



مهندس علیرضا پورابراهیم، نویسنده مسئول مقاله، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

اثر ترکیب اولیه‌ی پودری بر سنتز Ti_3SiC_2 به روش سینتر پلاسمای جرقه‌ای

علیرضا پورابراهیم*، حمیدرضا بهاروندی، ناصر احسانی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر

چکیده: کاربرد تیتانیوم سیلیسیم (Ti_3SiC_2) با ساختار بلوری هگزاگونال لایه‌ای به خانواده‌ای از ترکیبات سه جزئی جدید به نام مکس فاز تعلق داشته که به دلیل دارا بودن خواص مطلوب سرامیک‌ها و فلزات، مورد توجه محققین بسیاری قرار گرفته است. اما سنتز نمونه‌های تکفاز و چگال Ti_3SiC_2 با مشکلاتی همراه بوده و همواره تلاش‌ها برای سنتز این ماده به شکل بالک منجر به تشکیل فازهای ناخواسته‌ی اضافی مانند TiC و SiC شده است. با پیشرفت علم، تکنیک‌های مختلفی جهت سنتز بالک Ti_3SiC_2 به کار گرفته شده که یکی از این روش‌ها، سینتر پلاسمای جرقه‌ای می‌باشد. سینتر پلاسمای جرقه‌ای از اثرگذاری بیشتری برخوردار بوده و در زمان‌های کوتاه و دماهای پایین‌تری نسبت به روش‌های دیگر انجام شده که سبب حصول خواص مکانیکی بهتری در محصول نهایی می‌شود. یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار بر سنتز مکس فاز Ti_3SiC_2 و مقدار ناخالصی در محصول نهایی به دست آمده از سینتر پلاسمای جرقه‌ای، ترکیب اولیه‌ی پودری با نسبت‌های مولی مختلف بوده که سبب انجام تحقیقات زیادی در این زمینه شده است. در این مقاله اثر ترکیب‌های اولیه‌ی پودری با نسبت‌های مولی مختلف بوده که سبب انجام تحقیقات زیادی در این زمینه شده است. در این مقاله اثر ترکیب‌های اولیه‌ی پودری مختلف از جمله $Ti:Si:C$ ، $Ti:Si:TiC$ ، $Ti:Si:C:C$ ، $Ti:Si:TiC:TiC$ ، $Ti:TiSi_2:TiC$ بر سنتز مکس فاز نانولایه‌ای Ti_3SiC_2 و مقدار ناخالصی TiC با استفاده از روش سینتر پلاسمای جرقه‌ای بررسی شد. نتایج نشان داد که ترکیب اولیه‌ی پودری $Ti:Si:TiC$ با نسبت مولی ۲:۳:۳، سینتر شده در $1300^\circ C$ منجر به سنتز محصولی با $99/2\%$ درصد وزنی Ti_3SiC_2 و کمترین ناخالصی می‌شود. کلمات کلیدی: Ti_3SiC_2 ، ترکیب اولیه‌ی پودر، سینتر پلاسمای جرقه‌ای، ناخالصی TiC .

۱- مقدمه

کاربرد تیتانیوم سیلیسیم (Ti_3SiC_2) به خانواده‌ای از ترکیبات سه جزئی جدید به نام مکس فاز با فرمول عمومی $M_{n+1}AX_n$ تعلق داشته - که M فلز واسطه، A عنصر گروه A (اغلب گروه IIIA و IVA) و X کربن و یا نیتروژن و $n=4, 3, 2, 1, 0$ بوده - که به صورت نانولایه‌های پایدار ترمودینامیکی تعریف می‌شوند. بر اساس پیش‌بینی‌های صورت گرفته و نتایج به دست آمده، اثبات شده که جامدات در مقیاس نانو، به خصوص لایه‌ها، باید ویژگی‌های مکانیکی غیرمعمول و استثنایی از خود نشان دهند. ساختار بلوری Ti_3SiC_2 هگزاگونال لایه‌ای بوده که لایه‌های Si توسط سه لایه‌ی فشرده‌ی Ti جدا شده و اتم‌های کربن مکان‌های هشت‌وجهی بین آن‌ها را اشغال کرده‌اند [۱،۲]. Ti_3SiC_2 به دلیل دارا بودن خواص مطلوب سرامیک‌ها و فلزات، مورد توجه محققین بسیاری قرار گرفته است. این ترکیب مشابه سرامیک‌ها، استحکام بالا، نقطه‌ی ذوب و پایداری حرارتی بالا و مقاومت به اکسیداسیون مناسبی دارد. به علاوه مانند فلزات، هدایت الکتریکی و حرارتی مناسب، قابلیت ماشین‌کاری با ابزار معمول و مقاومت به شوک حرارتی مطلوبی دارد [۱،۳]. هم‌چنین از آنجاییکه نسبت سفتی به سختی Ti_3SiC_2 مشابه فلزات داکتیل است، به عنوان یک سرامیک داکتیل شناخته می‌شود [۴]. به علاوه ذکر این مطلب خالی از لطف نیست که اگرچه چگالی Ti_3SiC_2 ($4/53 \text{ g/cm}^3$) نصف چگالی سوپرآلیاژهای پایه نیکل بوده اما استحکامی مشابه این سوپرآلیاژها و سفتی‌ای دو برابر آن‌ها دارد [۱،۵]. اولین سنتز Ti_3SiC_2 در سال ۱۹۶۷ توسط جتسکو^۱ و نووتنی^۲ [۶] با استفاده از واکنش شیمیایی بین TiH_2 و Si و گرافیت در $2000^\circ C$ انجام

