

بررسی رفتار اکسایشی تیتانیوم سیلیکون کاربید ( $Ti_3SiC_2$ ) با قابلیت کاربرد به عنوان غلاف سوخت هسته‌ایحمزه فراتی‌راد\*<sup>۱</sup>، محمد قنادی مراغه<sup>۱</sup>، حمیدرضا بهاروندی<sup>۲</sup>

۱. پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

۲. مجتمع مواد و فرایندهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، صندوق پستی: ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵، تهران - ایران

## مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۷/۹/۱۷ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۶/۱۲

**چکیده:** مقاومت در برابر اکسایش مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  خالص تولید شده به روش مذاب خورانی پیش‌سازهای تیتانیوم کاربید متخلخل ساخته شده با روش ریختگی ژلی، در دماهای مختلف ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۰۰°C در محیط اکسیژن مورد ارزیابی قرار گرفت. ترکیب فازهای اکسیدی تشکیل شده روی سطح نمونه‌ها با استفاده از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد. ضخامت لایه‌های اکسیدی تشکیل شده روی نمونه‌ها با بررسی سطح مقطع نمونه‌ها با تکنیک میکروسکوپی الکترون روبشی (SEM) اندازه‌گیری شد. به منظور تشریح سازوکار فرایند اکسایش، تجزیه‌های گرمای (TG) و گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) در محدوده‌ی دمایی ۲۵ تا ۱۵۰۰°C به انجام رسید. یافته‌ها نشان داد که تا دمای ۱۰۰۰°C افزایش جرم شدیدی به دنبال اکسایش رخ نمی‌دهد و با افزایش دما در ورای ۱۰۰۰°C فرایند اکسایش تسریع می‌شود. از دمای ۱۴۰۰°C به بعد اکسایش به حالت پایدار رسیده و شیب افزایش جرم کاهش می‌یابد. داده‌های مقطع‌سنجی لایه‌های اکسیدی نشان داد که با افزایش دما به ۱۴۰۰°C ضخامت لایه اکسیدی به ۱۲۱  $\mu m$  افزایش می‌یابد.

کلیدواژه‌ها: فاز مکس  $Ti_3SiC_2$ ، رفتار اکسایشی، افزایش جرمInvestigation of the oxidation behavior of  $Ti_3SiC_2$  with applicability as a nuclear fuel claddingH. Foratirad\*<sup>1</sup>, M. Ghanadi Maragheh<sup>1</sup>, H.R. Baharvandi<sup>2</sup>

1. Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran

2. Department of Materials Science and Engineering, Malek Ashtar University of Technology, P.O.Box: 15875-1774, Tehran -Iran

**Abstract:** In this research, the oxidation resistance of pure  $Ti_3SiC_2$  MAX phase that produced via infiltration of porous TiC preform, fabricated by the gel casting process, was evaluated via oxidation at different temperature of 500, 800, 1000, 1100, 1200, 1300 and 1400 °C under the oxygen atmosphere. The oxide phase composition on the surface of the samples was characterized by X-ray diffraction analysis. The thickness of the oxide layers on the surface was measured on the cross- section of the samples using scanning electron microscopy (SEM). To investigate the oxidation mechanism, the TG and DSC thermal analyses were carried out in the range of 25-1500°C. The results showed that the high weight gains were not occurred up to 1000°C, and the oxidation procedure was accelerated for the temperature above 1000°C. The oxidaton reached a steady- state above 1400°C. The results of the oxide layers thickness measuements showed that by increaseing temperature to 1400°C, the oxide layer thickness increased to 121  $\mu m$ .

**Keywords:**  $Ti_3SiC_2$  MAX phase, Oxidation behavior, Weight gain

\*Email: hforatirad@aeoi.org.ir

## ۱. مقدمه

آلیاژهای زیرکنیم به علت خواص مکانیکی و خوردگی خوب در شرایط کاری معمول رآکتورها، و سطح مقطع جذب نوترونی پایین به صورت گسترده‌ای در صنایع هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. این آلیاژها در رآکتورهای آب سبک به عنوان لوله‌های غلاف سوخت و دیگر اجزای ساختاری مخزن فشار رآکتور به کار می‌روند. در دماهای بالای  $500^\circ C$  که در شرایط اتلاف خنک‌کننده<sup>۱</sup> (LOCA) و یا در رخدادهای شدید وری طراحی پایه به وجود می‌آید، اکسایش این آلیاژها افزایش می‌یابد که در نتیجه منجر به تخریب لوله‌های غلاف، آزادسازی هیدروژن و تولید گرمای اضافی می‌شود. یکی از مهم‌ترین نیازهای صنعتی به منظور توسعه‌ی غلاف‌های سوخت پیشرفته تأکید بر روی آستانه‌ی تحمل آسیب<sup>۲</sup> بالا و مقاومت خوب در برابر اکسایش در صورت رخدادهای هسته‌ای است [۱-۳]. در حال حاضر برنامه‌های پژوهش و توسعه‌ی فراگیری به منظور ارزیابی و امکان‌سنجی استفاده از سرامیک‌های پیشرفته به منظور ساخت غلاف‌های سوخت هسته‌ای در حال انجام است [۴-۵]. سرامیک نانولایه‌ی  $Ti_3SiC_2$  به یک گروه از سرامیک‌های پیشرفته به نام مکس فازها<sup>۳</sup> تعلق دارد که به عنوان موادی با قابلیت بالا برای کاربردهای هسته‌ای شناخته شده‌اند. مکس فازهای با فرمول عمومی  $M_{n+1}AX_n$  یک گروه از کاربیدهای سه‌تایی هستند که در آن فلزات انتقالی، عناصر گروه ۱۳ تا ۱۶ جدول تناوبی و کربن یا نیتروژن به ترتیب جای‌گزين نمادهای  $M$ ،  $A$  و  $X$  می‌شوند و  $n$  می‌تواند ۱، ۲ و ۳ باشد [۶]. این مواد به صورت پوشش و یا به صورت قطعات حجمی به واسطه‌ی ترکیبی از خواص مناسب فلزات و سرامیک‌ها مانند استحکام مطلوب، رسانندگی گرمایی و الکتریکی خوب، قابلیت تغییر شکل پلاستیکی، قابلیت ماشین‌کاری و مقاومت بالا در برابر شوک گرمایی، وزن کم، مدول کشسانی بالا، پایداری نوترونی و دمایی مناسب، مقاومت خوب در برابر خوردگی و اکسایش، ضریب انبساط گرمایی پایین و آستانه‌ی تحمل آسیب بالا دارای قابلیت بالایی برای استفاده در رآکتورهای آب سبک و یا رآکتورهای با دمای کاری پایین‌تر از  $900^\circ C$  و در

