

سنتز تیتانیوم سیلیسیم کارباید (Ti_3SiC_2) به روش سنتز احتراقی خود گستر

سید علی طیبی فرد¹، رحیم یزدانی راد¹، محمد رضا رحیمی پور¹، کامران احمدی¹، محمد رضا حسن زاده²

پژوهشگاه مواد و انرژی - کرج - مشکین دشت
a-tayebi@merc.ac.ir

چکیده

این پژوهش در راستای جایگزینی روش سنتز احتراقی خود گستر³ (SHS) با روشهای متداول تهیه Ti_3SiC_2 به عنوان یک ماده نوین مهندسی در جهت صرفه جویی انرژی، زمان و تجهیزات مورد نیاز، انجام شد. مخلوط مواد اولیه با دو ترکیب $3Ti+Si+2C$ و $3Ti+Si+C$ تهیه و سپس نمونه های فشرده شده خام از این مخلوط، توسط پرس آماده شد. در نهایت نمونه ها در راکتور احتراق در دماها و سرعت های گرمایش مختلف سنتز شدند. شرایط بهینه سنتز، شامل دمای $1000^\circ C$ و زمان کمتر از 5 دقیقه سنتز بدست آمد. این ارقام در مقایسه با دماها و زمانهای مصرف شده در روشهای متداول سنتز این ترکیب، به مراتب پایین تر و کوتاه تر است. بررسی های فازی و ریزساختاری و آنالیز نقطه ای شیمیایی بر روی محصول به ترتیب توسط فنآوریهای XRD، SEM، TEM، EDAX انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی ها نشان داد که فاز مورد نظر، Ti_3SiC_2 با موفقیت در دو ترکیب توسط روش سنتز احتراقی خود گستر بدست آمده است. البته در نمونه های حاوی SiC، فازهای ناخواسته کمتری ردیابی شد.

واژه های کلیدی: Ti_3SiC_2 - سرامیکهای قابل ماشین کاری - سنتز احتراقی خود گستر - بررسی فازی و ریزساختاری

1- مقدمه

تیتانیم سیلیسیم کارباید ماده ایست که بسیاری از بهترین ویژگی های فلزات و سرامیک ها را با هم داراست. نظیر فلزات هدایت الکتریکی و حرارتی عالی دارد، به سادگی ماشین کاری می شود، نسبتاً نرم است، نسبت به شوک حرارتی حساس نیست و در دمای بالا رفتار پلاستیک دارد. مثل سرامیک ها در مقابل اکسیداسیون مقاوم است، فوق العاده دیرگداز است و از همه مهمتر اینکه استحکامش با دما ثابت می ماند، خاصیتی که اگر بهترین ابرآلیاژهای در دسترس، تحت این تست قرار گیرند غیر قابل استفاده می شوند [1].

با در نظر گرفتن چنین خواص بی نظیری برای Ti_3SiC_2 ، کاربردهای متعدد صنعتی که برای این ترکیب قابل پیش بینی است [2] از جمله: مواد سازه ای برای کاربردهای دما بالا؛ چگالی Ti_3SiC_2 تقریباً نصف چگالی ابرآلیاژهای پایه Ni است، با صلبیت تقریباً دو برابر آنها و مهمتر از همه در بسیاری از خواص مکانیکی ملازم با دما که ابرآلیاژهای موجود در بازار امروز غیر قابل استفاده هستند موفقیت چشمگیری از خود نشان می دهد. علاوه براین این ترکیب آمادگی ماشین کاری زیادی دارد. جانشینی با

