



دکتر سعید باغشاهی،
نویسنده مسئول مقاله،
دانشگاه آزاد اسلامی، واحد
علوم و تحقیقات

تأثیر فسفات کلسیم در ساخت پیش شکل سیلیسیم کاربید به روش ریخته‌گری ژلی

فهیمة اصغری^۱، سعید باغشاهی^{۱*}، حمیدرضا بهاروندی^۲

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، دانشکده مواد، گروه سرامیک
^۲ دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

چکیده: ریخته‌گری ژلی یک فرایند نسبتاً نوین شکل‌دهی مواد پودری است که به دلیل قابلیت دستیابی به بدنه‌هایی با استحکام خام بالا و امکان تولید قطعاتی با اشکال پیچیده، امروزه مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق از فرآیند نوین ریخته‌گری ژل در سیستم سدیم آلزینات غیر سمی برای ساخت پیش شکل کاربید سیلیسیم (SiC) استفاده شد و پس از آن تأثیر افزودن مقادیر متفاوت فسفات کلسیم در سوسپانسیون بر استحکام خام و چگالی نسبی پیش شکل کاربید سیلیسیم بررسی شد. سوسپانسیون به ترتیب شامل ۳۵ درصد حجمی SiC، ۱/۵ درصد وزنی سدیم آلزینات بود. از فسفات کلسیم $(Ca_3(PO_4)_2)$ و سدیم هگزا متافسفات $(NaPO_3)_6$ به ترتیب به عنوان عامل جامدساز و کی‌لیت‌ساز استفاده شد. بعد از انجام ریخته‌گری، بدنه‌ها به مدت ۳۶ ساعت در دمای اتاق خشک شدند. نتایج نشان داد که وجود مقدار بهینه ۵ درصد حجمی فسفات کلسیم موجب تولید پیش شکل کاربید سیلیسیم با چگالی نسبی ۵۶/۱ درصد شد. همچنین تصاویر SEM، حضور ذرات سیلیسیم کاربید در شبکه سه بعدی ژل را نشان می‌دهد که باعث ایجاد پیش شکل سرامیکی با استحکام خمشی ۲/۵ MPa شد.

کلمات کلیدی: کاربید سیلیسیم، ریخته‌گری ژلی، سدیم آلزینات، پیش شکل، فسفات کلسیم.

۱- مقدمه

یکی از پرکاربردترین روش‌های ساخت کامپوزیت‌های زمینه فلزی، روش نفوذدهی مذاب است. در این روش، نیاز به یک پیش‌شکل سرامیکی است که فلز خورانی از طریق نفوذ مذاب به درون تخلخل‌ها میسر شود [۱]. بنابراین گام نخست در تولید کامپوزیت‌های زمینه فلزی با استفاده از این روش ساخت یک قطعه متخلخل سرامیکی با ریزساختار یکنواخت و توزیع مناسبی از تخلخل به همراه خواص مناسب، است [۲]. از عمده‌ترین ترکیب‌های سرامیک‌های مهندسی می‌توان به آلومینا، زیرکونیا، کاربید سیلیسیم، تنگستن کارباید، بران کارباید و سیلیسیم نایتراید اشاره کرد [۳]. ریخته‌گری ژلی اولین بار توسط آزمایشگاه ملی اوکریج اختراع شده است و روشی مناسب برای ساخت سرامیک‌های پیچیده شامل محصولات سرامیکی کاربید سیلیسیم است [۴]. ویژگی بسیار مهم این روش در مقایسه با ریخته‌گری نواری و دوغابی، آن است که دوغاب را می‌توان در همان شرایط جامد کرد که در نتیجه این امر، ابعاد دقیق‌تری بدست خواهد آمد [۵]. یکی از معایب این روش استفاده بسیار زیاد از مونومر اکریلامید است که ماهیت سمی دارد و موجب خطرات زیست محیطی می‌شود [۶، ۷]. از این رو اخیراً فرآیند ریخته‌گری ژلی آلزینات به دلیل میزان کم سمیت مورد توجه قرار گرفته است [۸]. آلزینات، یک پلی ساکارید خطی است که از مقادیر مختلف دو مونومر بتا-دی-مانورونیک^۱ (M) اسید و آلفا-ال-گولورونیک^۲ (G) اسید تشکیل شده است؛ اولی دارای اتصال‌های ۱-۴ و دومی حاوی اتصال‌های ۱-۳ است. ساختار حلقه‌های قند در این دو زیر واحد درون زنجیره‌های پلیمر با یکدیگر متفاوت است (شکل ۱) [۹].

