

## Research Paper

### Synthesis of $Ti_3AlC_2$ MAX phase by MASHS

\*Maryam Akhlaghi<sup>1</sup>, Seyed Ali Tayebifard<sup>1</sup>, Esmail Salahi<sup>2</sup>, Mehdi ShahediAsl<sup>3</sup>, Gert Schmidt<sup>4</sup>

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  $Ti_3AlC_2$  MAX phase by MASHS. Metallurgical Engineering 2019; 22(1):65-74 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.99970.1225>

 <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  $Ti_3AlC_2$  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  $Ti_3AlC_2$  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  $Ti_3AlC_2$  MAX phase.

**Keywords:** Mechanical activation, Self-propagating high-temperature synthesis, MAX phase,  $Ti_3AlC_2$ .

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

## سنتز خودپیشرونده دما بالای کاربید تیتانیوم آلومینیم به کمک فعال سازی مکانیکی

\*مریم اخلاقی<sup>۱</sup>، سیدعلی طیبی فرد<sup>۲</sup>، اسمعیل صلاحی<sup>۳</sup>، مهدی شاهدهی اصل<sup>۴</sup>، گرت اشمیت<sup>۴</sup>

- 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.

### چکیده

در پژوهش حاضر، سنتز ترکیب سه‌تایی  $Ti_3AlC_2$  با استفاده از مواد اولیه تیتانیوم، 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  $Ti:Al:C=3:1:2$  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 پراش پرتو ایکس انجام شد. هر چند ترکیب  $Ti_3AlC_2$ ، به‌عنوان فاز اصلی محصول سنتز شناسایی شد، تشکیل محصول جانبی  $TiC$  در کنار فاز اصلی نیز اجتناب ناپذیر بود. بررسی‌ها نشان داد که تشکیل ترکیب‌های  $TiAl$  و  $TiC$  نقش اساسی در سنتز خودپیشرونده دما بالای فاز  $Ti_3AlC_2$  دارد.

واژه‌های کلیدی: فعال سازی مکانیکی، سنتز خودپیشرونده دما بالا، فاز مکس، کاربید تیتانیوم آلومینیم.

دریافت: ۱۳۹۷/۹/۲۸ | پذیرش: ۱۳۹۸/۱/۲۱

### ۱. مقدمه

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  $Ti_3AlC_2$  برای نخستین بار با استفاده از مخلوط پودرهای  $Ti/TiAl/Al_4C_3/C$  به شکل پرس سرد و سپس تحت گاز آرگون سنتز شد (۸). ساختار بلوری این ترکیب، شش وجهی لایه‌ای است. ثابت‌های شبکه آن  $a=0.30753$  و  $c=1/8578$  نانومتر است و چگالی نظری  $4/25$  گرم بر سانتی‌متر مکعب دارد. پژوهشگران گزارش کردند که  $Ti_3AlC_2$  تا دمای  $1300$  درجه سانتی‌گراد پایدار است ولی در دمای  $1360$  درجه سانتی‌گراد تجزیه می‌شود (۹). تولید ترکیب  $Ti_3AlC_2$  نسبتاً خالص با استفاده از مخلوط  $C/Ti/Al_4C_3$  به روش پرس ایزواستاتیک گرم (۱۰) و مخلوط  $Ti/Al/C$  به روش تفجوشی جامد-مایع (۱۱) گزارش شده است. روش سنتز خودپیشرونده دما بالای فعال شده مکانیکی (MASHS)، از یک مرحله آسیاکاری پر انرژی کوتاه مدت قبل

ترکیب‌های کاربیدی سه‌تایی لایه‌ای  $Ti_{n+1}AlC_n$ ، متعلق به گروهی از مواد سرامیکی موسوم به فازهای مکس با فرمول عمومی  $M_{n+1}AX_n$  است که در آن  $M$  یک فلز واسطه،  $A$  عنصری از گروه اصلی  $A$  (IIIA, IVA, X, کربن یا نیتروژن و اندیس  $n$  از یک تا سه در تغییر است (۱)، (۲)، (۳) و (۴). فازهای مکس به دلیل داشتن مجموعه‌ای از مزایای فلزات و سرامیک‌ها، به‌طور گسترده‌ای مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته و کاربرد آنها را در صنایع گوناگونی مانند صنایع هوافضا و خودروسازی جذاب 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 شکل‌پذیری 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

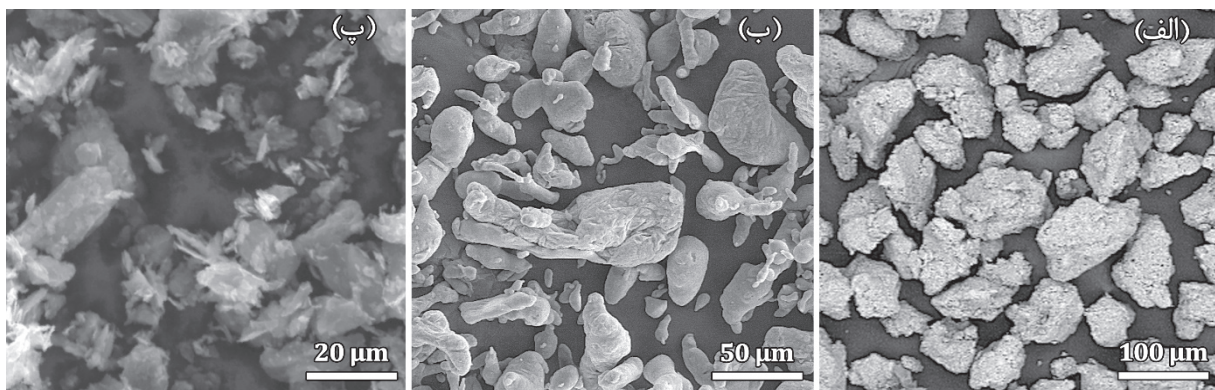
\* نویسنده مسئول:

دکتر مریم اخلاقی

نشانی: کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه‌هادی‌ها.