¹ دکترای مهندسی مواد - عضو هیأت علمی

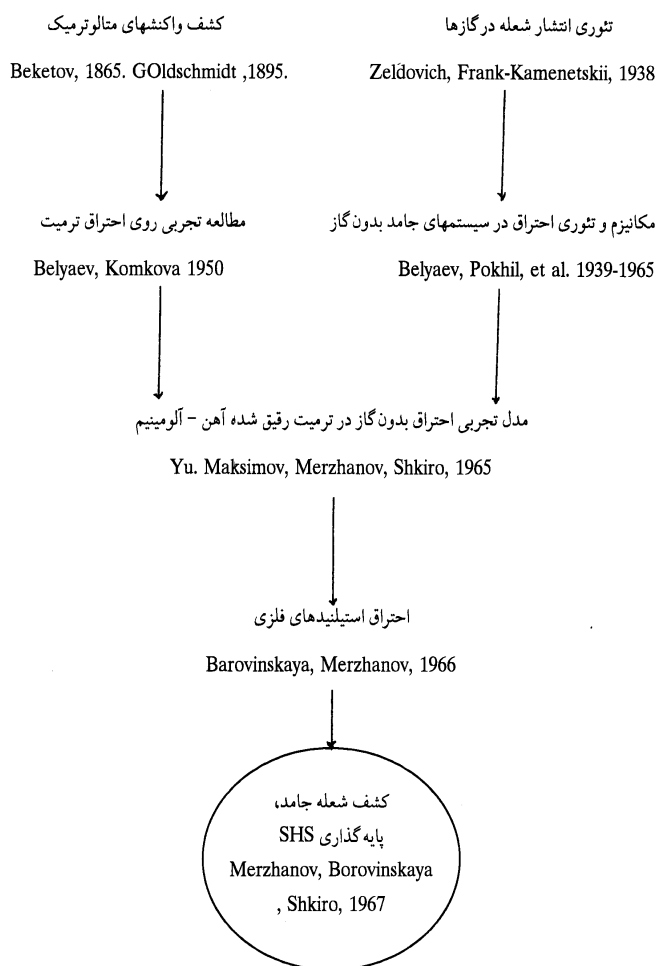
² کارشناس

³ Self-Propagating High-temperature Synthesis

سرامیک های قابل ماشین کاری؛ چند مزیت می توان برای استفاده از Ti_3SiC_2 به جای سرامیک های قابل ماشین کاری متداول برشمرد؛ اول اینکه قابلیت ماشین کاری پس از آخرین مرحله امکان پذیر است. سرامیک های ماشین کاری شونده پس از ماشین کاری نیاز به یک مرحله زینترینگ دارند که در نتیجه 2٪ انقباض به بدنه تحمیل می کند. تجهیزات داخلی کوره؛ ویژگی هایی که چنین کاربردی را ممکن ساخته است، عبارتند از؛ مقاومت در برابر اکسیداسیون، سادگی ماشین کاری، مواد اولیه نسبتاً ارزان و بالاخره اینکه شوک پذیری حرارتی و مقاومت شیمیایی عالی. محافظت در برابر سایش و خوردگی؛ با توجه به اینکه امکان کربوره و سیلیسیده کردن Ti_3SiC_2 وجود دارد [3] ترتیب می توان به، 25GPa و 12GPa سختی سطح را افزایش داد. این عملیات سطحی مطابق قاعده می بایست مقاومت کاملی در برابر سایش و خوردگی ایجاد کند. مزیت استفاده از Ti_3SiC_2 در چنین کاربردهایی این است که قطعات می توانند آماده شوند و بطور اقتصادی با تلورانس کم ماشین کاری شده و تنها عملیات سطحی شده تا خواصشان بهبود یابد. مبادله کننده های حرارتی؛ Ti_3SiC_2 یکی از هادی های حرارتی عالی است که با افزایش هدایتش کاهش نمی یابد.

برای تهیه این ترکیب روش های گوناگونی تاکنون تجربه شده است، از جمله روش های متداول: زینترینگ مستقیم (واکنش شیمیایی) [4,5]، ذوب قوسی مواد اولیه [4]، رسوبگذاری شیمیایی از فاز بخار (CVD) [6] و پرس گرم یا پرس ایزواستاتیک گرم واکنشی [1,7]، را می توان یاد کرد. تمامی این روش ها، نیاز به تجهیزات پیچیده و پرهزینه، صرف زمان طولانی و از همه مهمتر بسیار انرژی بر هستند. برای غلبه بر این مشکلات یکی از روش هایی که اخیراً توجه زیادی به آن می شود، فناوری سنتز احتراقی خود گستر یا SHS است [4]. روش SHS بدلیل اقتصادی از جمله بازدهی بالای انرژی، زمان های بسیار کوتاه واکنش و ابزارآلات ساده و نسبتاً ارزان در دو دهه اخیر به عنوان یک شیوه کارآ برای تهیه مواد نوین مهندسی شناخته شده است.

