی  $Ti_5Si_3$  بسمت زوایای کوچکتر تشکیل محلول جامد  $Ti_5(Si,Al)_3$  برای نمونه حاوی Al نشان می دهد [۱۸].

با افزایش مقدار آلومینیم در ترکیب مواد اولیه به میزان  $X=0.4$  پیک های مربوط به فاز ثانویه  $Ti_3Al$  در نمونه های سنتزی قابل ردگیری می باشند (شکل ۵). هرچند فاز اصلی همچنان فاز  $Ti_5Si_3$  می باشد. حضور این فازها نشان دهنده شرکت Al در واکنش SHS می باشد. بدلیل گرمای تشکیل پایین فاز  $Ti_3Al$  ( $\Delta H = -98.324 \text{ kJ/mol.K}$ ) امکان تشکیل این فاز توسط واکنش SHS وجود ندارد مگر اینکه حرارت مورد نیاز برای انجام واکنش توسط منبع خارجی مانند پیش گرم کردن سیستم و یا انجام یک واکنش گرمازا تأمین شده باشد.



شکل ۴. نمایش محدوده  $40-41.5$  درجه پیک اصلی  $Ti_5Si_3$  سنتز شده برای نمونه های با ترکیب  $X=0$  و  $X=0.2$ .

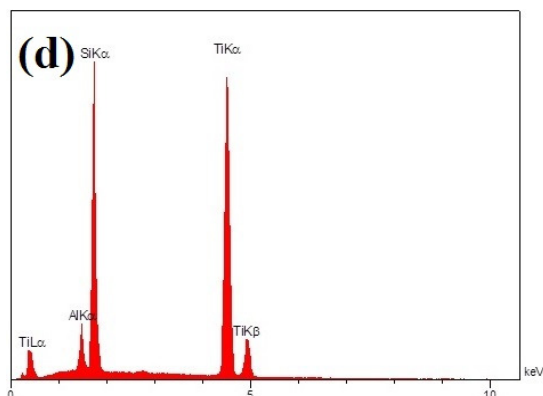
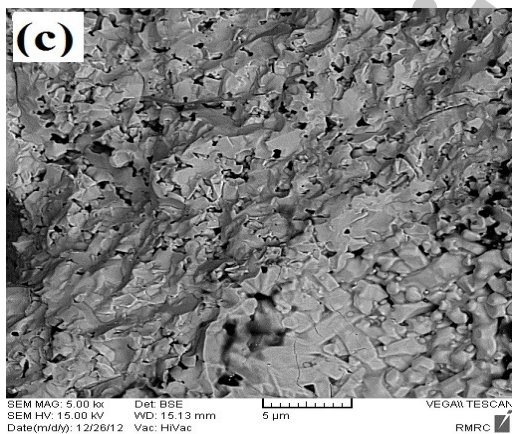
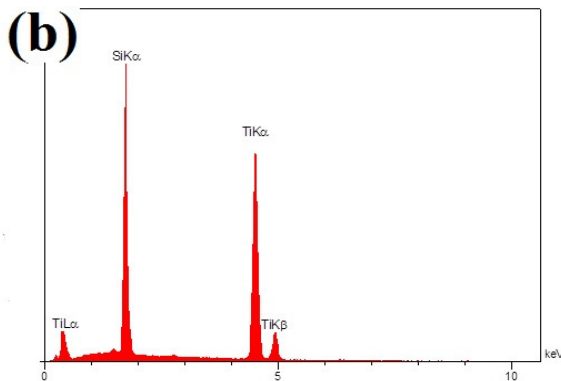
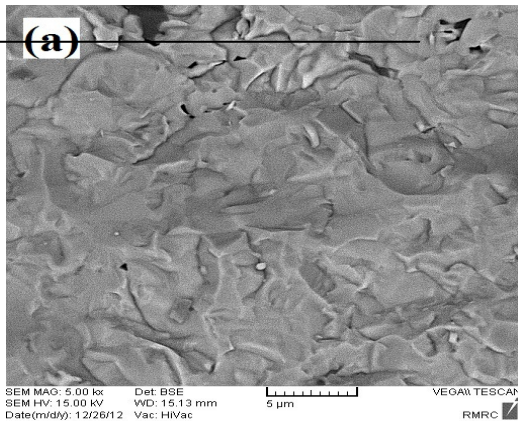
ضمن اینکه فعال سازی مکانیکی با کاهش در اندازه ذرات و افزایش سطوح تماس بین واکنش دهنده ها میزان واکنش را افزایش و سد انرژی اکتیواسیون را کاهش می دهد [۱۵]. به نظر می رسد که تشکیل فاز  $Ti_5Si_3$  با قابلیت گرمایی مطلوب و همچنین وقوع پدیده پیش گرمایش در کوره به همراه فعال سازی مکانیکی سبب تشکیل این فاز توسط واکنش MASHS شده است. افزایش Al همچنین سبب انتقال بیشتر پیک های  $Ti_5Si_3$  بسمت زوایای کوچکتر شده است، که نمایانگر انحلال بیشتر آلومینیم در شبکه  $Ti_5Si_3$  می باشد.

