

# مروری بر رفتار اکسیداسیون مکس فاز $Ti_2AlC$ در

## اتمسفر هوا

محمد هفتنی\*<sup>۱</sup>، مینا سعیدی حیدری<sup>۲</sup>، حمیدرضا بهاروندی<sup>۱</sup>، ناصر احسانی  
قماشلویی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر  
<sup>۲</sup> باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب



مهندس محمد هفتنی، نویسنده  
مسئول مقاله، دانشجوی  
کارشناسی ارشد دانشگاه  
صنعتی مالک اشتر

Moh7tani@gmail.com

**چکیده:** در حال حاضر کاربرد سه گانه  $Ti_2AlC$  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<sup>۱</sup> دسته‌ای جدیدی از مواد هستند که اولین بار در دهه‌ی ۱۹۶۰ توسط نووتنی<sup>۲</sup> و همکارانش تحت عنوان "مواد فاز H" به دنیا معرفی شدند [۱، ۲]. اوج شکوفایی این مواد در اواسط دهه‌ی ۱۹۹۰ رخداد، هنگامی که بارسوم<sup>۳</sup> 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 هگزگونال 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.

این ترکیب منحصربه‌فرد خواص به همراه مقاومت به خستگی [۱۶-۱۸] و خزش [۱۹-۲۱] و گذار از حالت ترد به نرم در دماهای بالا [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 نیاز برای استفاده از یک ماده در دمای بالا مقاومت به اکسیداسیون خوب

<sup>۱</sup> MAX phases

<sup>۲</sup> Novotny

<sup>۳</sup> Barsoum

<sup>۴</sup> BPT

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.



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

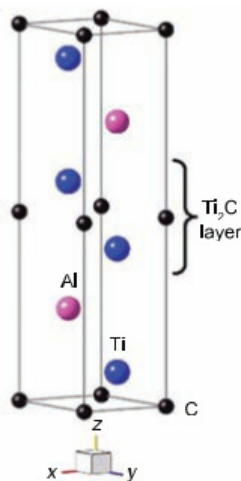
## ۲- معرفی مکس فاز $Ti_2AlC$

$Ti_2AlC$  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	$0.0086/0.666/333$
$c = 1.36$	Al	۲d	$0.075/0.666/333$
.	C	۲a	.

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  $a = 0.304$  nm و  $c = 1.36$  nm است [۲۹، ۳۰].



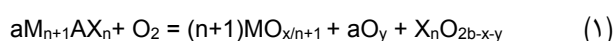
شکل ۲- ساختار کریستالی  $Ti_2AlC$  [۲۹].

خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب مهم‌ترین ویژگی مکس فاز  $Ti_2AlC$  است و باعث شده که این ماده تاکنون به عنوان پرکاربردترین فاز مکس مطرح شود.  $Ti_2AlC$  با چگالی  $4/11 \text{ g/cm}^3$  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  $4-5 \text{ GPa}$  [۳۲]،  $2/8 \times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [۳۲] و  $46 \text{ W/mk}$  گزارش شده است. هتینگر<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۳] ضریب پواسون، مدول یانگ، برشی و بالک  $Ti_2AlC$  ساخته شده به روش زینتر بدون فشار را به ترتیب  $0/19 \text{ GPa}$ ،  $277 \text{ GPa}$  و  $118 \text{ GPa}$  و  $144 \text{ GPa}$  گزارش کرده‌اند. بارسوم و همکارانش [۳۴] گزارش کرده‌اند که چنانچه  $Ti_2AlC$  با استفاده از پرس داغ پودرهای  $Ti$ ،  $Al$ ،  $TiC$  و کربن فعال در دمای  $1400 \text{ } ^\circ\text{C}$  و فشار  $30 \text{ MPa}$  به مدت یک ساعت، سنتز شود دارای اندازه دانه  $15 \mu\text{m}$  خواهد بود و خواص استحکام فشاری، استحکام خمشی، تافنس شکست و سختی آن در دمای اتاق به ترتیب  $670 \text{ MPa}$ ،  $384 \text{ MPa}$  و  $4/2-5 \text{ YGPa}$  و  $YMPa.m^{1/2}$  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  $20$  تا  $25$  میکرومتر هستند نشان می‌دهد که استحکام فشاری  $Ti_2AlC$  در دمای اتاق  $540 \pm 21 \text{ Mpa}$  است. همچنین آن‌ها نشان دادند که با افزایش دما استحکام فشاری این ماده افت می‌کند به گونه‌ای که در دماهای  $1000$  و  $1200$  درجه سانتی‌گراد به ترتیب به مقدار  $435$  و  $340$  مگاپاسکال می‌رسد. در تحقیق دیگری که به وسیله بارسوم و همکارانش [۳۱] انجام شده است استحکام فشاری  $Ti_2AlC$  با اندازه دانه  $100$  تا  $200$  میکرون، در دمای اتاق  $393 \text{ MPa}$  و در دمای  $1150 \text{ } ^\circ\text{C}$ ،  $250 \text{ MPa}$  گزارش شده است [۳۱]. از دیگر مشخصات  $Ti_2AlC$  می‌توان به گذار ترد به نرم در دمای  $1050 \text{ } ^\circ\text{C}$  [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.

$Ti_2AlC$  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  $Ti_2AlC$  می‌توان به هزینه کم مواد اولیه، چگالی پایین و توانایی خودترمیم شوندهی ترک در آن اشاره کرد [۱۲]. یانگ<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۹] در تحقیقات خود نشان دادند شیارها و حفرات سطحی  $Ti_2AlC$  که دارای عرض کمتر از  $10 \mu\text{m}$  باشند می‌توانند پس از  $20$  ساعت اکسیداسیون در دمای  $1200 \text{ } ^\circ\text{C}$  توسط  $Al_2O_3$  چگال پر شوند.

### ۳- خواص کلی اکسیداسیون مکس فاز $Ti_2AlC$

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.



وانگ<sup>۲</sup> و ژو<sup>۳</sup> [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 زیر لایه و لایه اکسیدی بیش از  $85 \text{ MPa}$  اعلام شده است که به طور قابل ملاحظه‌ای بیش‌تر از چسبندگی آلومینا به سایر زیر لایه‌ها است [۴۱]. در مطالعاتی که سانبرگ<sup>۴</sup> 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  $1350 \text{ } ^\circ\text{C}$  پوسته پوسته نشده است. این مقاومت بی‌نظیر لایه اکسیدی را می‌توان ناشی از نزدیک بودن ضریب انبساط حرارتی [۴۰، ۴۳، ۴۴] و چگالی [۴۴، ۲۶]  $Al_2O_3$  و  $Ti_2AlC$  دانست. تحقیقات بایون<sup>۵</sup> و همکارانش [۲۲] وجود مقدار کمی تنش پسماند

<sup>1</sup> Hettinger  
<sup>1</sup> Yang  
<sup>2</sup> Wang  
<sup>3</sup> Zhou  
<sup>4</sup> Sundberg  
<sup>5</sup> Byeon

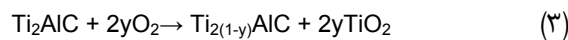
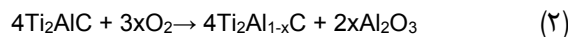
فشاری را روی لایه  $Al_2O_3$  تأیید می‌کند. بزرگی این تنش با تغییر دما و زمان اکسیداسیون تغییر کرده و برای نمونه اکسید شده در دمای  $1400^\circ C$  به بیش‌ترین مقدار خود یعنی  $0.65 GPa$  می‌رسد. وجود این تنش پسماند فشاری می‌تواند به عنوان یکی از دلایل چسبندگی مناسب  $Al_2O_3$  به زمینه در نظر گرفته شود.