تاریخچه کشف SHS ارتباط نزدیکی با کشف پدیده شعله جامد دارد. در دهه 60 مطالعه روی مکانیزم احتراق در سیستم های جامد مولد گاز نظیر انفجارها در مرکز تحقیقات Cherogolouka شوروی سابق انجام شد. در همان زمان قانون gasification (تبدیل جامدات به گاز) در احتراق شدید، ثابت شده بود [8]. تحقیق روی سیستم های جدید بدون گاز منجر به کشف قابل ملاحظه ای شد که بعداً پدیده شعله جامد (solid flame) نامیده شد. شعله جامد یک احتراق در حالت جامد است، به طوری که واکنشگرها و محصولات در حالت جامد باقی می مانند (حتی در دماهای احتراق بالا). پودرهای فعال کمیاب فلزی دیرگداز (نایوبیم، تنتالیم، مولیبدن، تنگستن و غیره) و غیرفلزات (بر، کربن و سیلیکون) به عنوان واکنشگر، محصولات دیرگداز (برایدها، کربیدها و سیلیساید ها) را به دست می دهند. به زودی روشن شد که شعله جامد، روش مناسبی برای به دست آوردن مواد دیرگداز است. شیوه های که سنتز SHS یا سنتز دما بالای خود پیشرونده نامیده شد. تاریخچه SHS به طور خلاصه در شکل-1 مندرج است [8]. به سبب مکانیزم جالب و قابلیت تکنیکی، SHS به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است. سنتز احتراقی، تکنیکی است که پیش قدم آن مرزانوف (Merzanov) و همکارانش در شوروی سابق طی دهه 1970، بعد از کشف شعله جامد در سال 1967، بودند. جالب توجه اینکه، در طول 12 سال اول، این مطالعات در شوروی سابق بدون حمایت مالی خاصی انجام شد و تنها طرفداران مجری تحقیق بر SHS در این زمینه پیشقدم بودند. SHS تنها از سال 1979 به بعد حمایت های دولتی را به خود جلب کرد [8]. مطالعات روی SHS خارج از روسیه در سال 1980 شروع شد. دلیل این تاخیر را می توان عدم اعتماد دانشمندان کشورهای دیگر به توانایی های SHS دانست. جدول-1 شرح تاریخی توسعه SHS در نقاط مختلف جهان را بیان می کند [8].



شکل 1- تاریخچه کشف SHS [8]

جدول 1- شرح تاریخی توسعه SHS در نقاط مختلف جهان پس از شوروی سابق [8]

نام کشور	سال شروع تحقیقات بر روی SHS
ایالات متحده	1980
ژاپن	1984
لهستان	1985
کانادا، چین، تایوان، اسپانیا، برزیل، کره، فرانسه، انگلیس، فنلاند، ایتالیا و هلند	1990-1994

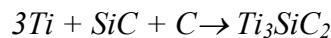
2-

تحقیق

روش

مواد اولیه واکنشگر در این پژوهش عبارت بودند از: پودر فلز Ti با خلوص بالاتر از 98٪ و دانه بندی زیر 150 میکرومتر، پودر SiC با خلوص بالاتر از 99٪ و دانه بندی زیر 38 میکرومتر، پودر Si با خلوص بالاتر از 99٪ و دانه بندی زیر 150 میکرومتر و پودر گرافیت (C) با خلوص بالاتر از 99٪ و دانه بندی زیر 50 میکرومتر. مواد اولیه براساس دو فرمول زیر توزین و باهم مخلوط شدند:

(1)



(2)

نمونه های فشرده شده خام توسط یک پرس تک محور از مخلوط مواد اولیه در محدوده فشار پرس 200-300MPa تهیه شد. سپس نمونه ها در راکتور احتراق با دماهای 900، 950 و 1000°C با سرعت های گرمایش 10، 40 و بالای 40°C/min تحت اتمسفر جریان گاز آرگن جهت سنتز مورد عملیات حرارتی قرار گرفتند. در هر فرآیند سنتز، دو نمونه با دو فرمول مختلف در شرایط مشابه باهم سنتز می شدند. در ادامه محصول احتراق به کمک آنالیزهای پراش پرتو X⁴ (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی⁵ (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری⁶ (TEM) و آنالیز شیمیایی نقطه ای⁷ (EDAX) به عنوان قابلیت جانی SEM و TEM مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفت.

