Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 34, 1, 2023. (47-58)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir/

Iron&Steel Society of Iran

The Effect of Silicon on the Formation of Titanium Aluminide Intermetallic Compounds from Al and TiO_2 Mixture

Research Article

Razieh Khoshhal[1], Seyed Vahid Alavi Nezhad Khalil Abad[2]

DOI: 10.22067/jmme.2023.79696.1086

1. Introduction

Silicon has a eutectic transformation with aluminum and can reduce its melting temperature. On the other hand, due to the production of the Ti_5Si_3 compound, it can be effective in increasing the oxidation resistance of compounds and composites containing titanium aluminide. Therefore, in this research, by the addition of different amounts of silicon to TiO_2 and Al raw materials, it was tried to check whether silicon can help to form the oxidation-resistant phase of Ti_5Si_3. Also, the current research investigated that in what proportion of raw materials and with what morphology this phase can be created. The results showed that when silicon is added to the system in small amounts, it not only has a positive effect on the reactions but also prevents the formation of titanium aluminide compounds. As its percentage increases, it leads to the formation of the titanium aluminide compounds and also leads to the formation of the Ti_5Si_3 phase. This phase changes from a discrete morphology to a continuous state while the percentage of silicon increases more. By increasing the amount of silicon, the $TiSi_2$ phase is formed, which is dispersed throughout the sample with a string-like structure.

2. Experimental

In the first stage, thermodynamic studies were done with the help of HSC Chemistry 5.11 software. To achieve this goal, it was assumed that the molar ratio of 1:2 of titania and aluminum is available in the raw materials and 0.01 of silicon is added to them in 21 steps. Equilibrium compounds were calculated at 950°C.

In the following, for the practical investigation of the effect of silicon on the reactions resulting from TiO_2 and Al raw materials, molar ratios of 0.1, 0.28, 0.6, and 1 mol of powdered silicon (<5 µm, >99%) to a mixture with a ratio of 1 to 2 of aluminum and titania powder (<10 µm, >98%) was added. The selection of the above molar ratios was based on the silicon-aluminum binary diagram and the ratio of aluminum in the mixture of raw materials. Then, from the resulting mixture, the samples were prepared in the form of a cylinder with a diameter of 1 cm and under a pressure of 140613.916 kg/m^2, and then the obtained samples were heated at a temperature of 950°C in an argon atmosphere. The heat treatment was conducted for 5 hours.

3. Results and Discussion

Equilibrium compounds were investigated at 950°C (Figure 1). As can be seen in this figure, it is expected that titanium aluminide phases will be formed first, and then Ti_5Si_3, TiSi, and $TiSi_2$ phases will be formed by increasing the amount of silicon.

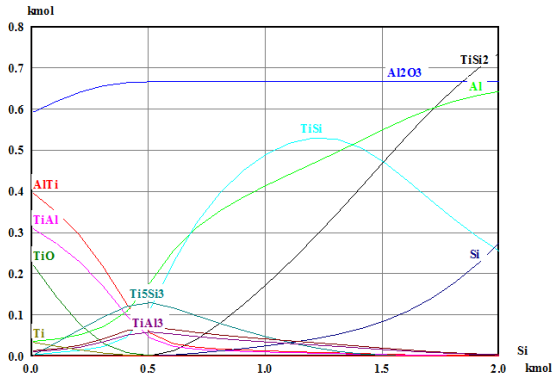
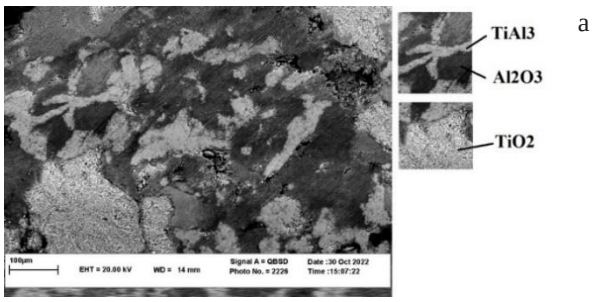


Figure 1: The equilibrium compositions of the titania, aluminum, and silicon system at 950 °C.



a

*Manuscript received: November 21, 2022, Revised, December 26, 2022, Accepted, January 28, 2023.

[1] Corresponding Author: Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran. **Email**: rkhoshhal@birjandut.ac.ir.

[2] Assistant Professor, Department of Civil engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran.

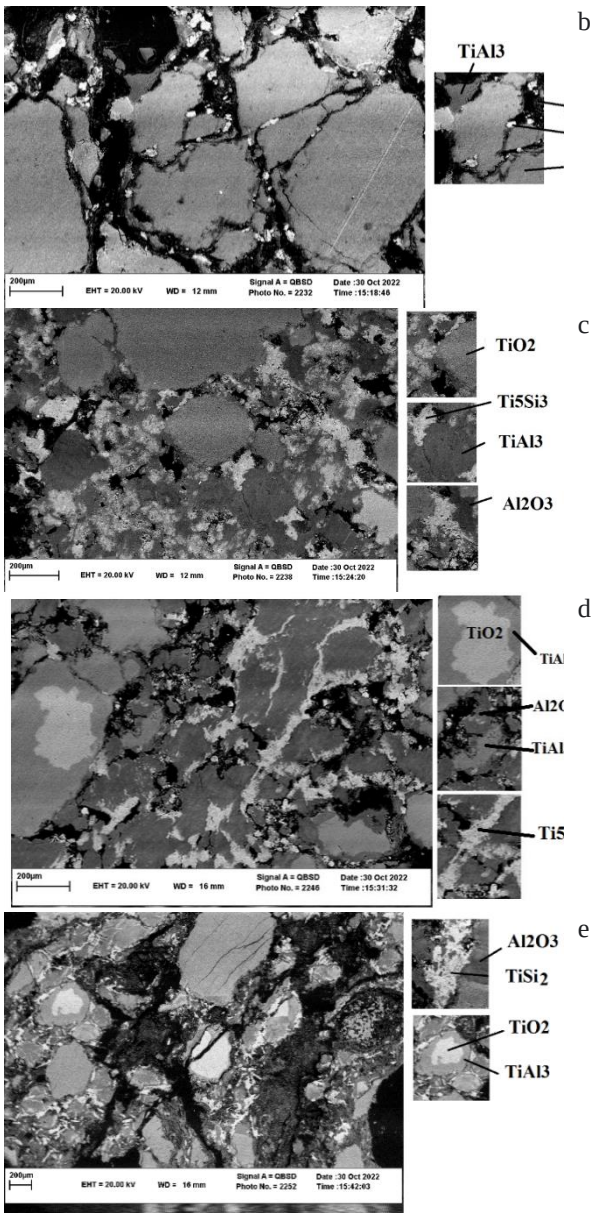


Figure 2: Electron microscope images for samples containing molar ratios of 1 to 2 of TiO_2 and Al, to which the molar ratio of a) 0, b) 0.1, c) 28/ 0, d) 0.6 and e) 1 of Si were added and heated at 950°C for 5 hours.