¹ Jeitschko

² Nowotny

شد. از آن به بعد محققین زیادی، تلاش‌های بسیاری را برای سنتز بالک Ti_3SiC_2 تکفاز و خالص با استفاده از روش‌های مختلف مانند پرس ایزواستاتیک گرم [۳،۷]، پرس داغ [۳،۸،۹،۱۰]، سنتز خود احتراقی دما بالا با کمک فشار [۱۱]، رخنه دهی [۱۲،۱۳]، سینتر در خلأ [۱۴] و سینتر پلاسمای جرقه‌ای [۱۵،۱۶] به کار بردند. در میان روش‌های مذکور، سینتر پلاسمای جرقه‌ای یا سینتر دشارژ پالسی از اثرگذاری بیشتری برخوردار بوده و زمان و دمای سینتر پایین‌تری نسبت به روش‌های دیگر داشته و محصول نهایی شامل دانه‌های ریزی می‌باشد. بنابراین خواص مکانیکی مواد تولید شده با استفاده از سینتر پلاسمای جرقه‌ای بهتر از روش‌های موجود دیگر است [۱۷،۱۸]. سنتز Ti_3SiC_2 تک جزئی توسط روش سینتر پلاسمای جرقه‌ای با استفاده از ترکیب‌های اولیه‌ی پودری مختلفی [۱۹-۲۵] انجام شده است.

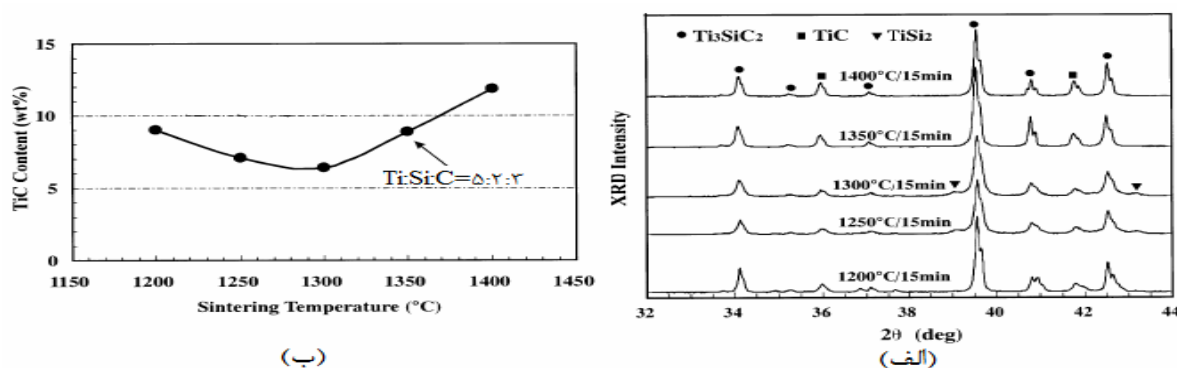
هدف از این پژوهش بررسی اثر ترکیب‌های اولیه‌ی پودری از جمله Ti_3SiC_2 ، Ti_2SiC ، Ti_3Si_2C ، Ti_3SiC_2 ، Ti_2SiC ، Ti_3SiC_2 ، Ti_2SiC ، Ti_3SiC_2 و مقدار فاز ثانویه‌ی TiC می‌باشد.

۲- سنتز Ti_3SiC_2 به روش سینتر پلاسمای جرقه‌ای

با توجه به دیگرام فازی سه جزئی $Ti-Si-C$ و قابلیت دسترسی به پودرهای اولیه، پنج مسیر واکنش برای سنتز ترکیبات سه جزئی و چندبلوری Ti_3SiC_2 به روش سینتر پلاسمای جرقه‌ای وجود دارد که عبارتند از: Ti_3SiC_2 ، Ti_2SiC ، Ti_3Si_2C ، Ti_3SiC_2 ، Ti_2SiC ، Ti_3Si_2C ، Ti_3SiC_2 ، Ti_2SiC ، Ti_3Si_2C در ادامه هر یک از ترکیب‌های اولیه به صورت جداگانه مورد بررسی قرار گرفته است.