کاربردهای جاری و آتی صنعت هسته‌ای مانند پره‌های توربین یا پمپ‌ها، غلاف‌های سوخت و پوشش‌های مانع برای مواد غلاف، موجود هستند [۷-۸]. رفتار اکسایشی مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  و مواد پایه‌ی  $Ti_3SiC_2$  در مقاله‌های متعددی مورد بررسی قرار گرفته و نتیجه‌های متفاوتی گزارش شده است [۹-۱۱]. چنگ و همکاران [۱۰] رفتار اکسایشی پودرهای مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  را در محیط اکسیژن بررسی و گزارش کردند که نرخ اکسایش مکس فاز نسبت به  $TiC$  پایین‌تر است و پودر مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  در دماهای  $1050^\circ C$  تا  $1250^\circ C$  به صورت کامل به  $TiO_2$  (روتیل) و  $SiO_2$  (کریستوبالیت) اکسید می‌شود. ال راقی و بارسوم [۱۲] رفتار اکسایشی نمونه‌های حجمی  $Ti_3SiC_2$  حاوی ۲٪ حجمی  $TiC$  را در طول اکسایش در دماهای  $900^\circ C$ - $1400^\circ C$  در هوا و در زمان  $500 \text{ min}$  بررسی و انرژی فعال‌سازی  $220 \text{ kJ mol}^{-1}$  را برای فرایند اکسایش در این بازه‌ی دمایی گزارش کردند. جدلینسکی [۱۳] انرژی فعال‌سازی برای نمونه‌های حجمی با خلوص بالا را در همین محدوده‌ی دمایی در حدود  $270 \text{ kJ mol}^{-1}$  گزارش کرده است. پوسته‌ی اکسید تشکیل شده در دمای بالای  $1000^\circ C$  متشکل از یک لایه‌ی خارجی  $TiO_2$  خالص (روتیل) و لایه‌ی داخلی مرکب از  $TiO_2$  و  $SiO_2$  است. هوذاک و همکاران [۱۴] رفتار اکسایشی نمونه‌های حجمی چند بلوری  $Ti_3SiC_2$  حاوی ۲٪ حجمی تیتانیوم کاربید را در بازه‌ی دمایی  $800^\circ C$ - $1100^\circ C$  مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها یک رفتار اکسایشی سهمی‌واری (افزایش سهمی‌وار جرم با افزایش دما در اثر اکسایش) را در محدوده‌ی دمای  $800^\circ C$  تا  $950^\circ C$  و یک اکسایش غیرسهمی‌وار را در گستره‌ی دمایی  $950^\circ C$  تا  $1100^\circ C$  با انرژی فعال‌سازی به ترتیب  $137.7$  و  $212.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  گزارش کردند. علت تفاوت در رفتار اکسایشی  $Ti_3SiC_2$  در گزارش‌های مختلف به ناخالصی‌های متفاوت و فرایندهای تولید مختلف نسبت داده شده است. با توجه به این‌که اکسایش سطحی  $Ti_3SiC_2$  در دماهای بالاتر از  $800^\circ C$  تا  $900^\circ C$  شروع می‌شود، پیشنهاد شده است که ملاحظه‌هایی در خصوص کاربرد این ماده به عنوان غلاف سوخت در رآکتورهای پیشرفته‌ی دما-بالا در نظر گرفته شود [۴]. با توجه به شروع اکسایش غلاف‌های زیرکنیمی معمول در دماهای  $500^\circ C$  و قابلیت کاربرد مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  در رآکتورهای آب سبک به عنوان غلاف، در این

1. Loss of Coolant Accident
2. Damage Tolerant
3. Max phases

به صورت تدریجی به آب یون‌زدایی شده اضافه و با استفاده از هم‌زن مغناطیسی محلول کاملاً شفاف تهیه شد. در مرحله‌ی بعد پراکنده‌ساز به محلول اضافه و بعد از تنظیم pH، پودر تیتانیم کاربید به آرامی و در مدت زمان ۱h وارد پیش‌محلول شد. در تمام مدت اضافه کردن پودر سرامیکی عملیات اختلاط با هم‌زن مغناطیسی با تندی ۱۵۰ rpm انجام شد. به منظور تهیه‌ی دوغابی با ترکیب کاملاً یکنواخت، عملیات اختلاط بعد از پایان یافتن افزودن پودر به پیش‌محلول به مدت ۲h ادامه پیدا کرد. در پایان به منظور آغاز فرایند تشکیل ژل، کاتالیزور و آغازگر به دوغاب اضافه شدند و بلافاصله دوغاب در داخل قالب‌های پلاستیکی با ابعاد ۴۵mm×۳۰mm ریخته شد. به منظور خروج هوای محبوس در داخل دوغاب ریختگری شده در داخل قالب بلافاصله بعد از اتمام فرایند ریختگری، قالب‌ها در داخل محفظه‌ی شیشه‌ای تحت خلأ  $10^{-2}$  Pa هواگیری شدند. بعد از اتمام فرایند ریختگری دوغاب‌ها، به مدت ۳۶h نمونه‌ها در داخل قالب در دمای محیط خشک شدند و بعد از خروج از قالب نمونه‌ها به مدت ۴۸h در آن در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  خشک شدند. به منظور جلوگیری از ایجاد ترک در نمونه‌ها در حین خروج رطوبت، با قرار دادن یک ظرف حاوی آب در تمام مدت خشک شدن رطوبت نسبی در اتمسفر خشک‌کن ایجاد شد و دما به صورت تدریجی افزایش یافت. فرایند پیرولیز نمونه‌ها در دمای  $500^{\circ}\text{C}$ ، در کوره‌ای لوله‌ای تحت اتمسفر گاز آرگون با نرخ گرمایش  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$  و زمان ماند برابر با ۱h در دمای بیشینه انجام پذیرفت. به منظور تولید مکس فاز  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  با خلوص بالا، بعد از اتمام فرایند خروج مواد فرار از داخل قطعات، نمونه‌ها به مدت ۹۰min در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  مذاب خورانی شدند [۱۵]. فرایند مذاب خورانی از طریق نفوذ مذاب سیلیسیم در دماهای بالای نقطه‌ی ذوب فلز به درون پیش‌سازهای متخلخل TiC انجام پذیرفت. برای انجام فرایند مذاب خورانی قرص‌های سیلیسیم روی پیش‌سازهای متخلخل TiC قرار داده شد و سپس مجموعه‌ی بدنه خام به همراه سیلیسیم درون بوتله‌های آلومینایی قرار گرفتند. فرایند مذاب خورانی در داخل کوره‌ی مقاومتی VPR با گرماساز گرافیتی و با نرخ گرمایش  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  انجام شد. به منظور بررسی رفتار اکسایشی، نمونه‌های حاوی ۱۰۰٪ مکس فاز به مدت ۱۰h در دماهای مختلف ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰ و  $1400^{\circ}\text{C}$  در کوره‌ی ایستاده ساخت شرکت

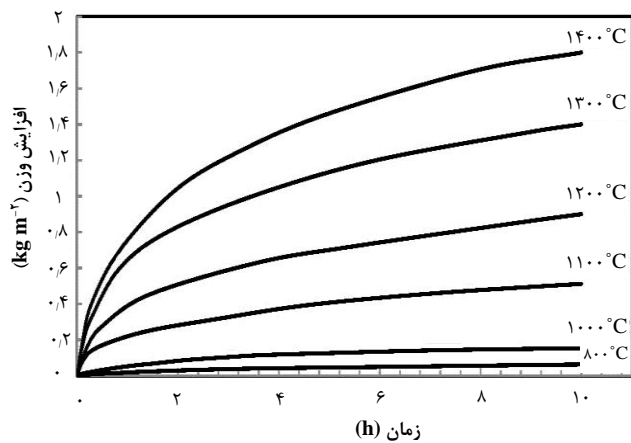
پژوهش رفتار اکسایشی مکس فاز  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  خالص در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲. مواد و روش انجام آزمایش