لایه آلومینایی ایجاد شده روی  $Ti_2AlC$  علاوه بر محافظت زمینه در برابر اکسیداسیون می‌تواند نقش‌های مفید دیگری نیز ایفا نماید. لی<sup>۱</sup> 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  $1400^\circ C$  به وجود آمدن لایه‌ای آلومینایی در فصل مشترک قطعات است.

#### ۴- مکانیسم اکسیداسیون مکس فاز $Ti_2AlC$

بر اساس مطالعات انجام‌شده 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 پوسته‌هایی 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 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<sup>۱</sup> و همکارانش [۴۸] اشاره کرد. آن‌ها با انجام آزمایش‌هایی نشان دادند که  $Ti_2AlC$  می‌تواند ساختار کریستالی خود را حتی در ترکیب  $Ti_2Al_{0.5}C$  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.

<sup>1</sup> Li  
<sup>1</sup> Wang

وجود ساختار دو لایه اکسیدی روی  $Ti_2AlC$  در دمای بیش از  $1000^\circ C$  که قبلا 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 کاربرد سه گانه  $Ti_2AlC$  از نوع کوولانت است. بنابراین پیوند بین تیتانیوم و آلومینیوم نسبتا 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. لیاو<sup>۱</sup> و همکارانش [۵۲] در تحقیقات خود نشان دادند سد انرژی حرکت جاهای خالی آلومینیوم، تیتانیوم و کربن در  $Ti_2AlC$  به ترتیب  $0.83$ ،  $2/38$  و  $3$  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 نشان گر 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 زیرلایه  $Ti_2AlC$  شرایط را برای اکسیداسیون بیرونی Al فراهم می‌کند [۲۶، ۴۸]. تقریبا 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 راتو<sup>۱</sup> 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 زیرلایه 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 مرزخانه‌ها، 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.

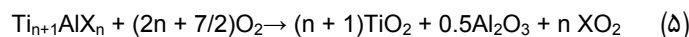
در مرحله ۱ که در شکل ۳-ا نشان داده شده است معمولا پس از اینکه زمینه به صورت کوتاه مدت و یا در دمای پایین در معرض هوا قرار بگیرد، ساختاری چهار لایه روی آن تشکیل می‌شود. خارجی‌ترین لایه روتایل است که در آن مقدار بسیار کمی  $Al_2O_3$  حل شده است و یا اینکه اصلا  $Al_2O_3$  در آن حل نشده است (لایه A). به 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<sup>۲</sup> لایه زیرین  $(Ti_{1-y}Al_y)O_{2-y/2}$  که در شکل ۳-ب نشان داده شده است، نشئت می‌گیرد. نفوذ سریع  $Ti^{+4}$  و  $Al^{+3}$ ، معمولا منجر به تشکیل یک ترک، شکاف و یا منفذ می‌شود که توسط P در شکل ۳ مشخص شده است. این منافذ احتمالا از رسوب حفره‌ها حاصل می‌شوند یعنی حفره‌های کرکندال.

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.

