



Research Paper

Synthesis of Ti₃AlC₂ MAX phase by MASHS

*Maryam Akhlaghi¹, Seyed Ali Tayebifard¹, Esmaeil Salahi², Mehdi ShahediAsl³, Gert Schmidt⁴

- 1- Semiconductors Department, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Iran.
- 2- Ceramics Department, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Iran.
- 3- Department of Mechanical Engineering, University of MohagheghArdabili, Ardabil, Iran.
- 4- Faculty of Mechanical, Process and Energy Engineering, TU Bergakademie, Freiberg, Germany.

Citation: Akhlaghi M, Tayebifard S.A, Salahi E, ShahediAsl M, Schmidt G. Synthesis of Ti₃AlC₂ MAX phase by MASHS. Metallurgical Engineering 2019: 22(1):65-74 http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.99970.1225

doj : http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.99970.1225

ABSTRACT

Titanium aluminum carbide was prepared employing mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis process. The formation mechanism of Ti₃AlC₂ MAX phase using elemental titanium, aluminum and carbon (graphite) powders synthesized via two different preparation methods, wave propagation and thermal explosion synthesis techniques, were investigated. The combustion reaction products were characterized by differential thermal analysis, scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis. Although Ti₃AlC₂ was recognized as the dominant synthesis product, in both techniques, the formation of TiC was also verified as a byproduct. The MAX phase produced in the tubular furnace (thermal explosion mode) was purer than that synthesized in the reaction chamber (wave propagation mode). The results disclosed that the formation of TiC and TiAl compounds have significant roles on the combustion synthesis of Ti₃AlC, MAX phase.

Keywords: Mechanical activation, Self-propagating high-temperature synthesis, MAX phase, Ti₃AlC₂.

Received: 19 December 2018 Accepted: 10 April 2019

•••••••

* Corresponding Author:

Maryam Akhlaghi, PhD

Address: Semiconductors Department, Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Iran.

Tel: +98 (9358055086)

E-mail: maryam.akhlaghi@gmail.com

www.SID.ir



ArchivelofsH

سنتز خودپیشرونده دما بالای کاربید تیتانیم آلومینیم به کمک فعالسازی مکانیکی

^{*}مریم اخلاقی^۱، سیدعلی طیبیفرد^۱، اسمعیل صلاحی^۲، مهدی شاهدی اصل^۳، گرت اشمیت^۴

۱- پژوهشکده نیمههادیها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

۲- پژوهشکده سرامیکها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

۳- گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

۴- دانشکده مهندسی مکانیک، فرآیند و انرژی، دانشگاه صنعتی فرایبورگ، آلمان.

چکیدہ

در پژوهش حاضر، سنتز ترکیب سهتایی ₋Ti₃AIC با استفاده از مواد اولیه تیتانیم، آلومینیم و گرافیت به روش سنتز خودپیشرونده دما بالای فعال شده مکانیکی انجام شد. سنتز این ترکیب در مد انفجار حرارتی با استفاده از مواد اولیه به نسبت Ti:AI:C=3:1:2 در کوره تیوبی انجام گرفت و سازوکار تشکیل این ترکیب بررسی شد. مشخصهیابی محصول سنتز به کمک گرماسنجی افتراقی، میکروسکوپهای الکترونی روبشی و عبوری و پاش پرتو ایکس انجام شد. هر چند ترکیب _عTi₃AIC به عنوان فاز اصلی محصول سنتز شناسایی شد، تشکیل محصول جانبی Tic در کنار فاز اصلی نیز اجتناب ناپذیر بود. بررسیها نشان داد که تشکیل ترکیبهای Tij دما بالای فاز عالی Ti در کنار فاز اصلی نیز اجتناب ناپذیر بود. بررسیها نشان داد که تشکیل ترکیبهای Ti و TiJ نقش اساسی در سنتز خودپیشرونده دما بالای فاز عامی Ti

واژههای کلیدی: فعالسازی مکانیکی، سنتز خودپیشرونده دما بالا، فاز مکس، کاربید تیتانیم آلومینیم.

دریافت: ۱۳۹۷/۹/۲۸ پذیرش: ۱۳۹۸/۱/۲۱

۱. مقدمه

ترکیبهای کاربیدی سهتایی لایهای ۲in+1AlC، متعلق به گروهی از مواد سرامیکی موسوم به فازهای مکس با فرمول عمومی M₁₊₁AX است که در آن M یک فلز واسطه، A عنصری از گروه اصلی A (NAI, INA) کربن یا نیتروژن و اندیس n از یک تا سه در تغییر است (۱)، (۲)، (۳) و (۴). فازهای مکس بهدلیل داشتن مجموعهای از مزایای فلزات و سرامیکها، بهطور گستردهای مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته و کاربرد آنها را کرده است. این ترکیبات دارای ویژگی دوگانه هستند. فازهای مکس مانند فلزات، رسانای قوی الکتریسیته و گرما هستند، قابلیت ماشینکاری دارند، در برابر شوک گرمایی به خوبی مقاومت میکنند و در دمای بالا شکل پذیری خوبی از خود نشان میدهند. از سوی دیگر، برخی از خواص مواد سرامیکی نیز در این ترکیبات دیده میشود که از آن جمله میتوان به مقاومت مطلوب در برابر اکسید شدن، سفتی و استحکام بالا