3- نتایج و بحث

نمونه هایی که تا دمای 900 و 950°C گرم شدند، با وجود اعمال سرعت های گرمایش و زمان های ماندگاری در دمای بیشینه متفاوت سنتز نشدند. ظاهراً علی رغم فراهم بودن شرایط ترمودینامیکی واکنش [9] ولیکن شرایط کینتیکی برای انجام این واکنش در این دماها میسر نیست. در مرحله بعد دمای بیشینه به 1000°C افزایش پیدا کرد. نمونه های با سرعت گرمایش 10 و 40°C/min در این حالت نیز سنتز نشدند ولیکن با اعمال سرعت های گرمایش بالای 40°C/min نمونه ها با هر دو ترکیب (1) و (2) سنتز شدند. البته نمونه با ترکیب (1) در مدت زمان ماندگاری در دمای بیشینه حدود 1 دقیقه و نمونه با ترکیب (2) در زمان 5 دقیقه. با شروع واکنش کل نمونه به طور ناگهانی کاملاً گداخته می شد. به اصطلاح کل نمونه به طور همزمان محترق می شد، حالتی که در نمونه های تحت واکنش احتراقی خود گستر معمولاً دیده می شود. علت اینکه نمونه های عملیات حرارتی شده با سرعت های گرمایش 10 و 40°C/min سنتز نشدند را می توان اینطور عنوان کرد که؛ سرعت پایین گرمایش سبب افزایش اتلاف حرارت به محیط پیرامون و عدم تأمین گرمای مورد نیاز جهت شروع واکنش شده است. علاوه براین در سرعت های پایین گرمایش امکان تشکیل فازهای ناخواسته که خود جاذب انرژی مورد نیاز برای واکنش هستند نیز زیاد است [7,9].

اشکال 2 و 3 به ترتیب الگوهای پراش پرتو X (XRD) نمونه های با فرمول (1) و (2) را نشان می دهد. مطابق شکل 2-ب؛ مقدار قابل توجهی مواد اولیه واکنش نکرده (Si, C) در محصول وجود دارد، فاز Ti_3SiC_2 به همراه فازهای واسطه متعدد نظیر Ti_5Si_3 ، TiC ، SiC شناسایی می شود، تغییر فاز $\alpha-Ti \rightarrow \beta-Ti$ از الگوی نمونه خام به سنتز شده مشخص است و TiO_2 به همراه SiO_2 دیده می شود. اما مطابق شکل 3-ب (الگوی پراش نمونه با فرمول دوم)؛ فاز اصلی Ti_3SiC_2 است، تغییر فاز $\alpha-Ti \rightarrow \beta-Ti$ از الگوی نمونه خام به سنتز شده مشخص است، مقادیر کمی مواد اولیه واکنش نکرده (SiC, C) نیز دیده می شود و کمی TiO_2 و TiC نیز قابل رویت است. مطابق این آنالیز (XRD) و آنالیزهای SEM و TEM که در ادامه خواهد آمد، در الگوی پراش نمونه های تهیه شده از فرمول اول (Ti/Si/C) اگرچه پیکهای فاز مطلوب Ti_3SiC_2 قابل رویت است ولیکن نسبت به نمونه های تهیه شده از فرمول