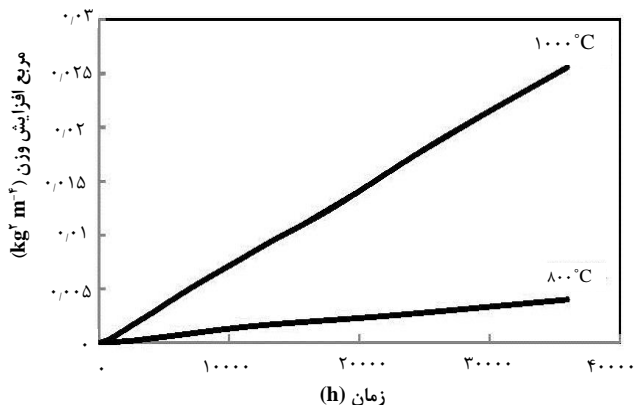
مکس فاز  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  با روش سیلیسیم خورانی پیش‌سازهای TiC ساخته شده به روش ریختگری ژلی تولید شد. فرایند ریختگری ژلی متشکل از سه مرحله اصلی است. در مرحله اول پیش‌سازهای TiC با استفاده از فرایند ریختگری ژلی تهیه و در مرحله‌ی دوم از طریق فرایند پیرولیز، مواد آلی موجود در پیش‌سازها خارج و ساختاری متخلخل حاصل می‌شود؛ در مرحله‌ی سوم مذاب سیلیسیم به درون ساختار متخلخل نفوذ می‌کند. برای تهیه‌ی پیش‌سازهای متخلخل پودر TiC با اندازه‌ی دانه‌ی ۳ تا  $5\mu\text{m}$ ، مقدار ۰/۱۱٪ کربن آزاد با سطح مخصوص  $22\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  < مورد استفاده قرار گرفت. پودر فلز سیلیسیم با خلوص ۹۹/۶٪، در ابتدا به صورت قرص پرس شد و در فرایند مذاب خورانی با قرار گرفتن در بالای نمونه، به درون نمونه‌ها نفوذ نمود. سیستم منومری آبی مورد استفاده در این پژوهش، سیستم آکریلاتی با آکریل آمید<sup>۱</sup> (AM) به عنوان منومر اصلی، دی متیلن بیس آکریل آمید<sup>۲</sup> (MBAM) به عنوان منومر زنجیره‌ساز، تترا متیلن دی آمین<sup>۳</sup> (TEMED) به عنوان کاتالیزور و آمونیوم پرسولفات<sup>۴</sup> (APS) به عنوان آغازگر (تهیه شده از شرکت مرک با خلوص آزمایشگاهی) استفاده شد. به منظور پراکنده‌سازی پودر TiC در محیط آبی از پراکنده‌ساز تترامتیل آمونیم هیدروکسید<sup>۵</sup> (TMAH)، با وزن مولکولی  $91,153\text{ g mol}^{-1}$  استفاده شد. با توجه به مطالعه‌های قبلی مقدار منومر و بار بهینه به منظور حصول استحکام خام و درصد تخلخل مناسب، به ترتیب، برابر با ۱۰٪ وزنی (بر پایه‌ی مقدار حلال) در نسبت AM به MBAM برابر با ۱۲/۵ و ۵۰٪ حجمی بار پودر سرامیکی در نظر گرفته شد. مقدار بهینه‌ی پراکنده‌ساز نیز به منظور دستیابی به بالاترین مقدار پایداری دوغاب برابر ۰/۴٪ وزنی (بر مبنای پودر خشک) در pH ۸ انتخاب شد [۱۵-۱۶]. در مرحله‌ی اول به منظور تهیه‌ی پیش‌محلول ابتدایی منومرهای AM و MBAM به ترتیب و

1. Acrylamide
2. N,N-methylenebisacrylamide
3. Tetramethylethylenediamine
4. Ammonium persulphate
5. Tetramethylammonium hydroxide

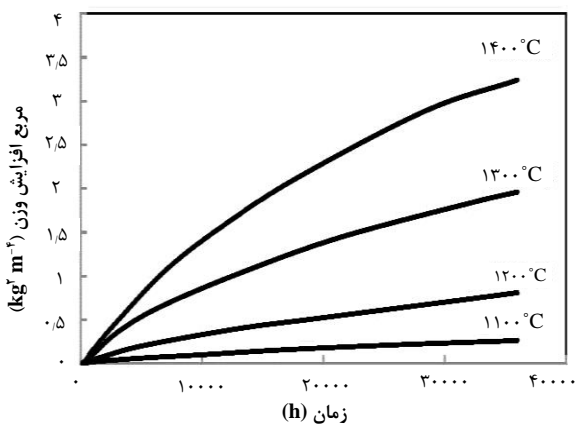
نمونه رخ می‌دهد. ثابت سرعت،  $k_p$  واکنش اکسایش، از  $7.0 \times 10^{-7} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$  در  $800^\circ \text{C}$  به  $1.0 \times 10^{-7} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$  در  $1000^\circ \text{C}$  افزایش می‌یابد.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱. الف) افزایش زمانی وزن در یکای سطح برای نمونه‌های Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> اکسید شده در دماهای مختلف، ب) و ج) منحنی‌های مربع افزایش وزن با زمان برای نمونه‌های اکسید شده در دماهای مختلف.

صنعت سرام تحت اتمسفر هوا و با نرخ افزایش دمای  $20^\circ \text{C min}^{-1}$  حرارت داده شدند و تغییرات جرم در بازه‌های زمانی مختلف اندازه‌گیری شد. تغییرات جرم نمونه‌ها بلافاصله بعد از خروج از کوره با ترازویی با دقت  $10^{-4} \text{ g}$  تعیین شد. تعیین فازهای تشکیل شده روی سطح نمونه‌ها با تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) با تجهیز STOE مدل Stdy-MP انجام شد. بررسی سطح مقطع نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) مدل تی ای اسکن میرا ۳- ال ام یو<sup>۱</sup> و طیف‌نمایی پرتو ایکس پاشنده‌ی انرژی<sup>۲</sup> (EDS) مورد بررسی قرار گرفت. سختی نمونه‌ها با استفاده از روش ریزسختی‌سنجی ویکرز و براساس استاندارد ASTM C1۳۲۷-۱۵ اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی دقیق محدوده‌های دمایی رخداد اکسایش و تغییرات فازی انجام شده، تجزیه‌های گرماوزنی (TG) و گرماسنجی روبشی تفاضلی<sup>۳</sup> (DSC) با استفاده از دستگاه مدل اس تی آ ۴۰۹ پی سی لوکس<sup>۴</sup> ساخت شرکت نچ<sup>۵</sup> آلمان روی نمونه‌ها انجام پذیرفت.

### ۳. یافته‌ها و بحث

نتیجه‌های افزایش وزن نمونه‌ها در بازه‌های زمانی مختلف در طول فرایند اکسایش هم‌دما در دماهای مختلف در شکل ۱ الف نشان داده شده است. لازم به ذکر است که در دمای  $500^\circ \text{C}$  افزایش وزن بسیار اندک بود به‌گونه‌ای که در منحنی‌های افزایش وزن ناشی از اکسایش در دماهای مختلف قابل ارایه نبود. همان‌طور که مشخص است افزایش جرم ناشی از اکسایش در دماهای کم‌تر از  $1000^\circ \text{C}$  روند کندی را نشان می‌دهد و با افزایش دما سرعت اکسایش و متعاقب آن سرعت افزایش جرم افزایش می‌یابد. شکل ۱ ب مربع افزایش وزن در واحد سطح را به صورت تابعی از زمان نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱ ب دیده می‌شود، افزایش وزن ویژه از دمای  $800^\circ \text{C}$  تا  $1000^\circ \text{C}$  کوچک است و منحنی‌ها در توافق خوبی با قانون نرخ خطی هستند. در این مرحله تشکیل لایه‌ی اکسید به صورت مستقیم وابسته به زمان است و در واقع در طی این مرحله واکنش اکسایش به محض رسیدن اکسیژن به سطح

