

# MEKANISME PEMBENTUKAN TITANIUM SILIKON KARBIDA DARI SISTEM Ti-SiC-C

Solihin

Pusat Penelitian Metalurgi LIPI  
Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan Banten  
E-mail : solihin@lipi.go.id

Masuk tanggal : 13-09-2013, revisi tanggal : 01-11-2013, diterima untuk diterbitkan tanggal : 18-11-2013

## Intisari

**MEKANISME PEMBENTUKAN TITANIUM SILIKON KARBIDA DARI SISTEM Ti-SiC-C.** Titanium silikon karbida telah dapat dihasilkan dari sistem Ti-SiC-C melalui teknik *plasma discharge sintering* (PDS) pada temperatur 1300 °C. Mekanisme pembentukan  $Ti_3SiC_2$  pada temperatur ini didahului oleh pembentukan fasa *intermediate*, TiC and  $Ti_5Si_3$  pada temperatur 700-900 °C.  $Ti_3SiC_2$  baru terbentuk pada 1300 °C melalui reaksi antar padatan antara fasa *intermediate* TiC and  $Ti_5Si_3$ . Hasil akhir yang didapat adalah komposit dengan  $Ti_3SiC_2$  sebagai matriks dan TiC sebagai fasa terdistribusi.

*Kata Kunci :  $Ti_3SiC_2$ , Keramik, Plasma, Sintering, Reaksi solid-state*

## Abstract

**THE MECHANISME OF TITANIUM SILICON CARBIDE IN Ti-SiC-C SYSTEM.** Titanium silicon carbide can be synthesized from raw material of Ti-SiC-C system through *plasma discharge sintering technique* (PDS) at 1300 °C. The mechanism of  $Ti_3SiC_2$  formation is started with the formation of intermediate phases, TiC and  $Ti_5Si_3$  at 700-900 °C.  $Ti_3SiC_2$  can only spontaneously be formed at 1300 °C through solid-state reaction between TiC and  $Ti_5Si_3$  as intermediate phases. The final result is a composite consisting of matrix phase  $Ti_3SiC_2$  and distributed phase TiC.

*Keywords :  $Ti_3SiC_2$ , Ceramic, Plasma, Sintering, Solid-state reaction*

## PENDAHULUAN

Sistem terner Ti-Si-C merupakan sistem senyawa yang menarik karena dalam sistem terner tersebut terdapat  $Ti_3SiC_2$  yang merupakan senyawa yang memiliki sifat-sifat gabungan dari sifat logam dan keramik. Kekerasan  $Ti_3SiC_2$  mirip dengan logam (memiliki nilai kekerasan yang rendah) sehingga memiliki mampu mesin yang tinggi sedangkan umumnya keramik memiliki kekerasan yang tinggi dan memiliki mampu mesin yang rendah. Ketahanan  $Ti_3SiC_2$  terhadap temperatur tinggi mirip dengan keramik. Pada temperatur tinggi,  $Ti_3SiC_2$  masih memiliki kekuatan luluh (*yield strength*) yang tinggi<sup>[1]</sup> serta tahan terhadap reaksi oksidasi<sup>[2]</sup>. Daya hantar listrik dan panas

$Ti_3SiC_2$  juga sangat tinggi bahkan lebih tinggi dari daya hantar listrik dan panas logam tunggal titanium<sup>[1]</sup>. Sifat fisik lengkap material ini dapat dilihat pada Tabel 1. Sedangkan perbandingan sifat fisik  $Ti_3SiC_2$  dengan material lain dapat dilihat pada Tabel 2 dan Tabel 3.

Penelitian terdahulu mengenai sifat fisika-kimia material ini juga menemukan bahwa material ini memiliki kestabilan pada tekanan dan temperatur tinggi, dimana tidak ditemukan adanya dekomposisi yang diakibatkan penerapan tekanan dan temperatur tinggi pada material tersebut<sup>[3]</sup>. Ditemukan juga bahwa  $Ti_3SiC_2$  dapat digabungkan dengan karbida lain dalam sistem terner Ti-Si-C tersebut, yakni TiC atau SiC, membentuk suatu komposit. Dilaporkan bahwa ketahanan oksidasi

komposit  $Ti_3SiC_2-SiC$  atau  $Ti_3SiC_2 - TiC$  lebih tinggi dari ketahanan oksida  $Ti_3SiC_2$  murni<sup>[4-5]</sup>.