* نویسنده مسئول:

نشانی: کُرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمههادیها. تلفن: (۹۳۵۸۰۵۵۰۸۶) ۹۹ یست الکترونیکی: maryam.akhlaghi@gmail.com

www.SID.ir

اشاره کرد که ضمن داشتن دمای ذوب بالا و خواص دیرگدازی، از پایداری ساختاری و گرمایی خوبی نیز برخوردارند. این ترکیبات مانند سرامیکها کمابیش سبک هستند (۲)، (۳)، (۴)، (۵)، (۶) و (۷).

ترکیب _Ti₃AlC برای نخستین بار با استفاده از مخلوط پودرهای Ti/TiAl/Al₄C₃/C به شکل پرس سرد و سپس تحت گاز آرگون سنتز شد(۸). ساختار بلوری این ترکیب، شش وجهی لایهای است. ثابتهای شبکه آن ۳۰۷۵۳ گرم بر شش وجهی لایهای است و چگالی نظری ۴/۲۵ گرم بر Ti₃AlC نابومتر است و چگالی نظری ۲۰۲۵ گرم بر سانتیمتر مکعب دارد. پژوهشگران گزارش کردند که _ALC سانتیمتر مکعب دارد. پژوهشگران گزارش کردند که _ALC سانتیمتر مکعب دارد. پژوهشگران گزارش کردند که _ALC سانتیمتر مکعب دارد. پژوهشگران گزارش کردند که _ri₃AlC سانتیمتر مکعب دارد. پژوهشگران گزارش کردند که _ri₃AlC سانتیمتر مکعب دارد. پژوهشگران گزارش کردند که _ri₃AlC تا دمای ۲۰۳۰ درجه سانتیگراد تجزیه می شود (۹). تولید ترکیب روش پرس ایزواستاتیک گرم(۱۰) و مخلوط _ri/Al/T به روش تفجوشی جامد–مایع (۱۱) گزارش شده است.

روش سنتزخودپیشرونده دما بالای فعال شده مکانیکی (MASHS)، از یک مرحله آسیاکاری پر انرژی کوتاه مدت قبل

ر. دکتر مریم اخلاقی





شكل ١. تصاوير ميكروسكوپي الكتروني روبشي تهيه شده از مواد اوليه: (الف) تيتانيم، (ب) ألومينيم (پ) گرافيت

از انجام فرآیند سنتز خودپیشرونده دما بالا تشکیل شده است. در این مرحله، واکنش پذیری پودرهای آسیاشده افزایش مییابد که منجر به خلوص بالاتر محصول نهایی می شود. این روش به گونه موفقیت آمیزی برای سنتز قطعات بین فلزی و فازهای MAX استفاده شده است (۱۲)و (۱۳). پژوهش حاضر بر روی سنتز فاز ₂Ti₃AlC با به کارگیری روش MASHS و با استفاده از مواد اولیه عنصری آلومینیم، تیتانیم و گرافیت متمرکز است. در این راستا از میان دو مد واکنش سنتز احتراقی (انفجار حرارتی و انتشار موج)، مد واکنش انفجار حرارتی که در کوره تیوبی قابل انجام است، انتخاب شد.

۲. مواد و روش تحقیق

مواد و فر آیند

در این پژوهش با هدف دستیابی به ترکیب سهتایی Ti₃AlC₂ به ترکیب سهتایی Ti₃AlC₂ بهروش سنتز خودپیشرونده دما بالا، از پودر فلزی تیتانیم، پودر فلزی آلومینیم و پودر گرافیت استفاده شد که اطلاعات فنی آنها در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱. اطلاعات فنی مواد اولیه

اندازه دانه	خلوص (%)	تأمين كننده	مواد اوليه
<40 µm	٩٩/۵	Alfa Aesar	تيتانيم
<60 µm	٩٩	Fluka	آلومينيم
<50 μm	٩٩/۵	Merck	گرافیت

فاز مکس ${}_{2}{\rm Ti}_{3}{\rm AlC}_{2}$ براساس واکنش زیر سنتز میشود. بنابراین برای دستیابی به ترکیب سهتایی مذکور، پودرهای تیتانیم، آلومینیم و کربن با نسبتهای ۳، ۱ و ۲ مخلوط شدند. 3Ti+Al+2C = ${\rm Ti}_{3}{\rm AlC}_{2}$ ${\rm T}_{ad}$ = 2085K (14)

مواد اولیه پس از توزین دقیق به کمک ترازو، با استفاده از آسیاب پرانرژی سیارهای در محفظه و گلولههای فولادی تحت گاز آرگون با فشار ۲ بار (برای جلوگیری از اکسید شدن مواد اولیه) با یکدیگر مخلوط شدند. سرعت آسیاکاری ۳۰۰ دور بر دقیقه، www.SID.ir

نسبت گلوله به پودر ۱۰ به ۱ و زمان آسیاکاری یک و دو ساعت انتخاب شد. پس از انجام فعالسازی مکانیکی، با استفاده از پرس سرد تک محوره و فشار ۳۰۰ مگاپاسکال بهصورت نمونههای استوانهای شکل به قطر ۱۰ میلیمتر و ارتفاع ۱۵ میلیمتر متراکم شدند. چگالی خام بهدست آمده حدود ۶۰ درصد برآورد شد.

