

بررسی رفتار اکسایشی تیتانیوم سیلیکون کاربید (Ti_3SiC_2) با قابلیت کاربرد به عنوان غلاف سوخت هسته‌ای

حمزه فراتی‌راد*^۱، محمد قنادی مراغه^۱، حمیدرضا بهاروندی^۲

۱. پژوهشکده 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: ۱۵۸۷۵-۱۷۷۴، 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 $1400^\circ C$ 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 $1500^\circ C$ به انجام رسید. یافته‌ها نشان داد که تا دمای $1000^\circ C$ افزایش جرم شدیدی به دنبال اکسایش رخ نمی‌دهد و با افزایش دما در ورای $1000^\circ C$ فرایند اکسایش تسریع می‌شود. از دمای $1400^\circ C$ به بعد اکسایش به حالت پایدار رسیده و شیب افزایش جرم کاهش می‌یابد. داده‌های مقطع‌سنجی لایه‌های اکسیدی نشان داد که با افزایش دما به $1400^\circ C$ ضخامت لایه اکسیدی به $121 \mu m$ افزایش می‌یابد.

کلیدواژه‌ها: فاز مکس Ti_3SiC_2 ، رفتار اکسایشی، افزایش جرم

Investigation of the oxidation behavior of Ti_3SiC_2 with applicability as a nuclear fuel cladding

H. Foratirad*¹, M. Ghanadi Maragheh¹, H.R. Baharvandi²

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 $1400^\circ C$ 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- $1500^\circ C$. The results showed that the high weight gains were not occurred up to $1000^\circ C$, and the oxidation procedure was accelerated for the temperature above $1000^\circ C$. The oxidaton reached a steady-state above $1400^\circ C$. The results of the oxide layers thickness measuements showed that by increaseing temperature to $1400^\circ C$, 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^۱ (LOCA) و یا در رخدادهای شدید واری 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^۲ بالا و مقاومت خوب در برابر اکسایش در صورت رخدادهای هسته‌ای است [۳-۱]. 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^۳ 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 رآکتورهایی 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 min بررسی و انرژی فعال‌سازی 220 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 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

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^{۱۰} Pa^{-۲} 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 ۱۰۰ °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 ۵۰۰ °C، در کوره‌ای لوله‌ای تحت اتمسفر گاز آرگون با نرخ گرمایش ۳ °C min^{-۱} و زمان ماند برابر با ۱h در دمای بیشینه انجام پذیرفت. به منظور تولید مکس فاز Ti_۳SiC_۲ با خلوص بالا، بعد از اتمام فرایند خروج مواد فرار از داخل قطعات، نمونه‌ها به مدت ۹۰min در دمای ۱۵۰۰ °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 ۱۰ °C min^{-۱} 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 ۱۴۰۰ °C در کوره‌ی ایستاده ساخت شرکت

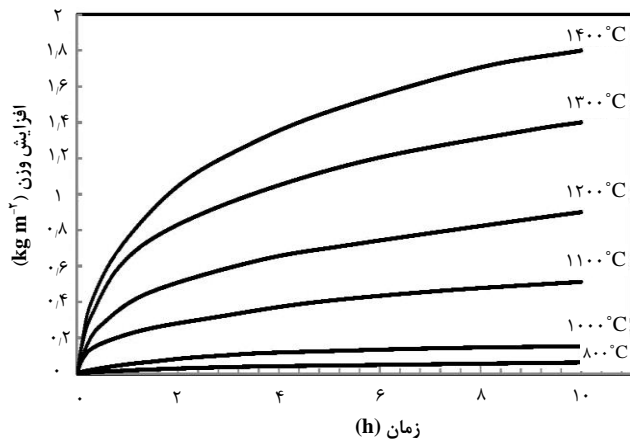
پژوهش رفتار اکسایشی مکس فاز Ti_۳SiC_۲ خالص در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