**Tabel 1.** Sifat Fisik  $Ti_3SiC_2$

Sifat Fisik	Value
Density ( $g/cm^3$ )	4,5
Tensile Strength (MPa)	200
Compressive Strength (MPa)	1100
Modulus of Rupture (MPa)	400
Young's Modulus (GPa)	300
Electrical Conductivity ( $\Omega^{-1}.m^{-1}$ )	$4,5 \times 10^6$
Thermal Conductivity (W/m.K)	37
Co-Efficient of Thermal Expansion ( $^{\circ}C^{-1}$ )	$9 \times 10^6$

**Tabel 2.** Electrical resistivity sebagian logam, keramik dan  $Ti_3SiC_2$

Material	Electrical Resistivity $10^{-6}$ (Ohm-cm)
Cu	1,7
Ti (metal)	55,4
MoC	97
$Ti_3SiC_2$	177
Stainless Steel	69,5 – 108
TiC (keramik)	180 – 250
$Al_2O_3$	$250 \times 10^{12} - 1 \times 10^{20}$

**Tabel 3.** Sifat mekanis sebagian logam, keramik dan  $Ti_3SiC_2$

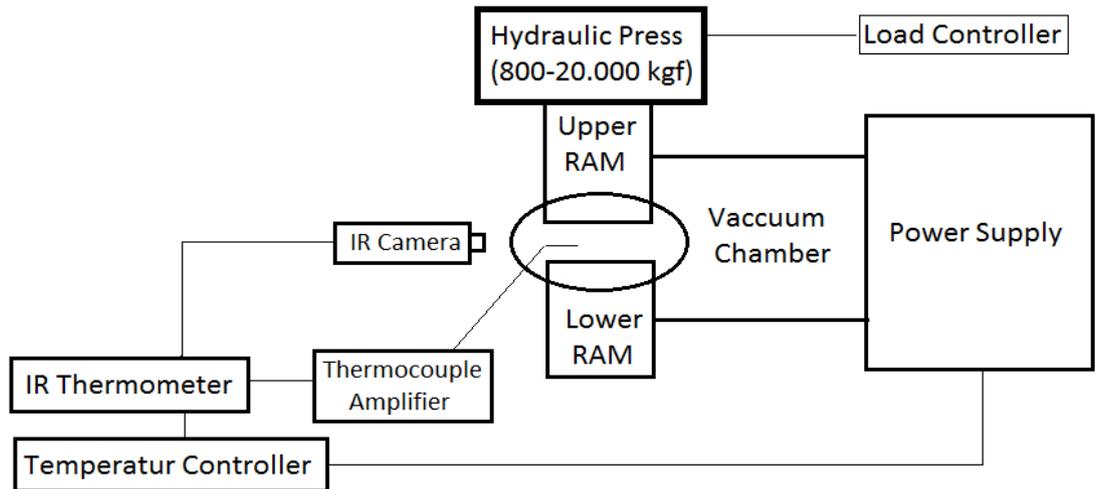
Material	Hardness (Vicker)	Yield Strength (MPa)	Tensile Strength (MPa)
Cu	50	33	210
Ti	60	140	240
Monel Alloy 400	-	240	-
Hastelloy	-	179	-
Stainless Steel 300 series	82 – 399	138 - 1800	250 – 2200
Stainless Steel 400 series	140 - 641	165 - 1900	280 - 2030
$Ti_3SiC_2$	400	230	-
$Al_2O_3$	1365	-	300
MoC	1960	-	-
TiC	3200	-	258

Dengan sifat-sifat gabungan unggulan tersebut, material ini merupakan kandidat material unggulan untuk aplikasi khusus seperti elektroda pada tanur busur listrik (*electric arc furnace*), komutator, bantalan untuk temperatur tinggi dan sudu turbin.