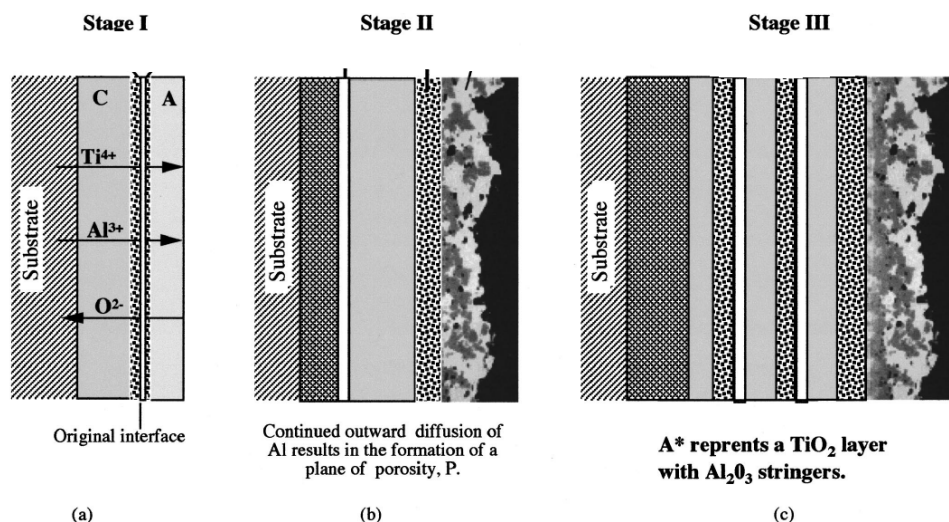
<sup>1</sup> Liao

<sup>1</sup> Rao

<sup>2</sup> demixing



در طول این مرحله، جزایر  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به نفوذ به خارج خود در درون یا نزدیک مرز اولیه ادامه می‌دهند و استرینگرها<sup>۱</sup> 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  $\text{Al}^{+3}$  (و احتمالاً  $\text{Ti}^{+4}$ ) 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  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  در سه مرحله: (a) مرحله اول، (b) مرحله دوم، (c) مرحله سوم [۲۳].

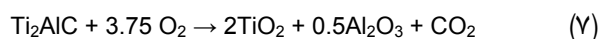
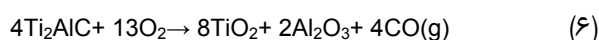
بارسوم و همکارانش [۲۴] تلاش کردند نتایج آزمایش‌های تجربی خود را با مدل ارائه شده تطبیق دهند. مسئله قابل تامل در این بررسی این است که همه ترکیبات سه مرحله مشخص شده در بالا را از خود نشان نمی‌دهند. به عنوان مثال،  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  و  $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$  تنها مرحله I و II را نشان می‌دهند در حالی که در بررسی اکسیداسیون  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  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 اکسیداسیون باید با نفوذ به سمت داخل اکسیژن و نفوذ به بیرون از  $\text{Al}^{+3}$  و  $\text{Ti}^{+4}$  اتفاق بیفتد [۲۳]. همچنین آن‌ها اکسیداسیون  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  را همواره در مرحله ۲ مدل ارائه شده گزارش کردند.

نکته قابل توجه دیگری که در بررسی مکانیسم اکسیداسیون  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  باید در نظر گرفته شود، توجه به نقش کربن در زمان اکسیداسیون است. بی شک حضور کربن در ساختار  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  بر رفتار اکسیداسیون آن اثر می‌گذارد زیرا ویژگی‌های اکسیداسیون  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  با رفتار اکسیداسیون آلیاژهای تیتانیوم - آلومینیوم و  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  متفاوت است [۵۵]. در مورد سرنوشت کربن در اکسیداسیون  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  باید گفت چون عناصر تیتانیوم و آلومینیوم با اکسیژن واکنش می‌دهند کربن می‌تواند به یکی از دو شکل اکسیدهای CO و  $\text{CO}_2$  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  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  نیز اکسید می‌شود. ماهیت دقیق این اکسید هنوز مشخص نیست اما محتمل‌ترین پیش بینی 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  $\text{CO}_2$  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  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  را می‌توان به صورت واکنش ۶ بیان نمود [۲۶]. در حالی که بارسوم و همکارانش [۲۴] محتمل‌ترین معادله برای اکسیداسیون  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  را به صورت واکنش ۷ بیان کردند. البته براساس

<sup>1</sup> stringers

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<sub>2</sub> باشد. در این واکنش فرض بر آن است که عناصر غیر فلزی از طریق لایه‌های واکنش نفوذ می‌کنند و اکسید می‌شوند.



همان طور که ذکر شد چنانچه Ti<sub>2</sub>AlC در دمای ۱۴۰۰°C در معرض هوا قرار بگیرد فاز Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> نیز روی سطح آن مشاهده می‌شود [۴، ۲۳]. تشکیل این فاز که با افزایش حجمی معادل ۱۰/۸٪ همراه است.