۲. مواد و روش انجام آزمایش

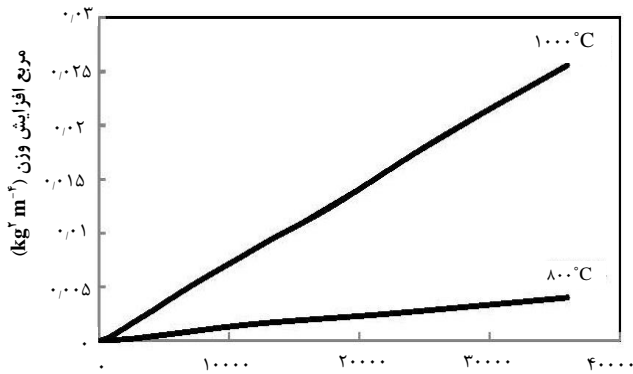
مکس فاز Ti_۳SiC_۲ با روش سیلیسیم خورانی پیش‌سازهای TiC ساخته شده به روش ریختگری ژلی تولید شد. فرایند ریختگری ژلی متشکل از سه مرحله‌ی اصلی است. در مرحله اول پیش‌سازهای TiC با استفاده از فرایند ریختگری ژلی تهیه و در مرحله‌ی دوم از طریق فرایند پیرولیز، مواد آلی موجود در پیش‌سازها خارج و ساختاری متخلخل حاصل می‌شود؛ در مرحله‌ی سوم مذاب سیلیسیم به درون ساختار متخلخل نفوذ می‌کند. برای تهیه‌ی پیش‌سازهای متخلخل پودر TiC با اندازه‌ی دانه‌ی ۳ تا ۵μm، مقدار ۰/۱۱٪ کربن آزاد با سطح مخصوص ۲/۲ m^۲ g^{-۱} < 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^۱ (AM) به عنوان منومر اصلی، دی متیلن بیس آکریل آمید^۲ (MBAM) به عنوان منومر زنجیره‌ساز، تترا متیلن دی آمین^۳ (TEMED) به عنوان کاتالیزور و آمونیوم پرسولفات^۴ (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^۵ (TMAH)، با وزن مولکولی ۹۱/۱۵۳ g mol^{-۱} 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 به

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

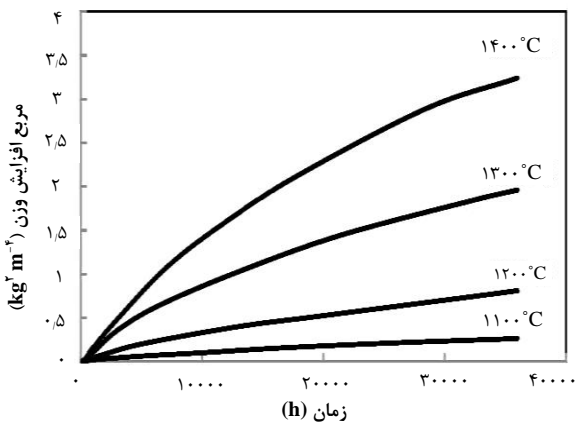
نمونه رخ می‌دهد. ثابت سرعت، k_p واکنش اکسایش، از $1.0 \times 10^{-7} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ در 800°C به $1.0 \times 10^{-4} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ در 1000°C افزایش می‌یابد.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱. الف) افزایش زمانی وزن در یکای سطح برای نمونه‌های Ti_3SiC_2 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} 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^۱ و طیف‌نمایی پرتو ایکس پاشنده‌ی انرژی^۲ (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 گرماوژنی (TG) و گرماسنجی روبشی تفاضلی^۳ (DSC) با استفاده از دستگاه مدل اس تی آ ۴۰۹ پی سی لوکس^۴ ساخت شرکت نچ^۵ 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°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°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°C تا 1000°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

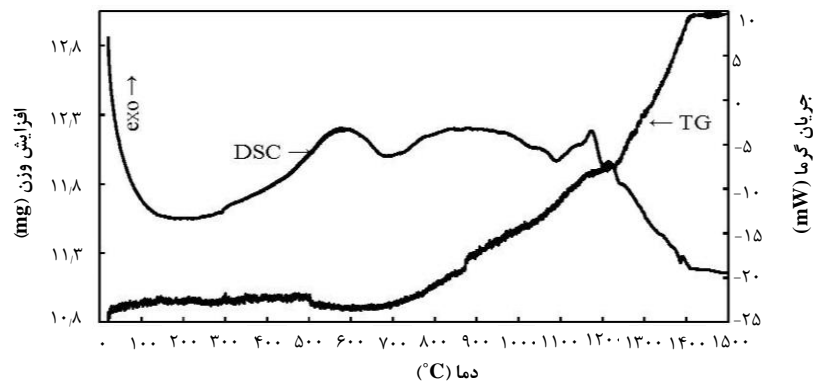
1. TESCAN- MIRA 3 LMU
2. Energy-dispersion x-ray spectroscopy
3. Differential scanning calorimetry
4. STA 409 PC Luxx
5. NETZSCH

