

مروری بر رفتار اکسیداسیون مکس فاز Ti_2AlC در اتمسفر هوا

محمد هفتنی^۱، مینا سعیدی حیدری^۲، حمیدرضا بهاروندی^۱، ناصر احسانی قماشلویی^۱

۱. دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت

۲. دانشجوی دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان،

تهران، ایران

Moh7tani@gmail.com

چکیده

در حال حاضر کاربرد سه‌گانه‌ی Ti_2AlC به عنوان پرکاربردترین مکس فاز در دمای بالا مورد توجه است و برای استفاده از آن در دمای بالا نیاز به شناخت صحیح در خصوص ویژگی‌های اکسیداسیون آن می‌باشد. از این رو در این مقاله تلاش شده است تا ضمن معرفی خواص و کاربردهای این مکس فاز، رفتار اکسیداسیون آن در دمای بالا مورد بررسی قرار گیرد. بدین منظور ابتدا رفتار اکسیداسیون Ti_2AlC به صورت کلی بیان شده و در ادامه مکانیسم اکسیداسیون آن شرح داده شده است.

کلمات کلیدی: مکس فاز، Ti_2AlC ، کاربرد دمای بالا، اکسیداسیون.

۱. مقدمه

مکس فازها^۱ دسته‌ی جدیدی از مواد هستند که اولین بار در دهه‌ی ۱۹۶۰ توسط نووتنی^۲ و همکارانش تحت عنوان "مواد فاز H" به دنیا معرفی شدند [۱، ۲]. اوج شکوفایی این مواد در اواسط دهه‌ی ۱۹۹۰ رخ داد، هنگامی که بارسوم^۳ و همکارانش نمونه‌ی نسبتاً خالصی از این مواد را که ترکیبی از خواص سرامیک‌ها و فلزات داشت سنتز کردند [۲-۴]. مکس فازها که دارای ساختار بلوری هگزاگونال می‌باشند [۵، ۶]، سرامیک‌های نانو لایه‌ای با فرمول عمومی $M_{n+1}AX_n$ هستند. در این فرمول حرف M نشان‌دهنده‌ی یک فلز انتقالی می‌باشد. حرف A یک عنصر از گروه‌های IIIA یا IVA را نشان می‌دهد و حرف X نماینده‌ی کربن و یا نیتروژن است [۶-۱۰]. بسته به مقدار اندیس n، فازهای مکس به سه دسته‌ی کلی دویست و یازده (۲۱۱)، سیصد و دوازده (۳۱۲) و چهارصد و سیزده (۴۱۳) تقسیم‌بندی می‌شوند [۱، ۲، ۱۱].

این مواد که تاکنون به شکل‌های مختلف اعم از پودر، مواد بالک، پوشش، لایه نازک و فوم‌های فلزی تولید شده‌اند [۱۲]، ترکیبی از خواص سرامیک‌ها و فلزات را به طور همزمان از خود بروز می‌دهند [۳، ۱۳، ۱۴]. آن‌ها مانند سرامیک‌ها دارای دانسیته‌ی پایین، ضریب انبساط حرارتی کم، مدول الاستیک بالا و استحکام زیاد هستند و مثل فلزات هدایت الکتریکی و حرارتی خوب، مقاومت بالا به شوک حرارتی و قابلیت ماشین‌کاری مناسبی دارند [۱۵]. در شکل ۱ ماشین‌کاری یک نمونه از مکس فازها نشان داده شده است.



شکل ۱. نمایی از یک مکس فاز در حین ماشین‌کاری [۱۲].

این ترکیب منحصر به فرد خواص به همراه مقاومت به خستگی [۱۶-۱۸] و خزش [۱۹-۲۱] و گذار از حالت ترد به نرم در دماهای بالا^۴ [۱۹] که در برخی از آن‌ها گزارش شده است، مکس فازها را به گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای دما بالا تبدیل کرده است [۶، ۲۲]؛ اما باید توجه کرد که یکی از مهم‌ترین خواص مورد

1. MAX phases
2. Novotny
3. Barsoum
4. BPT

نیاز برای استفاده از یک ماده در دمای بالا مقاومت به اکسیداسیون خوب است و مکس فازهای متعددی دارای این ویژگی می‌باشند که از پرکاربردترین آن‌ها می‌توان به Ti_2AlC اشاره کرد [۲۳-۲۵]. در این مقاله سعی شده است تا علاوه بر معرفی مکس فاز Ti_2AlC ، مقاومت به اکسیداسیون آن نیز بررسی شود. به همین منظور و برای دستیابی به توانایی پیش‌بینی و کنترل رفتار این ماده در دماهای مختلف، خواص کلی اکسیداسیون مکس فاز Ti_2AlC و فرایند تشکیل فازهای مختلف در محدوده‌ی دمایی ۹۰۰ تا ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفته است. به علاوه مکانیسم اکسیداسیون این مکس فاز نیز مطالعه شده است.

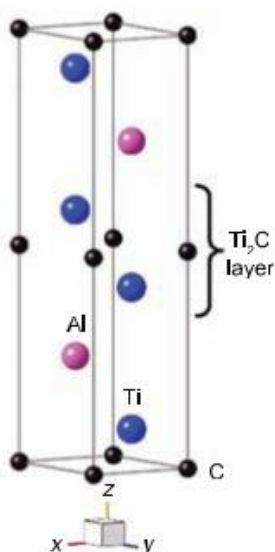
۲. معرفی مکس فاز Ti_2AlC

Ti_2AlC یک کاربید سه گانه با ساختار لایه‌ای و شبکه کریستالی هگزاگونال [۲۶] است. پارامتر شبکه، موقعیت Wyckoff و مختصات محل قرار گرفتن اتم‌ها مربوط در این ماده در جدول ۱ آورده شده است. البته در سایر منابع اعداد دیگری برای پارامتر شبکه این ماده گزارش شده است اما اختلاف آن‌ها در حد چند هزارم آنگستروم است [۲۷].