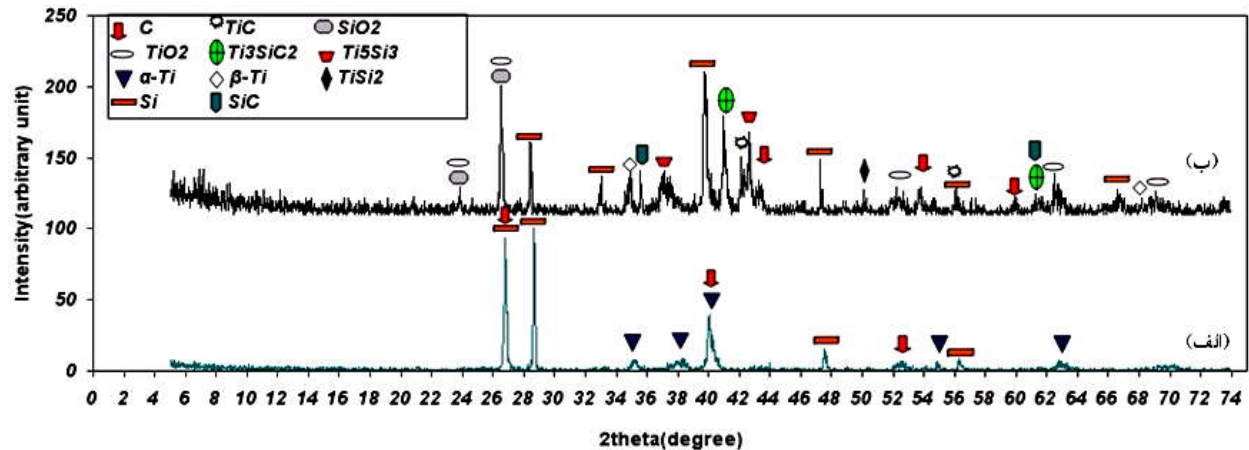
⁴ X-Ray Diffraction

⁵ Scanning Electron Microscope

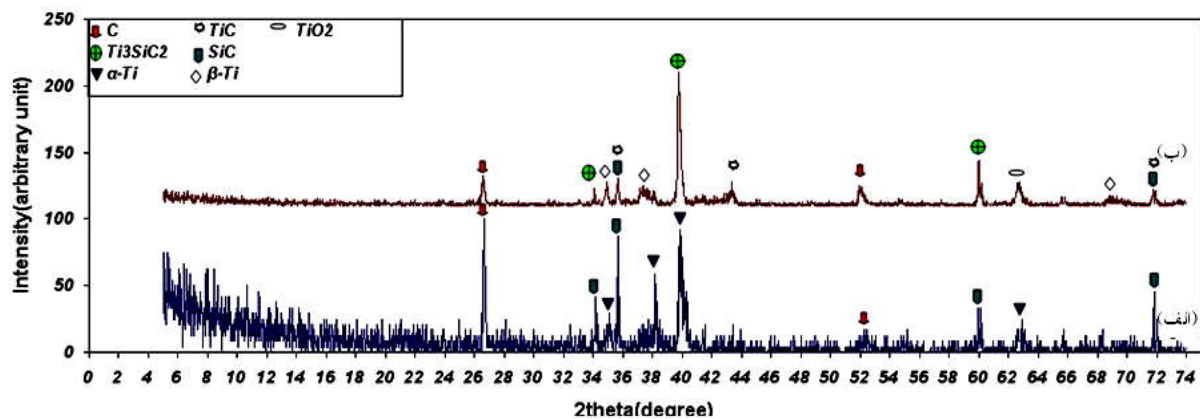
⁶ Transmission Electron Microscope

⁷ Energy Dispersive Analysis X-Ray

دوم (Ti/SiC/C)، فازهای ناخواسته زیادی را همراه دارد. علت بروز این پدیده را می توان به فعالیت شیمیایی بالاتر Si نسبت به SiC و در نتیجه تمایل به ایجاد فازهای ناخواسته قبل از تشکیل فاز اصلی نسبت داد [9].