تلفن: (۹۳۵۸۰۵۵۰۸۶) +۹۸

پست الکترونیکی: maryam.akhlaghi@gmail.com



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی تهیه شده از مواد اولیه: (الف) تیتانیم، (ب) آلومینیم (پ) گرافیت

نسبت گلوله به پودر ۱۰ به ۱ و زمان آسیاکاری یک و دو ساعت انتخاب شد. پس از انجام فعال سازی مکانیکی، با استفاده از پرس سرد تک محوره و فشار ۳۰۰ مگاپاسکال به صورت نمونه های استوانه ای شکل به قطر ۱۰ میلی متر و ارتفاع ۱۵ میلی متر متراکم شدند. چگالی خام به دست 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 محفظه ای 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 نمونه ها از پیرومتر استفاده شد. شایان ذکر است که نمونه های خام به شکل ناگهانی و پس از رسیدن کوره به دمای بیشینه، درون منطقه گرمایشی یکنواخت قرار داده شدند.

#### مشخصه یابی

پس از فعال سازی مکانیکی و پیش از سنتز پودر، با استفاده از آنالیز گرمایی، تخمینی از دما و زمان مناسب برای سنتز این ترکیب به دست آمد. گرماسنجی افتراقی مخلوط 3Ti:Al:2C پس از یک ساعت آسیاکاری با نرخ گرمایش ۹۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه تحت جریان گاز آرگون با خلوص بالا و با استفاده از آلفا-آلومینا با خلوص ۹۹/۹ درصد به عنوان 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 سانتیگراد 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 ایکس (Philips PW 3710, Cu lamp,  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ , 40 kV, 30 mA) و میکروسکوپی الکترونی روبشی (FEI ESEM Quanta 200) مجهز به آشکارساز عنصری (EDAX TEAM™) انجام شد. همچنین برای سنجش اندازه کریستالیت ها، میکروسکوپی الکترونی عبوری (Jeol JEM-3000F) مورد استفاده قرار گرفت.

از انجام فرآیند سنتز خودپیشرونده دما بالا تشکیل شده است. در این مرحله، واکنش پذیری پودرهای آسیاشده افزایش می یابد 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  $Ti_3AlC_2$  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 فرآیند

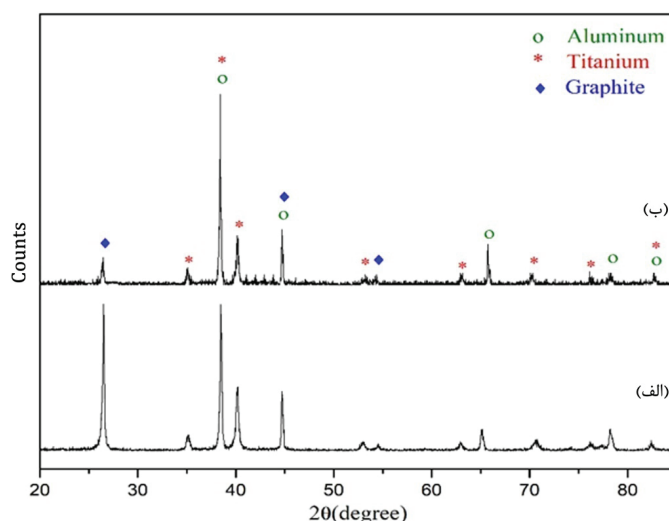
در این پژوهش با هدف دستیابی به ترکیب سه تایی  $Ti_3AlC_2$  به روش سنتز خودپیشرونده دما بالا، از پودر فلزی تیتانیم، پودر فلزی آلومینیم و پودر گرافیت استفاده شد که اطلاعات فنی آنها در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱. اطلاعات فنی مواد اولیه

مواد اولیه	تأمین کننده	خلوص (%)	اندازه دانه
تیتانیم	Alfa Aesar	۹۹/۵	<40 $\mu\text{m}$
آلومینیم	Fluka	۹۹	<60 $\mu\text{m}$
گرافیت	Merck	۹۹/۵	<50 $\mu\text{m}$

فاز مکس  $Ti_3AlC_2$  براساس واکنش زیر سنتز می شود. بنابراین برای دستیابی به ترکیب سه تایی مذکور، پودرهای تیتانیم، آلومینیم و کربن با نسبت های ۳، ۱ و ۲ مخلوط شدند.  $3Ti+Al+2C = Ti_3AlC_2$   $T_{\text{eff}} = 2085K$  (14)

مواد اولیه پس از توزین دقیق به کمک ترازو، با استفاده از آسیاب پرانرژی سیاره ای در محفظه و گلوله های 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،



شکل ۲. آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های ۱ و ۲ ساعت آسیاشده مخلوط تیتانیوم، 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.