^۱ β -D-Mannuronic

^۲ L- Gularonic



شکل ۱- ساختار سدیم آلزینات، فرمول شیمیایی بلوک GM، بلوک MM و بلوک GG [۹]

برای توضیح مکانیزم اتصال عرضی در ژل‌های آلزینات اصطلاحاً از مدل جعبه تخم مرغ^۱ استفاده می‌شود، که در آن پیوند مشترک یون‌های فلزی دوظرفیتی در بین زنجیره‌های هم راستای پلی گلوکراتان منجر به تشکیل شبکه سه بعدی پلیمری می‌شود [۱۰]. در واقع چنین ساختارهایی موجب می‌شوند که هر جا در طول زنجیره پلیمر دو واحد اسید گلوکرونیک در مجاورت یکدیگر قرار گیرند، نوعی حفره ایجاد شود که ابعاد آن به خوبی با اندازه یون‌هایی که تمایل شدید به مولکول آلزینات دارند، مطابقت می‌کند [۱۱].

در فرآیند نوین ریخته‌گری ژل در سیستم سدیم آلزینات (پلیمری طبیعی بدون هرگونه عوارض زیستی) عامل ژل‌ساز و چلاتور به طور هم‌زمان به محلول سدیم آلزینات افزوده شده و به این ترتیب از واکنش ژل شدن بین یون‌های کلسیم و سدیم آلزینات پیش از ریخته‌گری جلوگیری می‌شود. با افزودن اسید به محلول، یون‌های کلسیم آزاد شده و با سدیم آلزینات واکنش می‌دهند. در نتیجه یک شبکه سه بعدی ژل ایجاد می‌شود و در نهایت، ذرات سرامیکی در این شبکه سه بعدی تثبیت می‌شوند. در این حالت محلول جامد شده و قطعات خام نزدیک به شکل نهایی تشکیل می‌شود [۱۲، ۱۳].

مرحله بعدی، فلز خورانی و ساخت بدنه‌های پیوند واکنشی است. بدنه‌های پیوند واکنشی ابعاد خود را با کم‌ترین تغییرات، بعد از پروسه فشرده کردن حفظ می‌کنند. در بدنه‌های پیوند واکنشی، Si باقی مانده که درون تخلخل قرار دارد اثر ویژه‌ای روی خواص مکانیکی دارد. برای بهبود خواص بدنه‌های پیوند واکنشی، شرایط برای تشکیل ریز ساختار همگن باید فراهم باشد [۱۴]. در تحقیق حاضر هدف تولید پیش شکل‌های متخلخل کاربید سیلیسیمی به روش ریخته‌گری ژل در سیستم سدیم آلزینات و بررسی تاثیر فسفات کلسیم در فرآیند تولید و جهت حصول قطعاتی با ریزساختار و توزیع تخلخل یکنواخت و خواص مناسب به منظور ماشین کاری و تبدیل آن‌ها به قطعات سرامیکی با اشکال پیچیده است [۱۵].