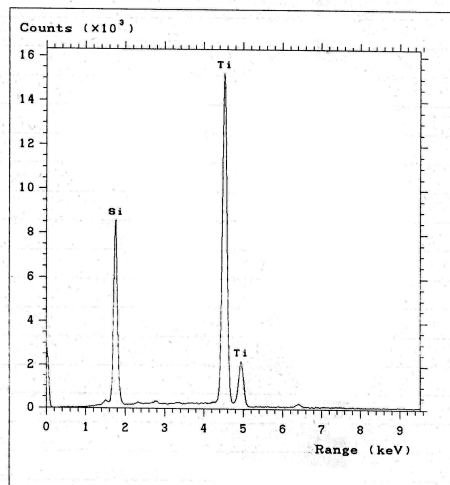


شکل 2- الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های فشرده شده با فرمولاسیون اول (3Ti+Si+2C): الف-نمونه خام، ب- نمونه سنتز شده

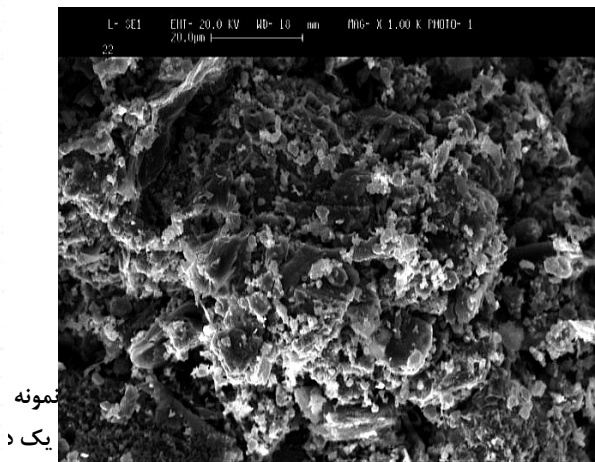


شکل 3- الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های فشرده شده با فرمولاسیون دوم (3Ti+SiC+C): الف-نمونه خام، ب- نمونه سنتز شده

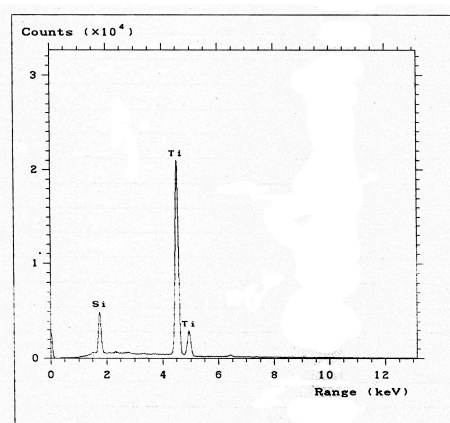
تصویر SEM از سطح شکست نمونه با فرمولاسیون اول در شکل 4-الف نمایش داده شده است. در مقایسه با ریزساختار نمونه با فرمول دوم (شکل 5-الف) ریزساختار این نمونه از دانه های ریزتر، یکپارچه تر و تخلخل بالاتر تشکیل شده است. همه این نشانی ها دال بر وجود فاز مایع حین سنتز است. شکل 4-ب آنالیز EDAX نقطه ای یکی از دانه های نمونه با فرمول اول را نشان می دهد. با توجه به نسبت پیک ها و نسبت اتمی Ti/Si در فرمولاسیون Ti_5Si_3 می توان ادعا کرد آنالیز ارائه شده نشانگر فاز Ti_5Si_3 است. با توجه به الگوی پراش نمونه با فرمول اول (شکل 2-2) که حاکی از وجود مقادیر بالای فازهای واسطه است، آنالیز EDAX قابل قبول است. تصویر SEM از سطح شکست نمونه با فرمولاسیون دوم در شکل 5-الف نمایش داده شده است. تشخیص دانه های مجزا و قابل تفکیک در حدود $20\mu m$ از ویژگی های این ریزساختار است. شکل 5-ب نیز آنالیز EDAX یکی از دانه های نمونه را نشان می دهد. با توجه به نسبت پیک ها و نسبت اتمی Ti/Si در فرمولاسیون Ti_3SiC_2 می توان ادعا کرد آنالیز ارائه شده نشانگر فاز Ti_3SiC_2 است.