جدول ۱. مشخصات کریستالوگرافی مربوط به Ti_2AlC [۲۸]

پارامتر شبکه (nm)	اتم‌ها	موقعیت Wyckoff	مختصات داخلی
$a = 0.304$	Ti	۴f	۰/۰۸۶ ۰/۶۶۶ ۰/۳۳۳
$c = 1.36$	Al	۲d	۰/۱۷۵ ۰/۶۶۶ ۰/۳۳۳
	C	۲a	۰ ۰ ۰

همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود Ti_2AlC دارای شبکه کریستالی هگزاگونال با گروه فضایی $p63/mmc$ می‌باشد که در بین هر لایه A، دو لایه اتمی Ti قرار گرفته است و مقدار ثوابت شبکه آن برابر با $a = 0.304 \text{ nm}$ و $c = 1.36 \text{ nm}$ است [۲۹، ۳۰].

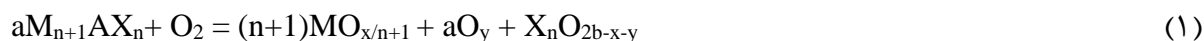


شکل ۲. ساختار کریستالی Ti₂AlC [۲۹].

خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب مهم‌ترین ویژگی مکس فاز Ti₂AlC است و باعث شده که این ماده تاکنون به عنوان پرکاربردترین فاز مکس مطرح شود. Ti₂AlC با چگالی ۴/۱۱ g/cm³ به عنوان سبک‌ترین مکس فاز پایه تیتانیوم سری ۲۱۱ شناخته می‌شود [۱، ۳۱]. سختی، هدایت الکتریکی و هدایت حرارتی این کاربید سه گانه در دمای اتاق به ترتیب ۴-۵ GPa [۳۲]، $2/8 \times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [۳۲] و ۴۶ W/mk گزارش شده است. هتینگر^۱ و همکارانش [۳۳] ضریب پواسون، مدول یانگ، برشی و بالک Ti₂AlC ساخته شده به روش زینتر بدون فشار را به ترتیب ۲۷۷ GPa، ۱۱۸ GPa و ۱۴۴ GPa گزارش کرده‌اند. بارسوم و همکارانش [۳۴] گزارش کرده‌اند که چنانچه Ti₂AlC با استفاده از پرس داغ پودرهای TiC، Al، Ti و کربن فعال در دمای ۱۴۰۰°C و فشار ۳۰ MPa به مدت یک ساعت، سنتز شود دارای اندازه دانه ۱۵ μm خواهد بود و خواص استحکام فشاری، استحکام خمشی، تافنس شکست و سختی آن در دمای اتاق به ترتیب ۶۷۰ MPa، ۳۸۴ MPa، $7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ و ۴/۲-۵/۷ GPa حاصل شده است. این درحالی است که نتایج آزمایش‌های بارسوم و همکارانش [۳۲] روی نمونه‌هایی که به روش پرس همه جانبه داغ ساخته شده و دارای اندازه دانه ۲۰ تا ۲۵ میکرومتر هستند نشان می‌دهد که استحکام فشاری Ti₂AlC در دمای اتاق ۵۴۰ ± ۲۱ Mpa است. همچنین آن‌ها نشان دادند که با افزایش دما استحکام فشاری این ماده افت می‌کند به گونه‌ای که در دماهای ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب به مقدار ۴۳۵ و ۳۴۰ مگاپاسکال می‌رسد. در تحقیق دیگری که به وسیله بارسوم و همکارانش [۳۱] انجام شده است استحکام فشاری Ti₂AlC با اندازه دانه ۱۰۰ تا ۲۰۰ میکرون، در دمای اتاق ۳۹۳ MPa و در دمای ۱۱۵۰°C، ۲۵۰ MPa گزارش شده است [۳۱]. از دیگر مشخصات Ti₂AlC می‌توان به گذار ترد به نرم در دمای ۱۰۵۰°C [۳۵]، استحکام بالا هم در دمای محیط و هم در دماهای بالا، مقاومت به شوک حرارتی مناسب [۳۵] و مقاومت به خوردگی خوب [۳۶] اشاره کرد. Ti₂AlC یکی از بهترین مکس فازها برای کاربردهای دمای بالا است که می‌توان آن را هم به صورت بالک و هم به صورت پوشش استفاده کرد [۳۷، ۳۸]. از جمله دلایل تقاضای زیاد برای کاربرد Ti₂AlC می‌توان به هزینه کم مواد اولیه، چگالی پایین و توانایی خودترمیم شوندگی ترک در آن اشاره کرد [۱۲]. یانگ^۲ و همکارانش [۳۹] در تحقیقات خود نشان دادند شیارها و حفرات سطحی Ti₂AlC که دارای عرض کمتر از ۱۰ μm باشند می‌توانند پس از ۲۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۱۲۰۰°C توسط Al₂O₃ چگال پر شوند.

۳. خواص کلی اکسیداسیون مکس فاز Ti₂AlC

در اکثر موارد اکسیداسیون مکس فازها بر اساس معادله (۱) اتفاق می‌افتد؛ بنابراین مقاومت به اکسیداسیون هر مکس فاز به ماهیت لایه اکسیدی که روی آن تشکیل می‌شود بستگی دارد.