و دلیل دوم اینکه افزایش زمان آسیا کاری به ۶ ساعت سبب سنتز مقادیری فاز  $Ti_5Si_3$  در محفظه آسیا شده است (شکل ۲) این فاز همانطور که اشاره شد بعنوان کند کننده عمل کرده و سبب کاهش دمای سنتز شده است، این کاهش دما از وقوع پدیده رشد دانه ها جلوگیری کرده و سبب سنتز محصولات ریز دانه تر شده است. به همین دلیل نمونه  $X=0$  (بیشترین مقدار فاز سنتز شده در محفظه آسیا) بیشترین تغییرات در اندازه دانه نسبت به زمان را دارا می باشد [۱۹].

ضمن اینکه اندازه کریستالیت ها با افزایش مقدار آلومینیم در ترکیب نیز کاهش می یابند دلیل این امر نیز به گرمای آزاد شده کمتر در حین سنتز با افزایش مقدار آلومینیم در ترکیب بر می گردد (شکل ۱) [۱۸].

### ۳-۳- آنالیز ریز ساختاری

شکل (۶) تصاویر SEM با مد الکترون برگشتی  $(BSE)^2$  بهمراه الگوی  $(EDX)^3$  از سطح شکست نمونه های سنتز شده با ترکیب  $X=0, 0.2, 0.4$  بعد از ۳ ساعت فعال سازی را نشان می دهد. همانطور که از شکل مشخص است هنگامیکه  $X=0$  تنها حضور تک فاز  $Ti_5Si_3$  قابل مشاهده است. با افزایش مقدار Al در ترکیب بمیزان  $X=0.2$  نمونه همچنان تک فاز باقی می ماند با این تفاوت که ظهور پیک های Al در الگوی EDX نمونه نشانگر سنتز محلول جامد  $Ti_5(Si,Al)_3$  می باشد. با افزایش بیشتر Al بمیزان  $X=0.4$  وجود فاز دوم در نمونه قابل تشخیص می باشد. در این شکل نقاط روشن مربوط به فاز  $Ti_5Si_3$  و نقاط تیره تر مربوط به فاز  $Ti_3Al$  می باشد. الگوی EDX گرفته شده از نقاط روشن A این نمونه نشان دهنده حضور بیشتر Al در ترکیب فاز  $Ti_5Si_3$  نسبت به نمونه با ترکیب  $X=0.2$  می باشد که نمایانگر افزایش حلالیت Al در شبکه سیلیساید حاصله می باشد. نتیجه مشابهی نیز از الگوی مربوط به نقطه تیره تر B مربوط به فاز  $Ti_3Al$  مبنی بر حضور پیک های Si در الگوی EDX ترکیب  $Ti_3Al$  بدست می آید.