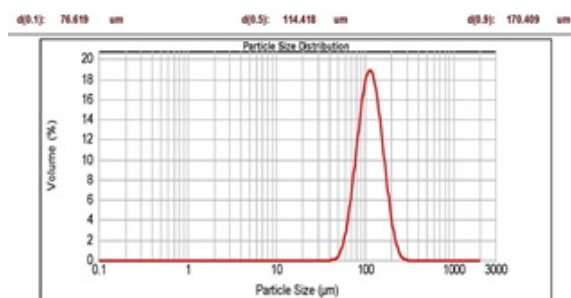
۲- فعالیت‌های تجربی

در ابتدا پودر سدیم آلزینات در آب یون زدایی شده به مدت ۳۰ دقیقه توسط یک همزن مکانیکی مخلوط شد. سرعت همزن به تدریج تا ۴۷۰ دور بر دقیقه افزایش یافت، تا زمانی که یک محلول مونومری یکنواخت حاصل شد. به منظور کاهش گرانیوی، محلول به مدت ۴۸ ساعت در محدود دمایی $60-70^{\circ}\text{C}$ در آن حرارت داده شد. سپس کاربید سیلیسیمی با متوسط اندازه ذرات ۱۱۴ میکرون (شکل ۲) به تدریج و همراه با هم زدن به محلول اضافه شد تا مقدار ماده جامد سرامیکی در دوغاب به مقدار مورد نظر برسد. در ادامه تترامتیل آمونیوم هیدروکسید^۲ $(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH})$ به میزان ۵٪ وزنی پودر به محلول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم زدن ادامه یافت تا از طریق باردار شدن سطحی ذرات پودر و ایجاد دافعه الکترواستاتیک، یک محلول یکنواخت ایجاد شد. سپس سدیم هگزامتافسفات و فسفات کلسیم به محلول افزوده شد. سوسپانسیون حاصل به منظور از بین رفتن آگلومره‌های وجود آمده مدت ۱ ساعت آسیاب شد. پس از آن گاززدایی تحت خلا به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد.

در این مرحله دوغاب یکنواخت و آماده ریخته‌گری حاصل شد. با افزودن هگزان دیوئیک اسید، محلول حاصل در یک قالب غیرمتخلخل ریخته‌گری شد، در مدت زمان کوتاهی عملیات پدیده ژل شدن تکمیل شد. در تحقیق حاضر از قالب غیرمتخلخل پلاستیکی مکعبی شکل به طول، عرض و ارتفاع به ترتیب ابعاد $3 \times 2 \times 1 \text{ cm}$ و قطر بدنه کم به منظور انتقال رطوبت بهتر استفاده شد. بعد از انجام ریخته‌گری درون قالب، درب آن بسته و در یک محل ثابت به مدت ۳۶ ساعت در دمای محیط نگهداری شد. در جدول ۱ نمونه‌های ساخته شده آورده شده است. روندنمای مراحل ساخت نمونه نیز در شکل ۳ نشان داده شده است.

¹ Egg box model

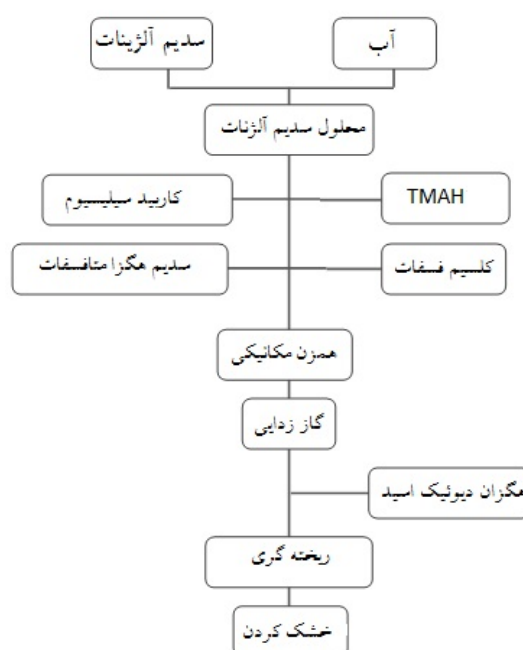
² Tetra Methyl Ammonium Hydroxide (TMAH)



شکل ۲- توزیع اندازه ذرات سیلیسیم کاربید پودر توزیع اندازه ذرات سیلیسیم کاربید پودر

جدول ۱- میزان فسفات کلسیم مورد استفاده در ژل‌های ساخته شده (۳۵٪ حجمی پودر و ۱/۵ درصد وزنی سدیم آلزینات)

نمونه	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
فسفات کلسیم (g)	۱/۰	۱/۲	۱/۵	۲/۰