1. Hettinger
2. Yang

وانگ^۱ و ژو^۲ [۲۶] مقاومت به اکسیداسیون مکس فاز Ti_2AlC را بسیار بهتر از آلیاژهای تیتانیوم-آلومینیوم و حتی سایر مکس فازها گزارش کرده‌اند. علت اصلی این مقاومت مناسب نسبت به اکسید شدن را می‌توان تشکیل یک لایه Al_2O_3 روی سطح دانست [۲۳, ۲۵]. چسبندگی فوق‌العاده لایه Al_2O_3 باعث می‌شود که بتواند به خوبی از زیر لایه Ti_2AlC در مقابل اکسیداسیون محافظت نماید [۲۲, ۴۰]. استحکام چسبندگی زیرلایه و لایه اکسیدی بیش از 85 MPa اعلام شده است که به طور قابل ملاحظه‌ای بیش‌تر از چسبندگی آلومینا به سایر زیرلایه‌ها است [۴۱]. در مطالعاتی که سانبرگ^۳ و همکارانش [۴۲] روی لایه آلومینایی فاقد ترک و پایدار انجام دادند، مشاهده کردند که این لایه حتی بعد از 8000 سیکل حرارتی بین دمای محیط و 1350°C پوسسته پوسسته نشده است. این مقاومت بی‌نظیر لایه اکسیدی را می‌توان ناشی از نزدیک بودن ضریب انبساط حرارتی [۴۰, ۴۳, ۴۴] و چگالی [۲۶, ۴۴] Al_2O_3 و Ti_2AlC دانست. تحقیقات بایون^۴ و همکارانش [۲۲] وجود مقدار کمی تنش پسماند فشاری را روی لایه Al_2O_3 تأیید می‌کند. بزرگی این تنش با تغییر دما و زمان اکسیداسیون تغییر کرده و برای نمونه اکسید شده در دمای 1400°C به بیش‌ترین مقدار خود یعنی 0.65 GPa می‌رسد. وجود این تنش پسماند فشاری می‌تواند به عنوان یکی از دلایل چسبندگی مناسب Al_2O_3 به زمینه در نظر گرفته شود.

لایه آلومینایی ایجاد شده روی Ti_2AlC علاوه بر محافظت زمینه در برابر اکسیداسیون می‌تواند نقش‌های مفید دیگری نیز ایفا نماید. لی^۵ و همکارانش [۷] در تحقیقاتی که به منظور بررسی اتصال قطعات Ti_2AlC در دمای بالا صورت گرفت، گزارش کردند که علت اصلی ایجاد پیوندی مستحکم بین قطعاتی از این جنس در دمای 1400°C به وجود آمدن لایه‌ای آلومینایی در فصل مشترک قطعات است.

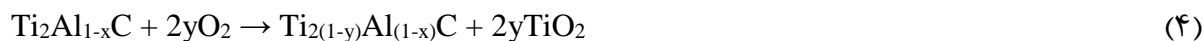
۴. مکانیسم اکسیداسیون مکس فاز Ti_2AlC

بر اساس مطالعات انجام شده اکسیداسیون آلیاژها و کامپوزیت‌ها دو مرحله دارد؛ اول تجزیه اکسیژن و دوم تشکیل لایه اکسیدی. در مرحله اول اکسیداسیون، اکسیژن مولکولی از فاز گاز جذب سطح آلیاژ شده و تجزیه می‌شود و در مرحله دوم یک لایه نازک پیوسته روی سطح ایجاد شده و رشد می‌کند [۲۶]. بررسی رفتار اکسیداسیون آلیاژهای $Ti-Al$ در هوا نشان می‌دهد که در محدوده دمایی 1100 تا 1300 درجه سانتی‌گراد فقط در مناطق غنی از آلومینیوم یک لایه محافظ تشکیل شده و در سایر مناطق پوسسته‌هایی که مخلوطی از Al_2O_3 و TiO_2 است ایجاد شده است [۲۹].

در اکسیداسیون Ti_2AlC نیز دو مرحله وجود دارد. در ابتدا فشار جزئی اکسیژن در فصل مشترک هوا و Ti_2AlC به اندازه‌ای است که Ti و Al می‌توانند به صورت هم‌زمان اکسید شده و روی سطح Ti_2AlC فازهای TiO_2 و Al_2O_3 را به وجود آورند [۲۶]. واکنش‌های مربوط به تشکیل اکسیدهای آلومینیوم و تیتانیوم را می‌توان

-
1. Wang
 2. Zhou
 3. Sundberg
 4. Byeon
 5. Li

به صورت واکنش‌های ۲ تا ۴ خلاصه کرد [۴۵].



بر اساس واکنش‌های ۲ تا ۴ مشاهده می‌شود که از میان اکسیدهای مختلف تیتانیوم، TiO_2 (روتایل) تشکیل می‌شود [۲۳]. از آنجا که سینتیک رشد TiO_2 بیش از Al_2O_3 است دانه‌های TiO_2 بزرگ‌تر از دانه‌های Al_2O_3 می‌شوند [۴۶]. با افزایش زمان اکسیداسیون فشار جزئی اکسیژن در مرز Ti_2AlC و لایه اکسیدی کاهش می‌یابد و چون از لحاظ ترمودینامیکی انرژی تشکیل Al_2O_3 کمتر از TiO_2 است [۴۵، ۴۷]، رشد TiO_2 متوقف می‌شود اما رشد Al_2O_3 که به اکسیژن کمتری نیاز دارد همچنان ادامه می‌یابد [۲۶]. این در حالی است که مقدار آلومینیوم موجود در Ti_2AlC بسیار کمتر از مقدار آن در آلیاژهای Ti-Al است و به همین دلیل نباید انتظار داشت هیچ لایه پیوسته‌ای از Al_2O_3 در سطح آن به وجود آید. با این حال همان‌طور که قبلاً بیان شد همواره یک لایه آلومینایی پیوسته روی زیرلایه Ti_2AlC مشاهده می‌شود [۲۹]. در توجیه این پدیده می‌توان به نتایج تحقیقات وانگ^۱ و همکارانش [۴۸] اشاره کرد. آن‌ها با انجام آزمایش‌هایی نشان دادند که Ti_2AlC می‌تواند ساختار کریستالی خود را حتی در ترکیب $\text{Ti}_2\text{Al}_{0.5}\text{C}$ حفظ نماید [۴۹]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این ماده پس از قرار گرفتن در محیط اکسید کننده به راحتی می‌تواند مقدار آلومینیوم مورد نیاز برای تشکیل لایه آلومینایی را تامین کند.