Research has shown that among titanium aluminides, $TiAl_3$ has the highest tendency to form due to having the minimum standard Gibbs free energy. This issue is also seen in the results obtained in the current research (Figure 2a). This figure shows the sample containing titania and aluminum, which has been heated for 5 hours at 950°C. As can be seen in this picture, due to the reaction of TiO_2 and Al, $TiAl_3$ and Al_2O_3 phases have been formed. With the addition of 0.1 silicon to the system, the amount of $TiAl_3$ formation decreased drastically and it seems that 0.1 silicon hindered the progress of titanium aluminide production reactions (Figure 2b). But with increasing the amount of silicon, due to the availability of sufficient silicon for aluminum, the need to penetrate at long distances is excluded, and therefore, aluminum and silicon dissolve faster, and by reducing the melting temperature, it is possible to produce titanium aluminide compounds (Figures 2c and 2d). As the amount of silicon increases, first, the Ti_5Si_3 phase (Figures 2c and 2d) increases and as the amount of silicon continues to increase, the $TiSi_2$ phase (Figure 2e) appears in the structure. Also, in the beginning, the Ti_5Si_3 phase is formed in the form of islands (Figure 2c), and with the progress of its production rate, interconnected networks are formed from this phase (Figure 2d).

Next, XRD analysis was used to determine the type of phases formed in each sample. The results of this test are given in Figure 3. As can be seen in this figure, from the reaction of 1 to 2 molar ratio of titania and aluminum, only $TiAl_3$ is produced and there is no trace of other types of titanium aluminide. With the increase of 0.1 mol of silicon, the raw materials TiO_2 and Al are clearly recognizable and silicon is an element without any special reaction in this analysis. By increasing the amount of silicon to 0.28 mol, while a large amount of $TiAl_3$ was formed, the Ti_5Si_3 phase was also formed. The intensity of the peaks of this phase increases with increasing the amount of silicon in the sample to 0.6, and it decreases with the amount of 1 mole of silicon. Instead, the $TiSi_2$ phase appears in the sample containing 1 mole of silicon.

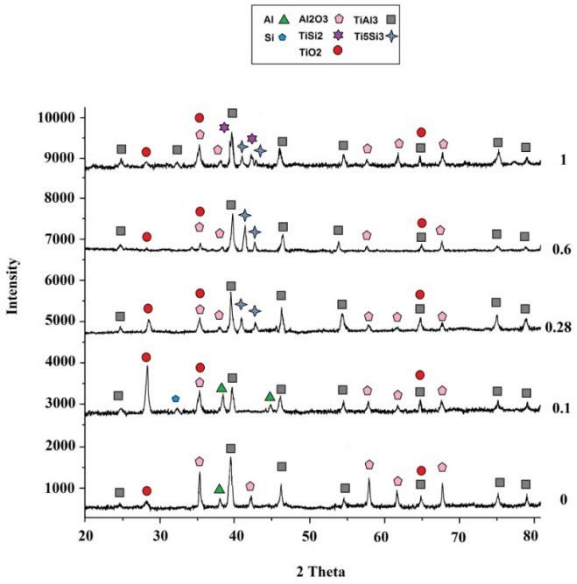


Figure 3: XRD results prepared from samples containing 1 to 2 molar ratios of TiO_2 and Al, to which the molar content of a) 0, b) 0.1, c) 0.28, d) 0.6 and e) 1 of Si were added respectively. and subjected to heat treatment at 950°C for 5 hours.

4. Conclusion

In this research, the effect of silicon on the production of titanium aluminide compounds from TiO_2 and Al raw materials was investigated. The results showed that when silicon is added in small amounts to the system, not only it does not have a positive effect on the reactions, but also it prevents the formation of titanium aluminide compounds. By increasing the si content it helps the formation of Ti_5Si_3 phase. Ti_5Si_3 phase changes from discrete to continuous morphology with increasing silicon percentage. If the amount of silicon increases more, the $TiSi_2$ phase is formed, which is dispersed throughout the sample with a string-like structure.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳٤، ۱، ۱٤۰۱. (٥۸-٤۷)

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

اثر سیلسیم بر تشکیل ترکیبات بین فلزی آلومیناید تیتانیوم از Al وTiO_2*

مقاله پژوهشی

راضیه خوشحال(۱) سید وحید علوی نژاد خلیل آباد(۲)

DOI: 10.22067/jmme.2023.79696.1086

چکیده *در این مقاله سعی شد تا تاثیر افزایش سیلسیم بر واکنش‌های تولید ترکیبات آلومیناید تیتانیم از مواد اولیه TiO_2 و Al بررسی شود. سیلسیم از یک طرف دارای یوتکتیک با آلومینیم است و می‌تواند دمای ذوب آن را کاهش دهد که این امر به دلیل تعیین کننده بودن مرحله ذوب آلومینیم در تشکیل ترکیبات آلومیناید تیتانیم اثرگذار باشد. از طرف دیگر به دلیل تولید ترکیب Ti_5Si_3 قادر است در افزایش مقاومت به اکسیداسیون ترکیبات و کامپوزیت‌های حاوی آلومیناید تیتانیم موثر باشد. لذا در این تحقیق سعی شد با افزودن مقادیر متفاوتی از سیلسیم پودری به مواد اولیه پودری TiO_2 و Al و حرارت دادن آن در دمای 950^oC بررسی شود که آیا افزودن سیلسیم پودری می‌تواند به تشکیل فاز مقاوم در برابر اکسیداسیون Ti_5Si_3 کمک کند. همچنین این فاز در چه نسبتی از مواد اولیه و با چه مورفولوژی ایجاد می‌شود. نتایج نشان داد که وقتی سیلسیم در مقادیر کم به سیستم افزوده می‌شود (نسبت ۰/۱) نه تنها تاثیر مثبتی بر انجام واکنش‌ها ندارد که جلوی تشکیل ترکیبات آلومیناید تیتانیم را نیز می‌گیرد. با بیشتر شدن درصد آن هم به تشکیل این ترکیبات آلومیناید تیتانیم می‌کند و هم منجر به تشکیل فاز Ti_5Si_3 می‌شود (نسبت ۰/۲۸). این فاز با بیشتر شدن درصد سیلسیم از مورفولوژی گسسته به حالت پیوسته تغییر فرم پیدا می‌کند (نسبت ۰/٦). با افزایش بیشتر میزان سیلسیم (نسبت ۱)، فاز $TiSi_2$ تشکیل می‌شود که با ساختار رشته‌ای شکل در سراسر نمونه پراکنده می‌شود.*

واژه‌های کلیدی آلومیناید تیتانیم، سیلسیم، ترکیبات بین فلزی، مکانیزم.