شکل ۳- روند نمای مراحل ساخت نمونه‌ها

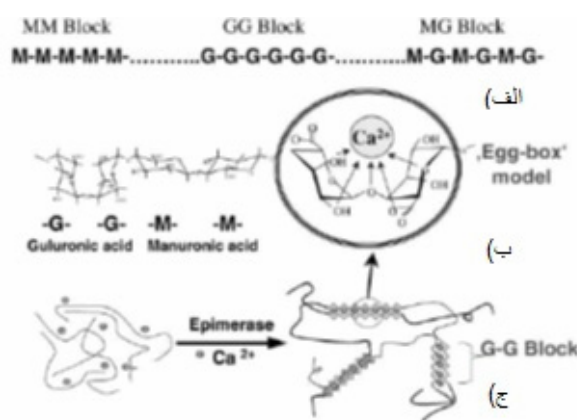
۳- نتایج و بحث

با توجه به جدول ۱ تاثیر مقدار یون دو ظرفیتی کلسیم در رفتار پدیده ژل شدن قطعات کاربید سیلیسیم مورد بررسی قرار گرفت. با تغییر پارامتر مورد نظر در بررسی نمونه A₁ هیچ تغییری در ساخت ژل حاصل نشد که علت اصلی آن را می‌توان به میزان کمبود فسفات کلسیم نسبت داد.

پلیمرهای آلزیناتی به دلیل داشتن بار منفی با یون‌های دو یا چند ظرفیتی (به غیر از منیزیم) پیوندهای عرضی به وجود آورده و ایجاد تار و رشته، ژل و دانه‌های آلزیناتی می‌نماید (شکل ۴).

قدرت اتصال به کاتیون‌های دو ظرفیتی برای فرآیند تشکیل ژل در آلزینات الزامی است [۱۶]. از این رو نمک دو ظرفیتی کلسیم هم از نظر ابعادی با حفره ایجاد شده در طول زنجیره پلیمری مطابقت دارد و هم تمایل شدید به مولکول آلزینات دارد. کمبود فسفات کلسیم موجب می‌شود که با آلزینات واکنش انجام نشود و پدیده ژل شدن رخ ندهد. این موضوع سبب می‌شود که پس از از خشک شدن نمونه، لایه نازکی از آلزینات و فسفات کلسیم روی سطح قرار بگیرد. همانطور که در شکل ۵ مشاهده

می‌شود، در نمونه A1 به علت مقدار کم $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ، کلسیم به میزان لازم وجود نداشته و در نتیجه قدرت کافی برای نگه داشتن ذرات در سیستم ژل سدیم آلژینات را ندارد [۱۰]. از این رو ذرات ته نشین شده و یک لایه به رنگ روشن روی سطح نمونه بوجود می‌آید که بیانگر عدم همگن بودن ژل است.

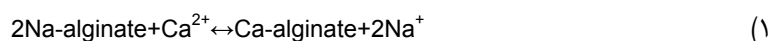


شکل ۴- الف) توالی بلوک‌های MM، GG و MG، ب) مکانیزم تشکیل ژل آلژینات و ج) ساختمان ژل تشکیل شده از بلوک‌های GG [۱۱]



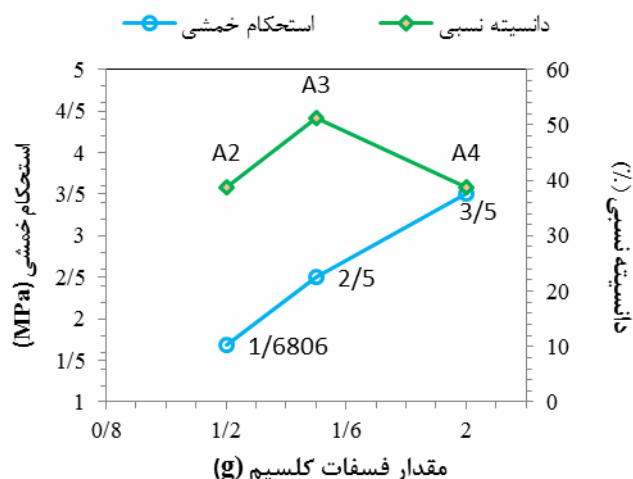
شکل ۵- نمونه A1 حاصل از ژل ناهمگن

هنگامی که نمک فلزی دوظرفیتی به محلول سدیم آلژینات افزوده می‌شود، کاتیون دوظرفیتی جایگزین کاتیون سدیم شده و ژل شدن برگشت‌ناپذیر به طور آنی رخ می‌دهد. واکنش ژل شدن در رابطه (۱) آورده شده است [۱۷].