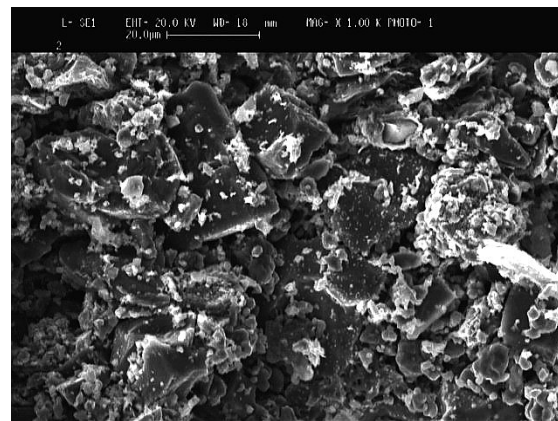
(ب)



(الف)



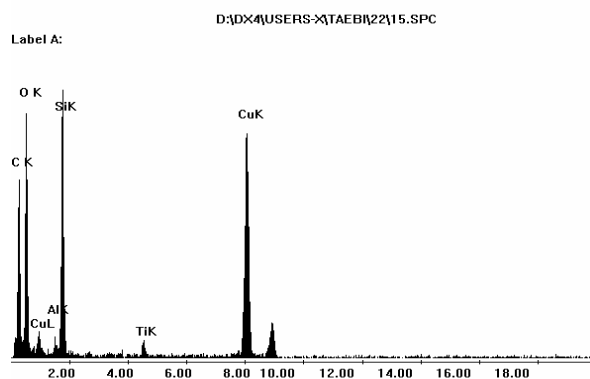
(ب)



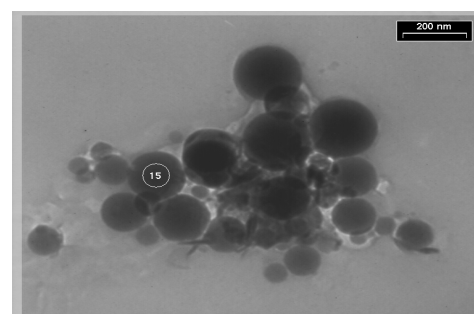
(الف)

شکل 5- الف- تصویر SEM از سطح شکست نمونه با فرمولاسیون اول (3Ti+SiC+C)،
ب- آنالیز EDAX از یک دانه نمونه بالا

در انتها برای تأیید نتایج حاصل از آنالیزهای XRD و SEM از فناوری TEM نیز کمک گرفته شد. مطابق روال قبل در اینجا نیز از دو نمونه با ترکیب اول و دوم، پودر تهیه شد و برای آنالیز TEM ارسال شد. بررسی نمونه با ترکیب اول نشان داد که این نمونه، علاوه بر فاز Ti_3SiC_2 ، فاز Si آزاد به همراه فازهای اکسیدی و سیلیسیدی و کاربیدی را به همراه دارد. شکل 6- الف و ب که ریزساختار این نمونه به همراه الگوی EDAX و جدول 2- داده های حاصل از آنالیز EDAX این ادعا را تأیید می کنند. بررسی EDAX نمونه با ترکیب دوم عمده فاز تشکیل شده را فاز Ti_3SiC_2 نشان می دهد، زیرا داده های آنالیز شیمیایی ارائه شده در جدول 3- نسبت $Ti/Si=2/96$ نشان می دهد که مربوط به نسبت اتمی ترکیب Ti_3SiC_2 است. شکل 7- الف و ب ریزساختار و الگوی EDAX این نمونه را نشان می دهد.



(ب)

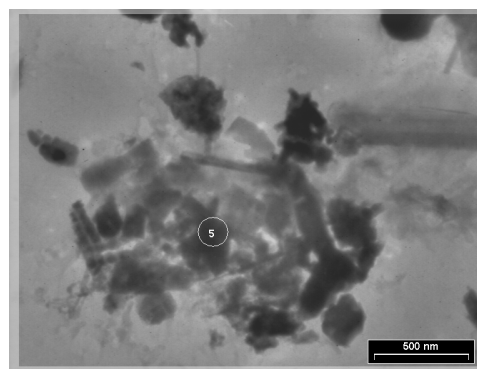
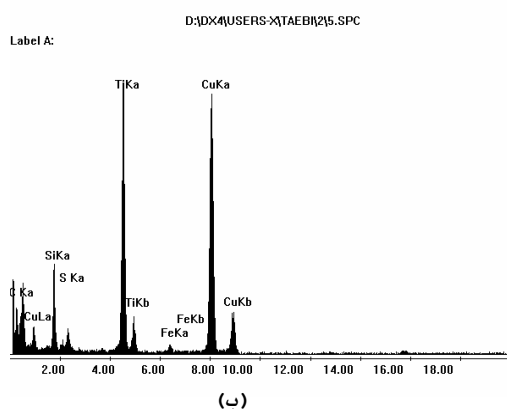