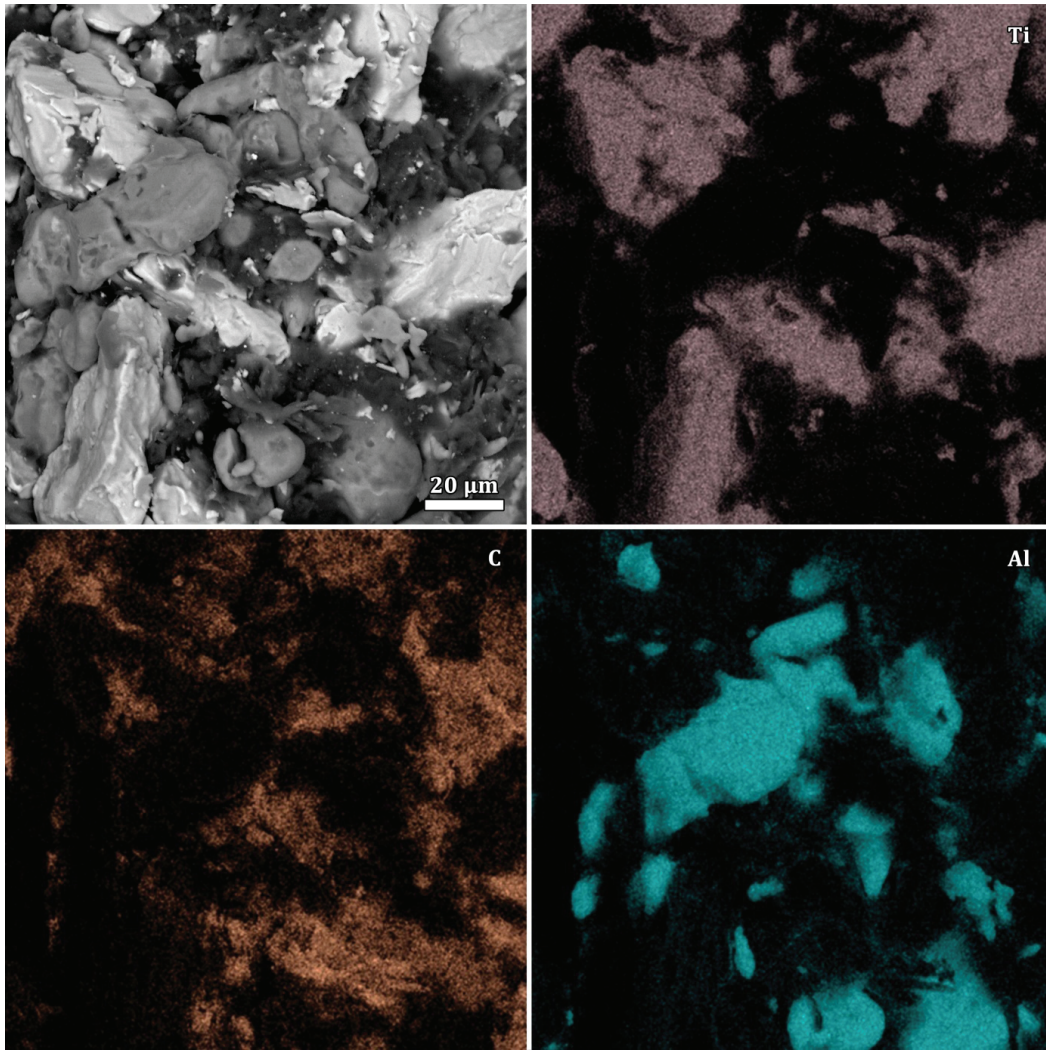
شکل ۲ نشان‌دهنده طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های یک و دو ساعت آسیاکاری شده مخلوط تیتانیوم، آلومینیم و گرافیت با سرعت ۳۰۰ rpm است. همان‌طور که در تصویر دیده می‌شود پیک‌های مربوط به هر یک از مواد اولیه در الگوی پراش مشخص هستند و ترکیب یا فاز جدیدی در مخلوط پودر آسیاکاری شده پس از فرآیند فعال‌سازی مکانیکی دیده نمی‌شود.