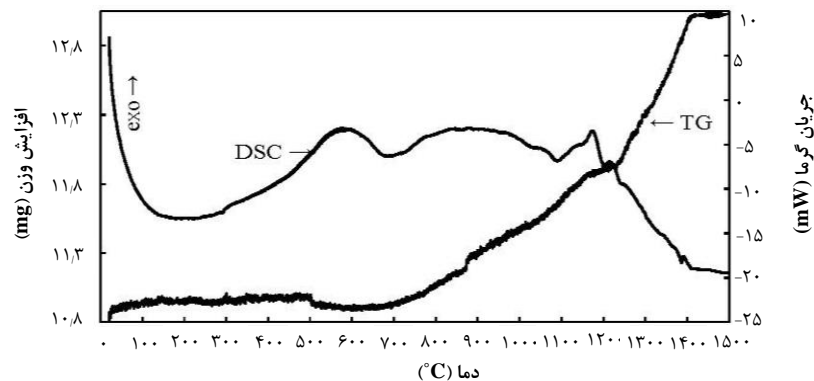
1. TESCAN- MIRA 3 LMU
2. Energy-dispersion x-ray spectroscopy
3. Differential scanning calorimetry
4. STA 409 PC Luxx
5. NETZSCH

نتیجه کاهش سرعت واکنش اکسایش است. شیب منحنی  $\ln kp$  برحسب معکوس دما که برابر با انرژی فعال‌سازی واکنش اکسایش است، در محدوده‌ی دمایی  $۸۰۰$  تا  $۱۴۰۰^\circ\text{C}$  برای واکنش اکسایش مکس فاز  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  برابر با  $۱۷۱,۸۲ \text{ kJ mol}^{-1}$  است. این مقدار در توافق مناسبی با مقادیرهای انرژی فعال‌سازی گزارش شده در منبع‌های مختلف برای مکس فاز است [۱۷-۱۸].

به منظور تعیین محدوده‌ی تغییرات فازی تجزیه‌های هم‌زمان گرماوژنی (TG) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) برای یک نمونه‌ی پودری مکس فاز  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  انجام شد. شکل ۲ منحنی‌های گرماوژنی- گرماسنجی روبشی تفاضلی استخراج شده برای پودر  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  در طول گرمادهی تا دمای  $۱۵۰۰^\circ\text{C}$  با نرخ  $۵^\circ\text{C min}^{-1}$  در اتمسفر اکسیژن را نشان می‌دهد. با توجه به منحنی گرماوژنی افزایش جرم به صورت آرام و پیش‌رونده از دمای  $۵۰۰^\circ\text{C}$  آغاز می‌شود. از دمای  $۸۰۰^\circ\text{C}$  به بعد شیب افزایش وزن به صورت محسوسی افزایش می‌یابد و افزایش وزن ناشی از اکسایش با نرخ بالا تا  $۱۴۰۰^\circ\text{C}$  پیش رفته و سپس نرخ افزایش وزن به شدت کاهش می‌یابد و فرایند اکسایش وارد مرحله‌ی پایدار می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود منحنی گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) در توافق با افزایش وزن مشاهده شده در منحنی گرماوژنی (TG)، سه قله‌ی گرمازا را در محدوده‌های دمایی  $۵۴۰^\circ\text{C}$ - $۵۷۰^\circ\text{C}$ ،  $۱۰۰۰^\circ\text{C}$ - $۱۰۵۰^\circ\text{C}$  و  $۱۱۸۰^\circ\text{C}$ - $۱۲۰۰^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. شروع افزایش جرم در محدوده‌ی دمایی  $۵۰۰^\circ\text{C}$  تا  $۶۰۰^\circ\text{C}$  و حضور یک قله‌ی گرمازا در این محدوده‌ی دمایی بیان‌گر شروع فرایند اکسایش از دمای تقریبی  $۵۰۰^\circ\text{C}$  برای مکس فاز است.

سینتیک اکسایش در دماهای بالاتر از  $۱۰۰۰^\circ\text{C}$  یک روند دو مرحله‌ای را دنبال می‌کند. تجزیه‌ی دقیق منحنی‌های مربع افزایش وزن ویژه با زمان برای نمونه‌های اکسید شده در دماهای بالاتر از  $۱۰۰۰^\circ\text{C}$  در شکل ۱ ج نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است یک فرایند اکسایش سهمی‌وار دو مرحله‌ای مشاهده می‌شود که مطابق با قانون نرخ سهمی است. مطابق با قانون نرخ سهمی، در فرایند اکسایش، رشد لایه اکسید با یک کاهش پیوسته‌ی نرخ اکسایش همراه است. بنابراین نرخ واکنش متناسب با عکس ضخامت یا وزن لایه‌ی اکسید تشکیل شده است. در این قانون فرض می‌شود که اکسایش هم به وسیله‌ی نفوذ یون‌های فلزی از زیرلایه به فصل مشترک اکسید/ گاز به منظور واکنش با اکسیژن و هم از طریق نفوذ یون‌های اکسیژن از لایه‌ی اکسید به فصل مشترک زیرلایه/ اکسید جهت واکنش با زیرلایه رخ می‌دهد. با رشد پیوسته‌ی لایه‌ی اکسید با زمان، یون‌های فلزی گونه‌های نفوذی یا یون‌های اکسیژن زمان بیشتری را نیاز دارند تا به فصل مشترک اکسید/ گاز یا زیرلایه/ اکسید برسند. در مرحله‌ی اول اکسایش، به عبارت دیگر، در زمان‌های ۱ تا ۲ ساعت، ثابت سرعت سهمی برای دماهای  $۱۱۰۰$ ،  $۱۲۰۰$ ،  $۱۳۰۰$  و  $۱۴۰۰^\circ\text{C}$  به ترتیب  $۷,۰ \times 10^{-6}$ ،  $۴,۰ \times 10^{-5}$ ،  $۲,۰ \times 10^{-4}$  و  $۱,۰ \times 10^{-4} \text{ kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$  است. این در حالی است که در اکسایش مرحله‌ی دوم که در بازه‌ی زمانی ۳ تا  $۱۰\text{h}$  رخ می‌دهد، اکسایش به مرحله‌ی پایداری می‌رسد. ثابت‌های سرعت برای دماهای مذکور در این مرحله به ترتیب  $۱,۰ \times 10^{-6}$ ،  $۲,۰ \times 10^{-5}$ ،  $۴,۰ \times 10^{-5}$  و  $۷,۰ \times 10^{-5} \text{ kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$  است.

همان‌طور که مشخص است ثابت سرعت اکسایش در مرحله‌ی دوم نسبت به مرحله‌ی اول اندکی کاهش می‌یابد که به معنی تشکیل یک پوسته‌ی اکسیدی و کاهش نرخ نفوذ و در