تولید محصولات به روش سنتز خودپیشرونده دما بالا در کوره تیوبی با مد انفجار حرارتی انجام گرفت. کوره مورد استفاده دارای محفظهای از جنس کوارتز و قابلیت گرمایش تا بیشینه ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد بود. این کوره از نوع اتمسفر کنترل بود که جریان گاز خنثی از انتهای لوله کوارتزی در آن برقرار شد. کوره دارای منطقه گرمایشی یکنواخت ساخت پژوهشگاه مواد و انرژی بود. برای اندازه گیری دمای احتراق نمونهها از پیرومتر استفاده شد. شایان ذکر است که نمونههای خام به شکل ناگهانی و پس از رسیدن کوره به دمای بیشینه، درون منطقه گرمایشی یکنواخت قرار داده شدند.

مشخصهيابي

پس از فعالسازی مکانیکی وپیش از سنتز پودر، با استفاده از آنالیز گرمایی، تخمینی از دما و زمان مناسب برای سنتز این ترکیب بهدست آمد. گرماسنجی افتراقی مخلوط 3Ti:Al:2C پس از یک ساعت آسیاکاری با نرخ گرمایش ۹۰ درجه سانتی گراد بر دقيقه تحت جريان گاز آرگون با خلوص بالا و با استفاده از آلفا-آلومینا با خلوص ۹۹/۹ درصد بهعنوان مرجع انجام شد. برای اندازه گیری دمای احتراق نمونه ها از پیرومتر قابل حمل استفاده شد که قابلیت اندازه گیری دما در بازه ۷۰۰ تا ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد را داشت و تعداد پاسخها در واحد زمان ۱۰ داده در هر ثانیه بود. شناسایی فازی و ساختاری مواد اولیه پیش و پس از آسیا کردن و محصولات سنتز شده با استفاده از پراش پرتو ايكس (Philips PW 3710, Cu lamp, λ=1.54 Å, 40 kV, 30 mA) و ميكروسكوپى الكترونى روبشى (FEI ESEM Quanta 200) مجهز به آشکارساز عنصری (™EDAX TEAM) انجام شد. همچنین برای سنجش اندازه کریستالیتها، میکروسکویی الكتروني عبوري (Jeol JEM-3000F) مورد استفاده قرار گرفت.

بهار ۱۳۹۸ . دوره ۲۲ . شماره ۱





شکل ۲. آنالیز پراش پرتو ایکس نمونههای ۱ و ۲ ساعت آسیاشده مخلوط تیتانیم، آلومینیم و گرافیت

۳. نتایج و بحث

تصاویر تهیه شده به کمک میکروسکوپی الکترونی روبشی از مواد اولیه در شکل ۱ آورده شده است. تصاویر نشان میدهد که اندازه ذرات مورد استفاده مطابق با اطلاعات ارائه شده در جدول ۱ است.

شکل ۲ نشاندهنده طیفهای پراش پرتو ایکس نمونههای یک و دو ساعت آسیاکاری شده مخلوط تیتانیم، آلومینیم و گرافیت با سرعت ۳۰۳ است. همانطور که در تصویر دیده می شود پیکهای مربوط به هریک از مواد اولیه در الگوی پراش مشخص هستند و ترکیب یا فاز جدیدی در مخلوط پودر آسیاکاری شده پس از فرآیندفعالسازی مکانیکی دیده نمی شود.

شکل ۳ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مخلوط پودرهای تیتانیم، آلومینیم و گرافیت را پس از فعالسازی مکانیکی بهمدت یک ساعت نشان میدهد. با توجه به آنالیز طیفسنجی توزیع انرژی، پراکندگی همگن پودرهای فعال شده مشهود است.

در شکل ۴ نتیجه گرماسنجی افتراقی ترکیب ₁Ti₃AlC پس از انجام یک ساعت آسیاکاری نشان داده شده است. این نمودار، یک پیک گرماگیر و یک پیک گرمازای اصلی را نشان میدهد. دمای شروع واکنش گرماگیر برابر با ۶۶۰/۷۸ درجه سانتی گراد در مخلوط AC:TC:TTi دیده میشود. ظهور این پدیده گرماگیر نزدیک به نقطه ذوب آلومینیم (۶۶۰ درجه انجام واکنش گرمازای تشکیل ترکیب بینفلزی و ترکیب سهگانه است. واکنش گرمازای تشکیل ترکیب بینفلزی و ترکیب مهای ۱۱۳۵ درجه سانتی گراد آغاز میشود (۱۵). تشکیل دمای ماتک ازاد شده ناشی از آن و واکنش این ترکیب با

www.SID.ir

TiAI مطابق سازوکار تشکیل ترکیب ₂Ti₃AIC که در ادامه بحث خواهد شد، منجر به تشکیل این فاز MAX شده است.