نتیجه کاهش سرعت واکنش اکسایش است. شیب منحنی $\ln kp$ برحسب معکوس دما که برابر با انرژی فعال‌سازی واکنش اکسایش است، در محدوده‌ی دمایی 800°C تا 1400°C برای واکنش اکسایش مکس فاز Ti_3SiC_2 برابر با $171,82 \text{ kJ mol}^{-1}$ است. این مقدار در توافق مناسبی با مقادیر 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 Ti_3SiC_2 انجام شد. شکل ۲ منحنی‌های گرماوژنی- گرماسنجی روبشی تفاضلی استخراج شده برای پودر Ti_3SiC_2 در طول گرمادهی تا دمای 1500°C با نرخ $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ در اتمسفر اکسیژن را نشان می‌دهد. با توجه به منحنی گرماوژنی افزایش جرم به صورت آرام و پیش‌رونده از دمای 500°C آغاز می‌شود. از دمای 800°C به بعد شیب افزایش وزن به صورت محسوسی افزایش می‌یابد و افزایش وزن ناشی از اکسایش با نرخ بالا تا 1400°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 540°C - 570°C ، 1000°C - 1050°C و 1180°C - 1200°C نشان می‌دهد. شروع افزایش جرم در محدوده‌ی دمایی 500°C تا 600°C و حضور یک قله‌ی گرمازا در این محدوده‌ی دمایی بیان‌گر شروع فرایند اکسایش از دمای تقریبی 500°C برای مکس فاز است.

سینتیک اکسایش در دماهای بالاتر از 1000°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 1000°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 1100°C ، 1200°C ، 1300°C و 1400°C به ترتیب $7,0 \times 10^{-6}$ ، $4,0 \times 10^{-5}$ ، $2,0 \times 10^{-4}$ ، $1,0 \times 10^{-4} \text{ kg}^2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ است. این در حالی است که در اکسایش مرحله‌ی دوم که در بازه‌ی زمانی ۳ تا ۱۰ h رخ می‌دهد، اکسایش به مرحله‌ی پایداری می‌رسد. ثابت‌های سرعت برای دماهای مذکور در این مرحله به ترتیب $1,0 \times 10^{-6}$ ، $2,0 \times 10^{-5}$ ، $4,0 \times 10^{-5}$ ، $1,0 \times 10^{-4} \text{ kg}^2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 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