پس از تشکیل لایه پیوسته آلومینایی به علت نفوذپذیری کم Ti در Al_2O_3 ، نفوذ Ti به سمت بیرون متوقف می‌شود، لذا از این پس فقط رشد لایه آلومینایی ادامه می‌یابد. در نتیجه نفوذ اکسیژن از طریق لایه Al_2O_3 به سمت داخل و نفوذ Al از زمینه به سمت بیرون به دو عامل تعیین‌کننده تبدیل می‌شوند. بدین ترتیب در دماهای بالا با وقوع بهتر پدیده نفوذ ضخامت لایه Al_2O_3 افزایش می‌یابد و تنها در بخش‌های کوچکی از سطح اکسید شده، TiO_2 مشاهده می‌شود [۳۷، ۵۰]. بنابراین می‌توان ادعا کرد که پس از تشکیل یک لایه نازک آلومینایی در سطح، اکسیداسیون از طریق یک مکانیزم نفوذی اتفاق می‌افتد.

وجود ساختار دو لایه اکسیدی روی Ti_2AlC در دمای بیش از 1000°C که قبلاً به آن اشاره شد، نشان دهنده وقوع پدیده اکسیداسیون انتخابی آلومینیوم در اکسیداسیون Ti_2AlC است [۳۸]. نتایج تحقیقات ژو و سان [۵۱] نشان داد در حالی که پیوند بین لایه‌های آلومینیوم و لایه‌های Ti_2C در Ti_2AlC از نوع فلزی است، پیوند بین تیتانیوم و کربن در کاربید سه گانه Ti_2AlC از نوع کوولانت است. بنابراین پیوند بین تیتانیوم و آلومینیوم نسبتاً ضعیف است و همین امر سبب کمتر شدن اکتیویته آلومینیوم نسبت به تیتانیوم شده و در نهایت منجر به اکسیداسیون انتخابی آلومینیوم در Ti_2AlC می‌شود. بر اساس نظریه وانگر افزایش آلومینیوم محتوی زیرلایه، قدرت نفوذ زیاد Al و قدرت نفوذ و انحلال کم اکسیژن در زیرلایه برای اکسیداسیون بیرونی Al مناسب است.

1. Wang

لیائو^۱ و همکارانش [۵۲] در تحقیقات خود نشان دادند سد انرژی حرکت جاهای خالی آلومینیوم، تیتانیوم و کربن در Ti_2AlC به ترتیب $۰/۸۳$ ، $۲/۳۸$ و ۳ الکترون ولت است. بنابراین قدرت نفوذ آلومینیوم بیش از دو ماده دیگر می‌باشد و زمانی که این ماده در یک محیط اکسید کننده قرار می‌گیرد؛ یون‌های آلومینیوم از لایه آلومینایی به سمت بیرون نفوذ می‌کنند. همچنین وجود ناخالصی‌هایی مثل اکسیژن و نیتروژن که از طریق هوا می‌توانند وارد ساختار Ti_2AlC شوند، باعث ضعیف شدن پیوند بین تیتانیوم و آلومینیوم و در نتیجه افزایش جاهای خالی آلومینیوم در ساختار می‌شوند [۵۳]. از طرف دیگر هیچ منطقه فقیر از آلومینیوم یا غنی از تیتانیوم یا اکسیژن در زیر لایه Ti_2AlC مشاهده نمی‌شود که نشان‌گر قدرت نفوذ زیاد آلومینیوم و انحلال پذیری کم اکسیژن در آن می‌باشد. در نتیجه هم قدرت نفوذ زیاد Al و هم انحلال پذیری کم اکسیژن در زیر لایه Ti_2AlC شرایط را برای اکسیداسیون بیرونی Al فراهم می‌کند [۴۸، ۲۶]. تقریباً همه منابع در بیان علت این‌که چرا لایه اکسید تیتانیوم در بخش خارجی و لایه آلومینایی در قسمت داخلی تشکیل می‌شود به قدرت پیوند $Ti-C$ و $Al-C$ در ساختار Ti_2AlC اشاره کرده‌اند [۲۶، ۳۷، ۵۴]. بر اساس نظر رائو^۲ و همکارانش [۵۴] از آنجا که پیوند بین Ti و C در Ti_2AlC قوی‌تر از پیوند بین Al و C است، در ابتدای اکسیداسیون فقط جوانه‌های Al_2O_3 به وجود می‌آیند. سپس این جوانه‌ها رشد کرده و یک لایه اکسید سطحی ایجاد می‌کنند. با وقوع این فرایند آلومینیوم‌های موجود در سطح Ti_2AlC مصرف شده و سطح زیر لایه از آلومینیوم تهی می‌شود. در این مرحله اتم‌های Ti با عبور از لایه آلومینایی به سمت بیرون نفوذ کرده و لایه‌ای از جنس TiO_2 روی آن ایجاد می‌کنند. آن‌ها همچنین مسیر نفوذ تیتانیوم را علاوه بر مرز دانه‌ها، لایه‌های غنی از تیتانیوم که خوشه‌های Al_2O_3 به صورت تصادفی در آن‌ها پخش شده‌اند، گزارش کردند.

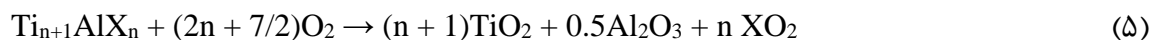
بارسوم [۲۳] در سال ۲۰۰۱ تلاش کرد فرایند اکسیداسیون دسته‌ای از مکس فازها با فرمول عمومی $Ti_{n+1}AlX_n$ ($n = 1-3$ and $X = C, N$) را مدل‌سازی کند. بر اساس این مدل سه مرحله را می‌توان برای اکسیداسیون این مکس فازها در نظر گرفت که شماتیک آن در شکل ۳ نشان داده شده است.