دمای بی درروتر کیب Ti₃AlC بیش از ۲۰۰۰ کلوین است، بنابراین خودانتشاری در سنتز ماده به آسانی رخ می دهد که می تواند سبب پیشرفت واکنش شود (۱۶). از این رو، نیازی به فعال سازی مکانیکی طولانی مدت برای آغاز سنتز خودپیشرونده نیست و آسیا کردن بیشتر برای اختلاط همگن مواد اولیه و افزایش تنش درونی در آنها به منظور افزایش معداد محل های جوانهزنی و دستیابی به ساختار نانو انجام می شود. طیف های پراش پرتو ایکس پودرهای سنتز شده در کوره تیوبی که به مدت یک و دو ساعت فعال سازی مکانیکی شدهاند، در شکل ۵ نمایش داده شده است.

همانگونه که در الگوهای پراش برای هر دو زمان فعالسازی یک و دو ساعت دیده می شود، هرچند محصول غالب، ₂ Ti₃AlC است ولى مقدارى TiC نيز به عنوان محصول جانبی تولید شده است. در نتایج پراش پرتو ایکس حاصل از یودرهای فعالسازی مکانیکی شده بهمدت زمان دو ساعت، افزون بر سنتز فازهای ri₃AlC₂ و Ti, پیکهای فاز Ti₂AlC نیز دیده می شود. دمای گزارش شده با پیرومتر (شکل ۶) از بیشینه دمایی که نمونهها در هنگام سنتز تجربه میکنند، نشان میدهد که نمونه آسیا شده بهمدت یک ساعت به حدود ۱۵۳۰ درجه سانتی گراد میرسد، در حالی که در نمونه آسیا شده بهمدت دو ساعت، دمای در حدود ۱۷۸۰ درجه سانتی گراد ثبت شده است. با توجه به این دو نکته که فاز Ti₃AIC₂ در دمای حدود ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد به دو ترکیب TiAl و TiC تجزیه می شود و زمان کل انجام واکنش بسیار کوتاه (حدود سه دقیقه) است؛ باید توجه کرد که در نمونهای که بهمدت دو ساعت آسیاکاری و سپس در کوره تیوبی سنتز شدهاست، بهدلیل تجربه دمای بالاتر، میزان بیشتری از فاز



شکل ۳. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و نقشه آنالیز عنصری مخلوط آسیاکاری شده بهمدت یک ساعت



Ti:Al:C=3:1:2 شكل ۴. نتيجه گرماسنجى افتراقى مخلوط پودر www.SID.ir



شکل ۵. طیفهای پراش پرتو ایکس ترکیب _zTi₃AlC سنتزشده در کوره تیوبی برای پودرهای فعالسازیشده به مدت الف) یک و ب) دو ساعت





شکل ۶. تغییرات دمای اندازه گیری شده در کوره تیوبی برای نمونههای فعال شده به مدت (الف) یک ساعت و (ب) دو ساعت

			•	
دو ساعت	یک ساعت	زمان فعالسازی مکانیکی		
14	39	Ti ₃ AIC ₂		
>100	76	فاز سنتز شده TiC		

جدول ۱. اندازه بلورک (نانومتر) فازهای سنتز شده در کوره تیوبی

Ti₃AlC₂ تجزیه شده و در اثر انجام واکنش TiAl+TiC=Ti₂AlC، فاز ثانویه از ترکیب سهتایی CI-Al-T سنتز میشود.

درصد وزنی فازهای سنتز شده برای نمونههای آسیا شده در هر دو زمان یک و دو ساعت، اندازه گیری و در شکل ۷ گزارش شده است. آنالیز کمّی با نرمافزار X'Pert و به روش ریتولد (۱۷) و (۱۸) انجام گرفت. همان گونه که دیده می شود درصد وزنی فاز _{۲۱٬}AlC₇ سنتزشده در نمونه فعالسازی شده بهمدت یک ساعت (۸۵ درصد وزنی) بیشتر از مقدار سنتز شده این فاز در نمونه فعالسازی شده بهمدت دو ساعت (۵۰ درصد وزنی) است. هرچند نسبت استوکیومتری برای پودرهای اولیه تیتانیم، آلومینیم و گرافیت برای دستیابی به ترکیب نهایی Ti₃AIC₂ محاسبه شده است، پیدایش فاز TiC بهعنوان محصول جانبی که نشان از تلفات آلومینیم بهخاطر فشار بخار بالا و نقطه ذوب پایین آن دارد، اجتنابناپذیر است. بررسیهای پژوهشگران دیگر(۱۹)، (۲۰)، (۲۱)، (۲۲) و (۲۳) نیز نشان داده است که سنتز فاز _{۲۱3}AIC بهروش سنتز خودپیشرونده با استفاده از مواد اولیه عنصری، همواره منجر به تولید TiC بهعنوان فاز جانبی در کنار فاز اصلی MAX میشود.