۲-۱- $Ti:Si:C$

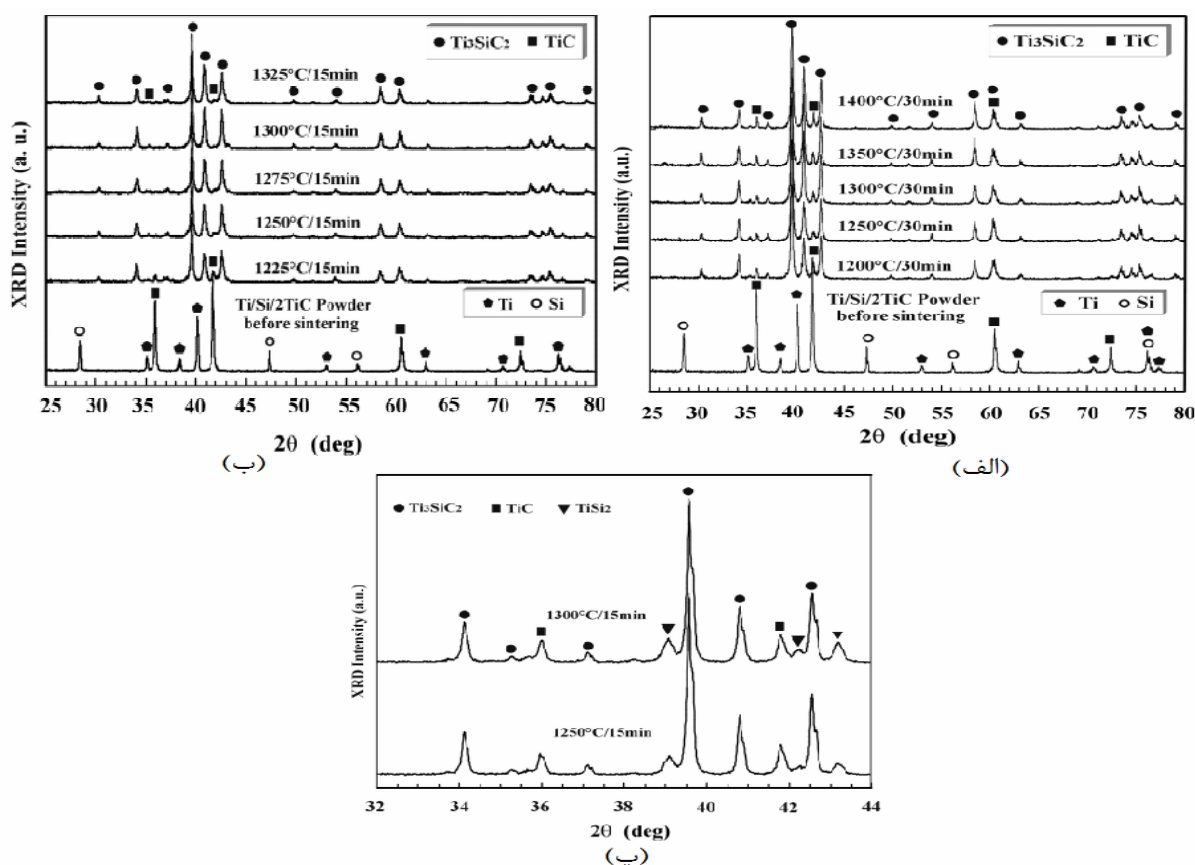
در رابطه با نسبت استوکیومتری $Ti:Si:C$ (۳:۱:۲) می‌توان گفت که حداکثر درصد Ti_3SiC_2 با سینتر این ترکیب در دمای $1250^\circ C$ به مدت ۱۵ دقیقه به دست آمده (۶۵/۴ درصد وزنی) و نمی‌توان Ti_3SiC_2 با خلوص بالا را با این نسبت مولی و روش سینتر پلاسمای جرقه‌ای به دست آورد. برای افزایش خلوص محصول و جبران تبخیر Si طی فرآیند سینتر، مقدار بیشتری Si به ترکیب اولیه‌ی پودر اضافه شد که افزودن Si اضافی تا حدود ۱۵ درصد، هیچ اثر قابل توجهی بر روی مقدار Ti_3SiC_2 و TiC نگذاشت. با استفاده از نسبت مولی $3:1/5:2$ ، مشاهده شد که حداکثر خلوص Ti_3SiC_2 حدود ۹۰ درصد وزنی بوده و پیک‌های TiC در الگوی پراش این نمونه نسبت به نمونه‌ی $3:2:3$ کاهش یافته‌اند. با افزایش بیشتر مقدار Si ، Si اضافی با Ti واکنش داده و فاز $TiSi_2$ در طول فرآیند سینتر تشکیل شد. برای بررسی بیشتر اثر Si ، سینتر نمونه‌ها با نسبت مولی $5:2:3$ در دماهایی زیر $1400^\circ C$ و مدت کوتاهی انجام پذیرفت. با توجه به الگوهای XRD این نمونه‌ها که در شکل ۱ (الف) نشان داده شده، می‌توان گفت که پیک‌های TiC کمتر از پیک‌های Ti_3SiC_2 موجود در نمونه‌های قبل بوده و Ti_3SiC_2 پیک اصلی شده است. با توجه به شکل ۱ (ب) که میزان TiC بر حسب دمای سینتر را در نمونه‌ها با نسبت مولی $5:2:3$ نشان می‌دهد، مشخص است که مقدار TiC تا $6/4$ درصد وزنی در $1300^\circ C - 1250^\circ C$ کاهش یافته است. بنابراین استفاده از این نسبت مولی برای سنتز Ti_3SiC_2 با استفاده از روش سینتر پلاسمای جرقه‌ای مناسب‌تر به نظر می‌رسد [۱۹].



شکل ۱- (الف) الگوی XRD و (ب) مقدار TiC در نمونه‌های سینتر شده در $1200^\circ C - 1400^\circ C$ با ترکیب اولیه‌ی $Ti:Si:C$ و نسبت مولی $5:2:3$ به مدت ۱۵ دقیقه [۱۹].