<sup>2</sup> . Backscattered Electron

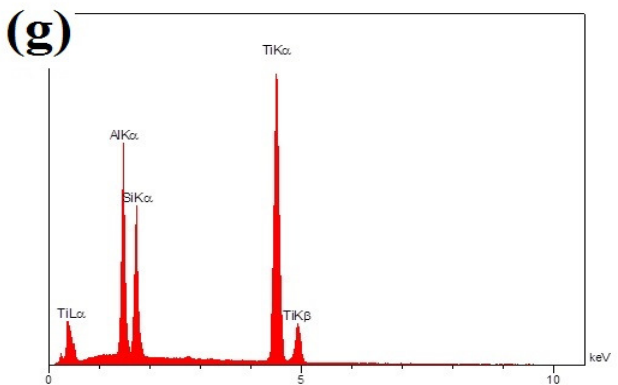
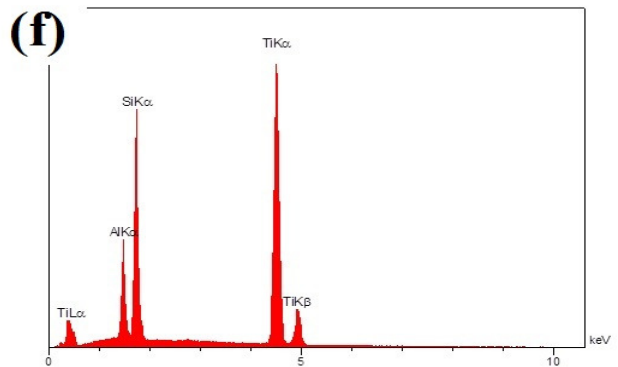
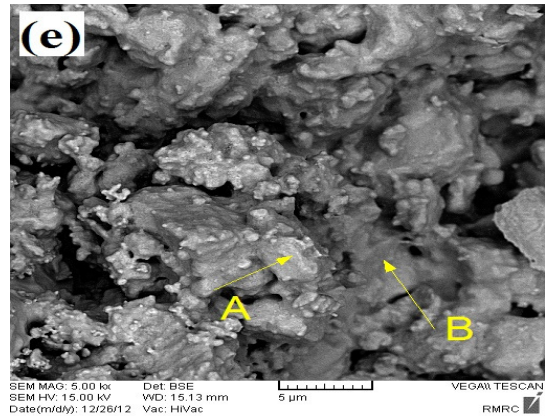
<sup>3</sup> . energy-dispersive spectrum (EDS) analyzer [www.SID.ir](http://www.SID.ir)

#### ۴- نتیجه گیری

۱. سنتز موفقیت آمیز نانو ساختارهای بر پایه  $Ti_5Si_3$  به روش MASHS
۲. کاهش اندازه کریستالیت‌ها ناشی از افزایش زمان فعال سازی قبل از عملیات سنتز
۳. قابلیت حلالت گسترده Al در ترکیب  $Ti_5Si_3$  و تشکیل محلول جامد  $Ti_5(Si,Al)_3$
۴. به تعویق افتادن تشکیل  $Ti_5Si_3$  در محفظه آسیاب و کاهش اندازه بلورکهای نهایی در اثر حضور Al در مخلوط اولیه
۵. ردیابی فاز جانبی  $Ti_3Al$  در کنار فاز اصلی  $Ti_5Si_3$  با افزایش Al