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

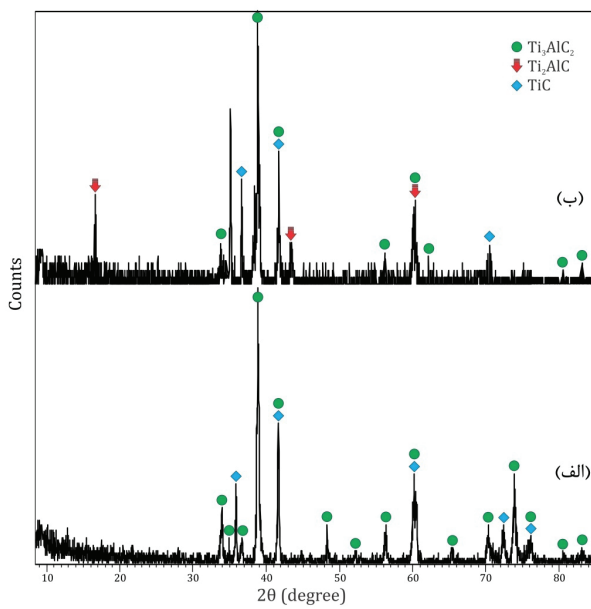
در شکل ۴ نتیجه گرماسنجی افتراقی ترکیب  $Ti_3AlC_2$  پس از انجام یک ساعت آسیاکاری نشان داده شده است. این نمودار، یک پیک گرماگیر و یک پیک گرمای اصلی را نشان می‌دهد. دمای شروع واکنش گرماگیر برابر با  $660/78$  درجه سانتی‌گراد در مخلوط  $2C:3Ti:Al$  دیده می‌شود. ظهور این پدیده گرماگیر نزدیک به نقطه ذوب آلومینیم ( $660$  درجه سانتی‌گراد)، نشان‌دهنده پدیده ذوب شدن این فلز پیش از انجام واکنش گرمای تشکیل ترکیب بین‌فلزی و ترکیب سه‌گانه است. واکنش گرمای تشکیل ترکیب  $TiC$ ، در حدود دمای  $1135$  درجه سانتی‌گراد آغاز می‌شود (۱۵). تشکیل  $TiC$  و گرمای آزاد شده ناشی از آن و واکنش این ترکیب با

$TiAl$  مطابق سازوکار تشکیل ترکیب  $Ti_3AlC_2$  که در ادامه بحث خواهد شد، منجر به تشکیل این فاز MAX شده است. دمای بی‌دررو ترکیب  $Ti_3AlC_2$  بیش از  $2000$  کلوین است، بنابراین خودانتشاری در سنتز ماده به آسانی رخ می‌دهد که می‌تواند سبب پیشرفت واکنش شود (۱۶). از این رو، نیازی به فعال‌سازی 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 تعداد محل‌های جوانه‌زنی و دستیابی به ساختار نانو انجام می‌شود. طیف‌های پراش پرتو ایکس پودرهای سنتز شده در کوره تیوبی که به مدت یک و دو ساعت فعال‌سازی مکانیکی شده‌اند، در شکل ۵ نمایش داده شده است.

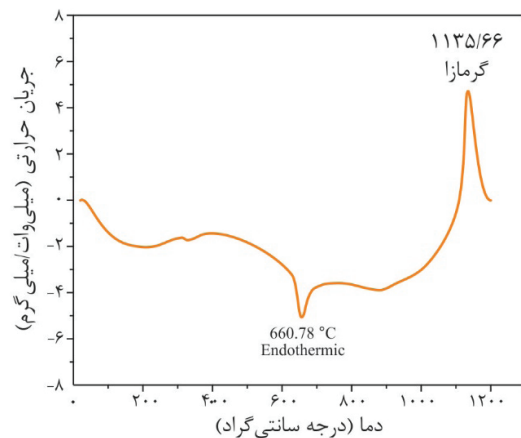
همانگونه که در الگوهای پراش برای هر دو زمان فعال‌سازی یک و دو ساعت دیده می‌شود، هرچند محصول غالب،  $Ti_3AlC_2$  است ولی مقداری  $TiC$  نیز به‌عنوان محصول جانبی تولید شده است. در نتایج پراش پرتو ایکس حاصل از پودرهای فعال‌سازی مکانیکی شده به مدت زمان دو ساعت، افزون بر سنتز فازهای  $Ti_3AlC_2$  و  $TiC$ ، پیک‌های فاز  $Ti_2AlC$  نیز دیده می‌شود. دمای گزارش شده با پیرومتر (شکل ۶) از بیشینه دمایی که نمونه‌ها در هنگام سنتز تجربه می‌کنند، نشان می‌دهد که نمونه آسیا شده به مدت یک ساعت به حدود  $1530$  درجه سانتی‌گراد می‌رسد، در حالی که در نمونه آسیا شده به مدت دو ساعت، دمای در حدود  $1780$  درجه سانتی‌گراد ثبت شده است. با توجه به این دو نکته که فاز  $Ti_3AlC_2$  در دمای حدود  $1350$  درجه سانتی‌گراد به دو ترکیب  $TiAl$  و  $TiC$  تجزیه می‌شود و زمان کل انجام واکنش بسیار کوتاه (حدود سه دقیقه) است؛ باید توجه کرد که در نمونه‌ای که به مدت دو ساعت آسیاکاری و سپس در کوره تیوبی سنتز شده‌است، به دلیل تجربه دمای بالاتر، میزان بیشتری از فاز