با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس نشان داده شده در شکل ۵، اندازه بلورکهای فازهای Ti₃AlC و TiC بهروش ریتولد (۱۸) محاسبه شد. اندازه بلورک محصولات سنتز شده در کوره تیوبی در هر دو زمان فعالسازی مکانیکی، در جدول ۱ آمده است که نشان میدهد اندازه بلورک فازهای سنتز شده در مقیاس نانو هستند. در شکل ۸ تصویر میکروسکوپی

www.SID.ir



شکل۷. آنالیز کمی فازهای سنتزشده در مد انفجار حرارتی



شکل ۸. تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری از اندازه بلورکهای فاز مکس سنتزشده در نمونه آسیاشده بهمدت یک ساعت



شکل ۹. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مورفولوژی محصولات سنتز شده در کوره تیوبی و تحلیل عنصری فازها

الکترونی عبوری از فاز مکس سنتز شده در کوره تیوبی از نمونه فعالسازی شده بهمدت یک ساعت نشان داده شده است. این تصویر اندازه بلورکهای ماده سنتز شده را که در مقیاس نانو (کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر) هستند، تأیید می کند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از محصولات سنتز شده بهروش سنتز خودپیشرونده دما بالادر مد انفجار حرارتی در شکل ۹ نشان داده شده است که تشکیل فازهایی با نسبت ظاهری (طول به عرض) بالا را تأیید می کند. در هر دو تصویر، ساختار لایهای تیره مربوط به مشخصات ساختاری فاز ₂

است. همچنین فازهای کروی شکل به رنگ روشن، بهویژه در عکس مربوط به محصول سنتز شده از نمونه فعالسازی شده بهمدت دو ساعت (شکل ۹–ب) مربوط به محصول جانبی TiC است. تحلیل عنصری هر دو نمونه نیز نشان میدهد که میزان آلومینیم در فاز لایهای (Ti₃AIC) نسبت به فاز کروی (TiC) بیشتر است. همانگونه که در تصاویر دیده میشود، دانههای مفحهای Ti₃AlC₂ سنتز شده در نمونهای که زمان فعالسازی مکانیکی آن کمتر است، ضخیمتر از دانههای سنتز شده نمونه فعالسازی شده در زمان دو ساعت است.



پژوهشهای پیشین نشان داد که عبور جریان الکتریکی از رشته تنگستن در محیط خنثی منجر به ایجاد گرما در مخلوط پودر و احتراق در مد انتشار موج منتشر میشود. نتیجه سنتز در مد انفجار حرارتی سنتز خودپیشرونده و برخی از روشهای تولید مانند آلیاژسازی مکانیکی و پرس گرم، منجر به تولید TiC و آلومینیم بهجای فاز مکس میشود. دلیل این امر، پایین بودن نرخ گرمایش گزارش شده است. البته با قرار دادن سریع نمونهها در کوره تیوبی، فاز مکس با موفقیت سنتز شد(۱۹). اگر نمونههای خام بهسرعت در کوره تیوبی قرار داده شوند، مد انفجار حرارتی، فرآیند سنتز را پیش میبرد. براساس نتایج بهدست آمده از این پژوهش و مطالعات پیشین، سازوکار تشکیل Ti₃AIC در سیستم Ti₃AIC در بهروش سنتز خودپیشرونده مخلوط فعال سازی مکانیکی شده در کوره تیوبی را میتوان به شرح زیر توضیح داد:

با توجه به دمای ذوب پایین آلومینیم (۶۶۰ درجه سانتی گراد)، نخست آلومینیم ذوب و پیرامون ذرات تیتانیم و گرافیت پخش میشود. پیک گرماگیر در نمودار گرماسنجی افتراقی (شکل ۴) در دمای ۶۶۱ درجه سانتی گراد نیز ذوب آلومینیم را تأیید می کند.

رابطه ۱.