The Effect of Silicon on Formation Reactions of Titanium Aluminide Intermetallic Compounds

Razieh Khoshhal Seyed Vahid Alavi Nezhad Khalil Abad

Abstract *In this article, an attempt was made to investigate the effect of the addition of silicon on the titanium aluminide compound formation from TiO_2 and Al raw materials. Silicon has a eutectic with aluminum and can reduce its melting temperature, which can have effective impact on the formation of titanium aluminide compounds. On the other hand, due to the production of Ti_5Si_3 compound, it can be effective in increasing the oxidation resistance of compounds and composites containing titanium aluminide. With this aim in mind, the present paper has strove to determine the impact of this element on the formation of titanium aluminides and the type of titanium silicide phases by adding different amounts of silicon to TiO_2 and Al raw materials. The key findings emerged, showed that when silicon is added to the system in small amounts (0.1), it not only does not have a positive effect on the reactions, it also prevents the formation of titanium aluminide compounds, but with an increase in its percentage (0.28), it also causes the formation of these titanium aluminide compounds and leads to the formation of Ti_5Si_3 phase. This phase changes from a discrete morphology to a continuous state as the percentage of silicon increases (0.6). With a further increase in the amount of silicon (1), the $TiSi_2$ phase is formed, which is dispersed throughout the sample with a string-like structure.*

Key words Titanium aluminide, Silicon, Intermetallic compounds, Mechanism

* تاریخ دریافت مقاله ۱٤۰۱/۸/۳۰ و تاریخ پذیرش آن ۱٤۰۱/۱۱/۸ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول: استادیار،گروه مهندسی مواد دانشگاه صنعتی بیرجند،

Email: rkhoshhal@birjandut.ac.ir

(۲) استادیار، گروه مهندسی عمران دانشگاه صنعتی بیرجند

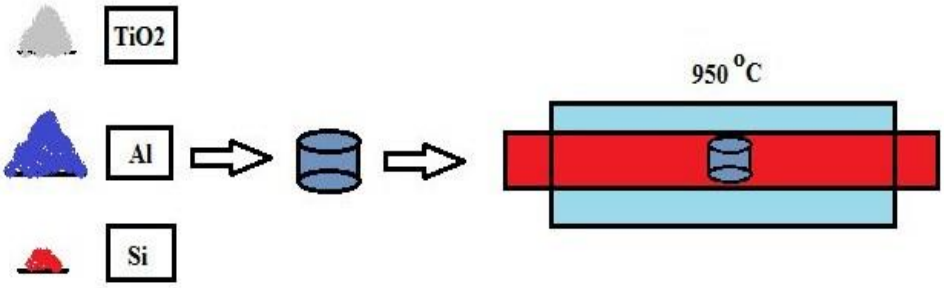
مقدمه

با وجود پیچیدگی تولید، ترکیبات بین‌فلزی Ti-Al-(Si) موادی با پایداری حرارتی خوب و چگالی کم هستند [1,2]. در حال حاضر تحقیقات گسترده‌ای بر روی مواد بین‌فلزی برای کاربردهای دمای بالا، به ویژه برای کاربردهای خودرو، هوانوردی، حمل و نقل شهری و کیهانی وجود دارد [3,5]. افزودن سیلسیم به آلومینایدهای‌تیتانیوم منجر به تولید فاز مقاوم در برابر حرارت سیلیسید تیتانیوم (Ti_5Si_3) در زمینه Ti_3Al، $TiAl_3$ یا TiAl شده است [6]. تا زمانی که مقدار آلومینیوم موجود در آلومینیوم تیتانیوم به ۷۵ درصد نرسد، نمی‌تواند خواص مقاوم در برابر اکسیداسیون خوبی از خود نشان دهد، بنابراین افزودن سیلسیم می‌تواند این مقاومت را بهبود بخشد [7]. برای افزودن سیلسیم به آلومینایدهای تیتانیم راه‌های مختلفی استفاده شده است. برخی سیلسیم را با پودر TiAl تحت آلیاژسازی مکانیکی قرار داده‌اند [8] و یا سیلسیم به روش‌های گوناگونی بر روی تیتانیم قرار گرفته است [9-13]. در برخی از روش‌ها نیز از بخار سیلسیم و به دنبال آن از عملیات حرارتی استفاده کرده‌اند [14]. در بعضی موارد نیز از سیلیکونایزینگ در حالت مذاب و سپس از آلومینایزینگ در مذاب Al-Si استفاده شده است [15-17]. عملیات حرارتی در کپسول-های شیشه کوارتز تحت فشار جزئی کم اکسیژن [18] از دیگر روش‌های استفاده شده است. پوشش سل-ژل در ترکیب با عملیات حرارتی [9] نیز نوع دیگری از روش‌های به کار برده شده است. لایه‌های سیلیسید بسیار سخت هستند و از اکسیداسیون تا دمای ۹۵۰°C جلوگیری می‌کنند. با نفوذ سیلسیم در تیتانیم Ti_5Si_3 تولید می‌شود که اگر چه ترد است اما باعث افزایش استحکام نیز می‌شود [19,20]. سیلسیم باعث نفوذ بیشتر آلومینیوم در لایه اکسیدی می‌شود و تیتانیوم را به یک سیلیسید پایدار تبدیل می‌کند، سپس فعالیت Ti^{IV} را کاهش داده و از نفوذ Ti^{IV} به بیرون جلوگیری می‌کند. بنابراین تشکیل دی اکسید تیتانیوم را محدود می‌کند [2]. گزارش شده است که فاز Ti_5Si_3 نیاز به دماهای بالاتر از ۲۱۰۰°C برای ذوب شدن دارد لذا تولید TiAl-Si به روش ذوب بسیار هزینه بر است [21]. در عین حال که ترکیبات به وجود آمده به بوته‌هایی با جنس Y_2O_3 و ZrO_2 نیز آسیب می‌زند [7]. لذا روش متالورژی پودر برای تولید این دسته از مواد مقرون به صرفه تر است [22-24].