#### مراجع

1. C.L. Yeha, R.F. Li, Chem. Eng. J. "A Comparative Study on Combustion Synthesis of Ti-Si Compounds", 147 (2009) 405e411.
2. Mitra, Metall. Mater. Trans. "Effect of Fe Addition On Self-Propagating High temperature Synthesis of  $Ti_5Si_3$  in Fe-Ti-Si System", A29 (1998) 1629e1641.
3. H. Amel-farzad, J. Vahdati-Khaki, A. Haerian, A. Youssefi, "Combustion wave stability in diluted  $TiO_2/Al/C$  system in atmospheric air", Solid State Sci. 10 (2008) 1958e1969.
4. N.N. Thadhani, R.A. Graham, T. Royal, E. Dunbar, M.U. Anderson, G.T. Holman, "Shock-induced chemical reactions in titanium-silicon powder mixtures of different morphologies: time-resolved pressure measurements and materials analysis", J. Appl. Phys. 82 (1997) 1113-1128.
5. R. Mitra, "Microstructure and Mechanical Behavior of Reaction Hot-Pressed Titanium Silicide and Titanium Silicide-Based Alloys and Composites", Metall. Mater. Trans. A, 1998, 29A, p 1629-1641.
6. J. Trambukis and Z. A. Munir, "Effect of Particle Dispersion on the Mechanism of Combustion Synthesis of Titanium Silicide", J. Am. Cer. Soc., 73 (1990) 1240-1255.
7. S. Reuss, H. Vehoff, "Temperature dependence of the fracture toughness of single phase and two phase intermetallics", scripta Metallurgica et Materialia, 24, (1990) 1021-1026. [8] A. Shilpa, J.C. Eric, Z. Sergei, K. Robert, M. Clifford, J. Alloys Compd. 314 (2001) 99-102.
8. B.Y. Kang, H.S. Ryoo, W. Hwang, S.K. Hwang, S.W. Kim, "Explosion synthesis of  $Ti_5Si_3$ -Cu intermetallic compound", Mater Sci Eng A 270 (1999) 330-338.
9. Q.L. Guan, H.Y. Wang, S.L. Li, W.N. Zhang, S.J. Lü, Q.C. Jiang, "Effect of Fe addition on self propagating high-temperature synthesis of  $Ti_5Si_3$  in Fe-Ti-Si system", J Alloy Compd, 456 (2008), 79-84.



شکل ۶. تصاویر SEM در مد BSE به همراه آنالیز EDX از محصولات سنتز شده بعد از ۳ ساعت فعال سازی (a) تصویر SEM ترکیب  $X=0$  (b) آنالیز EDX ترکیب  $X=0$  (c) تصویر SEM ترکیب  $X=0.2$  (d) آنالیز EDX ترکیب  $X=0.2$  (e) تصویر SEM ترکیب  $X=0.4$  (f) آنالیز EDX ترکیب  $X=0.4$  (g) آنالیز EDX نقطه A نقطه B

11. H. Vehoff, S. Reuss, W. Vogt, P. Specht, "Zhou," Characterization of mechanically alloyed Ti-Al-Si powder blends and their subsequent thermal stability" *Struct. Intermetall.* (1993) 657-663.
12. C.L. Yeh and R.F. Lic, "Formation of TiAl-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and TiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> In Situ Composites by Combustion Synthesis", *Intermetallics*, 2008, 16, p 64-70.
13. M. Zha, H.Y.Wang, S.T. Li, S.L. Li, Q.L. Guan, Q.C. Jiang, "Influence of Al addition on the products of self-propagating high-temperature synthesis of Al-Ti-Si system", *Mater Chem Phys* 114 (2009) 709-715.
14. N. S. Stoloff, "Pulsed Current Activated Combustion Synthesis and Consolidation of Nanostructured TaSi<sub>2</sub>", *Mat. Sci. Eng. A261*: 169-180(1999).
15. P. Mossino "Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis", *Ceramics International* 30 (2004) 311-332.
16. C. R. Bowen, B. Derby, self propagating high temperature synthesis of ceramic materials, *Brit Ceramic T*, 96 (1997) 25-31.
17. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science* 46 (2001) 1-184.
18. K. Kasraee, A. Tayebifard, E. Salahi, "Effect of substitution of Si by Al on microstructure and synthesis behavior of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> based alloys fabricated by mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis", *Advanced Powder Technology* 24 (2014) 885-890.
19. K. Kasraee, A. Tayebifard, E. Salahi, "Investigation of Pre-milling Effect on Synthesis of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>
20. Prepared by MASHS, SHS, and MA", *Journal of Materials Engineering and Performance* 22(2013) 3742-3748.

Archive of SID