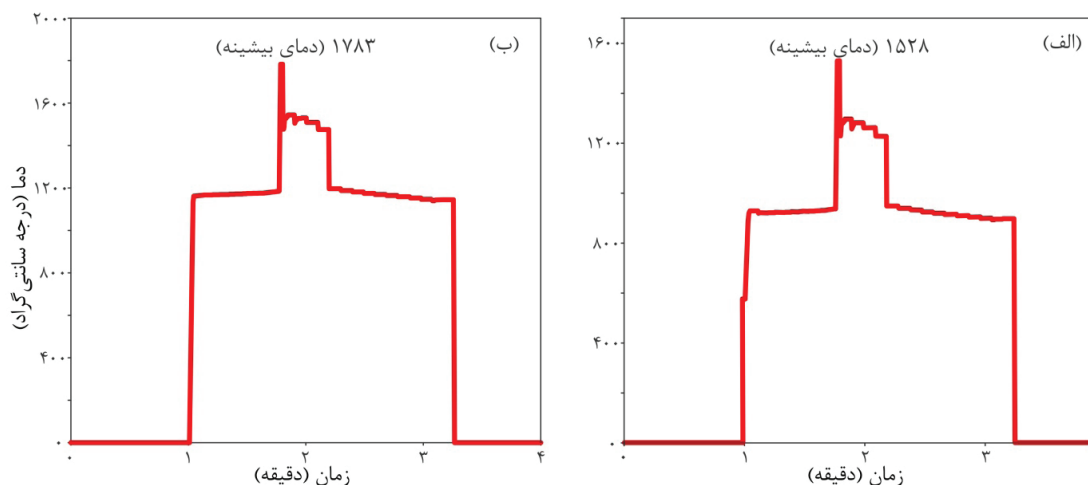
شکل ۳. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و نقشه آنالیز عنصری مخلوط آسیاکاری شده به مدت یک ساعت



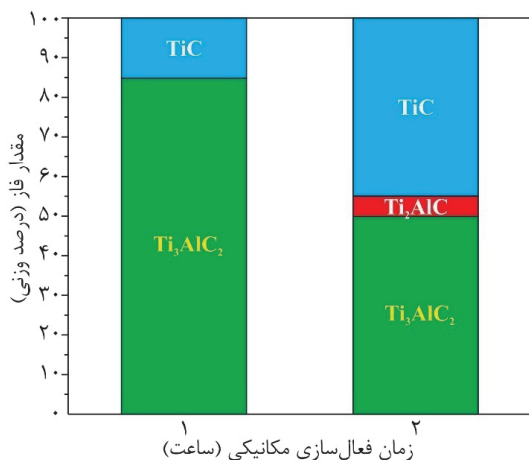
شکل ۵. طیف‌های پراش پرتو ایکس ترکیب  $Ti_3AlC_2$  سنتز شده در کوره تیوبی برای پودرهای فعال‌سازی شده به مدت الف) یک و ب) دو ساعت



شکل ۴. نتیجه گرماسنجی افتراقی مخلوط پودر  $Ti:Al:C=3:1:2$



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



شکل ۷. آنالیز کمی فازهای سنتز شده در مد انفجار حرارتی

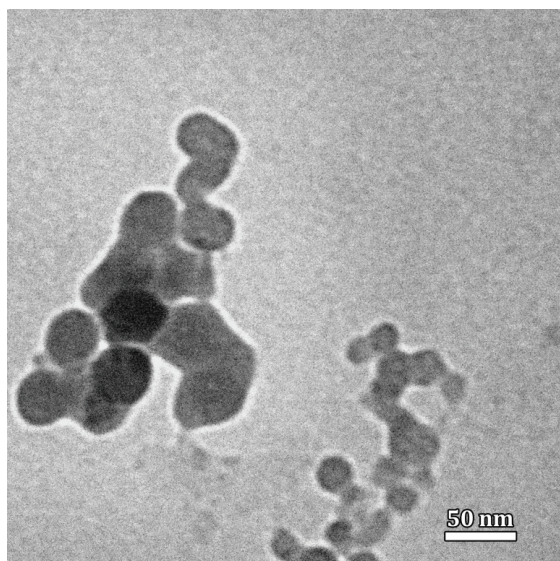
جدول ۱. اندازه بلورک (نانومتر) فازهای سنتز شده در کوره تیوبی