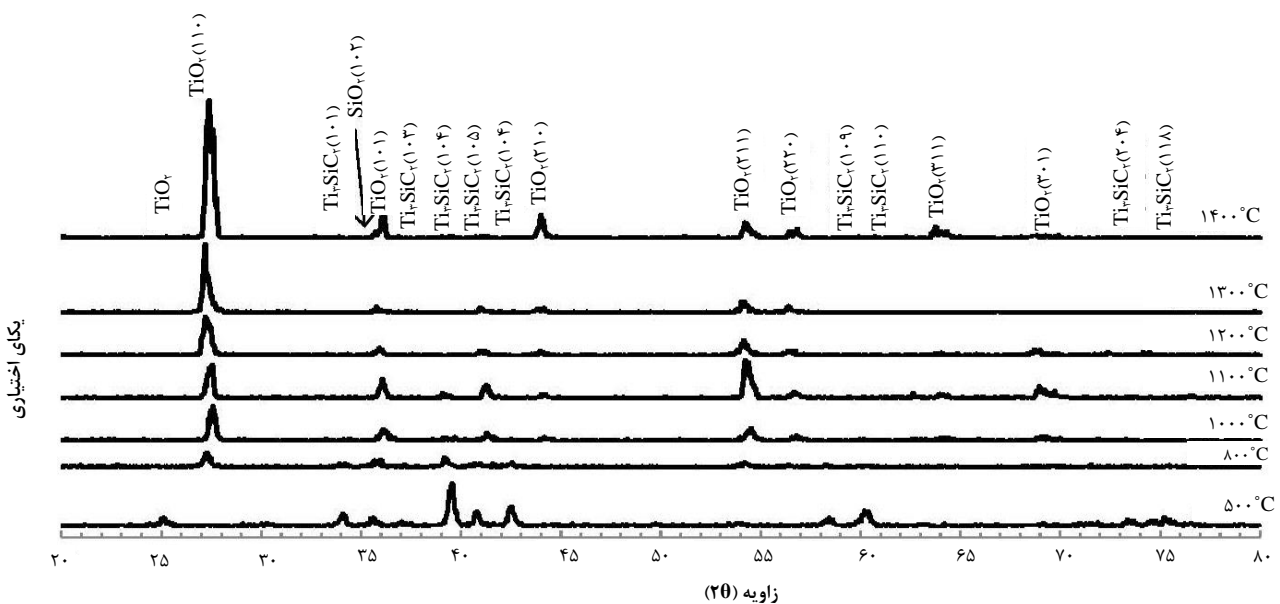


شکل ۲. منحنی‌های گرماوژنی- گرماسنجی روبشی تفاضلی (TG-DSC) استخراج شده برای پودر Ti_3SiC_2 در طول گرمادهی تا دمای 1500°C با نرخ $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ در جریان اکسیژن.

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_3SiC_2 از الگوهای پراش حذف می‌شوند و قله‌های مربوط به TiO_2 (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_2 (روتیل) با شدت بالا است.

با توجه به الگوهای پراش پرتو ایکس و تطبیق آن با نتیجه‌های تجزیه‌های گرم‌ماونزی- 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_2 (آناناز) و SiO_2 (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 رسوم [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.

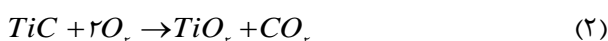
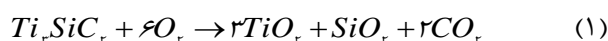
به منظور بررسی فازهای تشکیل شده در دماهای مختلف و سرمنشأ قله‌های مشاهده شده در منحنی گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)، تجزیه با تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد. شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس سطح نمونه‌های اکسید شده در دماهای ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۴۰۰°C و به مدت ۵h را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است نمونه‌ی اکسید شده در دمای ۵۰۰°C به صورت غالب دارای قله‌های مکس فاز Ti_3SiC_2 است و قله‌های بسیار ضعیفی از TiO_2 (آناناز) و SiO_2 نیز در نمودار دیده می‌شود (مطابق با افزایش وزن بسیار جزئی در منحنی گرم‌ماونزی). حضور آناناز 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_3SiC_2 از زاویه‌ی $2\theta = 39.58^\circ$ به زاویه‌ی $2\theta = 38.96^\circ$ 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 4.23 g cm^{-3} نسبت به آناناز با چگالی 3.78 g cm^{-3} باشد.



شکل ۳. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های Ti_3SiC_2 اکسید شده در دماهای مختلف.