Material ini telah diproduksi dengan berbagai metode dan bahan baku, diantaranya adalah dengan proses *chemical vapor deposition*<sup>[6]</sup>, *isostatic hot pressing*<sup>[7]</sup>, dan busur plasma<sup>[8]</sup>. Umumnya, bahan baku untuk membuat  $Ti_3SiC_2$  adalah serbuk elementer (Ti-Si-C)<sup>[8-10]</sup> dengan temperatur proses pembentukan berkisar antara 1200 - 1500  $^{\circ}C$ . Dalam percobaan ini, akan dilakukan pembentukan  $Ti_3SiC_2$  dengan metode yang berbeda dan komposisi bahan baku yang berbeda. Proses yang akan digunakan adalah *plasma discharge sintering* (PDS) sedangkan bahan baku yang digunakan bukan bahan baku elementer seluruhnya (Ti, Si dan C), tetapi salah satunya menggunakan karbida silikon (SiC) sebagai pengganti Si. Penggantian silikon murni dengan SiC dimaksudkan sebagai alternatif bahan baku, mengingat silikon murni harganya mahal. Penggunaan proses *plasma discharge sintering* dimaksudkan agar energi panas selama proses dapat efisien karena dalam proses ini panas langsung ditransmisikan ke sampel lewat cetakan (*mold*) karbon.

## PROSEDUR PERCOBAAN

Bahan baku titanium (Ti), grafit (C) dan silikon karbida (SiC), dalam bentuk serbuk, didapat dari Wako (Jepang). Sebelum diproses, material-material tersebut diaduk selama 24 jam dalam pengaduk khusus dengan atmosfer argon untuk menghindari oksidasi. Kemudian campuran bahan baku tersebut ditempatkan dalam cetakan dan ditempatkan dalam peralatan *plasma discharge sintering* (Gambar 1).



Gambar 1. Skema peralatan proses *plasma discharge sintering*

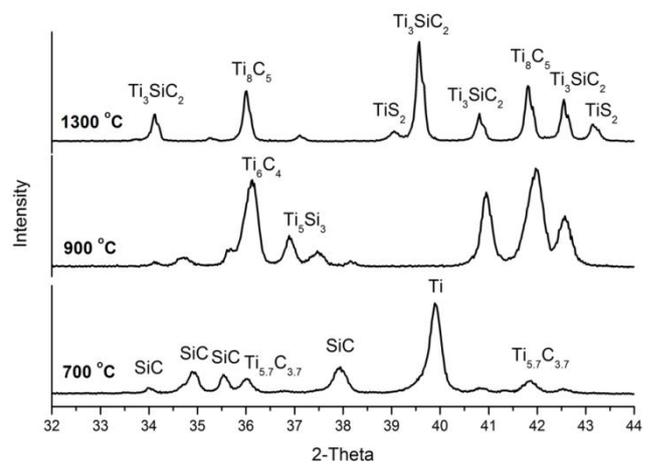
Peralatan tersebut terdiri dari *hydraulic press*, *load controller*, dan *temperatur controller*. Temperatur dinaikkan bertingkat sebelum target temperatur tercapai yaitu 700, 900 dan 1300 °C, dengan waktu penahanan (*holding time*) tetap. Semua proses berlangsung dalam atmosfer argon.

Analisa fasa/senyawa/unsur *starting material* dan hasil proses *plasma discharge sintering* dilakukan melalui peralatan *x-ray diffraction (XRD)* dengan radiasi  $\text{CuK}\alpha$  pada 30kV / 40 mA, sedangkan morfologi sampel diamati melalui SEM (*scanning electron microscopy*) yang dilengkapi dengan EDS-X.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 2 memperlihatkan pola XRD dari sampel yang diproses pada temperatur 700, 900 dan 1300 °C. Dari gambar terlihat bahwa pada temperatur 700 °C, mulai terdapat fasa baru yakni  $\text{Ti}_{5,7}\text{C}_{3,7}$ . Sementara itu, bahan baku awal, yakni SiC dan Ti, masih tersisa.