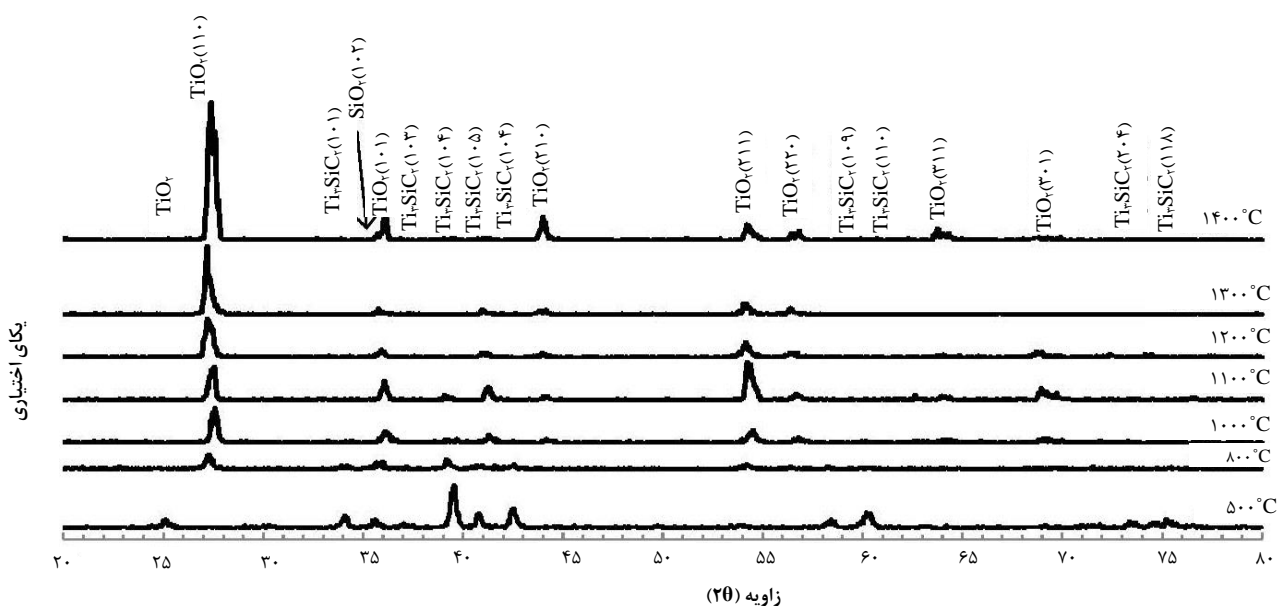


شکل ۲. منحنی‌های گرماوژنی- گرماسنجی روبشی تفاضلی (TG-DSC) استخراج شده برای پودر  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  در طول گرمادهی تا دمای  $۱۵۰۰^\circ\text{C}$  با نرخ  $۵^\circ\text{C min}^{-1}$  در جریان اکسیژن.

قله‌های ضعیف مکس فاز در دماهای ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰°C نیز همچنان دیده می‌شوند که بیان‌گر مقاومت خوب این ماده در برابر اکسایش در این محدوده‌های دمایی است. با افزایش بیش‌تر دما تا ۱۲۰۰°C تقریباً تمامی قله‌های مکس فاز Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> از الگوهای پراش حذف می‌شوند و قله‌های مربوط به TiO<sub>2</sub> (روتیل) شدت می‌گیرند. حذف قله‌های مربوط به مکس فاز با افزایش دما از طرفی می‌تواند به دلیل ضخیم شدن پوسته‌ی اکسید باشد. در دمای ۱۴۰۰°C تنها قله‌های موجود در الگوهای پراش پرتو ایکس، قله‌های مربوط به TiO<sub>2</sub> (روتیل) با شدت بالا است.

با توجه به الگوهای پراش پرتو ایکس و تطبیق آن با نتیجه‌های تجزیه‌های گرم‌مازنی- گرماسنجی روبشی تفاضلی (TG-DSC) در دماهای مختلف می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که اکسایش مکس فاز از دمای تقریبی ۵۰۰°C با تشکیل فازهای اکسیدی TiO<sub>2</sub> (اناتاز) و SiO<sub>2</sub> (کوارتز) مطابق با اولین قله گرم‌مازای مشاهده شده در منحنی گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) شروع می‌شود و در ادامه با افزایش بیش‌تر دما فاز روتیل متعاقب واکنش گرم‌مازای دوم با شدت بالا در نمونه ظاهر می‌شود. منحنی‌های پراش پرتو ایکس ظهور هیچ‌گونه قله‌ی جدید را از دمای ۱۲۰۰°C به بعد نشان نمی‌دهند. با رسم [۲۰] گزارش کرده است که ظهور قله‌ی گرم‌مازای در دمای ۱۲۰۰°C در منحنی DSC می‌تواند به دلیل تبدیل سیلیکای آمورف با ساختار بلوری کوارتز به تری‌دی‌میت باشد.

به منظور بررسی فازهای تشکیل شده در دماهای مختلف و سرم‌نشأ قله‌های مشاهده شده در منحنی گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)، تجزیه با تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد. شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس سطح نمونه‌های اکسید شده در دماهای ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۰۰°C و به مدت ۵h را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است نمونه‌ی اکسید شده در دمای ۵۰۰°C به صورت غالب دارای قله‌های مکس فاز Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> است و قله‌های بسیار ضعیفی از TiO<sub>2</sub> (اناتاز) و SiO<sub>2</sub> نیز در نمودار دیده می‌شود (مطابق با افزایش وزن بسیار جزئی در منحنی گرم‌مازنی). حضور اناتاز در مرحله‌ی ابتدایی اکسایش همچنان به وسیله‌ی سان و همکاران [۱۸] و زهو و همکاران [۱۹] نیز گزارش شده است. در نمونه‌ی اکسید شده در ۸۰۰°C نیز هنوز قله‌های اصلی مکس فاز با شدت مناسبی دیده می‌شوند که نشان‌دهنده‌ی جزیره‌ای بودن فرایند اکسایش در این دما و عدم تشکیل پوسته‌ی اکسیدی ضخیم و فراگیر در دمای اکسایش است. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ی اکسید شده در دمای ۸۰۰°C حضور فاز روتیل را در این نمونه تأیید می‌کند. جابه‌جایی قله‌ی مربوط به مکس فاز Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> از زاویه‌ی ۲θ = ۳۹٫۵۸° به زاویه‌ی ۲θ = ۳۸٫۹۶° بعد از عملیات گرمایی در دمای ۸۰۰°C و به مدت ۵h، می‌تواند به علت گسترش تنش‌های فشاری پسماند در سطح نمونه به خاطر تشکیل فاز اکسیدی روتیل با چگالی ۴٫۲۳ g cm<sup>-۳</sup> نسبت به اناتاز با چگالی ۳٫۷۸ g cm<sup>-۳</sup> باشد.

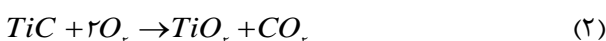
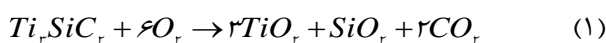


شکل ۳. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> اکسید شده در دماهای مختلف.



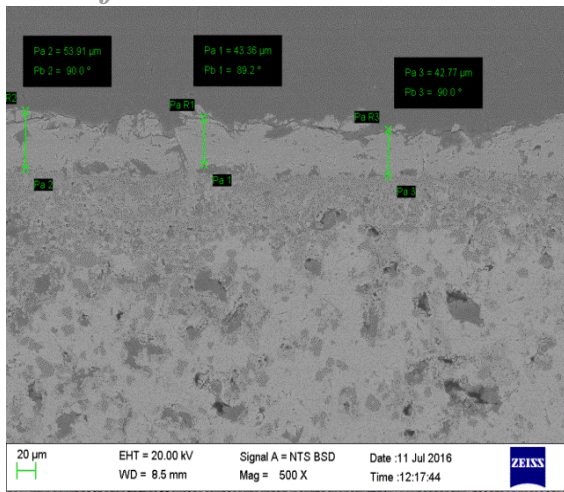
پراش پرتو ایکس سطح نمونه در عمق‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و  $250\ \mu\text{m}$  از سطح نمونه تهیه و درصد وزنی فازها با استفاده از نرم‌افزار ریتولد تعیین شد. شکل ۶ تغییرات فراوانی فاز و وابسته به عمق برای مکس فاز اکسید شده در دمای  $1300^\circ\text{C}$  و به مدت ۱۰h را نشان می‌دهد که با لایه‌برداری سطحی با فرایند پولیش و پراش پرتو ایکس (XRD) نتیجه شده است. نتیجه‌های عمق‌سنجی فراوانی فازها در شکل ۶ نشان می‌دهد که یک لایه‌ی نازک همگن ( $50\ \mu\text{m}$ ) از روتیل روی سطح تشکیل شده است (منحنی مربوط به  $\text{TiO}_2$  در شکل ۶ و عدم حضور فاز  $\text{SiO}_2$  تا عمق  $50\ \mu\text{m}$  با توجه به منحنی) و لایه اکسیدی داخلی ( $80\ \mu\text{m}$ )، ترکیبی از روتیل و کریستوبالیت است. در مسیر سطح به عمق نمونه، کاهش در مقدار روتیل با افزایش در مقدار  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  و  $\text{SiO}_2$  همراه است. همان‌طور که مشخص است در عمق بیش‌تر از  $200\ \mu\text{m}$  فراوانی فاز و به صورت عمده ناشی از مکس فاز و به صورت جزئی همراه با مقدار اندکی فاز روتیل است. حضور این فاز در عمق نمونه می‌تواند ناشی از حضور مقدار اندکی از فاز ناخالصی  $\text{TiC}$  در نمونه باشد که به علت مقدار کم در الگوی پراش پرتو ایکس اولیه‌ی نمونه مشاهده نشده است. بارسوم و همکاران [۲۰، ۲۲] گزارش کرده‌اند که هیچ نشانه‌ای از وجود فیلم محافظ اکسید مانند  $\text{SiO}_2$  روی سطح نمونه‌ی  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  اکسید شده وجود ندارد. به هر جهت پوسته‌های اکسید متشکل از یک لایه‌ی خارجی به عنوان روتیل و یک لایه‌ی داخلی مرکب از روتیل و سیلیکا هستند.