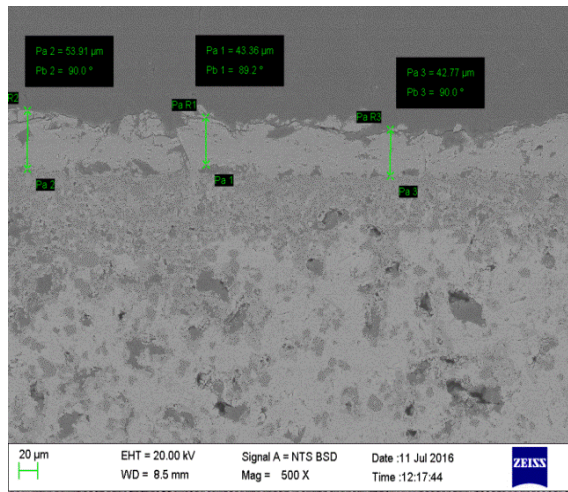
پراش پرتو ایکس سطح نمونه در عمق‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و $250\ \mu\text{m}$ از سطح نمونه تهیه و درصد وزنی فازها با استفاده از نرم‌افزار ریتولد تعیین شد. شکل ۶ تغییرات فراوانی فازی وابسته به عمق برای مکس فاز اکسید شده در دمای 1300°C و به مدت ۱۰h را نشان می‌دهد که با لایه‌برداری سطحی با فرایند پولیش و پراش 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 TiO_2 در شکل ۶ و عدم حضور فاز 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 Ti_2SiC_2 و SiO_2 همراه است. همان‌طور که مشخص است در عمق بیش‌تر از $200\ \mu\text{m}$ فراوانی فازی 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 TiC در نمونه باشد که به علت مقدار کم در الگوی پراش پرتو ایکس اولیه‌ی نمونه مشاهده نشده است. با رسوم و همکاران [۲۰، ۲۲] گزارش کرده‌اند که هیچ نشانه‌ای از وجود فیلم محافظ اکسید مانند SiO_2 روی سطح نمونه‌ی Ti_2SiC_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°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 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 Ti_2SiC_2 در عمق نمونه‌ها است.

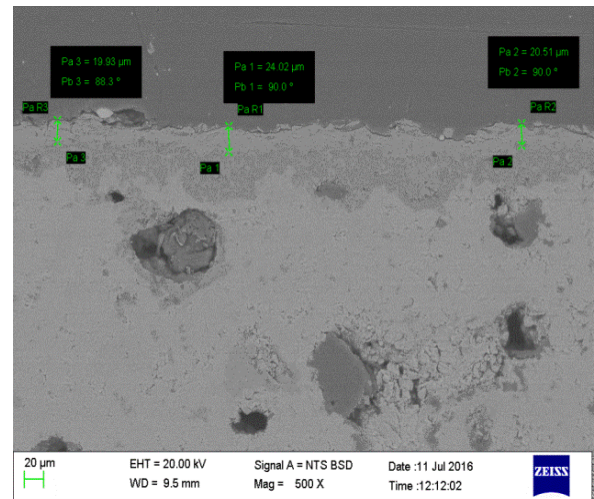


به منظور بررسی ضخامت لایه‌های اکسید تشکیل شده روی سطح، سطح مقطع نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترون روبشی مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی سطح مقطع نمونه‌های اکسید شده در دماهای مختلف را بعد از ۱۰h اکسایش نشان می‌دهد. نتیجه‌های اندازه‌گیری‌های میکروسکوپی نشان می‌دهد که ضخامت لایه‌های اکسید که با میانگین‌گیری در قسمت‌های مختلف در دماهای ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۰۰، ۱۳۰۰ و 1400°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°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°C ضخامت لایه‌ی اکسید به صورت تدریجی افزایش می‌یابد. ثابت سرعت واکنش از $10^{-4} \text{ kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$ در دمای 1300°C به $10^{-5} \text{ kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$ در دمای 1400°C افزایش می‌یابد. دلیل افزایش ثابت سرعت در برخی از مرجع‌ها افزایش ابعاد دانه‌های 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].

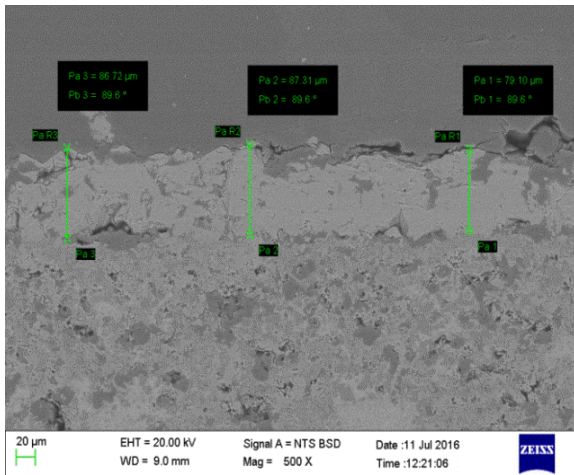
طیف پرتو ایکس پاشنده‌ی انرژی (EDS) در طول سطح مقطع نمونه‌ی اکسید شده در دمای 1100°C در شکل ۵ نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس در ناحیه‌ی A حضور اتم‌های Ti و O را نشان می‌دهد که پیشنهاد می‌کند لایه سطحی اساساً TiO_2 است. تجزیه‌ی عنصری ناحیه‌ی B در تصویر میکروسکوپی الکترون روبشی شکل ۵ حضور هم‌زمان اتم‌های Si، Ti و O را نشان می‌دهد که پیشنهاد می‌کند که لایه‌ی داخلی ترکیبی از TiO_2 و SiO_2 است. البته تعدادی تخلخل در بین دو لایه مشاهده می‌شود که با توجه به واکنش‌های ۱ و ۲ ناشی از آزادسازی گاز 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