Pembentukan senyawa  $\text{Ti}_{5,7}\text{C}_{3,7}$  merupakan hasil reaksi antar padatan antara Ti dan C. Hal ini didasarkan dari percobaan terdahulu menggunakan bahan baku elementer dimana pada temperatur rendah terjadi pembentukan  $\text{Ti}_x\text{C}_y$  melalui reaksi *solid-state* antara Ti dan C<sup>[11]</sup>.



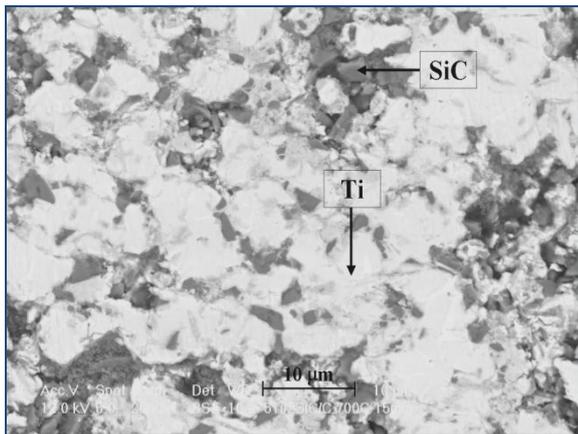
Gambar 2. Pola XRD dari sistem Ti-SiC-C pada berbagai temperatur

*Subscript* x dan y tergantung dari kemajuan reaksi yang sangat dipengaruhi oleh temperatur. Reaksinya dapat dituliskan secara sederhana:



Pada temperatur rendah, SiC tidak bereaksi karena ikatan kovalen antara silikon dan karbon (Si-C) sangatlah kuat. Walaupun atom Ti dan C berdifusi menuju permukaan SiC, tetapi energi aktivasi untuk memutus ikatan kovalen Si-C belum tercapai sehingga Si atau C tidak bisa aktif bereaksi dengan titanium atau karbon. Hasil XRD tersebut diperkuat oleh *back scattering image* hasil SEM pada Gambar

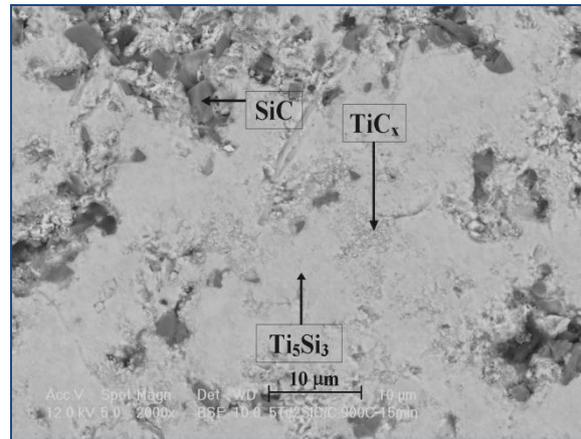
3, dimana dalam sampel yang diproses pada temperatur 700 °C, SiC masih ditemukan utuh belum bereaksi.



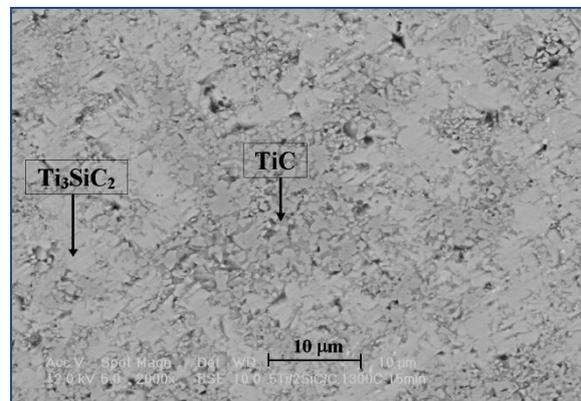
**Gambar 3.** Back scattering image dari sampel yang diproses pada temperatur 700 °C