نتیجه‌های ریزسختی‌سنجی ویکرز لایه‌های اکسیدی تشکیل شده روی مکس فاز برای نمونه‌ی اکسید شده در  $1400^\circ\text{C}$  و زمان ۱۰h، در شکل ۷ نشان داده شده است. حضور یک شیب ترکیبی درون لایه‌های اکسید توضیح داده شده در بالا نشان می‌دهد که مقدارهای ریزسختی در عمق نمونه‌ها تغییر می‌کند. بالاترین سختی در لایه‌ی سطحی  $\text{TiO}_2$  دیده می‌شود و می‌تواند به ریزساختار متراکم و همگن روتیل در این لایه نسبت داده شود. نمایش سختی پایین در لایه‌ی دوتایی  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  می‌تواند به حضور حفره‌های ریز تشکیل شده‌ی ناشی از آزادسازی گاز کربن دی اکسید در طول مرحله‌های ابتدایی اکسایش سطحی متعاقب واکنش‌های ۱ و ۲ نسبت داده شود [۲۱]. کم‌ترین مقدار سختی نیز مربوط به فاز  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  در عمق نمونه‌ها است.

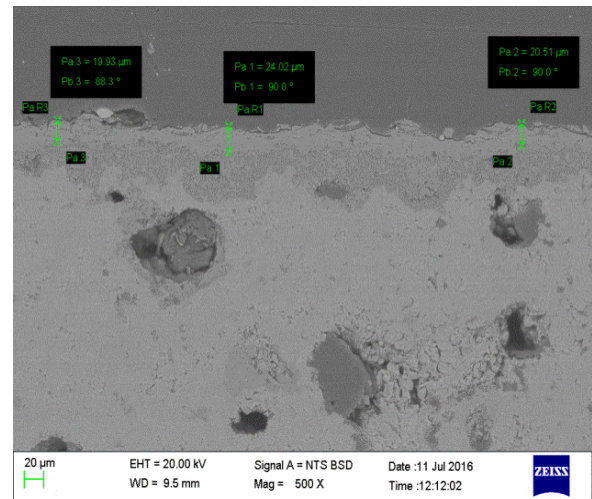


به منظور بررسی ضخامت لایه‌های اکسید تشکیل شده روی سطح، سطح مقطع نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترون روبشی مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی سطح مقطع نمونه‌های اکسید شده در دماهای مختلف را بعد از ۱۰h اکسایش نشان می‌دهد. نتیجه‌های اندازه‌گیری‌های میکروسکوپی نشان می‌دهد که ضخامت لایه‌های اکسید که با میانگین‌گیری در قسمت‌های مختلف در دماهای ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰ و  $1400^\circ\text{C}$  به دست آمده به ترتیب برابر با  $21/46$ ،  $46/68$ ،  $51/41$ ،  $85/21$ ،  $92/48$  و  $121/03\ \mu\text{m}$  است. همان‌طور که مشخص است با افزایش دمای اکسایش به تدریج ضخامت لایه‌های اکسید افزایش یافته است. در  $1400^\circ\text{C}$  ضخامت لایه‌ی اکسید کامپوزیت به مقدار  $121/03\ \mu\text{m}$  افزایش می‌یابد. با توجه به عدم پیوستگی لایه‌های اکسید سطحی همان‌طور که در تصویرهای سطح مقطع دیده می‌شود، پوسته‌ی اکسید نمی‌تواند از نفوذ اکسیژن جلوگیری کند و به عنوان سد نفوذ عمل می‌کند و با افزایش دما تا  $1400^\circ\text{C}$  ضخامت لایه‌ی اکسید به صورت تدریجی افزایش می‌یابد. ثابت سرعت واکنش از  $4/0 \times 10^{-5}\ \text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$  در دمای  $1300^\circ\text{C}$  به  $7/0 \times 10^{-5}\ \text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$  در دمای  $1400^\circ\text{C}$  افزایش می‌یابد. دلیل افزایش ثابت سرعت در برخی از مرجع‌ها افزایش ابعاد دانه‌های  $\text{TiO}_2$  در لایه‌ی اکسید و در نتیجه ظهور تعداد زیادی حفره در سطح اکسید شده ذکر شده است. این حفره‌ها کانال‌هایی با مسیر کوتاه برای نفوذ اکسیژن و تسریع فرایند واکنش اکسایش ایجاد می‌کنند [۲۱].

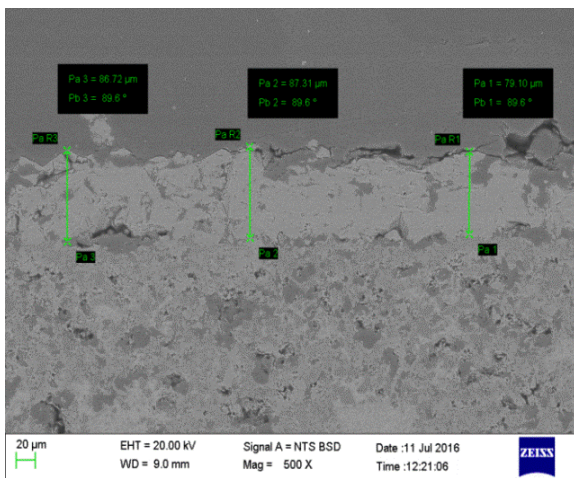
طیف پرتو ایکس پاشنده‌ی انرژی (EDS) در طول سطح مقطع نمونه‌ی اکسید شده در دمای  $1100^\circ\text{C}$  در شکل ۵ نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس در ناحیه‌ی A حضور اتم‌های Ti و O را نشان می‌دهد که پیشنهاد می‌کند لایه سطحی اساساً  $\text{TiO}_2$  است. تجزیه‌ی عنصری ناحیه‌ی B در تصویر میکروسکوپی الکترون روبشی شکل ۵ حضور هم‌زمان اتم‌های Si، Ti و O را نشان می‌دهد که پیشنهاد می‌کند که لایه‌ی داخلی ترکیبی از  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SiO}_2$  است. البته تعدادی تداخل در بین دو لایه مشاهده می‌شود که با توجه به واکنش‌های ۱ و ۲ ناشی از آزادسازی گاز  $\text{CO}_2$  متعاقب فرایند اکسایش است. تجزیه‌ی عنصری ناحیه‌ی C در عمق ماده نیز تنها حضور اتم‌های Si و Ti را نشان می‌دهد که بیان‌گر رخداد واکنش اکسایش در لایه‌های نزدیک به سطح است. به منظور بررسی دقیق فازهای تشکیل شده در پوسته‌ی اکسیدی الگوی