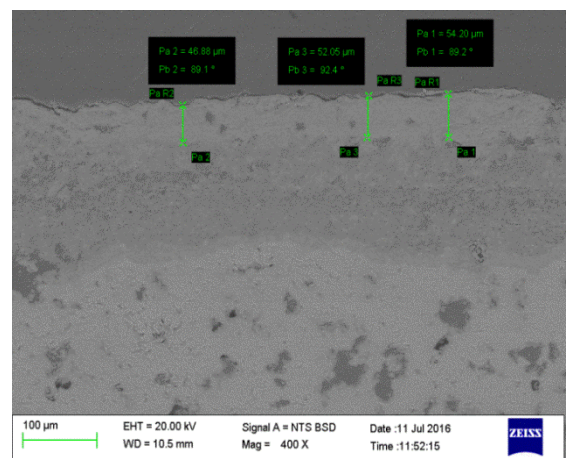
(ب)



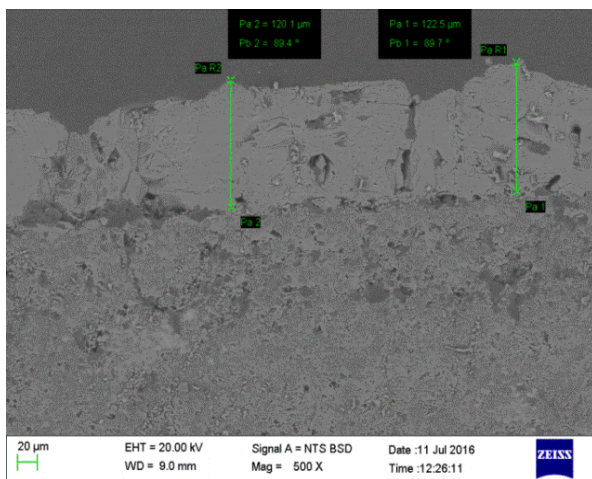
(الف)



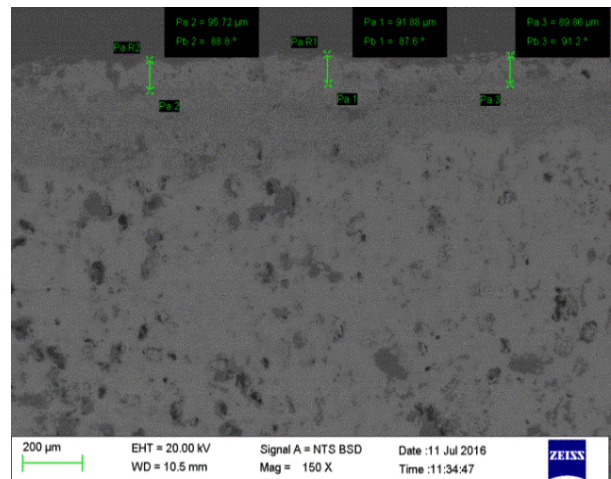
(د)



(ج)