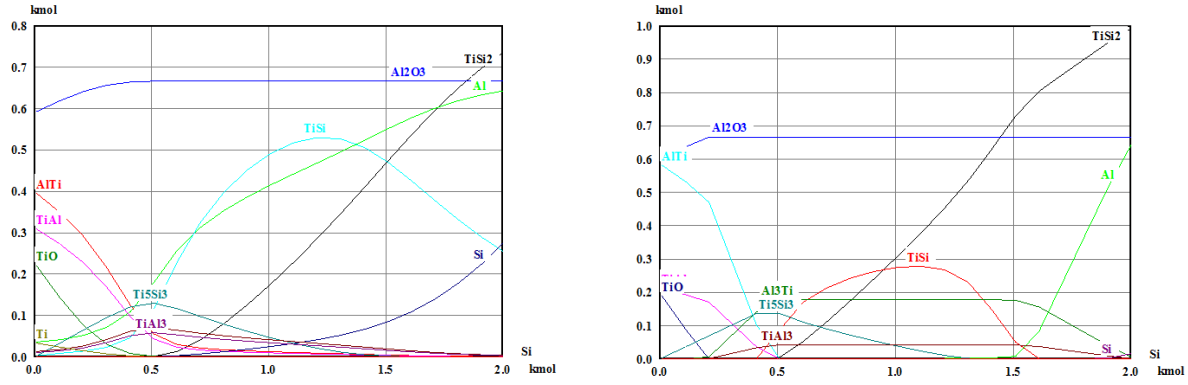
تحقیقات پیشین نشان داده است که اولین مرحله مکانیزم تشکیل ترکیبات آلومینایدتیتانیم، ذوب آلومینیم است [25-29]. لذا در این تحقیق سعی شد، بررسی شود که آیا افزودن سیلسیم که دارای یوتکتیک کاهنده دمای ذوب با آلومینیم است، می‌تواند به پیشرفت واکنش‌های تولید آلومینایدتیتانیم کمک کند. از طرف دیگر ترکیب Ti_5Si_3 قادر است در افزایش مقاومت به اکسیداسیون ترکیبات و کامپوزیت‌های حاوی آلومینایدتیتانیم موثر باشد. هدف دیگر این تحقیق بر این موضوع قرارگرفت که بررسی شود که آیا این ترکیب از سیستم پودری با مشخصات استفاده شده در این تحقیق امکان وجود دارد. همچنین این فاز در چه ترکیبی از مواد اولیه و با چه مورفولوژی تولید می‌شود.

روش تحقیق

در اولین مرحله بررسی‌های ترمودینامیکی، به کمک نرم افزار HSC، انجام شد. برای دستیابی به این هدف، فرض شد که نسبت مولی ۱به۲ از تیتانیا و آلومینیم در مواد اولیه موجود است و در ۲۱ مرحله به میزان ۰,۰۱ از سیلسیم به آنها اضافه می‌شود. ترکیبات تعادلی در دو دمای۲۵°C و۹۵۰°C محاسبه شد. در ادامه برای بررسی عملی تاثیر افزودن سیلسیم بر واکنش‌های حاصل از مواد اولیه TiO_2 و Al، نسبت‌های مولی ۰,۱، ۰,۲۸، ۰,۶ و۱ مول سیلسیم پودری (<5μm, >99%) به مخلوطی با نسبت ۱ به ۲ از آلومینیم و تیتانیای پودری (<10μm, >98%) اضافه شد. انتخاب نسبت‌های مولی فوق بر اساس دیاگرام دوتایی سیلسیم-آلومینیم [30] و نسبت آلومینیم موجود در مخلوط مواد اولیه صورت گرفت. سپس از مخلوط حاصل، نمونه‌های ۲ گرمی به شکل استوانه با قطر ۱ سانتیمتر و تحت فشار $۱٤۰٦۱۳,۹۱٦\ kg/m^2$ تهیه شد و در ادامه نمونه‌های به دست آمده، در دمای۹۵۰°C در اتمسفر آرگون تصفیه شده به‌کمک Ascarite، Drierite و کوره حاوی سیم مسی در ۵۵۰°C، به مدت ۵ ساعت، تحت عملیات حرارتی قرار گرفت (شکل ۱). برای تعیین نوع ترکیبات حاصل، از آنالیز XRD (مدل Explorer, EXP01-16015) تحت استفاده شد. همچنین میکروساختار نمونه‌ها به‌کمک SEM (مدل VP 1450) مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۱ روند آماده سازی نمونه‌ها و انجام فرآیند سنتز.



الف)۲۵°C ب)۹۵۰°C

شکل۲: بررسی ترکیبات تعادلی سیستم تیتانیا، آلومینیم و سیلیسیم با فرض حضور نسبت مولی ۱به۲ از تیتانیا و آلومینیم در مواد اولیه و افزوده شدن سیلیسیم در ۲۱ مرحله به میزان ۰,۰۱ مول و انجام واکنش‌ها در دماهای الف) ۲۵°C و ب) ۹۵۰°C.

نتایج و بحث

در دیاگرام دوتایی آلومینیم- سیلیسیم [30]، فرآیند یوتکتیکی به چشم می‌خورد که کمینه دمای ذوب آن در ۱۲,۶ درصد اتمی سیلسیم واقع شده است که با توجه به ۲ مول آلومینیم موجود در سیستم، برای رسیدن به این نقطه نیاز به افزودن 0.28 مول سیلسیم بود. دو ترکیب دیگر نیز از ترکیبات هیپو یوتکتیک و هایپر یوتکتیک انتخاب شد (0.1, 0.6). همچنین مقدار یک مول هم در بازه هایپر یوتکتیک جهت بررسی تاثیر میزان بیشتری از سیلسیم مورد توجه قرار گرفت.

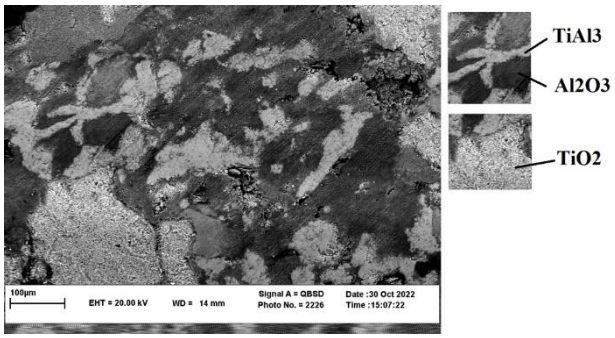
در ابتدا سعی شد به کمک نرم افزار HSC فازهای تعادلی قابل تولید بررسی شود. برای این منظور از بخش Equilibrium Composition نرم افزار استفاده شد. فرض شد از ابتدا نسبت ۱ به ۲ مول از تیتانیا و آلومینیم در سیستم موجود باشد و در ادامه در هر مرحله میزان ۰,۱ مول سیلسیم به آنها اضافه شود. در ۲۱ مرحله این افزایش سیلسیم انجام شد. ترکیبات تعادلی در دمای۲۵°C و۹۵۰°C مورد بررسی قرار گرفت (شکل۲). همانطور که در این شکل دیده می‌شود، انتظار می‌رود ابتدا فازهای آلومیناید تیتانیم تشکیل شوند و در ادامه با افزایش میزان سیلسیم به ترتیب فازهای Ti_5Si_3، TiSi و $TiSi_2$ تشکیل شوند. نکته قابل توجه دیگر در این شکل این است که افزایش دما بر روی تشکیل فاز TiSi بسیار بیشتر از فاز Ti_5Si_3 تاثیرگذار است.