Ti:Si:TiC-۲-۲

با استفاده از این ترکیب پودری و با تغییر نسبت مولی از ۱:۱:۲ به نسبت غیراستوکیومتری ۲:۲:۳، مقدار فاز Ti_3SiC_2 از ۹۷ تا ۹۹ درصد وزنی افزایش یافت [۲۰، ۲۶]. ژانگ^۱ و همکارانش [۲۰] از ترکیب اولیه‌ی پودری Ti:Si:TiC با سه نسبت مولی شامل ۱:۱:۲ (نسبت استوکیومتری)، ۲:۲:۳ و ۲:۳:۴ برای انجام مطالعات خود استفاده کردند. با توجه به الگوهای XRD نمونه با نسبت مولی ۱:۱:۲، سینتر شده در $1400^{\circ}C$ - $1200^{\circ}C$ به مدت ۳۰ دقیقه، نشان داده شده در شکل ۲ (الف) می‌توان گفت که با انجام سینتر در دماهای مختلف، پیک‌های Ti و Si مربوط به پودرها کاملاً ناپدید شده و پیک‌های Ti_3SiC_2 با شدت زیاد ظاهر شده‌اند. این نتایج بیانگر وجود Ti_3SiC_2 به عنوان فاز اصلی به همراه مقدار کمی TiC در محصول می‌باشد. در شکل ۲ (ب) الگوهای XRD پودر و نمونه‌ها با نسبت مولی ۲:۲:۳، سینتر شده در دماهای $1325^{\circ}C$ - $1225^{\circ}C$ به مدت ۱۵ دقیقه آورده شده است. شدت پیک‌های TiC در نمونه‌ها با نسبت مولی ۲:۲:۳ در $41/80$ و $36/0$ $2\theta = 20$ آنقدر کم شده که در دمای $1300^{\circ}C$ در الگوی XRD ناپدید شده‌اند. برای بررسی Si اضافی از نسبت مولی ۲:۳:۴ استفاده شد. سینتر این نمونه‌ها در دماهای $1250^{\circ}C$ و $1300^{\circ}C$ به مدت ۱۵ دقیقه انجام پذیرفت. با توجه به الگوهای XRD این نمونه‌ها که در شکل ۲ (پ) نشان داده شده است، می‌توان گفت که علاوه بر فازهای TiC و Ti_3SiC_2 ، فاز دیگری در $43/20$ و $39/0$ $2\theta = 20$ وجود دارد. این پیک‌ها به $TiSi_2$ مرتبط بوده که نشان دهنده‌ی تشکیل فاز یوتکتیک Si-TiSi₂ در طول سینتر در دماهای مذکور می‌باشد.

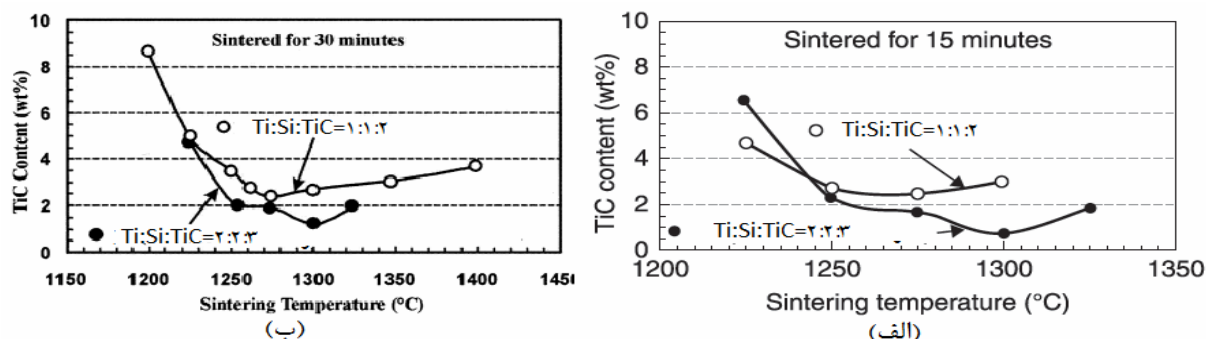


شکل ۲- الگوهای XRD پودر و نمونه‌ها با نسبت‌های مولی مختلف، الف) ۱:۱:۲، سینتر شده در $1400^{\circ}C$ - $1200^{\circ}C$ به مدت ۳۰ دقیقه (ب) ۲:۲:۳، سینتر شده در $1325^{\circ}C$ - $1225^{\circ}C$ به مدت ۱۵ دقیقه و (پ) ۲:۳:۴ در دماهای $1250^{\circ}C$ و $1300^{\circ}C$ به مدت ۱۵ دقیقه [۲۰].

اشکال ۳ نشان‌دهنده‌ی مقدار TiC در نمونه‌ها با نسبت مولی ۱:۱:۲ و ۲:۲:۳ در دما و زمان‌های سینتر مختلف هستند. با توجه به شکل ۳ (الف) که نشان دهنده‌ی مقدار TiC برای نمونه‌های سینتر شده در محدوده‌ی دمایی $1325^{\circ}C$ - $1225^{\circ}C$ به مدت ۱۵ دقیقه

¹ Zhang

است، مشاهده می‌شود که مقدار TiC در نمونه‌ها با نسبت مولی ۱:۱:۲ در محدوده‌ی ۱۳۰۰-۱۲۵۰ تقریباً ثابت بوده (حدود ۴-۳ درصد وزنی) و این مقدار در همین محدوده‌ی دمایی، در نمونه‌ها با نسبت مولی ۲:۲:۳ کمتر از نمونه‌های ۱:۱:۲ بوده است. در دمای ۱۳۰۰°C، مقدار TiC در نمونه با نسبت مولی ۲:۲:۳ تا مقدار ۰/۸ درصد وزنی کاهش یافته است. زمانی که سینتر به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد (شکل ۳ (ب))، باز هم نمونه‌ها با نسبت مولی ۲:۲:۳ مقدار TiC کمتری داشتند [۲۰].