در مرحله I که در شکل ۳ - a نشان داده شده است معمولاً پس از اینکه زمینه به صورت کوتاه مدت و یا در دمای پایین در معرض هوا قرار بگیرد، ساختاری چهار لایه روی آن تشکیل می‌شود. خارجی‌ترین لایه روتایل است که در آن مقدار بسیار کمی Al_2O_3 حل شده است و یا اینکه اصلاً Al_2O_3 در آن حل نشده است (لایه A). به دنبال این لایه یک لایه دیگر با نام B قرار دارد که مخلوطی از دو فاز Al_2O_3 و TiO_2 است. در این لایه کسر حجمی Al_2O_3 بیش از حد مورد انتظار است. افزایش مقدار Al_2O_3 در این لایه از تجزیه^۲ لایه زیرین $(Ti_{1-y}Al_y)O_{2-y/2}$ که در شکل ۳ با C نشان داده شده است، نشئت می‌گیرد.

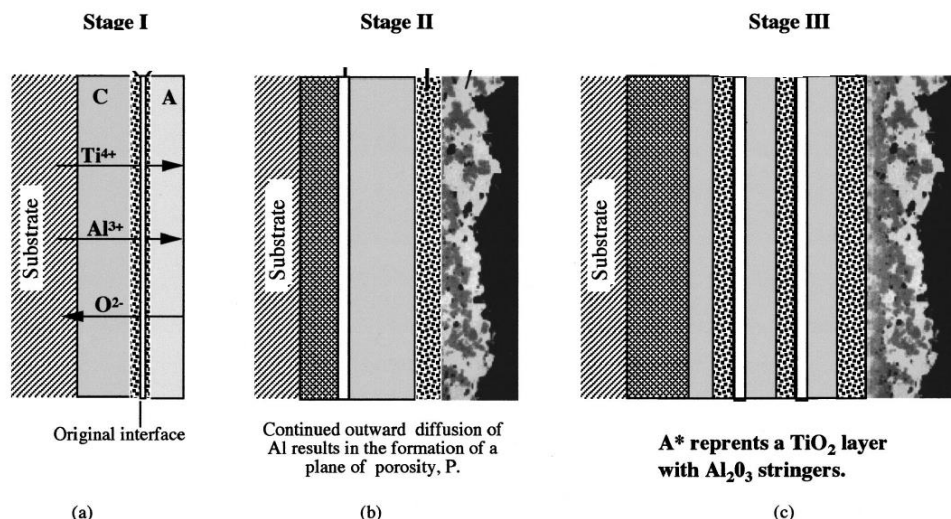
نفوذ سریع Ti^{+4} و Al^{+3} ، معمولاً منجر به تشکیل یک ترک، شکاف و یا منفذ می‌شود که توسط P در شکل ۳ مشخص شده است. این منافذ احتمالاً از رسوب حفره‌ها حاصل می‌شوند یعنی حفره‌های کرکندال.

1. Liao
2. Rao
3. demixing

در طول مرحله II، تمام لایه‌ها از جمله لایه P، همچنان با نفوذ O^{2+} به داخل و نفوذ به بیرون Al^{3+} و Ti^{4+} رشد می‌کنند. ضخامت لایه P افزایش می‌یابد و به داخل حرکت می‌کند. این پدیده فقط می‌تواند با از بین رفتن منافذ و حفره‌ها در محل اصلی خود در اثر زینتر رخ دهد. علاوه بر این، به دلیل اثر تجزیه، لایه B نسبت به لایه C ضخیم‌تر می‌شود. گاهی اوقات، در طول این مرحله لایه پنجم (لایه D) نیز تشکیل می‌شود. این لایه هم مخلوطی از دو فاز Al_2O_3 و TiO_2 است، اما با اختلاط کمتر نسبت به لایه B و مقداری Al_2O_3 اضافی که از واکنش ۵ قابل پیش بینی است.



در طول این مرحله، جزایر Al_2O_3 به نفوذ به خارج خود در درون یا نزدیک مرز اولیه ادامه می‌دهند و استرینگرها^۱ را در لایه A تشکیل می‌دهند (مناطق تاریک در لایه A که در اینجا با A^* در شکل ۳ مشخص شده است). به نظر می‌رسد که ادامه نفوذ Al^{3+} (و احتمالاً Ti^{4+}) به خارج عامل تشکیل حفره‌ها است. مرحله سوم تنها در زمان‌های بیشتر و بالاترین دماها مشاهده شده است و با حضور لایه‌های خط دار متعدد که در آن‌ها لایه‌های C با لایه‌های B و P به طور متناوب قرار دارند، مشخص می‌شود.



شکل ۳. نمایش شماتیک اکسیداسیون مکس فاز Ti_2AlC در سه مرحله: (a) مرحله اول، (b) مرحله دوم، (c) مرحله سوم [۲۳].

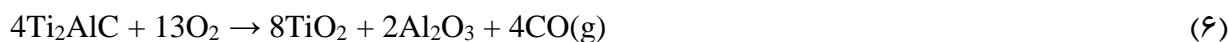
بارسوم و همکارانش [۲۴] تلاش کردند نتایج آزمایش‌های تجربی خود را با مدل ارائه شده تطبیق دهند. مسئله قابل تامل در این بررسی این است که همه ترکیبات سه مرحله مشخص شده در بالا را از خود نشان نمی‌دهند. به عنوان مثال، Ti_2AlC و $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ تنها مرحله I و II را نشان می‌دهند در حالی که در بررسی اکسیداسیون Ti_3AlC_2 هر سه مرحله را می‌توان مشاهده نمود. آن‌ها با تاکید بر اینکه شواهد تجربی به صراحت نشان می‌دهد که همه لایه‌ها از A تا D و P، در ابتدا با گذشت زمان رشد می‌کنند، نتیجه گرفتند که فرآیند

1. stringers

اکسیداسیون باید با نفوذ به سمت داخل اکسیژن و نفوذ به بیرون از Al^{+3} و Ti^{+4} اتفاق بیفتد [۲۳]. همچنین آن‌ها اکسیداسیون Ti_2AlC را همواره در مرحله ۲ مدل ارائه شده گزارش کردند.