تحقیقات نشان داده است که در بین آلومینایدهای تیتانیم، $TiAl_3$ به دلیل دارا بودن کمینه انرژی آزاد گیبس استاندارد، بیشترین تمایل به تشکیل را دارد [26,29,31]. این موضوع در نتایج به دست آمده در تحقیق جاری نیز به چشم می‌خورد (شکل ۳، الف). این شکل نمونه حاوی تیتانیا و آلومینیم را نشان می‌دهد که برای مدت ۵ ساعت در دمای ۹۵۰°C تحت حرارت قرار گرفته است. همانطور که در این تصویر مشاهده می‌شود، در اثر واکنش TiO_2 و Al، فاز $TiAl_3$ و Al_2O_3 شکل گرفته است. در بخش نتایج XRD مشاهده خواهد شد که تنها فاز $TiAl_3$از واکنش TiO_2 و Al وجود می‌آید و اثری از سایر انواع آلومینایدهای تیتانیوم به چشم نمی‌خورد. این امر از قبل قابل پیش‌بینی بود [32] چرا که تمایل $TiAl_3$ همانطور که گفته شد بیش از سایر

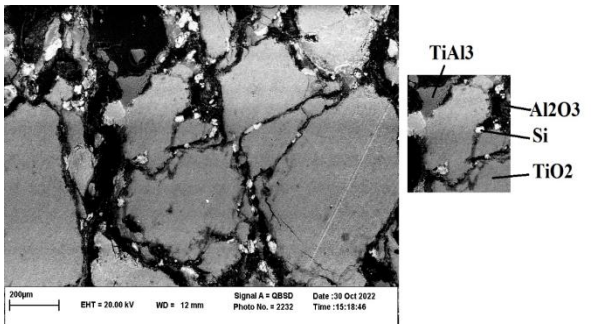
آلومینایدهای تیتانیم است و دیگر آلومینایدهای تیتانیم وقتی امکان تولید پیدا می‌کنند که آلومینیم در دسترس موضعی پایان یابد. با اضافه شدن مقدار ۰/۱ سیلسیم به سیستم، میزان تشکیل $TiAl_3$ به شدت کاهش پیدا کرده و به نظر می‌رسد ۰/۱ سیلسیم مانع پیشروی واکنش‌های تولید آلومینایاد تیتانیم بوده است (شکل ۳ ب). همانطور که در این کل مشاهده می‌شود TiO_2 ها واکنش نکرده به وضوح قابل تشخیص هستند. شاید بتوان علت این امر را اینگونه توجیه کرد که با توجه به شعاعهای اتمی آلومینیم، سیلسیم و تیتانیم که به ترتیب برابر ۱/۸۲، ۱/٤٦ و ۲ آنگستروم می‌باشد، همچنین ساختار کریستالوگرافی مشابه سیلسیم و آلومینیم که هر دو FCC است، احتمالا تمایل آلومینیم به انحلال در سیلسیم بیشتر از واکنش با تیتانیا است. این امر در مقادیر کم سیلسیم منجر می‌شود که زمانی برای نفوذ آلومینیم در سیلسیم مصرف شود و واکنش‌های تشکیل آلومینایدهای تیتانیم رخ ندهد (شکل ۳ب). اما با بیشتر شدن میزان سیلسیم، به دلیل در دسترس بودن سیلسیم کافی برای آلومینیم، نیاز به نفوذ در مسافتهای بالا منتفی است و لذا سریعتر آلومینیم و سیلسیم در هم حل می‌شوند و با کاهش دادن دمای ذوب امکان تولید ترکیبات آلومینایاد تیتانیم، فراهم می‌شود (شکل ۳، ج و د). با بیشتر شدن میزان سیلسیم ابتدا فاز Ti_5Si_3 (شکل ۳، ج و د) و با ادامه افزوده شدن میزان سیلسیم، فاز $TiSi_2$ (شکل ۳، ه) در ساختار نمایان می‌شود. همچنین در ابتدا فاز Ti_5Si_3 به صورت جزیره‌ای شکل می‌گیرد (شکل ۳ ج) که با پیشرفت میزان تولید آن شبکه‌های به هم پیوسته‌ای از این فاز تشکیل می‌شوند (شکل ۳ د). به نظر می‌رسد چنانچه هدف تولید Ti_5Si_3 به منظور افزایش مقاومت به اکسیداسیون ترکیبات و کامپوزیتهای حاوی آلومینایدهای تیتانیم است، مقاویر ۰/۲۸ تا ۰/٦ سیلسیم می‌تواند مقادیر مناسبی برای تولید فاز Ti_5Si_3 باشد. اما محتوای بیش از این میزان از سیلسیم، منجر به تولید فاز $TiSi_2$ (شکل ۳، ه) خواهد شد.

محققین بیان داشته‌اند که می‌بایست همبستگی خوبی بین ترکیبات حاوی سیلسیم و زمینه وجود داشته باشد تا امکان مقاومت به اکسیداسیون بیش از پیش فراهم شود [33,34]. از طرف دیگر بیان شده که نباید میزان سیلسیم آنقدر زیاد باشد که جلوی تشکیل فاز مقاوم در برابر حرارت Ti_3Al را بگیرد [34,35]. با توجه به این واقعیات بیان شده و مشاهده این همبستگی ساختاری مناسب در شکل (۳- ج)، به نظر می‌رسد نمونه شکل (۳-ج) دارای ترکیب سیلسیم مناسبتری برای هدف بیان شده در این تحقیق است.

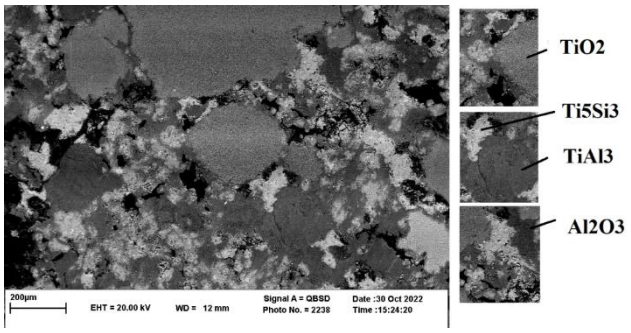
برای بررسی واکنش‌های محتمل بین تیتانیم و سیلسیم، تحقیقات پیشین مورد بررسی قرار گرفت. Brillson و همکارانش [36] نشان دادند که سرعت زینترینگ می‌تواند محصولات متفاوتی از واکنش تیتانیم و سیلسیم حاصل کند. در پایان نامه انجام شده توسط Raaijmakers [37] بیان شده است که پس از استفاده از زوج نفوذی بین تیتانیم و سیلسیم فاز $TiSi_2$ شکل می‌گیرد. ایشان تاکید می‌کند که در دمای بالای ۵۰۰°C درجه فاز غالب تشکیل شده در بین لایه‌های نازکی از Ti و Si، همان $TiSi_2$ است. در دماهای پایین‌تر امکان تشکیل TiSi هم وجود دارد که البته در دماهای بالاتر به $TiSi_2$ تبدیل می‌شود البته دمای این تبدیل به عواملی چون ناخالصی، ضخامت لایه‌های تیتانیم و سیلسیم و اندازه دانه آنها وابسته توصیف شده است. Maex و همکارانش [38] نشان دادند که دردماهای پایین Ti_3Si_4 و در دماهای بالاتر٤٠٠°C TiSi تشکیل می‌شود و سپس با افزایش دما به ٤٥٠ °C یا٥٠٠ °C ، فاز $TiSi_2$ ایجاد می‌شود. به نظر می‌رسد در روشهای نفوذی به دلیل در دسترس بودن میزان قابل توجهی از سیلسیم، محدودیتی در تامین این عنصر برای تشکیل ترکیبات با درصد بالاتر سیلسیم وجود ندارد. اما در روش پودری به دلیل افزایش میزان استوکیومتری خاصی از مواد اولیه، میزان سیلسیم موجود در نمونه‌ها محدود است لذا فاز $TiSi_2$ تنها در مقادیر بالای سیلسیم قابلیت تشکیل را دارد. از این رو چنانچه هدف تحقیق تولید فاز Ti_5Si_3 باشد، روش متالورژی پودر بهتر از سایر روشها می‌تواند منجر به تولید محصول مناسب شود.