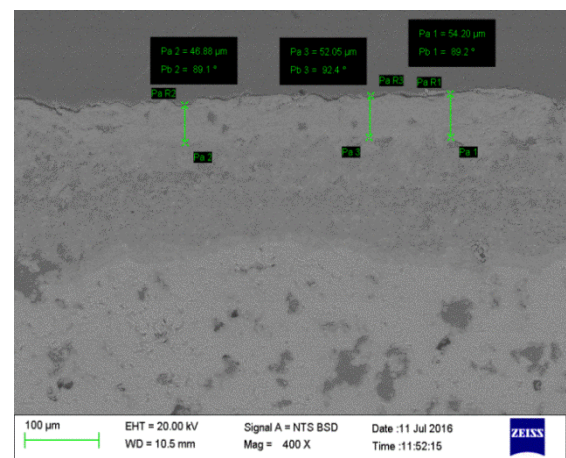
(ب)



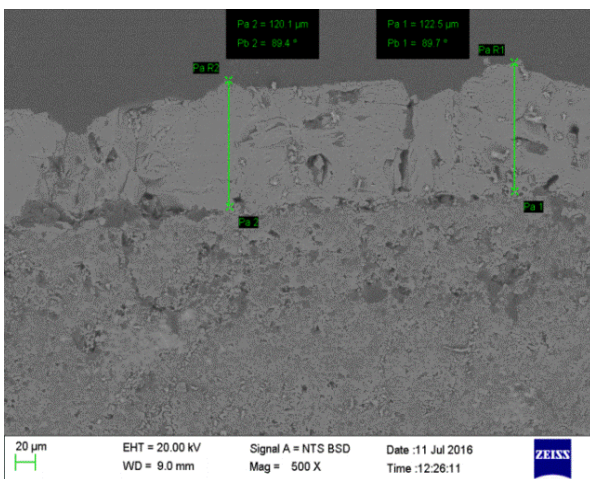
(الف)



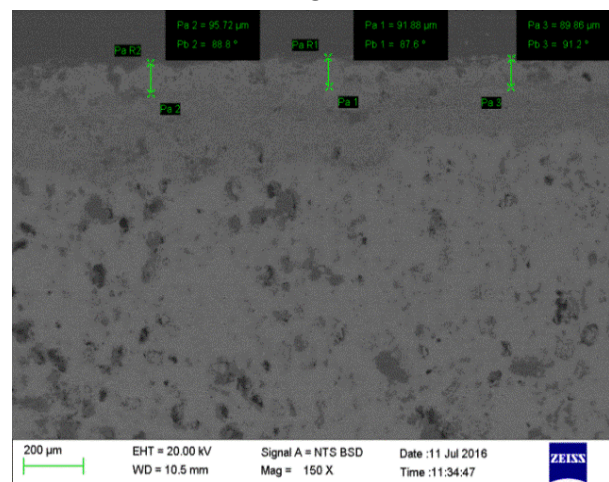
(د)



(ج)



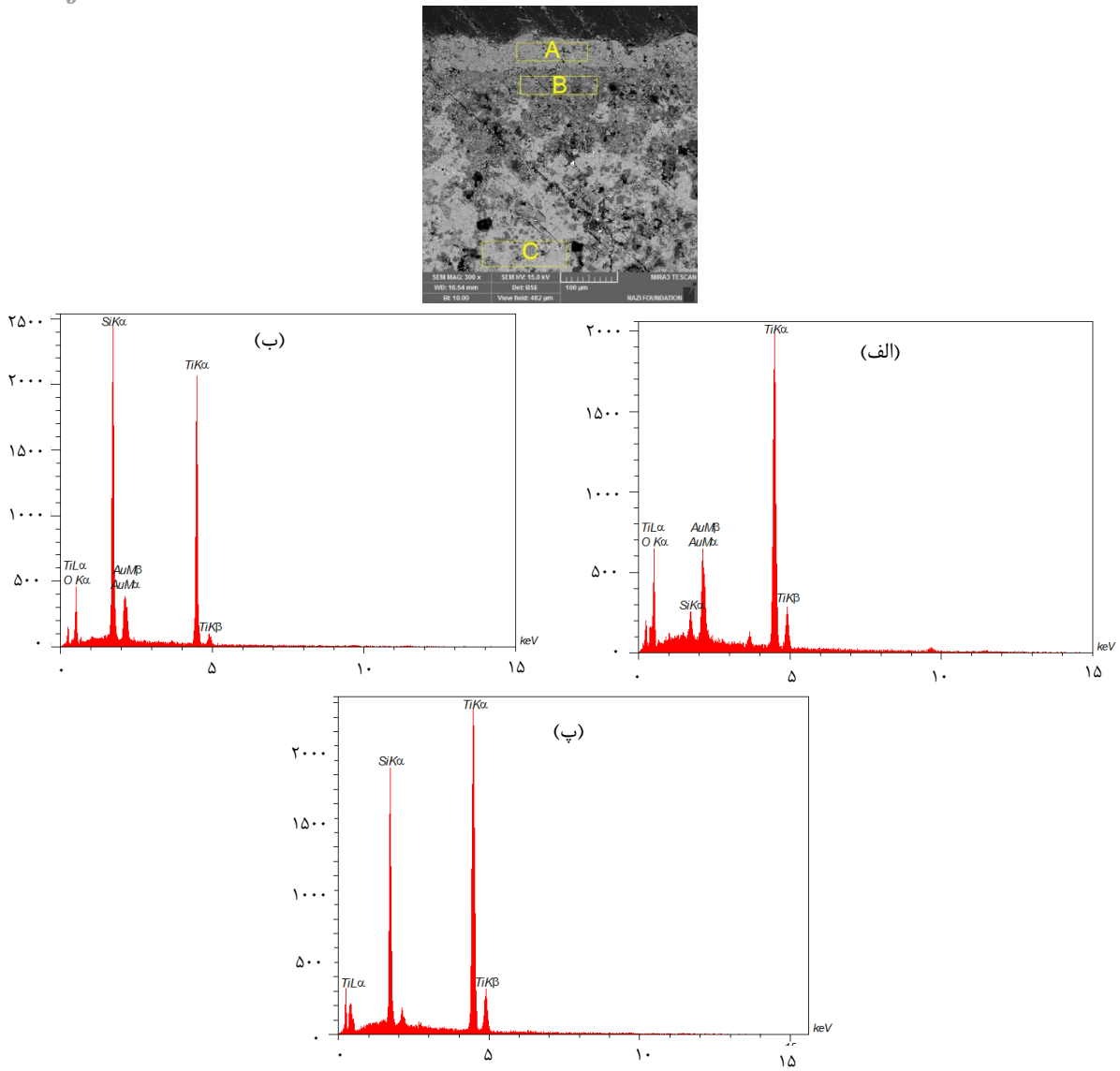
(ز)



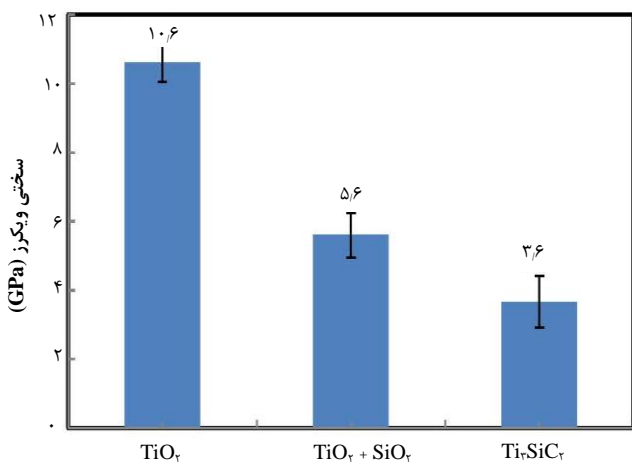
(ر)

شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی سطح مقطع نمونه‌های اکسید شده در دماهای (الف) ۸۰۰، (ب) ۱۰۰۰، (ج) ۱۱۰۰، (د) ۱۲۰۰، (ر) ۱۳۰۰ و (ز) ۱۴۰۰°C.