 $AI\left(s\right)\,\rightarrow\,AI\left(I\right)$

سپس در اثر انجام واکنش شیمیایی، ذرات TiC در سطح مشترک ذرات تیتانیم و ورقههای گرافیت تشکیل می شود (رابطه ۲). پیک گرمازای ظاهر شده در نمودارگرماسنجی افتراقی در دمای ۱۱۳۶ درجه سانتی گراد مربوط به گرمای آزاد شده از تشکیل TiC است. ژو و همکارانش ضمن مطالعه سازوکار تشکیل TiC در سیستم Ni:Ti:C در دماهای ۷۳۷، ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۲۰ درجه سانتی گراد، پیکهای گرمازا در نمودار گرماسنجی افتراقی را دیدند. آنها برای دریافتن جزییات سنتز در دماهایی که پیکهای گرمازا دیده شده بود، نمونهها را سرمایش سریع کردند. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد که پیکهای TiC در دمای ۱۱۲۰ درجه سانتی گراد ظاهر شدند؛ در حالی که در نمونههایی که در دماهای پایین تر سرمایش سریع شده بودند، پیکهای TiC دیده نشد (۱۵). سعیدی و همکارانش گزارش کردند که اگر مخلوط تیتانیم و گرافیت در محیط خنثی تا دمایی بیشتر از ۹۵۰ درجه سانتی گراد گرم شود، واکنش ۲ با نفوذ کربن در سطح تیتانیم و کاربید تیتانیم در حالت جامد رخ میدهد. آنها همچنین دیدند هنگامی که گرافیت و پودرهای درشت تیتانیم تا دمای بالاتر از ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد گرم شوند، واکنش تشکیل TiC انتشار خود به خود نخواهد داشت. اگر ذرات تیتانیم با اندازه دانه کوچکتر از ۴۵ میکرومتر استفاده شود، بهدليل وجود سطح تماس بيشتر بين واكنشگرها، واكنش انفجار حرارتی در دمای ۱۱۶۶ درجه سانتی گراد برای تشکیل

www.SID.ir

فاز TiC روی میدهد (۲۴). از آنجا که اندازه ذرات تیتانیم استفاده شده در این پژوهش کمتر از ۴۰ میکرومتر بود، دمای احتراق ۱۱۳۶ درجه سانتی گراد برای تشکیل TiC منطقی بهنظر میرسد.

رابطه ۲.

Ti + C \rightarrow TiC $\Delta H_{298}^{\circ} = -184.5$ (Kj / mol)

در شکل ۶ تغییرات دمایی که در طول مدت سنتز فاز مکس توسط پیرومتر در کوره تیوبی ثبت شده، نشان داده شده است. همانگونه که در این نمودارها دیده می شود بیشینه دمایی که نمونه آسیاکاری شده بهمدت یک ساعت در هنگام سنتز به آن رسیده، ۱۵۲۸ درجه سانتی گراد است. از آنجا که نقطه ذوب تیتانیم ۱۶۶۰ درجه سانتی گراد است (۲۵) و (۲۶)، بهنظر می رسد که در نمونه سنتز شده در کوره تیوبی تیتانیم در حالت جامد باقی می ماند. بنابراین باید اشاره کرد که در کوره تیوبی، تیتانیم جامد در مذاب آلومینیم حل می شود و در نتیجه مخلوط مذاب IA-II (یا شاید تر کیب بین فلزی مذاب IT-II) مطابق رابطه ۳ پدید می آید (۲۷) و (۲۱).

رابطه ۳.

Ti + Al \rightarrow Ti-Al (l) $\Delta H_{298}^{\circ} = -75.3$ (Kj / mol)

در پایان، فاز $_{2}^{2}AlC$ در اثر حل شدن ذرات Ti در فاز مذاب AI – Ti جوانه میزند (۴) (۲۷) و (۲۸). صدقی و همکارش یک پیک بزرگ در بازه دمایی ۱۴۰۰ تا ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد در نمودار گرماسنجی افتراقی مخلوط پودر 3Ti:Al:22 دیدند و آن را به تشکیل فاز $_{2}^{2}Ti_{3}AlC$ در دمای ۲۵۵ دادند(۲۹). باید توجه کرد که فاز $_{2}^{2}AlC$ در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد تجزیه می شود. در نتیجه پیش بینی می شود که پدیده رشد لایه ای فاز مکس در مرحله سرمایش رخ دهد(۲۷) و (۱).

رابطه ۴.

 $2\text{TiC} + \text{Ti}-\text{Al}(I) \rightarrow \text{Ti}_{3}\text{AlC}_{2}$

شکل ۱۰ مراحل سنتز و واکنشهای رخ داده به هنگام تشکیل ۲i₃AlC₂ بهروش سنتز خودپیشرونده با فعالسازی مکانیکی مخلوط پودر را بهصورت نمایشی نشان میدهد.

به تازگی پژوهشگران ایرانی یک مقاله مروری درباره تحولات جدید در زمینه خانواده فازهای MAX منتشر کردهاند (۳۰). برای نمونه، تولید نانو لایههای فاز سهتایی Ti_rSiC_۲ به روش فلزخورانی مذاب سیلیسیم گزارش شده است. تشکیل فاز کاربید تیتانیم به عنوان پیشماده در این ترکیب نیز



شکل ۱۰. تصویر نمایشی از سازوکار تشکیل (a) _عTi₃AlC مخلوط پودرهای Ti:Al:C فعالسازی شده (b) ذوب آلومینیم (c) تشکیل ذرات Tic در سطح مشترک تیتانیم و گرافیت (d) تشکیل فاز مذاب al-L, e) حل شدن ذرات Tic در فاز مذاب Ii-Al و جوانه زدن رf) (f) (شد فاز لایهای حTi₃AlC