زمان فعال سازی مکانیکی	یک ساعت	دو ساعت
$Ti_3AlC_2$	39	14
TiC	76	>100

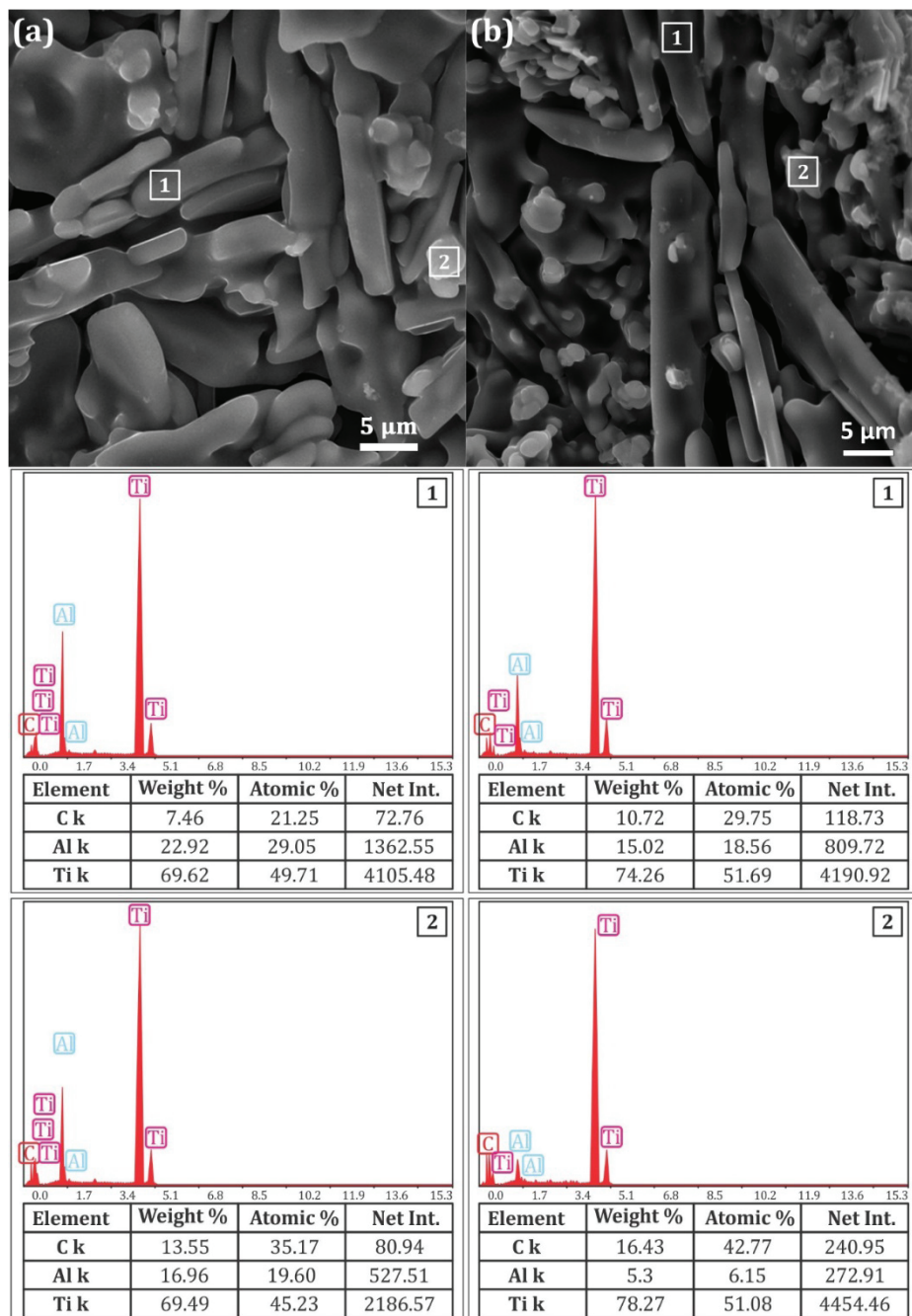
فاز سنتز شده

$Ti_3AlC_2$  تجزیه شده و در اثر انجام واکنش  $TiAl+TiC=Ti_2AlC$  فاز ثانویه از ترکیب سه تایی Ti-Al-C سنتز می شود. درصد وزنی فازهای سنتز شده برای نمونه های آسیا شده در هر دو زمان یک و دو ساعت، اندازه گیری و در شکل ۷ گزارش شده است. آنالیز کمی با نرم افزار X'Pert و به روش ریتولد (۱۷) و (۱۸) انجام گرفت. همان گونه که دیده می شود درصد وزنی فاز  $Ti_3AlC_2$  سنتز شده در نمونه فعال سازی شده به مدت یک ساعت (۸۵ درصد وزنی) بیشتر از مقدار سنتز شده این فاز در نمونه فعال سازی شده به مدت دو ساعت (۵۰ درصد وزنی) است. هر چند نسبت استوکیومتری برای پودرهای اولیه تیتانیوم، آلومینیم و گرافیت برای دستیابی به ترکیب نهایی  $Ti_3AlC_2$  محاسبه شده است، پیدایش فاز TiC به عنوان محصول جانبی که نشان از تلفات آلومینیم به خاطر فشار بخار بالا و نقطه ذوب پایین آن دارد، اجتناب ناپذیر است. بررسی های پژوهشگران دیگر (۱۹)، (۲۰)، (۲۱)، (۲۲) و (۲۳) نیز نشان داده است که سنتز فاز  $Ti_3AlC_2$  به روش سنتز خودپیشرونده با استفاده از مواد اولیه عنصری، همواره منجر به تولید TiC به عنوان فاز جانبی در کنار فاز اصلی MAX می شود.

با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس نشان داده شده در شکل ۵، اندازه بلورک های فازهای  $Ti_3AlC_2$  و TiC به روش ریتولد (۱۸) محاسبه شد. اندازه بلورک محصولات سنتز شده در کوره تیوبی در هر دو زمان فعال سازی مکانیکی، در جدول ۱ آمده است که نشان می دهد اندازه بلورک فازهای سنتز شده در مقیاس نانو هستند. در شکل ۸ تصویر میکروسکوپی



شکل ۸. تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری از اندازه بلورک های فاز مکس سنتز شده در نمونه آسیا شده به مدت یک ساعت



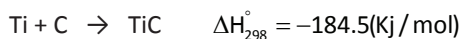
شکل ۹. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مورفولوژی محصولات سنتز شده در کوره تیوبی و تحلیل عنصری فازها

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 (Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>) نسبت به فاز کروی (TiC) بیشتر است. همانگونه که در تصاویر دیده می‌شود، دانه‌های صفحه‌ای Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> سنتز شده در نمونه‌ای که زمان فعال‌سازی مکانیکی آن کمتر است، ضخیم‌تر از دانه‌های سنتز شده نمونه فعال‌سازی شده در زمان دو ساعت است.