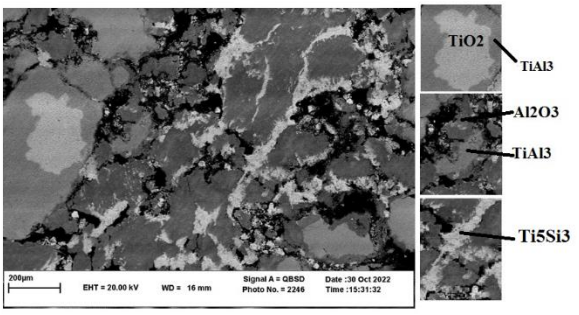
الف



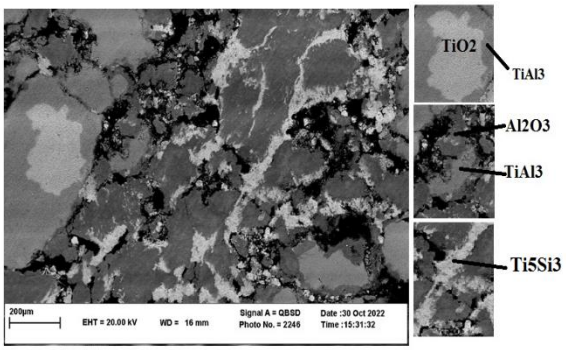
ب



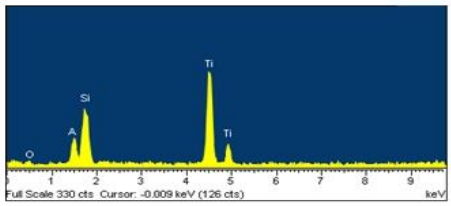
ج



د

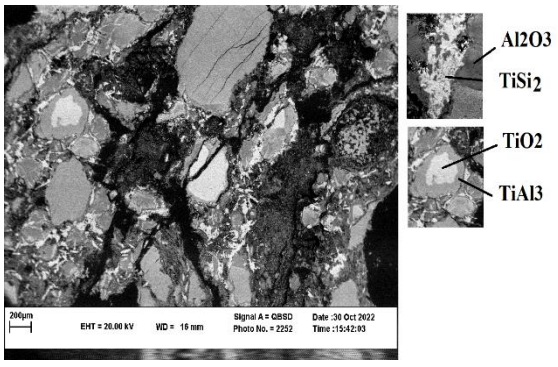


ه

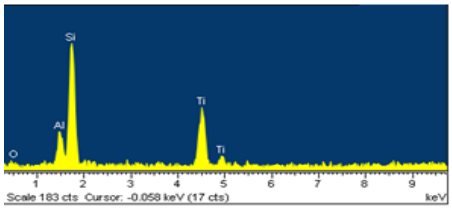


Element	Weight%	Atomic%
O K	0.00	0.00
Al K	8.18	11.79
Si K	23.91	33.08
Ti K	67.91	55.13
Totals	100.00	

EDS: ترکیب Ti_5Si_3



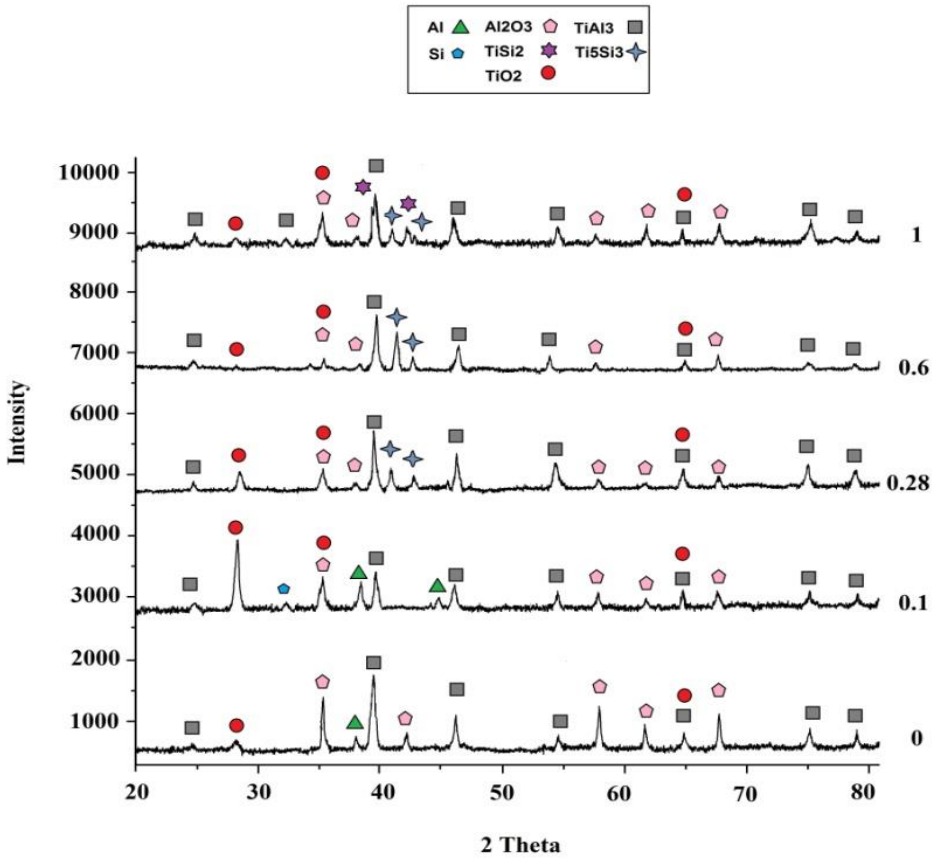
و



Element	Weight%	Atomic%
O K	0.00	0.00
Al K	10.57	13.25
Si K	47.31	56.99
Ti K	42.12	29.76
Totals	100.00	

EDS: ترکیب $TiSi_2$

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (و نتیجه EDS به دست آمده برای دو ترکیب Ti_5Si_3، $TiSi_2$) تهیه شده از نمونه‌های حاوی نسبتهای مولی ۱ به ۲ از TiO_2 و Al که به آنها به ترتیب مقادیر مولی الف) ۰ ب)۰٫۱، ج)۰٫۲۸، د)۰٫۶ و ه) ۱ Si اضافه شده است و در دمای۹۵۰°C به مدت ۵ ساعت حرارت دیده‌اند.