References

- [1] Barsoum M, El-Raghy T. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials. Am.Sci.2001;89(4):334.Available from: http://www.americanscientist.org/issues/feature/2001/4/the-max-phases-unique-new-carbide-and-nitride-materials
- [2] Wu L, Chen J, Liu M, Bao Y, Zhou Y. Reciprocating friction and wear behavior of Ti₃AlC₂ and Ti₃AlC₂/Al₂O₃ composites against AISI52100 bearing steel. Wear 2009;266(1-2):158-66. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004316480800327X
- [3] Zhu JF, Qi GQ, Wang F, Yang HB. Synthesis of Ti₃AlC₂/Al₂O₃ nanopowders by mechano-chemical reaction. Adv Powder Technol. 2010(5):578–81. Available from: http://linkinghub. elsevier.com/retrieve/pii/S0921883110000579
- [4] Ai T, Wang F, Feng X, Ruan M. Microstructural and mechanical properties of dual Ti₃AlC₂-Ti₂AlC reinforced TiAl composites fabricated by reaction hot pressing. Ceram Int. 2014;40(7):9947– 53. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0272884214002910
- [5] Wu H, Fan GH, Cui XP, Geng L, Yuan F, Pang JC, et al. Mechanical properties of (Ti₂AlC+Ti₃AlC)-TiAl ceramicintermetallic laminate (CIL) composites. Mater Sci Eng A. 2013;585:439–43. Available from: https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S0921509313008551
- [6] Yeh CL, Kuo CW, Chu YC. Formation of Ti₃AlC₂/Al₂O₃ and Ti₂AlC/Al₂O₃ composites by combustion synthesis in Ti-Al-C-TiO₂ systems. J Alloys Compd. 2010;494(1-2):132-6. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838810000769
- [7] Zhu JF, Ye L, He LH. Effect of Al₂O₃ on the microstructure and mechanical properties of Ti₃AlC₂/Al₂O₃ in situ composites synthesized by reactive hot pressing. Ceram Int. 2012;38(7):5475– 9. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0272884212002763
- [8] Pietzka MA, Schuster JC. Summary of constitutional data on the Aluminum-Carbon-Titanium system. J Phase Equilibria.

گزارش شده است. کاربیدهای تیتانیم و سیلیسیم به عنوان ناخالصی در محصول نهایی شناسایی شدند(۳۱). افزون بر این، یک مقاله مروری دیگر توسط پژوهشگران ایرانی در رابطه با ساختار بلوری و خواص مکانیکی این دسته از مواد به انتشار رسیده است (۳۲).

۴. نتیجه گیری

池 مهندسي مآلور ژي

از فرایند سنتز خودپیشرونده دما بالای فعال شده مکانیکی و با بهره گیری از تیتانیم، آلومینیم و گرافیت بهعنوان مواد اولیه برای تولید و سنتز فاز MAX سهتایی Ti₂AIC استفاده شد. بدین منظور، از یودرهای تیتانیم با نسبت مولی سه، آلومینیم با نسبت مولی یک و گرافیت (منبع کربنی) با نسبت مولی دو، و به شیوه سنتز با مد انفجار حرارتی در کوره تیوبی براى توليد تركيب سەتايى كاربيد تيتانيم آلومينيم استفاده گردید. تحلیل گرماسنجی افتراقی، بررسیهای ریزساختاری با میکروسکوپهای الکترونی روبشی و عبوری و شناسایی فازی به روش پراش پرتو ایکس برای مشخصهیابی محصولات سنتز شده به انجام رسید. پیدایش فاز جانبی TiC به همراه فاز اصلی Ti₃AlC اجتنابنایذیر بود. تشکیل کاربید تیتانیم و ترکیب بینفلزی تیتانیم-آلومینیم نقش مهمی در سنتز خودپیشرونده دما بالای فاز کاربید تیتانیم آلومینیم داشت. سرانجام سازوکار تشکیل ترکیب سهتایی به صورت شماتیک ییشنهاد شد.

۵. تشکر و قدردانی

این پروژه با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاریهای علمی بینالمللی انجام شده است. www.SID.ir