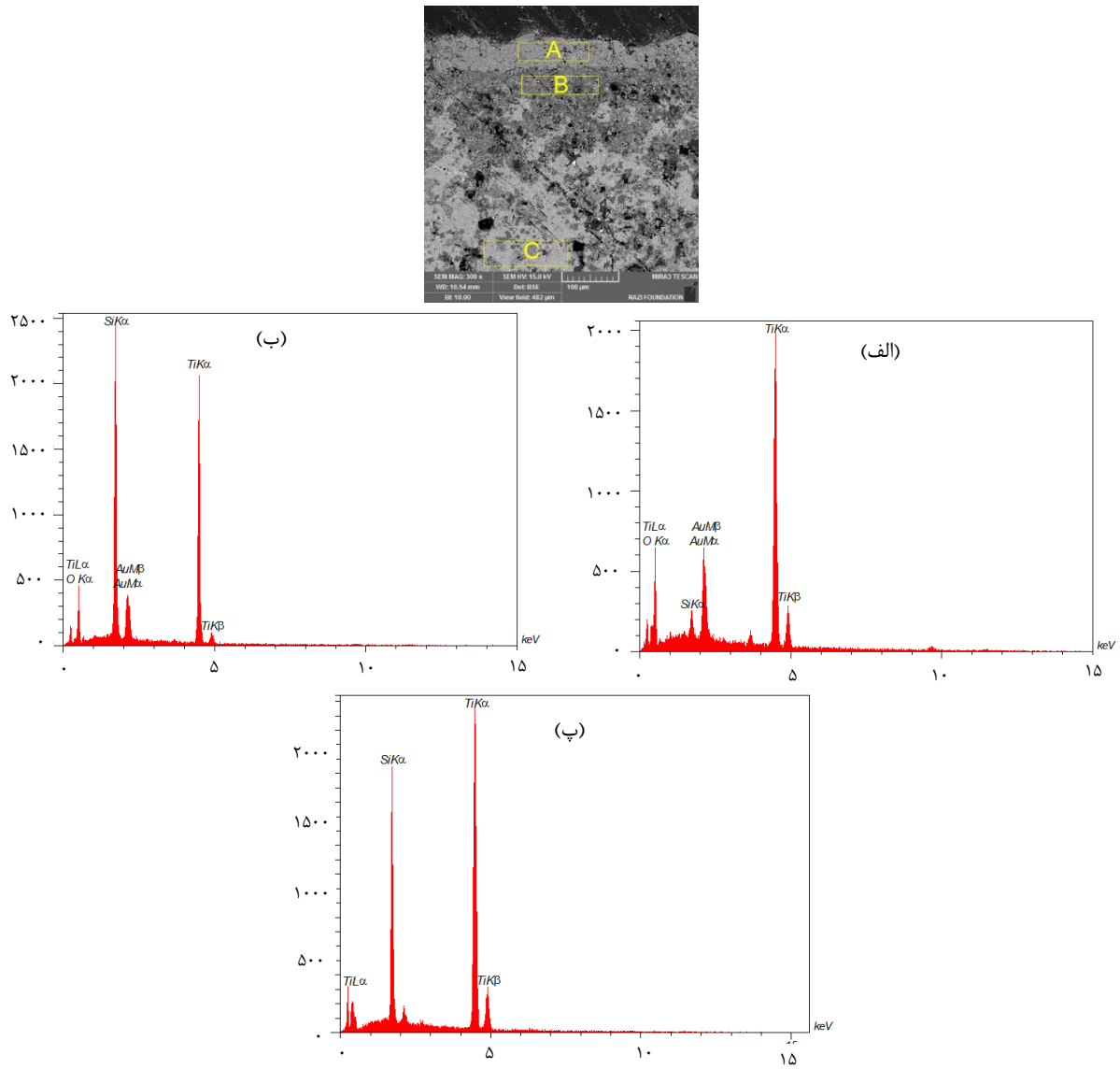


(ز)

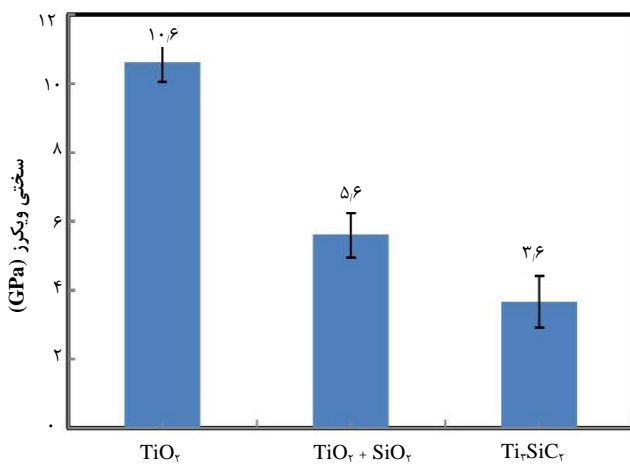


(ر)