اما با افزایش $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ در سوسپانسیون، میزان کلسیم برای نگهداری ذرات بیش‌تر شده و در نتیجه چگالی اتصالات بالا رفته و استحکام بدنه خام افزایش می‌یابد. در این حالت توزیع پیوندهای موثر بین یون‌های کلسیم و آلژینات سدیم یکنواخت می‌شود که در نتیجه آن خواص مکانیکی بدنه خام بهبود می‌یابد. شکل ۶ نمودار افقی تاثیر مقدار فسفات کلسیم بر چگالی و استحکام خمشی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود در نمونه A_2 چگالی و استحکام بدنه خام کاهش می‌یابد. علت این امر را می‌توان جایگزین شدن یون‌های سدیم به صورت ناقص بر روی یون‌های کلسیم دانست. همچنین سوسپانسیون با میزان بیشتر $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ در نمونه A_4 به سرعت سخت می‌شود که باعث هتروژن شدن ساختار و کاهش چگالی نسبی می‌شود. تحقیقات دیگری توسط ونگ^۱ و همکارانش در این زمینه انجام شده است. در این تحقیق میزان فسفات کلسیم به میزان ۱/۲ گرم و ۱ میلی لیتر محلول کی‌لیت‌ساز در سوسپانسیون استفاده شد که استحکام خمشی ۲/۴۵، چگالی نسبی ۵۱/۵۷٪ برای ۴۵٪ حجمی پودر کاربید سیلیسیم گزارش شده است [۴]. در مقایسه این نتایج با تحقیق حاضر تفاوت زیادی در استحکام مشاهده می‌شود که علت اصلی آن را می‌توان وجود کی‌لیت در محلول دانست. شکل ۶ تاثیر فسفات کلسیم بر استحکام خام و دانسیته نمونه‌های حاصل از سوسپانسیون ۳۵٪ حجمی کاربید سیلیسیم نمونه‌های A_2 ، A_3 و A_4 را نشان می‌دهد.

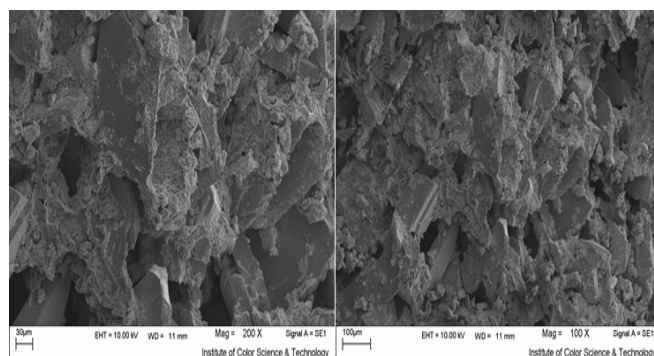
¹ Wang



شکل ۶- تاثیر میزان فسفات کلسیم بر روی استحکام خام و چگالی نسبی

مکانیزم اتصالات عرضی در ژل‌های آلزینات را می‌توان به صورت مدل جعبه تخم مرغی در نظر گرفت که در آن یون‌های کلسیم بین زنجیره‌های پلی گلوکرات قرار می‌گیرند. زنجیره‌ها به شکل قلاب پلی‌ساکارید، ساختاری مشابه با جعبه تخم مرغی تشکیل می‌دهند که در آن یون‌های کلسیم نقش تخم مرغ را دارند. اتصال یون‌های کلسیم قوی است، زیرا علاوه بر اتصال یونی به گروه‌های کربوکسیل، اتم‌های هیدروکسیل اکسیژن و حلقه‌های متعددی توانایی ایجاد پیوند با کاتیون‌ها را دارند [۱۸]. بنابراین ذرات سیلیسیم کاربید در بین این اتصالات قرار گرفته و با توجه به میزان استحکام قابل قبول آن‌ها، قابلیت ماشین‌کاری رضایت بخشی دارند [۱۹].

شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح قطعه خام ریخته‌گری ژلی شده را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، حضور ذرات سیلیسیم کاربید در بین شبکه سه بعدی ژل کاملاً قابل مشاهده است.