(الف)

شکل-6- الف- تصویر TEM از پودر نمونه با فرمولاسیون اول (3Ti+Si+2C)، ب- الگوی EDAX از نقطه مشخص شده

جدول-2 آنالیز شیمیایی نقطه ای EDAX بر مبنای پیک های سطح K بر گرفته شده از شکل-6

عنصر	C	O	Al	Si	Ti
درصد اتمی	53/31	35/27	0/54	10/38	0/51



(الف)

شکل-7- الف- تصویر TEM از پودر نمونه با فرمولاسیون دوم (3Ti+SiC+C)، ب- الگوی EDAX از نقطه مشخص شده

جدول-3 آنالیز شیمیایی نقطه ای EDAX بر مبنای پیک های سطح K بر گرفته شده از شکل-7

عنصر	C	Si	S	Ti	Fe
درصد اتمی	26/82	17/02	4/02	50/47	1/67

4- نتیجه گیری

- شرایط بهینه سنتز دمای 1000°C زمان کمتر از 5 دقیقه و سرعت گرمایش بالای $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بدست آمد. که به مراتب نسبت به دما و زمان مصرفی برای روشهای متداول سنتز این ترکیب پایین تر است در نتیجه می توان ادعا کرد انرژی صرف شده در این روش (سنتز احتراقی خودگستر) نیز بسیار پایین تر بوده است.
- فاز مطلوب Ti_3SiC_2 در محصول سنتز شده با هر دو ترکیب شناسایی شد.
- بررسی های فازی و ریزساختاری نمونه های با ترکیب دوم (Ti/SiC/C) حاکی از سنتز ترکیب Ti_3SiC_2 به عنوان فاز اصلی و ردیابی فازهای ناخواسته کمتر نسبت به نمونه های با ترکیب اول (Ti/Si/C) بود.

مراجع

- 1- Barsoum, M.W. and El-Raghy, T., " Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 ", Journal of American Ceramic Society, Vol. 79, pp.1953-1956, 1996.
- 2- Barsoum, M.W., El-Raghy, T. and Radovic, M., " Ti_3SiC_2 : A Layered machinable ductile carbide", Interceram, Vol. 49, No. 4, pp.226-233, 2000.
- 3- El-Raghy, T. and Barsoum, M.W., "Diffusion kinetics of the carburization and silicidation of Ti_3SiC_2 ", Journal of Applied Physics, Vol.83, pp. 112-119, 1998.
- 4- Riley, D.P., Kisi, E.H., WU, E. and McCallum, A., "Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3SiC_2 from $3Ti+SiC+C$ reactants", Journal of Materials Science Letters, Vol. 22, pp. 1101-1104, 2003.
- 5- Racault, C., Langlais, F. and Naslain, R., " Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase Ti_3SiC_2 ", Journal of Material Science, Vol.29, pp. 3384-3392,1994.
- 6- Goto, T. and Hirai, T., "Chemically vapor diposited Ti_3SiC_2 ", Material Research Bulletin, Vol.22, pp.1195-1201., 1987.
- 7- El-Raghy, T. and Barsoum, M.W., "Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 : Part I: Reaction path and microstructure evolution", Journal of American Ceramic Society, Vol.82, pp. 2849-2854, 1999.
- 8- Merzanov, A.G., "History and developments in SHS", American Ceramic Society , Ceramic Transaction, Vol. 56, pp.3-23, 1995.
- 9- Riley, D.P., Kisi, E.H., Hansen, T.C. and Hewat, W., "Self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3SiC_2 : I, Ultra- high speed neutron diffraction study of the reaction mechanism", Journal of American Ceramic Society, Vol.85, No.10, pp.2417-2424, 2002.