بر اساس تحقیقاتی که فردنبرگ<sup>۱</sup> و همکارش [۵۶] در سال ۱۹۸۷ و به منظور بررسی تشکیل Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> از مخلوط‌پودرهای Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و TiO<sub>2</sub> انجام دادند، مشخص شد که در دمای ۱۵۸۰K انرژی آزاد تشکیل Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> کم بوده و این ماده از یک واکنش دو مرحله‌ای<sup>۲</sup> بین Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و TiO<sub>2</sub> به وجود می‌آید. در بخش اول واکنش که سرعت نسبتاً زیادی دارد، جوانه‌زنی و رشد سلول‌های Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> در مخلوط واکنش نکرده TiO<sub>2</sub> و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> واکنش نکرده نیز گزارش شده است که یک مسیر نفوذ مناسب برای انتقال سریع مواد در حین رشد سلول‌ها به وجود می‌آورد. در مرحله دوم TiO<sub>2</sub> و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> محبوس شده در نواحی مختلف به علت رشد اولیه Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>، از طریق یک فرایند نفوذی از بین می‌روند.

## مراجع

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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. 8, pp. 1851-1878, 2010.
- [4] 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 2 AlN ceramics, 2012.
- [5] 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.
- [6] I. M. Low, *Advances in Science and Technology of Mn+1AXn Phases*: Elsevier Science, 2012.
- [7] 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.
- [8] J. Qin, D. He, C. Chen, J. Wang, J. Hu, B. Yang, Phase segregation of titanium-aluminum carbide (Ti 2 AlC) at high pressure and high temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 462, No. 1, pp. L24-L27, 2008.
- [9] J. Yang, L. Pan, W. Gu, X. Gu, K. Song, T. Qiu, S. Zhu, Oxidation behavior and kinetics of in situ (TiB 2+ TiC)/Ti 3 SiC 2 composites in air, *Ceramics International*, Vol. 38, No. 1, pp. 159-168, 2012.
- [10] B. Anasori, N. C. El'ad, Y. Elraheb, M. W. Barsoum, On the oxidation of Ti 2 GeC in air, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 580, pp. 550-557, 2013.
- [11] Z. M. Sun, H. Hashimoto, Z. F. Zhang, S. L. Yang, S. Tada, Synthesis and characterization of a metallic ceramic material-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, *Materials transactions*, Vol. 47, No. 1, pp. 170-174, 2006.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] M. Barsoum, Physical properties of the MAX phases, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 1, 2006.
- [15] R. Riedel, I. W. Chen, *Ceramics Science and Technology, Materials and Properties*: Wiley, 2011.
- [16] 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 3 SiC 2, *Scripta Materialia*, Vol. 42, No. 8, pp. 761-767, 2000.
- [17] D. Chen, K. Shirato, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, R. O. Ritchie, Cyclic Fatigue-Crack Growth and Fracture Properties in Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Ceramics at Elevated Temperatures, *Journal of the American Ceramic*