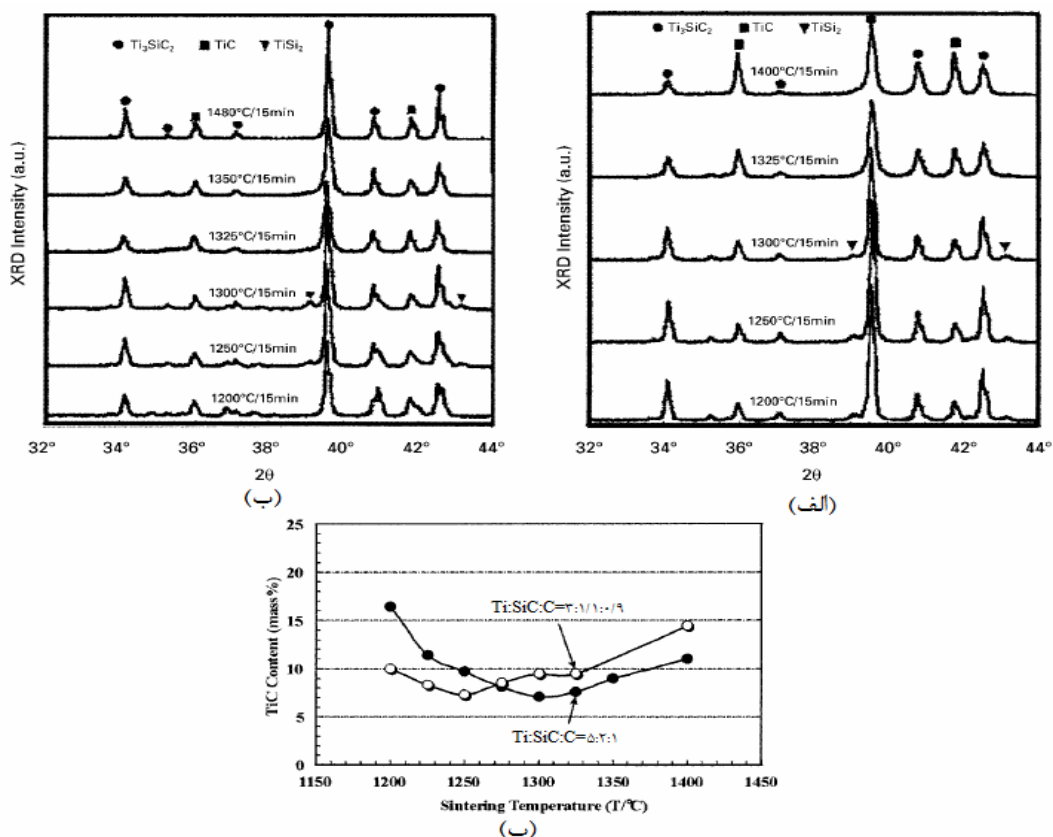
شکل ۳- مقدار TiC در نمونه‌های سینتر شده در دماها و زمان‌های مختلف؛ الف) سینتر شده در ۱۳۲۵-۱۲۲۵ به مدت ۱۵ دقیقه و ب) نمونه‌های سینتر شده در ۱۴۰۰-۱۲۰۰ به مدت ۳۰ دقیقه [۲۰].

۲-۳- Ti:Si:C

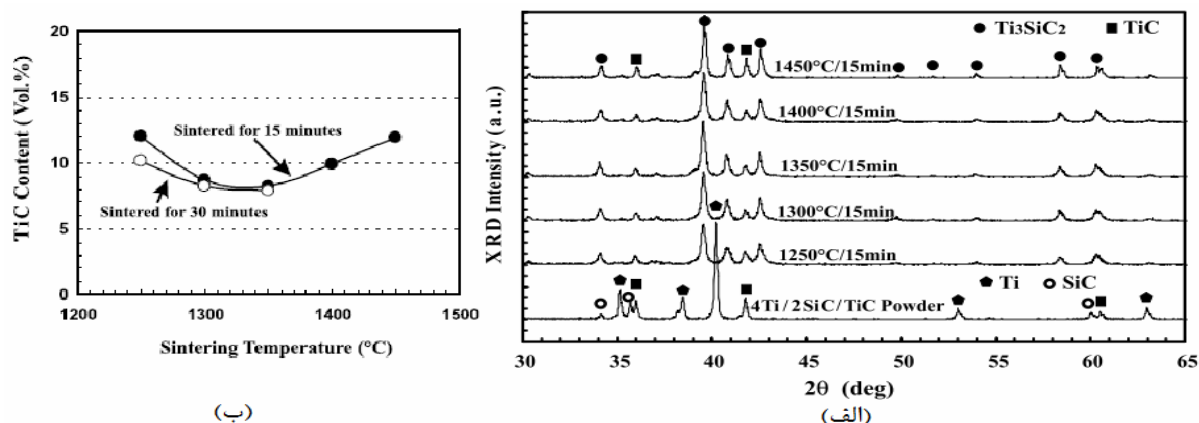
ژانگ و همکارانش [۲۲] سنتز Ti_3SiC_2 را با نسبت‌های مولی ۳:۱:۱، ۳:۱/۱:۰/۹، ۵:۲:۱ و ۳:۱/۵:۰/۵ با استفاده از ترکیب اولیه‌ی پودری Ti:Si:C انجام دادند. آن‌ها دریافتند که با انتخاب نسبت‌های مولی ۳:۱/۱:۰/۹ یا ۵:۲:۱، خلوص Ti_3SiC_2 تا ۹۳ درصد وزنی بهبود خواهد یافت. با توجه به شکل ۴ (الف) که الگوی XRD نمونه‌ی سینتر شده با نسبت مولی ۳:۱/۱:۰/۹ را در محدوده‌ی ۱۴۰۰-۱۲۰۰ به مدت ۱۵ دقیقه نشان می‌دهد، می‌توان گفت که پیک اصلی در تمام نمونه‌ها، Ti_3SiC_2 بوده و فاز ثانویه‌ی TiC، شدت نسبتاً کمی داشته است. همچنین پیک‌های $TiSi_2$ با شدت کم‌تر در نمونه‌های سینتر شده در محدوده‌ی دمایی ۱۳۰۰-۱۲۰۰، در $2\theta = 39^\circ$ و $43/3^\circ$ مشاهده شده‌اند. الگوهای XRD نمونه‌ی سینتر شده با نسبت مولی ۵:۲:۱ در محدوده‌ی دمایی ۱۴۰۰-۱۲۰۰ به مدت ۱۵ دقیقه، ویژگی‌هایی مانند نمونه با نسبت مولی ۳:۱/۱:۰/۹ دارد (شکل ۴ (ب)). با توجه به شکل ۴ (پ) که مقدار TiC را در نمونه‌های سینتر شده در ۱۴۰۰-۱۲۰۰ به مدت ۱۵ دقیقه نشان می‌دهد، می‌توان گفت که با افزایش دمای سینتر، مقدار TiC در نمونه‌ها کاهش یافته و به کم‌ترین مقدار خود، حدود ۷ درصد وزنی، در دماهای ۱۲۵۰ و ۱۳۰۰°C به ترتیب برای نمونه‌ها با نسبت مولی ۳:۱/۱:۰/۹ و ۵:۲:۱ رسیده است. با افزایش بیشتر دمای سینتر، مقدار TiC افزایش یافته است.