نکته قابل توجه دیگری که در بررسی مکانیسم اکسیداسیون Ti_2AlC باید در نظر گرفته شود، توجه به نقش کربن در زمان اکسیداسیون است. بی شک حضور کربن در ساختار Ti_2AlC بر رفتار اکسیداسیون آن اثر می‌گذارد زیرا ویژگی‌های اکسیداسیون Ti_2AlC با رفتار اکسیداسیون آلیاژهای تیتانیوم - آلومینیوم و Ti_2AlN متفاوت است [۵۵]. در مورد سرنوشت کربن در اکسیداسیون Ti_2AlC باید گفت چون عناصر تیتانیوم و آلومینیوم با اکسیژن واکنش می‌دهند کربن می‌تواند به یکی از دو شکل اکسیدهای CO و CO_2 یا کاربید و گرافیت در ساختار وجود داشته باشد. مطالعات انجام شده به وسیله SEM هیچ گونه تغییر در ترکیب شیمیایی در نواحی زیرین لایه اکسیدی را نشان نمی‌دهد. بنابراین کربن موجود در ساختار Ti_2AlC نیز اکسید می‌شود. ماهیت دقیق این اکسید هنوز مشخص نیست اما محتمل‌ترین پیش‌بینی این است که کربن به شکل CO در مرز بین لایه اکسیدی و زیرلایه قرار می‌گیرد. سپس CO از طریق عیوب کریستالی لایه اکسیدی مثل ترک‌ها و مرزهای دانه خود را به سطح آزاد رسانده و به CO_2 تبدیل می‌شود. همچنین وجود CO می‌تواند با افزایش انتقال اکسیژن از طریق ایجاد جاهای خالی اکسیژن باعث افزایش تشکیل لایه پیوسته آلومینایی شود [۳۸].

بر طبق تحلیل ارائه شده واکنش اکسیداسیون مکس فاز Ti_2AlC را می‌توان به صورت واکنش ۶ بیان نمود [۲۶]. در حالی که بارسوم و همکارانش [۲۴] محتمل‌ترین معادله برای اکسیداسیون Ti_2AlC را به صورت واکنش ۷ بیان کردند. البته براساس تحقیقات آن‌ها ماهیت دقیق گازی که تشکیل می‌شود هنوز ناشناخته است؛ اما به منظور به تعادل رسیدن واکنش‌ها می‌توان فرض کرد که این گاز CO_2 باشد. در این واکنش فرض بر آن است که عناصر غیر فلزی از طریق لایه‌های واکنش نفوذ می‌کنند و اکسید می‌شوند.



همان‌طور که ذکر شد چنانچه Ti_2AlC در دمای $1400^\circ C$ در معرض هوا قرار بگیرد فاز Al_2TiO_5 نیز روی سطح آن مشاهده می‌شود [۲۳, ۴]. تشکیل این فاز که با افزایش حجمی معادل ۱۰/۸٪ همراه است.

بر اساس تحقیقاتی که فردنبرگ^۱ و همکارش [۵۶] در سال ۱۹۸۷ و به منظور بررسی تشکیل Al_2TiO_5 از مخلوط پودرهای TiO_2 و Al_2O_3 انجام دادند، مشخص شد که در دمای $1580 K$ انرژی آزاد تشکیل Al_2TiO_5 کم بوده و این ماده از یک واکنش دو مرحله‌ای^۲ بین TiO_2 و Al_2O_3 به وجود می‌آید. در بخش اول واکنش که سرعت نسبتاً زیادی دارد، جوانه‌زنی و رشد سلول‌های Al_2TiO_5 در مخلوط واکنش نکرده TiO_2 و Al_2O_3 اتفاق می‌افتد. آن‌ها محل‌های جوانه‌زنی را مستقل از دما دانستند و حدس زدند که احتمالاً محل جوانه‌زنی به ناخالصی‌های باقیمانده وابسته است. در این مرحله از واکنش وجود TiO_2 واکنش نکرده نیز گزارش شده است که یک مسیر

1. Freudenberg
2. Two reaction stages

نفوذ مناسب برای انتقال سریع مواد در حین رشد سلول‌ها به وجود می‌آورد. در مرحله دوم TiO_2 و Al_2O_3 محبوس شده در نواحی مختلف به علت رشد اولیه Al_2TiO_5 ، از طریق یک فرایند نفوذی از بین می‌روند.