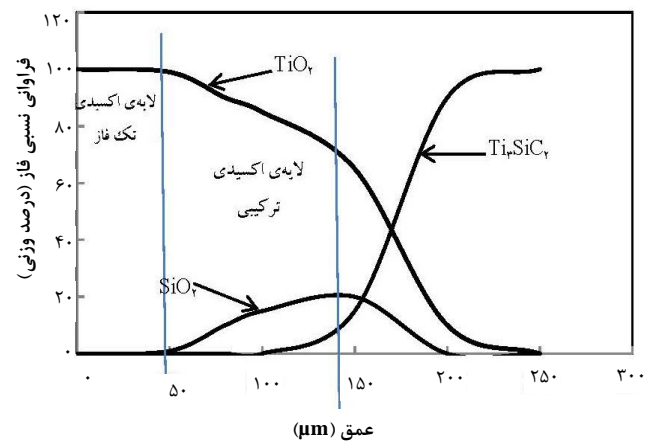
شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی سطح مقطع نمونه‌های اکسید شده در دماهای (الف) ۸۰۰، (ب) ۱۰۰۰، (ج) ۱۱۰۰، (د) ۱۲۰۰، (ر) ۱۳۰۰ و (ز) ۱۴۰۰°C.



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی سطح مقطع نمونه‌ی اکسید شده در دمای 1100°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_3SiC_2 اکسید شده در دمای 1400°C به مدت 1.0h .



شکل ۶. عمق‌سنجی فراوانی فازها برای نمونه‌ی مکس فاز اکسید شده در دمای 1300°C به مدت 1.0h .

8. G. W. Bentzel, et al, *On the Interactions of Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, Ti₃SiC₂ and Cr₂AlC 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 Ti₃SiC₂-based composite at high-temperature*, Compos. Sci. Tech. **63**, 813 (2003).
10. L. Cheng, S. Li and L. Zhang, *Oxidation behavior of Ti₃SiC₂ 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 Ti₃SiC₂ composites in air*, Metall. Mater. Trans. A. **33**, 1737 (2002).
12. T. El-Raghy and M.W. Barsoum, *Oxidation of Ti₃SiC₂ 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 Ti₃SiC₂ 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 Ti₃SiC₂*, J. Mater. Sci. **39**, 6635 (2004).
18. Z. Sun, Y. Zhou and M. Li, *Oxidation behavior of Ti₃SiC₂-based ceramic at 900- 1300 °C in air*, Corr. Sci. **43**, 1095 (2001).
19. D. Zhou and Z. Wang, *Oxidation Behavior of Ti₃SiC₂-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: Ti₃SiC₂*, J. Am. Ceram. Soc. **79**, 1953 (1996).
21. S. Li, J. Xie, L. Zhang and L. Cheng, *Mechanical properties and oxidation resistance of Ti₃SiC₂/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 Ti₃SiC₂ از دمای ۵۰۰ تا ۱۴۰۰ °C در هوا به صورت سهمی‌وار و با یک انرژی فعال‌سازی برابر با ۱۷۱٫۸۲ kJ mol⁻¹ 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_۲ و یک لایه‌ی داخلی متشکل از SiO_۲ و TiO_۲ 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 Ti₃SiC₂ 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 Ti₃SiC₂ and Ti₃AlC₂ in the 121e1085 C temperature range*, J. Nucl. Mater. **484**, 120 (2017).

استناد به این مقاله

حمزه فراتی‌راد، محمد قنادی‌مراغه، حمیدرضا بهاروندی (۱۳۹۸). بررسی رفتار اکسایشی تیتانیوم سیلیکون کاربید (Ti₃SiC₂) با قابلیت کاربرد به عنوان غلاف سوخت هسته‌ای، ۸۹، ۶۳-۷۲

DOI: 10.24200/nst.2019.1027

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1027.html