۲-۴- Ti:Si:TiC

ژانگ و همکارانش [۲۴] با انتخاب نسبت مولی ۴:۲:۱ برای ترکیب پودری Ti:Si:TiC که مطابق با نسبت مولی ۲:۲:۳ برای ترکیب Ti:Si:TiC و ۵:۲:۳ برای ترکیب Ti:Si:C بود، سنتز Ti_3SiC_2 را انجام دادند. با توجه به الگوهای XRD پودر و نمونه‌های سینتر شده در ۱۴۵۰-۱۲۵۰ به مدت ۱۵ دقیقه که در شکل ۵ (الف) نشان داده شده‌اند، می‌توان گفت که با انجام سینتر، پیک‌های Ti و SiC ناپدید شده و پیک‌های TiC در $2\theta = 36^\circ$ و $41/8^\circ$ با شدت‌های کم پدیدار شده و مابقی پیک‌ها به Ti_3SiC_2 نسبت داده می‌شوند. با سینتر ترکیب پودری در ۱۳۵۰°C، پیک‌های TiC به کم‌ترین مقدار خود در تمامی نمونه‌ها رسیده‌اند. شکل ۵ (ب) نشان‌دهنده‌ی خلوص Ti_3SiC_2 در نمونه‌های سینتر شده در دما و زمان‌های مختلف است. مقدار TiC با افزایش دمای سینتر، کاهش یافته و به کم‌ترین مقدار خود، حدود ۸ درصد حجمی، در ۱۳۵۰°C رسیده و با افزایش بیشتر زمان سینتر، مقدار TiC کاهش یافته است. زمانی که سینتر نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد، مقدار TiC کم‌تر از نمونه‌های سینتر شده به مدت ۱۵ دقیقه در دماهای پایین بود.



شکل ۴- الگوهای XRD نمونه‌ها با نسبت مولی الف) ۳:۱:۱ و ب) ۵:۲:۱ مقدار TiC در این نمونه‌ها؛ سینتر شده در ۱۴۰۰-۱۲۰۰ به مدت ۱۵ دقیقه [۲۲].