<sup>1</sup> Freudenberg

<sup>2</sup> Two reaction stages

- Society*, Vol. 84, No. 12, pp. 2914-2920, 2001.
- [18] H. Zhang, Z. Wang, Q. Zang, Z. Zhang, Z. Sun, Cyclic fatigue crack propagation behavior of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> synthesized by pulse discharge sintering (PDS) technique, *Scripta materialia*, Vol. 49, No. 1, pp. 87-92, 2003.
- [19] 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<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> in tension, *Acta materialia*, Vol. 50, No. 6, pp. 1297-1306, 2002.
- [20] M. Radovic, M. Barsoum, T. El-Raghy, S. Wiederhorn, Tensile creep of coarse-grained Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> in the 1000–1200° C temperature range, *Journal of Alloys and compounds*, Vol. 361, No. 1, pp. 299-312, 2003.
- [21] M. W. Barsoum, M. Radovic, Elastic and mechanical properties of the MAX phases, *Annual review of materials research*, Vol. 41, pp. 195-227, 2011.
- [22] 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 Ti<sub>2</sub>AlC at high temperature in air, *Oxidation of metals*, Vol. 68, No. 1-2, pp. 97-111, 2007.
- [23] M. Barsoum, Oxidation of Ti<sub>n+1</sub>Al<sub>X</sub>n (n= 1, 3 and X= C, N) I. Model, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 148, No. 8, pp. C544-C550, 2001.
- [24] M. Barsoum, N. Tzenov, A. Procopio, T. El-Raghy, M. Ali, Oxidation of Ti<sub>n+1</sub>Al<sub>X</sub>n (n= 1, 3 and X= C, N): II. Experimental Results, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 148, No. 8, pp. C551-C562, 2001.
- [25] M. Barsoum, L. Ho-Duc, M. Radovic, T. El-Raghy, Long time oxidation study of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiC, and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiC composites in air, *Journal of the Electrochemical Society* [J. Electrochem. Soc.], Vol. 150, No. 4, 2003.
- [26] X. Wang, Y. Zhou, High-temperature oxidation behavior of Ti<sub>2</sub>AlC in air, *Oxidation of Metals*, Vol. 59, No. 3-4, pp. 303-320, 2003.
- [27] B. Manoun, F. Zhang, S. Saxena, T. El-Raghy, M. Barsoum, X-ray high-pressure study of Ti<sub>2</sub>AlN and Ti<sub>2</sub>AlC, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 67, No. 9, pp. 2091-2094, 2006.
- [28] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Carbon-containing ternary compounds (H-phase), *Monatsh. Chem*, Vol. 94, No. 4, pp. 672-6, 1963.
- [29] X. Wang, Y. Zhou, Layered machinable and electrically conductive Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> ceramics: a review, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 26, No. 5, pp. 385-416, 2010.
- [30] Z. Sun, A. Murugaiah, T. Zhen, A. Zhou, M. Barsoum, Microstructure and mechanical properties of porous Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, *Acta materialia*, Vol. 53, No. 16, pp. 4359-4366, 2005.
- [31] 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.
- [32] M. Barsoum, T. El-Raghy, M. Ali, Processing and characterization of Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>2</sub>AlN, and Ti<sub>2</sub>AlC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 31, No. 7, pp. 1857-1865, 2000.
- [33] 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 M<sub>2</sub>AlC (M= Ti, Cr, Nb, and V), *Physical Review B*, Vol. 72, No. 11, pp. 115120, 2005.
- [34] M. Barsoum, I. Salama, T. El-Raghy, J. Golczewski, H. Seifert, F. Aldinger, W. Porter, H. Wang, Thermal and electrical properties of Nb<sub>2</sub>AlC, (Ti, Nb) <sub>2</sub>AlC and Ti<sub>2</sub>AlC, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 33, No. 9, pp. 2775-2779, 2002.
- [35] Y. Zhou, X. Wang, Deformation of polycrystalline Ti<sub>2</sub>AlC under compression, *Material Research Innovations*, Vol. 5, No. 2, pp. 87-93, 2001.
- [36] V. Jovic, B. Jovic, S. Gupta, T. El-Raghy, M. Barsoum, Corrosion behavior of select MAX phases in NaOH, HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corrosion science*, Vol. 48, No. 12, pp. 4274-4282, 2006.
- [37] S. Basu, N. Obando, A. Gowdy, I. Karaman, M. Radovic, Long-Term Oxidation of Ti<sub>2</sub>AlC in Air and Water Vapor at 1000–1300° C Temperature Range, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 159, No. 2, pp. C90-C96, 2011.
- [38] M. Sonestedt, J. Frodelius, M. Sundberg, L. Hultman, K. Stiller, Oxidation of Ti<sub>2</sub>AlC bulk and spray deposited coatings, *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 12, pp. 3955-3961, 2010.
- [39] H. Yang, Y. Pei, J. Rao, J. T. M. De Hosson, Self-healing performance of Ti<sub>2</sub>AlC ceramic, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, No. 17, pp. 8304-8313, 2012.
- [40] Z. Lin, M. Zhuo, Y. Zhou, M. Li, J. Wang, Microstructural characterization of layered ternary Ti<sub>2</sub>AlC, *Acta materialia*, Vol. 54, No. 4, pp. 1009-1015, 2006.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] D. J. Tallman, B. Anasori, M. W. Barsoum, A critical review of the oxidation of Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>AlC in Air, *Materials Research Letters*, Vol. 1, No. 3, pp. 115-125, 2013.
- [44] M. MUNRO, Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, No. 8, pp. 1919-1928, 1997.
- [45] G. Song, V. Schnabel, C. Kwakernaak, S. Van der Zwaag, J. Schneider, W. Sloof, High temperature oxidation behaviour of Ti<sub>2</sub>AlC ceramic at 1200 C, *High temperature*, Vol. 29, No. 3, 2014.
- [46] J. Smialek, Kinetic Aspects of Ti<sub>2</sub>AlC MAX Phase Oxidation, *Oxidation of Metals*, Vol. 83, No. 3-4, pp. 351-366, 2015.