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 می‌کند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از محصولات سنتز شده به‌روش سنتز خودپیش‌رونده دما بالاتر مد انفجار حرارتی در شکل ۹ نشان داده شده است که تشکیل فازهایی با نسبت ظاهری (طول به عرض) بالا را تأیید می‌کند. در هر دو تصویر، ساختار لایه‌ای تیره مربوط به مشخصات ساختاری فاز Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>

فاز TiC روی می‌دهد (۲۴). از آنجا که اندازه ذرات تیتانیوم استفاده شده در این پژوهش کمتر از ۴۰ میکرومتر بود، دمای احتراق ۱۱۳۶ درجه سانتی‌گراد برای تشکیل TiC منطقی به نظر می‌رسد.

رابطه ۲.



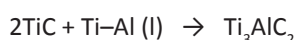
در شکل ۶ تغییرات دمایی که در طول مدت سنتز فاز مکس توسط پیرومتر در کوره تیوبی ثبت شده، نشان داده شده است. همانگونه که در این نمودارها دیده می‌شود بیشینه دمایی که نمونه آسیاکاری شده به مدت یک ساعت در هنگام سنتز به آن رسیده، ۱۵۲۸ درجه سانتی‌گراد است. از آنجا که نقطه ذوب تیتانیوم ۱۶۶۰ درجه سانتی‌گراد است (۲۵) و (۲۶)، به نظر می‌رسد که در نمونه سنتز شده در کوره تیوبی تیتانیوم در حالت جامد باقی می‌ماند. بنابراین باید اشاره کرد که در کوره تیوبی، تیتانیوم جامد در مذاب آلومینیم حل می‌شود و در نتیجه مخلوط مذاب Ti-Al (یا شاید ترکیب بین فلزی مذاب (TiAl) مطابق رابطه ۳ پدید می‌آید (۲۷) و (۲۱).

رابطه ۳.



در پایان، فاز  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  در اثر حل شدن ذرات TiC در فاز مذاب Ti-Al جوانه می‌زند (۴) (۲۷) و (۲۸). صدقی و همکارش یک پیک بزرگ در بازه دمایی ۱۴۰۰ تا ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد در نمودار گرماسنجی افتراقی مخلوط پودر 3Ti:Al:2C دیدند و آن را به تشکیل فاز  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  نسبت دادند (۲۹). باید توجه کرد که فاز  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه می‌شود. در نتیجه پیش‌بینی می‌شود که پدیده رشد لایه‌ای فاز مکس در مرحله سرمایش رخ دهد (۲۷) و (۱).

رابطه ۴.



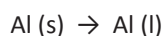
شکل ۱۰ مراحل سنتز و واکنش‌های رخ داده به هنگام تشکیل  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  به روش سنتز خودپیشرونده با فعال‌سازی مکانیکی مخلوط پودر را به صورت نمایشی نشان می‌دهد.

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  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  به روش فلزخورانی مذاب سیلیسیم گزارش شده است. تشکیل فاز کاربید تیتانیوم به عنوان پیش‌ماده در این ترکیب نیز

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 به جای 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 به سرعت در کوره تیوبی قرار داده شوند، مد انفجار حرارتی، فرآیند سنتز را پیش می‌برد. براساس نتایج به دست آمده از این پژوهش و مطالعات پیشین، سازوکار تشکیل  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  در سیستم Ti:Al:C به روش سنتز خودپیشرونده مخلوط فعال سازی مکانیکی شده در کوره تیوبی را می‌توان به شرح زیر توضیح داد:

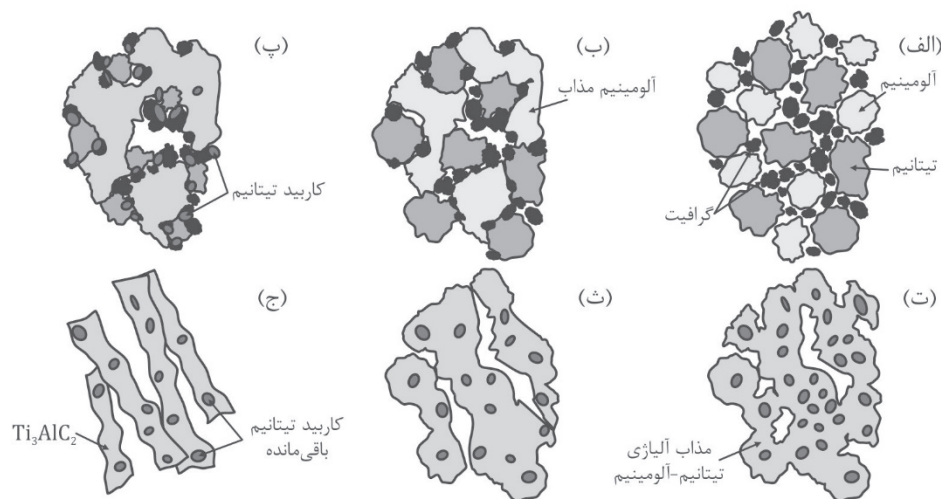
با توجه به دمای ذوب پایین آلومینیم (۶۶۰ درجه سانتی‌گراد)، نخست آلومینیم ذوب و پیرامون ذرات تیتانیوم و گرافیت پخش می‌شود. پیک گرماگیر در نمودار گرماسنجی افتراقی (شکل ۴) در دمای ۶۶۱ درجه سانتی‌گراد نیز ذوب آلومینیم را تأیید می‌کند.