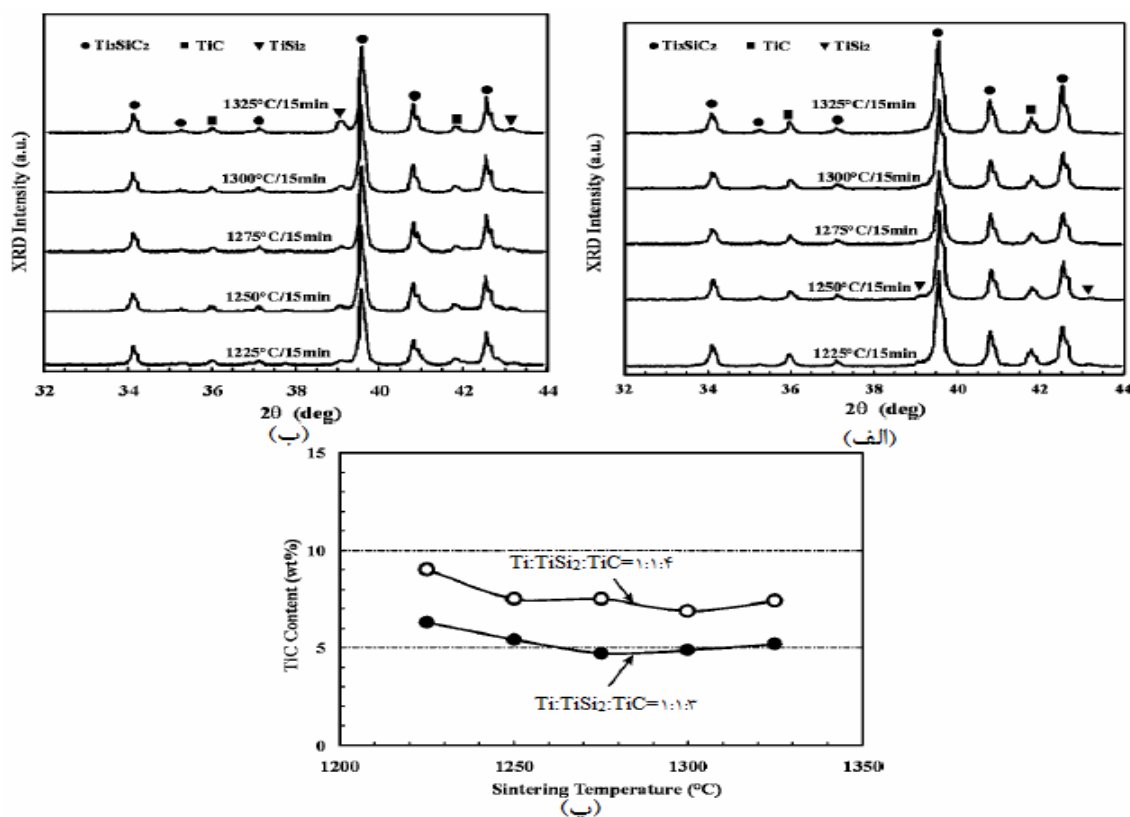


شکل ۵- الف) الگوهای XRD و ب) مقدار TiC پودر و نمونه‌ها با ترکیب پودری Ti:SiC:TiC و نسبت مولی ۲:۱:۴ سینتر شده در ۱۴۵۰-۱۲۵۰ [۲۴].

۲-۵- Ti:TiSi₂:TiC

ژانگ و همکارانش [۲۵] با توجه به حضور فاز TiSi₂ به همراه TiC در طول سنتز Ti₃SiC₂ و انجام واکنش جامد-مذاب بین ذرات TiC و فاز مذاب یوتکتیک Ti-TiSi₂ برای تشکیل Ti₃SiC₂، از این ترکیب پودری با دو نسبت مولی مختلف، ۱:۱:۳ و ۱:۱:۴، برای سنتز Ti₃SiC₂ استفاده کردند. شکل ۶ الگوهای XRD این نمونه‌ها را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. با توجه به الگوهای XRD نمونه‌های سینتر شده در ۱۳۲۵-۱۲۲۵ °C به مدت ۱۵ دقیقه که در شکل‌های ۶ (الف) و (ب) نشان داده شده، می‌توان گفت که Ti₃SiC₂ همواره فاز اصلی بوده است. در نمونه‌های دارای نسبت مولی ۱:۱:۴، پیک TiSi₂ تنها در دماهای ۱۲۲۵ °C و ۱۲۵۰ °C مشاهده شده اما در نمونه‌ها با نسبت مولی ۱:۱:۳ همواره در الگوهای پراش وجود داشته و شدت پیک‌های TiC در نمونه‌های

۱:۱:۳ تا حدی کم‌تر از نمونه‌های ۱:۱:۴ بوده است. مقدار TiC هم بر حسب دمای سینتر برای این نمونه‌ها در شکل ۶ (پ) آورده شده است. طبق این شکل می‌توان گفت که مقدار TiC در نمونه‌های ۱:۱:۴ در محدوده‌ی دمای سینتر ۱۳۲۵-۱۲۲۵°C، تقریباً ثابت، ۹-۷ درصد وزنی، بوده اما در نمونه‌های ۱:۱:۳ - که از فاز ناخالصی $TiSi_2$ در این محدوده‌ی دمای صرف‌نظر شده است - مقدار TiC وابستگی کمی به دمای سینتر داشته و از ۵ تا ۷ درصد وزنی تغییر کرده است. در صورت در نظر گرفتن $TiSi_2$ در نمونه‌های ۱:۱:۳، خلوص Ti_3SiC_2 در دو نمونه تقریباً برابر خواهد بود.



شکل ۶- الگوهای XRD نمونه‌ها با ترکیب پودری $Ti:TiSi_2:TiC$ و نسبت‌های مولی الف) ۱:۱:۴، ب) ۱:۱:۳ و مقدار TiC در این نمونه‌ها؛ سینتر شده در ۱۳۲۵-۱۲۲۵°C به مدت ۱۵ دقیقه [۲۵].

۳- نتیجه‌گیری

تاکنون از ترکیب‌های پودری مختلفی برای سنتز Ti_3SiC_2 با استفاده از روش سینتر پلاسمای جرقه‌ای استفاده شده که هر کدام منتج به محصولی با مقادیر مختلف Ti_3SiC_2 شده است. این مطالب بیانگر حساسیت زیاد خلوص Ti_3SiC_2 به ترکیب اولیه و نسبت مولی پودرهای مورد استفاده در این روش می‌باشد. محققین بسیاری از ترکیب‌های پودری مختلف برای سنتز مکس فاز نانولایه‌ای Ti_3SiC_2 استفاده کرده‌اند که در میان آن‌ها ترکیب پودری $Ti:Si:TiC$ با نسبت مولی ۲:۲:۳ سینتر شده در ۱۳۰۰°C منجر به سنتز محصولی با کمترین ناخالصی، ۰/۸ درصد وزنی TiC، شده است. در این ترکیب پودری، فاز مذاب بوتکتیکی Ti-Si تشکیل شده که سبب انگیزش فرآیند واکنشی کنترل شده با نفوذ در مقایسه با دیگر پودرهای اولیه شده است.