۵. منابع

- [۱] Z. Sun, Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds, *International Materials Reviews*, Vol. 56, No. 3, pp. 143-166, 2011 .
- [۲] M. W. Barsoum, The $M_{n+1}AX_n$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 28, No. 1, pp. 201-281, 2000.
- [۳] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, The $M_{n+1}AX_n$ phases: materials science and thin-film processing, *Thin Solid Films*, Vol. 518, No. ۷, pp. 1851-1878, 2010.
- [۴] C. Bai, R. Sa, D. D. Jayaseelan, F. Inam, M. J. Reece, W. E. Lee, Microstructural evolution during high-temperature oxidation of spark plasma sintered Ti_2AlN ceramics, 2012.
- [۵] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, Elastic properties of superconducting MAX phases from first-principles calculations, *physica status solidi (b)*, Vol. 248, No. 1, pp. 228-232, 2011.
- [۶] I. M. Low, *Advances in Science and Technology of $M_{n+1}AX_n$ Phases*: Elsevier Science, 2012.
- [۷] A. Li, C. Hu, M. Li, Y. Zhou, Joining of Ti–Al–C ceramics by oxidation at low oxygen partial pressure, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, No. 12, pp. 2619-2625, 2009.
- [۸] J. Qin, D. He, C. Chen, J. Wang, J. Hu, B. Yang, Phase segregation of titanium-aluminium carbide (Ti_2AlC) at high pressure and high temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 462, No. 1, pp. L24-L27, 2008.
- [۹] J. Yang, L. Pan, W. Gu, X. Gu, K. Song, T. Qiu, S. Zhu, Oxidation behavior and kinetics of in situ ($\text{TiB}_2 + \text{TiC}$)/ Ti_3SiC_2 composites in air, *Ceramics International*, Vol. 38, No. 1, pp. 159-168, 2012.
- [۱۰] B. Anasori, N. C. El'ad, Y. Elraheb, M. W. Barsoum, On the oxidation of Ti_2GeC in air, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 580, pp. 550-557, 2013.
- [۱۱] Z. M. Sun, H. Hashimoto, Z. F. Zhang, S. L. Yang, S. Tada, Synthesis and characterization of a metallic ceramic material- Ti_3SiC_2 , *Materials transactions*, Vol. 47, No. 1, pp. 170-174, 2006.
- [۱۲] M. Radovic, M. W. Barsoum, MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics, *American Ceramics Society Bulletin*, Vol. 92, No. 3, pp. 20-27, 2013.
- [۱۳] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight, *Am. Scientist*, Vol. 89, No. 4, pp. 33443, 2001.
- [۱۴] M. Barsoum, Physical properties of the MAX phases, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 1, 2006.
- [۱۵] R. Riedel, I. W. Chen, *Ceramics Science and Technology, Materials and Properties*: Wiley, 2011.
- [۱۶] C. Gilbert, D. Bloyer, M. Barsoum, T. El-Raghy, A. Tomsia, R. Ritchie, Fatigue-crack growth and fracture properties of coarse and fine-grained Ti_3SiC_2 , *Scripta Materialia*, Vol. 42, No. 8, pp. 761-767, 2000 .
- [۱۷] D. Chen, K. Shirato, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, R. O. Ritchie, Cyclic Fatigue-Crack Growth and Fracture Properties in Ti_3SiC_2 Ceramics at Elevated Temperatures, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 84, No. 12, pp. 2914-2920, 2001.
- [۱۸] H. Zhang, Z. Wang, Q. Zang, Z. Zhang, Z. Sun, Cyclic fatigue crack propagation behavior of Ti_3SiC_2 synthesized by pulse discharge sintering (PDS) technique, *Scripta materialia*, Vol. 49, No. 1, pp. 87-92, 2003.
- [۱۹] M. Radovic, M. Barsoum, T. El-Raghy, S. Wiederhorn, W. Luecke, Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of Ti_3SiC_2 in tension, *Acta materialia*, Vol. 50, No. 6, pp. 1297-1306, 2002.

- [۲۰] M. Radovic, M. Barsoum, T. El-Raghy, S. Wiederhorn, Tensile creep of coarse-grained Ti₃SiC₂ in the 1000–1200° C temperature range, *Journal of Alloys and compounds*, Vol. 361, No. 1, pp. 299-312, 2003.
- [۲۱] M. W. Barsoum, M. Radovic, Elastic and mechanical properties of the MAX phases, *Annual review of materials research*, Vol. 41, pp. 195-227, 2011.
- [۲۲] J. Byeon, J. Liu, M. Hopkins, W. Fischer, N. Garimella, K. Park, M. Brady, M. Radovic, T. El-Raghy, Y. Sohn, Microstructure and residual stress of alumina scale formed on Ti₂AlC at high temperature in air, *Oxidation of metals*, Vol. 68, No. 1-2, pp. 97-111, 2007.
- [۲۳] M. Barsoum, Oxidation of Ti_{n+1}AlX_n (n= 1-3 and X= C, N) I. Model, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 148, No. 8, pp. C544-C550, 2001.
- [۲۴] M. Barsoum, N. Tzenov, A. Procopio, T. El-Raghy, M. Ali, Oxidation of Ti_{n+1}AlX_n (n= 1-3 and X= C, N): II. Experimental Results, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 148, No. 8, pp. C551-C562, 2001.
- [۲۵] M. Barsoum, L. Ho-Duc, M. Radovic, T. El-Raghy, Long time oxidation study of Ti₃SiC₂, Ti₃SiC₂/SiC, and Ti₃SiC₂/TiC composites in air, *Journal of the Electrochemical Society*[*J. Electrochem. Soc.*], Vol. 150, No. 4, 2003.
- [۲۶] X. Wang, Y. Zhou, High-temperature oxidation behavior of Ti₂AlC in air, *Oxidation of Metals*, Vol. 59, No. 3-4, pp. 303-320, 2003.
- [۲۷] B. Manoun, F. Zhang, S. Saxena, T. El-Raghy, M. Barsoum, X-ray high-pressure study of Ti₂AlN and Ti₂AlC, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 67, No. 9, pp. 2091-2094, 2006.
- [۲۸] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Carbon-containing ternary compounds (H-phase), *Monatsh. Chem*, Vol. 94, No. 4, pp. 672-6, 1963.
- [۲۹] X. Wang, Y. Zhou, Layered machinable and electrically conductive Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ ceramics: a review, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 26, No. 5, pp. 385-416, 2010.
- [۳۰] Z. Sun, A. Murugaiah, T. Zhen, A. Zhou, M. Barsoum, Microstructure and mechanical properties of porous Ti₃SiC₂, *Acta materialia*, Vol. 53, No. 16, pp. 4359-4366, 2005.
- [۳۱] M. W. Barsoum, D. Brodtkin, T. El-Raghy, Layered machinable ceramics for high temperature applications, *Scripta Materialia*, Vol. 36, No. 5, pp. 535-541, 1997.
- [۳۲] M. Barsoum, T. El-Raghy, M. Ali, Processing and characterization of Ti₂AlC, Ti₂AlN, and Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5}, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 31, No. 7, pp. 1857-1865, 2000.
- [۳۳] J. Hettinger, S. Lofland, P. Finkel, T. Meehan, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy, M. Barsoum, Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of M₂AlC (M= Ti, Cr, Nb, and V), *Physical Review B*, Vol. 72, No. 11, pp. 115120, 2005.
- [۳۴] M. Barsoum, I. Salama, T. El-Raghy, J. Golczewski, H. Seifert, F. Aldinger, W. Porter, H. Wang, Thermal and electrical properties of Nb₂AlC, (Ti, Nb)₂AlC and Ti₂AlC, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 33, No. 9, pp. 2775-2779, 2002.
- [۳۵] Y. Zhou, X. Wang, Deformation of polycrystalline Ti₂AlC under compression, *Material Research Innovations*, Vol. 5, No. 2, pp. 87-93, 2001.
- [۳۶] V. Jovic, B. Jovic, S. Gupta, T. El-Raghy, M. Barsoum, Corrosion behavior of select MAX phases in NaOH, HCl and H₂SO₄, *Corrosion science*, Vol. 48, No. 12, pp. 4274-4282, 2006.
- [۳۷] S. Basu, N. Obando, A. Gowdy, I. Karaman, M. Radovic, Long-Term Oxidation of Ti₂AlC in Air and Water Vapor at 1000–1300° C Temperature Range, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 159, No. 2, pp. C90-C96, 2011.
- [۳۸] M. Sonestedt, J. Frodelius, M. Sundberg, L. Hultman, K. Stiller, Oxidation of Ti₂AlC bulk and spray deposited coatings, *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 12, pp. 3955-3961, 2010.