Dalam gambar XRD yang sama (Gambar 2), pada sampel yang diproses pada temperatur 900 °C ditemukan adanya fasa baru lain yang terbentuk selain  $Ti_xC_y$ , yakni  $Ti_5Si_3$ . Jelas sekali bahwa pada temperatur ini, ikatan kovalen Si-C berhasil diputuskan sehingga Si bisa bereaksi dalam keadaan padat dengan titanium membentuk  $Ti_5Si_3$ . Sementara itu, karbon yang terlepas dari SiC berdifusi dan bereaksi dengan titanium membentuk senyawa  $Ti_xC_y$ . Ikatan Ti-C lebih mudah terbentuk karena energi pembentukan ikatan ini lebih rendah daripada energi ikatan pembentukan Si-C. Silikon lebih reaktif dengan titanium membentuk senyawa  $Ti_5Si_3$ . Pada temperatur ini, belum terjadi pembentukan senyawa  $Ti_3SiC_2$ . Back scattering image dari sampel yang diproses pada temperatur 900 °C (Gambar 4) juga tidak menunjukkan adanya pembentukan  $Ti_3SiC_2$ . Penelitian sebelumnya menggunakan bahan baku elementer melaporkan bahwa pembentukan  $Ti_3SiC_2$  sebenarnya telah terjadi pada temperatur 900 °C dengan phase purity 3,5 %<sup>[12]</sup>. Hasil penelitian sebelumnya tersebut dapat digunakan sebagai dasar dalam penelitian ini karena pada temperatur 900 °C silikon dan karbon terpisah dari asalnya sehingga dapat

dianggap bahwa pada temperatur ini semua bahan dalam keadaan elementer. Tetapi kadar  $Ti_3SiC_2$  yang sekecil ini tidak akan terdeteksi oleh XRD dan juga sulit ditemukan melalui SEM.



**Gambar 4.** Back scattering image dari sampel yang diproses pada temperatur 900 °C



**Gambar 5.** Back scattering image dari sampel yang diproses pada temperatur 1300 °C

Pemanasan sampel pada temperatur yang lebih tinggi (1300 °C) ternyata menghasilkan  $Ti_3SiC_2$  sebagai fasa dominan. Sementara sisa-sisa  $Ti_xC_y$  dan  $Ti_5Si_3$  masih ditemukan. Hal ini diperkuat oleh back scattering image dari sampel yang diproses pada temperatur 1300 °C (Gambar 5) dimana ditemukan fasa  $Ti_3SiC_2$  dan TiC.

Dari pengamatan terhadap rangkaian fasa-fasa yang muncul pada temperatur 700, 900 dan 1300 °C, dimana pada temperatur rendah sampai tinggi urutan fasa baru yang muncul adalah  $Ti_xC_y$ ,  $Ti_5Si_3$  dan akhirnya  $Ti_3SiC_2$ . Maka dapat

disimpulkan bahwa  $Ti_3SiC_2$  terbentuk melalui mekanisme reaksi antar-padatan sebagai berikut:



*Subscript* p dan q pada  $Ti_pC_q$  untuk menunjukkan senyawa ikatan Ti-C yang terbentuk dari karbon hasil pelepasan dari SiC, untuk membedakan Ti-C yang terbentuk dari Ti dan C elementer. Reaksi (2) berlangsung pada temperatur rendah (700 °C), sedangkan reaksi (3), (4) dan (5) berlangsung pada temperatur 900 °C. Dan akhirnya pada temperatur tinggi, terbentuk  $Ti_3SiC_2$  melalui reaksi antara  $Ti_xC_y$ ,  $Ti_pC_q$ , dan  $Ti_5Si_3$ . Dari mekanisme di atas, jelas sekali bahwa pembentukan  $Ti_3SiC_2$  tidak terjadi langsung dari reaksi antara bahan-bahan elementer (Ti, Si dan C) tetapi melalui pembentukan senyawa *intermediate* yang memiliki ikatan Ti-C dan Ti-S. Hal ini terjadi karena senyawa-senyawa *intermediate* tersebut secara spontan terbentuk terlebih dahulu pada temperatur rendah, sementara pada temperatur rendah reaksi tiga bahan elementer tidak terjadi. Akibatnya pada temperatur tinggi, fasa yang tersedia sebagai bahan baku adalah senyawa *intermediate* tersebut bukan bahan elementer. Di sisi lain, reaksi antara tiga unsur (Ti, Si, C) dalam keadaan *solid-state* lebih sulit terjadi dibanding reaksi antar dua komponen karbida dan sulfida (Ti-C dan Ti-S).