- [47] A. Rahmel, P. Spencer, Thermodynamic aspects of TiAl and TiSi<sub>2</sub> oxidation: the Al-Ti-O and Si-Ti-O phase diagrams, *Oxidation of Metals*, Vol. 35, No. 1-2, pp. 53-68, 1991.
- [48] J. Wang, Y. Zhou, T. Liao, J. Zhang, Z. Lin, A first-principles investigation of the phase stability of Ti<sub>2</sub>AlC with Al vacancies, *Scripta Materialia*, Vol. 58, No. 3, pp. 227-230, 2008.
- [49] J. Wang, Y. Zhou, T. Liao, J. Zhang, Z. Lin, Phase stability of Ti<sub>2</sub>AlC suffering Al vacancy by first-principles investigations, *Scripta Mater*, Vol. 58, pp. 227, 2008.
- [50] R. Langensiepen, R. Tressler, P. Howell, A preliminary study of precipitation in Ti<sup>4+</sup>-doped polycrystalline alumina, *Journal of Materials Science*, Vol. 18, No. 9, pp. 2771-2776, 1983.
- [51] Y. Zhou, Z. Sun, Electronic structure and bonding properties of layered machinable Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>2</sub>AlN ceramics, *Physical Review B*, Vol. 61, No. 19, pp. 12570, 2000.
- [52] T. Liao, J. Wang, Y. Zhou, Ab initio modeling of the formation and migration of monovacancies in Ti<sub>2</sub>AlC, *Scripta Materialia*, Vol. 59, No. 8, pp. 854-857, 2008.
- [53] T. Liao, J. Wang, Y. Zhou, First-principles investigation of intrinsic defects and (N, O) impurity atom stimulated Al vacancy in Ti (2) AlC, 2008.
- [54] J. Rao, Y. Pei, H. Yang, G. Song, S. Li, J. T. M. De Hosson, TEM study of the initial oxide scales of Ti<sub>2</sub>AlC, *Acta Materialia*, Vol. 59, No. 13, pp. 5216-5223, 2011.
- [55] D. McIntyre, J. Greene, G. Håkansson, J. E. Sundgren, W. D. Münz, Oxidation of metastable single-phase polycrystalline Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N films: Kinetics and mechanisms, *Journal of Applied Physics*, Vol. 67, No. 3, pp. 1542-1553, 1990.
- [56] B. Freudenberg, A. Mocellin, Aluminum Titanate Formation by Solid-State Reaction of Fine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> Powders, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 70, No. 1, pp. 33-38, 1987.