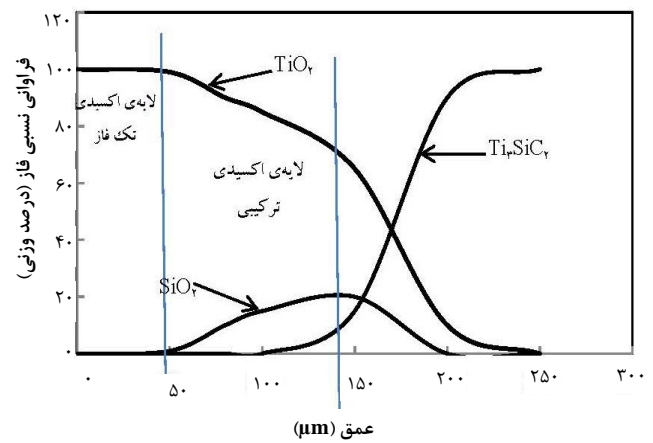




شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی سطح مقطع نمونه‌ی اکسید شده در دمای ۱۱۰۰ °C و طیف پرتو ایکس پاشنده‌ی انرژی (EDS) قسمت‌های مختلف نمونه (الف: سطح بیرونی نمونه، ب: لایه‌ی میانی و پ: مرکز نمونه).



شکل ۷. تغییرات سختی در لایه‌های اکسیدی تشکیل شده در عمق نمونه‌ی Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> اکسید شده در دمای ۱۴۰۰ °C به مدت ۱۰h.



شکل ۶. عمق‌سنجی فراوانی فازها برای نمونه‌ی مکس فاز اکسید شده در دمای ۱۳۰۰ °C به مدت ۱۰h.

composite at high-temperature, *Compos. Sci. Tech.* **63**, 813 (2003).

10. L. Cheng, S. Li and L. Zhang, *Oxidation behavior of  $Ti_3SiC_2$  at high temperature in air*, *Mater. Sci. Eng. A.* **341**, 112 (2002).
11. T. Chen, P. M. Green, J. L. Gordan, J. M. Hampikian and N. N. Thadhani, *Oxidation of  $Ti_3SiC_2$  composites in air*, *Metall. Mater. Trans. A.* **33**, 1737 (2002).
12. T. El-Raghy and M.W. Barsoum, *Oxidation of  $Ti_3SiC_2$  in air*, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 2508 (1997).
13. J. Jedlinski, *Comments on the use of the two-stage-oxidation method and surface analytical techniques in studying growth processes of oxide scales*, *Oxid. Met.* **39**, 61 (1993).
14. H. HoDuc, Ph.D Thesis, Faculty of Drexel University, (2002).
15. H. Foratirad, H. R. Baharvandi and M. G. Maragheh, *Effects of Dispersants on Dispersibility of Titanium Carbide Aqueous Suspension*, *J. Refract. Met. Hard. Mater.* **56**, 96 (2016).
16. H. Foratirad, H. R. Baharvandi and M. G. Maragheh, *Synthesis of nanolayered  $Ti_3SiC_2$  MAX phase via infiltration of porous TiC preform produced by the gelcasting process*, *Mater. Let.* **72**, 141 (2016).
17. H. Zhai, Z. Huang, Y. Zhou and Z. Zhang, *Oxidation layer in sliding friction surface of high-purity  $Ti_3SiC_2$* , *J. Mater. Sci.* **39**, 6635 (2004).
18. Z. Sun, Y. Zhou and M. Li, *Oxidation behavior of  $Ti_3SiC_2$ -based ceramic at 900- 1300 °C in air*, *Corr. Sci.* **43**, 1095 (2001).
19. D. Zhou and Z. Wang, *Oxidation Behavior of  $Ti_3SiC_2$ -SiC Ceramic Composites*, *Materials Science Forum*, **561-565**, 687-691, 2007.
20. M. W. Barsoum and T. El-Raghy, *Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic:  $Ti_3SiC_2$* , *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1953 (1996).
21. S. Li, J. Xie, L. Zhang and L. Cheng, *Mechanical properties and oxidation resistance of  $Ti_3SiC_2/SiC$  composite synthesized by in situ displacement reaction of Si and TiC*, *Mater. Let.* **57**, 3048 (2003).
22. M. W. Barsoum and T. El-Raghy, *The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials*, *Am. Sci.* **89**, 67 (2001).

#### ۴. نتیجه‌گیری

بررسی‌ها نشان داد که رفتار اکسایشی مکس فاز  $Ti_3SiC_2$  از دمای ۵۰۰ تا ۱۴۰۰ °C در هوا به صورت سهمی‌وار و با یک انرژی فعال‌سازی برابر با ۱۷۱٫۸۲ kJ mol<sup>-1</sup> است. اکسایش در دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ °C به صورت دو مرحله‌ای رخ می‌دهد و در مرحله‌ی دوم با کاهش تدریجی نرخ اکسایش وارد مرحله‌ی پایا می‌شود. لایه‌ی اکسید تشکیل شده روی مکس فاز دارای یک ترکیب دولایه: شامل یک لایه‌ی خارجی  $TiO_2$  و یک لایه‌ی داخلی متشکل از  $SiO_2$  و  $TiO_2$  است. نتیجه‌ها نشان داد که تا ۱۰۰۰ °C افزایش جرم شدیدی متعاقب اکسایش رخ نمی‌دهد و از دمای ۱۴۰۰ °C به بعد اکسایش به حالت پایدار رسیده و شیب افزایش جرم کاهش می‌یابد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دما لایه‌ی اکسیدی ضخیم شده و در دمای ۱۴۰۰ °C به ۱۲۱ μm می‌رسد.

#### مراجع

1. Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants,” Doc. No IAEA-TECDOC-684 (Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, 1993).
2. N. Ramasubramanian, P. Billot, and S. Yagnik, *Hydrogen Evolution and Pickup during the Corrosion of Zirconium Alloys: A Critical Evaluation of the Solid State and Porous Oxide Electrochemistry*, ASTM Special Technical Publication. **1423**, 222 (2002).
3. K. Satoru, F. Teruo and S. Motoe, *Oxidation of Zircaloy-4 under High Temperature Steam Atmosphere and Its Effect on Ductility of Cladding*, *J. Nucl. Sci. Tech.* **18**, 589 (1977).
4. C.H. Henager, et al. *Technical Report: Nanocrystalline SiC and  $Ti_3SiC_2$  Alloys for Reactor Materials*, U.S. Department of Energy under Contract, PNNL-23948, DE-AC05-76RL01830.
5. D. J. Tallman, Ph.D. Thesis, Drexel University, (2015).
6. J. Henry Ward, Ph.D. Thesis, University of Manchester, (2018).
7. D. J. Tallman, et al. *Effects of neutron irradiation of  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_3AlC_2$  in the 12e1085 C temperature range*, *J. Nucl. Mater.* **484**, 120 (2017).
8. G. W. Bentzel, et al, *On the Interactions of  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3SiC_2$  and  $Cr_2AlC$  with Palladium at 900°C*, *J. Alloys and Compd.* **771**, 1103 (2019).
9. L. Cheng, S. Li and L. Zhang, *The morphology of oxides and oxidation behavior of  $Ti_3SiC_2$ -based*