- [۳۹] H. Yang, Y. Pei, J. Rao, J. T. M. De Hosson, Self-healing performance of Ti₂AlC ceramic, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, No. 17, pp. 8304-8313, 2012.
- [۴۰] Z. Lin, M. Zhuo, Y. Zhou, M. Li, J. Wang, Microstructural characterization of layered ternary Ti₂AlC, *Acta materialia*, Vol. 54, No. 4, pp. 1009-1015, 2006.
- [۴۱] Z. Lin, M. Zhuo, Y. Zhou, M. Li, J. Wang, Microstructures and adhesion of the oxide scale formed on titanium aluminum carbide substrates, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, No. 9, pp. 2964-2966, 2006.
- [۴۲] M. Sundberg, G. Malmqvist, A. Magnusson, T. El-Raghy, Alumina forming high temperature silicides and carbides, *Ceramics International*, Vol. 30, No. 7, pp. 1899-1904, 2004.
- [۴۳] D. J. Tallman, B. Anasori, M. W. Barsoum, A critical review of the oxidation of Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ and Cr₂AlC in Air, *Materials Research Letters*, Vol. 1, No. 3, pp. 115-125, 2013.
- [۴۴] M. MUNRO, Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, No. 8, pp. 1919-1928, 1997.
- [۴۵] G. Song, V. Schnabel, C. Kwakernaak, S. Van der Zwaag, J. Schneider, W. Sloof, High temperature oxidation behaviour of Ti₂AlC ceramic at 1200 C, *High temperature*, Vol. 29, No. 3, 2014.
- [۴۶] J. Smialek, Kinetic Aspects of Ti₂AlC MAX Phase Oxidation, *Oxidation of Metals*, Vol. 83, No. 3-4, pp. 351-366, 2015.
- [۴۷] A. Rahmel, P. Spencer, Thermodynamic aspects of TiAl and TiSi₂ oxidation: the Al-Ti-O and Si-Ti-O phase diagrams, *Oxidation of Metals*, Vol. 35, No. 1-2, pp. 53-68, 1991.
- [۴۸] J. Wang, Y. Zhou, T. Liao, J. Zhang, Z. Lin, A first-principles investigation of the phase stability of Ti₂AlC with Al vacancies, *Scripta Materialia*, Vol. 58, No. 3, pp. 227-230, 2008.
- [۴۹] J. Wang, Y. Zhou, T. Liao, J. Zhang, Z. Lin, Phase stability of Ti₂AlC suffering Al vacancy by first-principles investigations, *Scripta Mater*, Vol. 58, pp. 227, 2008.
- [۵۰] R. Langensiepen, R. Tressler, P. Howell, A preliminary study of precipitation in Ti⁴⁺-doped polycrystalline alumina, *Journal of Materials Science*, Vol. 18, No. 9, pp. 2771-2776, 1983.
- [۵۱] Y. Zhou, Z. Sun, Electronic structure and bonding properties of layered machinable Ti₂AlC and Ti₂AlN ceramics, *Physical Review B*, Vol. 61, No. 19, pp. 12570, 2000.
- [۵۲] T. Liao, J. Wang, Y. Zhou, Ab initio modeling of the formation and migration of monovacancies in Ti₂AlC, *Scripta Materialia*, Vol. 59, No. 8, pp. 854-857, 2008.
- [۵۳] T. Liao, J. Wang, Y. Zhou, First-principles investigation of intrinsic defects and (N, O) impurity atom stimulated Al vacancy in Ti₂AlC, 2008.
- [۵۴] J. Rao, Y. Pei, H. Yang, G. Song, S. Li, J. T. M. De Hosson, TEM study of the initial oxide scales of Ti₂AlC, *Acta Materialia*, Vol. 59, No. 13, pp. 5216-5223, 2011.
- [۵۵] D. McIntyre, J. Greene, G. Håkansson, J. E. Sundgren, W. D. Münz, Oxidation of metastable single-phase polycrystalline Ti_{0.5}Al_{1.0}N_{0.5} films: Kinetics and mechanisms, *Journal of Applied Physics*, Vol. 67, No. 3, pp. 1542-1553, 1990.
- [۵۶] B. Freudenberg, A. Mocellin, Aluminum Titanate Formation by Solid-State Reaction of Fine Al₂O₃ and TiO₂ Powders, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 70, No. 1, pp. 33-38, 1987.