- [9] Tzenov N V., Barsoum MW. Synthesis and Characterization of Ti₃AlC₂. J Am Ceram Soc. 2004;83(4):825–32. Available from: http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01281.x
- [10] Tzenov N V., Barsoum MW. Synthesis and Characterization of Ti₃AlC₂. J Am Ceram Soc. 2004;83(4):825–32. Available from: http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01281.x
- [11] Wang X, Zhou Y. Solid-liquid reaction synthesis of layered machinable Ti₃AlC₂ceramic. J Mater Chem. 2002;12(3):455–60. Available from: http://xlink.rsc.org/?DOI=b108685e
- [12] Hendaoui A, Andasmas M, Amara A, Benaldjia A, Langlois P, Vrel D. SHS of high-purity MAX compounds in the Ti-Al-C system. Int J Self-Propagating High-Temperature Synth. 2008;17(2):129–35. Available from: http://www.springerlink. com/index/10.3103/S1061386208020088
- [13] Gaffet E, Charlot F, Klein D, Bernard F, Niepce JC. Mechanically Activated SHS Reaction in the Fe-Al System: In Situ Time Resolved Diffraction Using Synchrotron Radiation. Mater Sci Forum. 1998;269–272(January 1998):379–84.
- [14] Khoptiar Y, Gotman I, Gutmanas EY. Pressure-Assisted Combustion Synthesis of Dense Layered Ti₃AlC₂ and its Mechanical Properties. J Am Ceram Soc. 2004;88(1):28–33. Available from: http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2004.00012.x
- [15] Zhu G, Wang W, Wang R, Zhao C, Pan W, Huang H, et al. Formation Mechanism of Spherical TiC in Ni-Ti-C System during Combustion Synthesis. Materials (Basel). 2017;10(9):1007. Available from: http://www.ncbi.nlm.nih. gov/pubmed/28850088
- Subrahmanyam J, Vijayakumar M. Self-propagating high-temperature synthesis. J Mater Sci. 1992;27(23):6249– 73. Available from: http://link.springer.com/10.1007/ BF00576271
- [17] Rietveld HM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J Appl Crystallogr. 1969;2(2):65– 71. Available from: http://scripts.iucr.org/cgi-bin/ paper?S0021889869006558
- [18] Zakeri M, Ramezani M. Synthesis of MoSi₂-TiC nanocomposite powder via mechanical alloying and subsequent annealing. Ceram Int. 2012;38(2):1353-7. Available from: https://www. sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884211007863
- [19] Zhou A, Wang C, Ge Z, Wu L. Preparation of Ti₃AlC₂ and Ti₂AlC by self-propagating high-temperature synthesis. J Mater Sci Lett. 2001;20:1971–3.
- [20] Łopaciński M, Puszynski J, Lis J. Synthesis of Ternary Titanium Aluminum Carbides Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis Technique. J Am Ceram Soc. 2001;84(12):3051–3. Available from: http://doi.wiley. com/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01138.x
- [21] Ge Z, Chen K, Guo J, Zhou H, Ferreira J. Combustion synthesis of ternary carbide Ti₃AlC₂ in Ti-Al-C system. J Eur Ceram Soc. 2003;23(3):567-74. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221902000985

- [22] Liu G, Chen K, Zhou H, Guo J, Ren K, Ferreira J. Layered growth of Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ in combustion synthesis. Mater Lett. 2007;61(3):779–84.
- [23] Yeh CL, Shen YG. Combustion synthesis of Ti₃AlC₂ from Ti/ Al/C/TiC powder compacts. J Alloys Compd. 2008;466(1-2):308-13. Available from: https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S0925838807021482
- [24] Saidi A, Chrysanthou A, Wood J V., Kellie JLF. Characteristics of the combustion synthesis of TiC and Fe-TiC composites. J Mater Sci. 1994;29(19):4993–8. Available from: http://link. springer.com/10.1007/BF01151089
- [25] Shahedi Asl M, Sabahi Namini A, Motallebzadeh A, Azadbeh M. Effects of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered titanium. Mater Chem Phys. 2018;203:266–73. Available from: https://www. sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058417307708
- [26] Sabahi Namini A, Azadbeh M, Shahedi Asl M. Effect of TiB₂ content on the characteristics of spark plasma sintered Ti-TiB_w composites. Adv Powder Technol. 2017;28(6):1564–72. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0921883117301401
- [27] Sun HY, Kong X, Yi ZZ, Wang QB, Liu GY. The difference of synthesis mechanism between Ti₃SiC₂ and Ti₃AlC₂ prepared from Ti/M/C (M=Al or Si) elemental powders by SHS technique. Ceram Int. 2014;40(8):12977-81. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0272884214007147
- [28] Zou Y, Sun Z, Tada S, Hashimoto H. Rapid synthesis of singlephase Ti₃AlC₂ through pulse discharge sintering a TiH₂/Al/ TiC powder mixture. Scr Mater. 2007;56(9):725–8. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S1359646207000796
- [29] Sedghi A, Vahed R. EFFECT OF FABRICATION PARAMETERS ON SYNTHESIS OF Ti2AIC AND Ti3AIC2MAX PHASES BY MASHS. Iran J Mater Sci Eng. 2014;11(4):40–7. Available from: http://ijmse.iust.ac.ir/ browse.php?a_id=720&sid=1&slc_lang=en
- [30] Mohammad H, Mina SH, Hamid Reza B, Naser E. The review on the applications of MAX phase nano structured materials. Vol. 01. 2016. Available from: https://www.civilica.com/ Paper-ISON01-ISON01_013.html
- [31] Foratirad H, Baharvandi HR, Maragheh MG. Synthesis of nanolayered Ti₃SiC₂ MAX phase via infiltration of porous TiC preform produced by the gelcasting process. Mater Lett. 2016;180:219–22. Available from: https://www.sciencedirect. com/science/article/abs/pii/S0167577X16309478
- [32] Mohammad H, Mina SH, Hamid Reza B, Naser E. Crystal structure and mechanical properties of MAX phase nano structured materials. Vol. 01. 2016. Available from: https:// en.civilica.com/Paper-ISON01-ISON01_054=Crystal-structure-and-mechanical-properties-of-MAX-phase-nano-structured-materials.html