شکل ٤ نتایج XRD تهیه شده از نمونه‌های حاوی نسبتهای مولی ۱ به ۲ از TiO_2 و Al که به آنها به ترتیب مقادیر مولی الف) ۰ ب)۰,۱، ج)۰/۲۸، د)۰/٦ و ه) ۱ Si اضافه شده است و در دمای°C۹۵۰ به مدت ۵ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند.

در ادامه برای تعیین نوع فازهای به وجود آمده در هر نمونه از آنالیز XRD استفاده شد. نتایج این تست در شکل (٤) آورده شده ا ست. همانطور که در این شکل دیده می شود، از واکنش نسبت مولی ۱ به ۲ از تیتانیا و آلومینیم تنها $TiAl_3$ تولید می‌شود و اثری از سایر انواع آلومیناید تیتاینم به چشم نمی‌خورد. با افزایش ۰/۱ مول سیلسیم، مواد اولیه TiO_2 و Al به وضوح قابل تشخیص است و سیلسیم عنصری بدون واکنش خاصی در این آنالیز دیده می‌شود که نشان می‌دهد افزودن این میزان سیلسیم نه تنها به تولید فازهای آلومیناید تیتانیم کمکی نمی‌کند که باعث جلوگیری از تشکیل آنها نیز می‌شود. با افزایش میزان سیلسیم به ۰/۲۸ مول، در عین حالی که میزان زیادی $TiAl_3$تشکیل شده است، فاز Ti_5Si_3نیز شکل گرفته است. شدت پیکهای این فاز با افزایش میزان سیلسیم نمونه به ۰/٦، افزایش می‌یابد و در میزان ۱ مول سیلسیم با کاهش مواجه می‌شود. در عوض فاز $TiSi_2$ در نمونه حاوی ۱ مول سیلسیم خودنمایی می‌کند. نکته قابل توجه عدم تشکیل فاز TiSi در نمونه‌ها ا ست. شاید علت این امر را بتوان با نتایج به دست آمده از تحقیقات پیشین توجیه کرد که اذعان داشته‌اند این فاز تنها در دماهای پایین امکان ظهور دارد و در دماهای بالا به $TiSi_2$ تبدیل می‌شود [37,38]. از آنجا که دمای این تحقیق بالاتر از دماهای اشاره شده در این تحقیقات است، عدم حضور TiSi منطقی به نظر می‌رسد

نتیجه گیری

در این تحقیق تاثیر افزایش سیلسیم بر تولید ترکیبات آلومیناید تیتانیم از مواد اولیه TiO_2 و Al مورد بررسی قرار گرفت. انواع فازهای قابل تشکیل از این مواد اولیه و مورفولوژی آنها نیز به بحث گذاشته شد. نتایج نشان داد که وقتی سیلسیم در مقادیر کم به سیستم افزوده می‌شود نه تنها تاثیر مثبت بر انجام واکنش‌ها ندارد که جلوی تشکیل ترکیبات آلومیناید تیتانیم را می‌گیرد (نسبت ۰,۱). اما با بیشتر شدن درصد آن (نسبت ۰,۲۸) هم به تشکیل این ترکیبات کمک می‌کند و هم منجر به تشکیل فاز Ti_5Si_3 می‌شود. فاز Ti_5Si_3 با افزایش بیشتر درصد سیلسیم (نسبت ۰,٦)، از حالت گسسته به مورفولوژی پیوسته تغییر فرم

پیدا می‌کند. چنانچه میزان سیلسیم باز هم افزایش یابد (نسبت ۱)، فاز $TiSi_2$ تشکیل می‌شود که با ساختار رشته‌ای شکل در سراسر نمونه پراکنده می‌شود. با توجه به نتایج بیان شده مشخص شد که می‌توان با افزودن سیلسیم پودری به مواد اولیه TiO_2 و Al، هم به تسهیل تولید $TiAl_3$ کمک کرد و هم فاز مقاوم به خوردگی Ti_5Si_3 را در زمینه کامپوزیت حاصل ایجاد نمود.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] A. Knaislová, P. Novák, J. Linhart, I. Szurman, K. Skotnicová, J. Juřica, and T. Čegan, "Structure and Properties of Cast Ti-Al-Si Alloys," *Materials (Basel)*, vol. 14, p. 813, 2021.

[2] J. Dai, J. Zhu, C. Chen, and F. Weng, "High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 685, pp. 784-798, 2016.

[3] R. Tewari, N. KSarkar, D. Harish, B. Vishwanadh, and G. K. Dey, *Chapter 9-Intermetallics and Alloys for High Temperature Applications In Materials under Extreme Conditions*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2017.

[4] H. Clemens and S. Mayer, "Intermetallic titanium aluminides in aerospace applications – processing, microstructure and properties," *Materials at High Temperatures*, vol. 33, pp. 560-570, 2016.

[5] N. Cinca, C. R. C. Lima, and J. M. Guilemany, "An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 2, pp. 75-86, 2013.

[6] Y. Shida and H. Anada, "The influence of ternary element addition on the oxidation behaviour of TiAl intermetallic compound in high temperature air," *Corrosion Science*, vol. 35, pp. 945-953. 1993.

[7] A. Knaislová, P. Novák, M. Cabibbo, L. Jaworska, and D. Vojtěch, "Development of TiAl–Si Alloys—A Review," *Materials*, vol. 14, p. 1030, 2021.

[8] H.-P. Xiong, W. Mao, Y.-H. Xie, Y.-Y. Cheng, and X.-H. Li, "Formation of silicide coatings on the surface of a TiAl-based alloy and improvement in oxidation resistance," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 391, pp. 10-18, 2005.

[9] T. C. Munro and B. Gleeson, "The deposition of aluminide and silicide coatings on γ-TiAl using the halide-activated pack cementation method," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27, pp. 3761-3772, 1996.

[10] Y. Qiao, Z. Shen, and X. Guo, "Co-deposition of Si and B to form oxidation-resistant coatings on an Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy by pack cementation technique," *Corrosion Science*, vol. 93, 2015.