## KESIMPULAN

Titanium silikon karbida ( $Ti_3SiC_2$ ) dapat dihasilkan dari sistem bahan baku Ti-SiC-C melalui proses *plasma discharge sintering*. Pembentukan  $Ti_3SiC_2$  didahului dengan pembentukan fasa *intermediate*, yakni  $Ti_xC_y$ ,  $Ti_pC_q$  dan  $Ti_5Si_3$ . Pada temperatur rendah (700 °C) fasa

*intermediate* terbentuk memiliki ikatan Ti-C, sedangkan SiC masih stabil. Pada temperatur sedang (900 °C), ikatan Si-C dalam SiC terputus dan terbentuk  $Ti_5Si_3$ . Pembentukan  $Ti_3SiC_2$  terjadi pada temperatur 1300 °C, melalui *reaksi solid-state* antara  $Ti_xC_y$ ,  $Ti_pC_q$  dan  $Ti_5Si_3$ .

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada para staf peneliti Divisi Material System AIST Japan atas bantuannya dalam memfasilitasi peralatan *plasma discharge sintering* sehingga penelitian ini dapat berjalan dengan lancar.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Michele W. Barsoum and Tamer El Raghby. 1996., Synthesis and Characterization of a remarkable Ceramic:  $Ti_3SiC_2$ ". *J. Am. Ceramic Soc.*: 79[7] 1953-1956. C.
- [2] Racault, et.al. 1994., Solid state synthesis and characterization of the ternary phase  $Ti_3SiC_2$ ". *J. of Mat.Sci.*: 29 : 3384-3392.
- [3] Jordan JL, T Sekine, T Kobayashi, X Li, NN Thadhani, T El-Raghby, MW Barsoum. 2003., High Pressure Behaviour of Titanium-Silicon Carbide". *Journal of Applied Physisc.*: 93 (12) : 9639-9643.
- [4] Solihin. 2011., Sintesis Titanium Silikon Karbida dari bahan baku elementer dan tinjauan ketahanan korosinya pada temperatur tinggi". Submitted to *Corrosion Journal* .
- [5] Sun Z, Y Zhou, M, Li. 2001., High Temperature Oxidation Behaviour of  $Ti_3SiC_2$  Material Based in Air". *Acta mater.*: 49 : 4347-4353.
- [6] Goto T, T Hirai. 1987., Chemical Vapor Deposited  $Ti_3SiC_2$ ". *Mater. Res. Bull.*: 22:1195.
- [7] Lis J, Y Miyamoto, R Pampuch, K Tanihata. 1995. *Material Letters.*: 22 : 163.

- [8] Arunajatesan S, A H. Carim. 1995.,,Synthesis of Titanium Silicon Carbide". *J. American Soc.:* 78 (3) : 667-672.
- [9] Radhakrishnan R, JJ William, M. Akinc. 1999.,,Synthesis and high temperature stability of  $Ti_3SiC_2$ ". *J. of Alloy and Compound.:* 285 : 85-88.
- [10] Goesmann F, R Wenzel, RS Fetzer. 1998.,,Preparation of  $Ti_3SiC_2$  by electron beam Ignited Solid State reaction". *J. Am. Soc.:* 11 : 3025-28.
- [11] Zhang ZF, ZM Sun, H Hashimoto. 2002.,,Fabrication and Mechanical Properties of  $Ti_3SiC_2$ ". *Advanced Engineering Materials.:* 4 (11) : 1438-1656.
- [12] Solihin. 2009.,,Studi Kinetika Pertumbuhan Titanium Silikon Karbida dari Bahan Baku Ti-Si-TiC". *Majalah Metalurgi.:* 24 (2).