رابطه ۱.



سپس در اثر انجام واکنش شیمیایی، ذرات TiC در سطح مشترک ذرات تیتانیوم و ورقه‌های گرافیت تشکیل می‌شود (رابطه ۲). پیک گرمای ظاهر شده در نمودار گرماسنجی افتراقی در دمای ۱۱۳۶ درجه سانتی‌گراد 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 سانتی‌گراد، پیک‌های گرمازا در نمودار گرماسنجی افتراقی را دیدند. آنها برای دریافتن جزئیات 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 سانتی‌گراد ظاهر شدند؛ در حالی که در نمونه‌هایی که در دماهای پایین‌تر سرمایش سریع شده بودند، پیک‌های TiC دیده نشد (۱۵). سعیدی و همکارانش گزارش کردند که اگر مخلوط تیتانیوم و گرافیت در محیط خنثی تا دمایی بیشتر از ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد گرم شود، واکنش ۲ با نفوذ کربن در سطح تیتانیوم و کاربید تیتانیوم در حالت جامد رخ می‌دهد. آنها همچنین دیدند هنگامی که گرافیت و پودرهای درشت تیتانیوم تا دمای بالاتر از ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد گرم شوند، واکنش تشکیل TiC انتشار خود به خود نخواهد داشت. اگر ذرات تیتانیوم با اندازه دانه کوچکتر از ۴۵ میکرومتر استفاده شود، به دلیل وجود سطح تماس بیشتر بین واکنشگرها، واکنش انفجار حرارتی در دمای ۱۱۶۶ درجه سانتی‌گراد برای تشکیل





شکل ۱۰. تصویر نمایشی از سازوکار تشکیل  $Ti_3AlC_2$  مخلوط پودرهای  $Ti:Al:C$  فعال سازی شده (b) ذوب آلومینیم (c) تشکیل ذرات  $TiC$  در سطح مشترک تیتانیم و گرافیت (d) تشکیل فاز مذاب  $Ti-Al$  (e) حل شدن ذرات  $TiC$  در فاز مذاب  $Ti-Al$  و جوانه زدن  $Ti_3AlC_2$  (f) رشد فاز لایه‌ای  $Ti_3AlC_2$

## 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  $Ti_3AlC_2$  and  $Ti_3AlC_2/Al_2O_3$  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  $Ti_3AlC_2/Al_2O_3$  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  $Ti_3AlC_2-Ti_2AlC$  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  $(Ti_2AlC+Ti_3AlC)-TiAl$  ceramic-intermetallic 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  $Ti_3AlC_2/Al_2O_3$  and  $Ti_2AlC/Al_2O_3$  composites by combustion synthesis in  $Ti-Al-C-TiO_2$  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  $Al_2O_3$  on the microstructure and mechanical properties of  $Ti_3AlC_2/Al_2O_3$  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

از فرایند سنتز خودپیشرونده دما بالای فعال شده مکانیکی و با بهره‌گیری از تیتانیم، آلومینیم و گرافیت به‌عنوان مواد اولیه برای تولید و سنتز فاز MAX سه‌تایی  $Ti_3AlC_2$  استفاده شد. بدین منظور، از پودرهای 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 برای تولید ترکیب سه‌تایی کاربید تیتانیم آلومینیم 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  $Ti_3AlC_2$  اجتناب‌ناپذیر 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 پیشنهاد شد.

## ۵. تشکر و قدردانی

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

- 1994(4):392-400. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/BF02647559>
- [9] Tzenov N V., Barsoum MW. Synthesis and Characterization of  $Ti_3AlC_2$ . 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  $Ti_3AlC_2$ . 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  $Ti_3AlC_2$  ceramic. 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  $Ti_3AlC_2$  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>
- [16] 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  $MoSi_2$ -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  $Ti_3AlC_2$  and  $Ti_2AlC$  by self-propagating high-temperature synthesis. J Mater Sci Lett. 2001;20:1971-3.
- [20] Łopaciński M, Puszyński 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  $Ti_3AlC_2$  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  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3AlC_2$  in combustion synthesis. Mater Lett. 2007;61(3):779-84.
- [23] Yeh CL, Shen YG. Combustion synthesis of  $Ti_3AlC_2$  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  $TiB_2$  content on the characteristics of spark plasma sintered Ti-TiB<sub>w</sub> 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  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_3AlC_2$  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 single-phase  $Ti_3AlC_2$  through pulse discharge sintering a  $TiH_2$ /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  $Ti_2AlC$  AND  $Ti_3AlC_2$  MAX 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](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](https://www.civilica.com/Paper-ISON01-ISON01_013.html)
- [31] Foratirad H, Baharvandi HR, Maragheh MG. Synthesis of nanolayered  $Ti_3SiC_2$  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](https://en.civilica.com/Paper-ISON01-ISON01_054=Crystal-structure-and-mechanical-properties-of-MAX-phase-nano-structured-materials.html)