مراجع

- [1] Michel W. Barsoum, "The $Mn+1AX_n$ Phases: A New Class of Solids," Progress in Solid State Chemistry, vol. 28, pp. 201-281, 2000.
- [2] X.K. Qian, "Methods of MAX-phase synthesis and densification - I," in Advances in science and technology of $Mn+1AX_n$ Phases, Xi'an University of Architecture and Technology, P.R. China, Woodhead Publishing, 2012, pp. 1-19.
- [3] Barsoum M W, El-Raghy T, "Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 ," Journal of

- the American Ceramic Society, vol. 79, pp. 1953- 1956, 1996.
- [4] J. Morgiel, J. Lis and R. Pampuch, "Microstructure of Ti₃SiC₂-based Ceramics," *Materials Letters*, vol. 27, pp. 85- 89, 1996.
- [5] Michel W. Barsoum, Tamer El-Raghy, "The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials," *American Scientist*, vol. 89, pp. 334-343, 2001.
- [6] H. Nowotny, W. Jeitsdhko, "Die Kristallstruktur von Ti₃SiC₂ - Ein Neuer Komplexcarbide- Typ," *Monatshefte fuer Chemie*, vol. 98, pp. 329- 337, 1967.
- [7] N.F. Gao, Y. Miyamoto and K. Tanihata, "Dense Ti₃SiC₂ prepared by reactive HIP," *Journal of Materials Science*, vol. 34, p. 4385- 4392, 1999.
- [8] Zhou Y, Sun Z, Chen S, Zhang Y, "In-situ hot pressing/solid-liquid reaction synthesis of dense titanium silicon carbide bulk ceramics," *Materials Research Innovations*, vol. 2, pp. 142-146, 1998.
- [9] T. El-Raghy and M.W. Barsoum, "Processing and Mechanical Properties of Ti₃SiC₂. Part I: Reaction Path and Microstructure Evolution," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, pp. 2849- 2854, 1999.
- [10] Z. M. Sun and Y. C. Zhou, "Synthesis of Ti₃SiC₂ powders by a solid-liquid method," *Scripta Materialia*, vol. 41, pp. 61- 66, 1999.
- [11] Y. L. Bai, X. D. He, C. C. Zhu, X. K. Qian, "Preparation of ternary layered Ti₃SiC₂ ceramic by SHS/PHIP," *Key Engineering Materials*, Vols. 368- 372, pp. 1851- 1854, 2008.
- [12] LU Cui-Ying, YIN Xiao-Wei, LI Xiang-Ming, "A Novel in-situ Synthesis Route of Ti₃SiC₂-SiC Composite by Liquid Silicon Infiltration," *Journal of Inorganic Materials*, vol. 25, pp. 1003-1008, 2010.
- [13] Sung Sic Hwang, JaeHo Han, Dongyun Lee, Sang-Whan Park, "Synthesis of Ti₃SiC₂ by infiltration of molten Si," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 336- 339, 2011.
- [14] Li H, Peng LM, Gong M, Zhao JH, He LH, Guo CY, "Preparation and characterization of Ti₃SiC₂ powder," *Ceramics International*, vol. 30, pp. 2289- 2294, 2004.
- [15] Gao N F, Li J T, Zhang D, Miyamoto Y, "Rapid synthesis of dense Ti₃SiC₂ by spark plasma sintering," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 2365- 2370, 2002.
- [16] Zhu J Q, Mei B C, "Effect of aluminum on synthesis of Ti₃SiC₂ by spark plasma sintering (SPS) from elemental powders," *Journal of Materials Synthesis and Processing*, vol. 10, pp. 353- 358, 2002.
- [17] C. F. Hu, Y. Sakka, S. Grasso, H. Tanaka, T. Nishimura, "Spark Plasma Sintering (SPS), or Pulse Discharge Sintering (PDS) of MAX PHASES," in *MAX phases: microstructure, properties, and applications*, New York, Nova Science Publishers, Inc., 2012.
- [18] N. C. Ghosh and S. P. Harimkar, "Consolidation and synthesis of MAX-phases by Spark Plasma Sintering (SPS): a review," in *Advances in science and technology of Mn+1AX_n Phases*, Oklahoma State University, USA, Woodhead Publishing, 2012, pp. 47- 80.
- [19] Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto, and T. Abe, "Application of Pulse Discharge Sintering (PDS) Technique to Rapid Synthesis of Ti₃SiC₂ from Ti/Si/C Powders," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, p. 2957- 2961, 2002.
- [20] Z. F. Zhang, Z. M. Sun, and H. Hashimoto, "Rapid Synthesis of Ternary Carbide Ti₃SiC₂ Through Pulse-Discharge Sintering Technique from Ti/Si/TiC Powders," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 33, p. 3321- 3328, 2002.
- [21] Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto, and T. Abe, "Effects of Sintering Temperature and Si Content on the Purity of Ti₃SiC₂ Synthesized from Ti/Si/TiC Powders," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 352, p. 283- 289, 2003.
- [22] Z. F. Zhang, Z. M. Sun, and H. Hashimoto, "Low Temperature Synthesis of Ti₃SiC₂ from Ti/Si/C Powders," *Materials Science and Technology*, vol. 20, pp. 1252- 1256, 2004.
- [23] Z. M. Sun, Z. F. Zhang, H. Hashimoto, and T. Abe, "Ternary Compound Ti₃SiC₂: Part I. Pulse Discharge Sintering Synthesis," *Materials Transactions*, vol. 43, pp. 428- 431, 2002.
- [24] Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto, and T. Abe, "A New Synthesis Reaction of Ti₃SiC₂ Through Pulse Discharge Sintering Ti/SiC/TiC Powder," *Scripta Materialia*, vol. 45, pp. 1461- 1467, 2001.
- [25] Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto, and T. Abe, "A New Synthesis Reaction of Ti₃SiC₂ from Ti/TiSi₂/TiC Powder Mixtures Through Pulse Discharge Sintering (PDS) Technique," *Materials Research Innovations*, vol. 5, pp. 185- 189, 2002.
- [26] Z. M. Sun, H. Hashimoto, Z. F. Zhang, S. L. Yang and S. Tada, "Synthesis and Characterization of a Metallic Ceramic Material-Ti₃SiC₂," *Materials Transactions*, vol. 47, pp. 170- 174, 2006.