[11] W. Liang, X. X. Ma, X. G. Zhao, F. Zhang, J. Y. Shi, and J. Zhang, "Oxidation kinetics of the pack siliconized TiAl-based alloy and microstructure evolution of the coating," *Intermetallics*, vol. 15, pp. 1-8, 2007.

[12] J. Sun, Q. Fu, and L. Guo, "Influence of siliconizing on the oxidation behavior of plasma sprayed MoSi2 coating for niobium based alloy," *Intermetallics*, vol. 72, pp. 9-16, 2016.

[13] S. Teng, W. Liang, Z. Li, and X. Ma, "Improvement of high-temperature oxidation resistance of TiAl-based alloy by sol–gel method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 464, pp. 452-456, 2008.

[14] D. Vojtěch, P. Novák, P. Macháč, M. Morťaniková, and K. Jurek, "Surface protection of titanium by Ti5Si3 silicide layer prepared by combination of vapour phase siliconizing and heat treatment," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 464, pp. 179-184, 2008.

[15] L. Zemˇcík, A. Dlouhý, S. Król, and M. Pra˙zmowskic, "Vacuum Metallurgy of TiAl Intermetallics," presented at the 14th International Conference on Metallurgy and Materials, Hradec nad Moravicí, Czech Republic, 24-26 May 2005., 2005.

[16] B. Bewlay, S. Nag, A. Suzuki, and M. Weimer, "TiAl alloys in commercial aircraft engines," *Materials at High Temperatures*, vol. 33, pp. 1-11, 2016.

[17] H.-P. Xiong, W. Mao, W.-L. Ma, Y.-H. Xie, Y.-F. Chen, H. Yuan, and X.-H. Li, "Liquid-phase aluminizing and siliconizing at the surface of a Ti60 alloy and improvement in oxidation resistance," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 433, pp. 108-113, 2006

[18] S. Gray, M. H. Jacobs, C. B. Ponton, W. Voice, and H. E. Evans, "A method of heat-treatment of near γ-TiAl to enhance oxidation resistance by the formation of a Ti5Si3 layer," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 384, pp. 77-82, 2004.

[19] P. Novák, J. Kříž, F. Průša, J. Kubásek, I. Marek, A. Michalcová, M. Voděrová, and D. Vojtěch, "Structure and properties of Ti–Al–Si-X alloys produced by SHS method," *Intermetallics*, vol. 39, pp. 11-19, 2013.

[20] Z. Q. Guan, T. Pfullmann, M. Oehring, and R. Bormann, "Phase formation during ball milling and subsequent thermal decomposition of Ti–Al–Si powder blends," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 252, pp. 245-251, 1997.

[21] P. Novak, D. Vojtěch, J. Šerák, J. Kubásek, F. Průša, V. Knotek, A. Michalcova, and M. Novák, "Synthesis of Intermediary Phases in Ti-Al-Si System by Reactive Sintering," *Chemicke Listy*, vol. 103, pp. 1022-1026, 2009.

[22] H. Aghajani, A. T. Tabrizi, S. A. Javadi, M. E. T. Tabrizi, A. Homayouni, and S. Behrangi, "Thermodynamically study of phase formation of Ni-Ti-Si nanocomposites produced by self-propagating high-temperature synthesis method," *Synthesis and sintering*, vol. 1, pp. 189-196, 2021.

[23] N. Sadeghi, H. Aghajani, and M. R. Akbarpour, "Microstructure and tribological properties of in-situ TiC-C/Cu nanocomposites synthesized using different carbon sources (graphite, carbon nanotube and graphene) in the Cu-Ti-C system," *Ceramics International*, vol. 44, pp. 22059-22067, 2018.

[24] Y. A. Sorkhe, H. Aghajani, and A. Taghizadeh Tabrizi, "Mechanical alloying and sintering of nanostructured TiO2 reinforced copper composite and its characterization," *Materials & Design*, vol. 58, pp. 168-174, 2014

[25] R. Khoshhal, M. Soltanieh, and M. Mirjalili, "Formation and Growth of Titanium Aluminide Layer at the Surface of Titanium Sheets Immersed in Molten Aluminum," *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 2010.

[26] A. Školáková, P. Salvetr, J. Leitner, T. Lovaši, and P. Novák, "Formation of Phases in Reactively Sintered TiAl3 Alloy," *Molecules*, vol. 25, p. 1912, 2020

[27] A. Kamali, H. Razavizadeh, and M. Hadavi, "A process for production of titanium aluminide: Reaction mechanism," *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, vol. 16, pp. 119-124, 2007.

[28] B. Liu and Y. Liu, "27 - Powder metallurgy titanium aluminide alloys," in *Titanium Powder Metallurgy*, M. Qian and F. H. Froes, Eds., ed Boston: Butterworth-Heinemann, pp. 515-531, 2015.

[29] V. V. Kurbatkina, "Titanium Aluminides," *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, pp. 392-393, 2017.

[30] H. Hyer, L. Zhou, A. Mehta, S. Park, T. Huynh, S. Song, Y. Bai, K. Cho, B. McWilliams, and Y. Sohn, "Composition-Dependent Solidification Cracking of Aluminum-Silicon Alloys During Laser Powder Bed Fusion," *Acta Materialia*, vol. 208, p. 116698, 2021.

[31] H.-W. Liu and K. P. Plucknett, "Titanium aluminide (Ti-48Al) powder synthesis, size refinement and sintering," *Advanced Powder Technology*, vol. 28, pp. 314-323, 2017.

[32] R. Khoshhal, M. Soltanieh, and s. Boutorabi, "Investigation on the reactions sequence between synthesized ilmenite and aluminum," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 628, pp. 113-120, 2015.

[33] A. P. Woodfield, P. J. Postans, M. H. Loretto, and R. E. Smallman, "The effect of long-term high temperature exposure on the structure and properties of the titanium alloy Ti 5331S," *Acta Metallurgica*, vol. 36, pp. 507-515, 1988.

[34] D. Vojtěch, H. Čížová, K. Jurek, and J. Maixner, "Influence of silicon on high-temperature cyclic oxidation behaviour of titanium," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 394, pp. 240-249, 2005.

[35] D. Vojtěch, B. Bártová, and T. Kubatík, "High temperature oxidation of titanium–silicon alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 361, pp. 50-57, 2003

[36] L. J. Brillson, M. L. Slade, and H. W. Richter, "Titanium–silicon and silicon dioxide reactions controlled by low temperature rapid thermal annealing," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 4, p. 993, 1986.

[37] I. J. M. M. Raaijmakers, "Fundamental aspects of reactions in titanium-silicon thin films for integrated circuits," Phd Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Research TU/e / Graduation TU/e, 1988.

[38] K. Maex, R. F. d. Keersmaecker, M. v. Rossum, W. F. v. d. Weg, and P. G. Krooshof, "Metals and Silicides," presented at the Workshop on Refr. , Aussois (France), 1987.