شکل ۷- تصویر از نمونه A3 خام ریخته‌گری ژلی شده پودر سیلیسیم کاربید در دو بزرگنمایی متفاوت تصویر از نمونه A3 خام ریخته‌گری ژلی شده پودر سیلیسیم کاربید در دو بزرگنمایی متفاوت

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق با استفاده از روش ریخته‌گری ژلی پیش‌شکل کاربید سیلیسیمی ساخته شد. نتایج حاصل به طور خلاصه عبارتند از:

- استحکام بدنه خام با افزایش میزان کلسیم افزایش یافت که علت آن را می‌توان افزایش چگالی اتصالات دانست. یون‌های سدیم بر روی مولکول‌های آلزینات سدیم با نمک کلسیم اضافه شده به دوغاب جایگزین شدند. در این حالت توزیع کل پیوندهای موثر بین یون‌های کلسیم و آلزینات سدیم در میزان کلسیم بیش‌تر یکنواخت‌تر شد. در نتیجه خواص مکانیکی بدنه خام افزایش یافت.

- با افزایش میزان فسفات کلسیم به ۶ درصد حجمی استحکام خمشی نمونه های خام به ۳/۵ MPa افزایش یافت.
- چگالی نسبی با افزایش ۶ درصد حجمی فسفات کلسیم ۳۸/۷۵ حاصل شد که علت این کاهش چگالی، کمبود میزان یون سدیم و کیلیت نشدن کامل یون های کلسیم است.
- در این تحقیق مقدار بهینه فسفات کلسیم ۵ درصد حجمی به دست آمد.
- پیش شکل با ۵ درصد حجمی فسفات کلسیم با بیشینه چگالی نسبی ۵۶/۱٪ حاصل شد که نشان دهنده جایگزینی کامل یون های سدیم بر روی یون های فسفات کلسیم است.
- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حضور ذرات سیلیسیم کربید در بین شبکه یکنواخت ژل را نشان می دهد. استحکام خام نمونه ۲/۵ MPa بدست آمد که نشان می دهد استحکام بدنه خام به طور کلی توسط شبکه سه بعدی ژل تعیین می شود.

مراجع

- [1] B. Heidenreich, "Melt Infiltration Process", in Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and their Applications, W. Krenkel, Ed., Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Chap. 5, 2008.
- [2] R. Riedel, E. Ionescu and I.W. Chen, "Modern Trends in Advanced Ceramics", in Ceramics Science and Technology. Vol. 1: Structures, R. Riedel and I.W. Chen, Eds., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Chap. 1, 2008.
- [3] S.G. Huang, K. Vanmeensel, O. Van der Biest, J. Vleugels., "Binderless WC and WC-VC Materials Obtained by Pulsed Electric Current Sintering", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, vol. 26, pp. 41-47, 2008.
- [4] X. Wang, Zhi-Peng Xie, , Yong Huang, Yi-Bing Cheng., "Gelcasting of Silicon Carbide Based on Gelation of Sodium Alginate", *Ceramics International*, vol. 28, pp. 865-871, 2002.
- [5] Y. Huang and J. Yang, "Novel Colloidal Forming of Ceramics", *Springer*, 2011.
- [6] N. Keller, C. Pham-Huu, S. Roy, M.J. Ledoux, C. Estournes, J. Guille, "Influence of the preparation conditions on the synthesis of high surface area SiC for use as a heterogeneous catalyst support", *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 3189-3202.
- [7] M.A. Janney, O.O. Omatete, C.A. Walls, S.D. Nuiui, R.J. Ogle, and G. Westmoreland, "Development of Low Toxicity Gelcasting System", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 3, 581-591, 1998.
- [8] H. Akhondi, E. Taheri-Nassaj, and H. Sarpoolaky H. "Gelcasting of alumina nanopowders based on gelation of sodium alginate", *Ceram. Int*;35(3):1033-7., 2009.
- [9] م. نادری نژاد "بررسی تاثیر شرایط ژل شدن بر نحوه توزیع تخلخل و خواص پریفورم تنگستن کاربایدی در تولید نانوکامپوزیت W-ZrC"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، دی ماه ۹۱.
- [10] D.W. Richerson, "Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design", 2nd. ed., NY: Marcel Dekker, inc., pp. 519-564, 1992.
- [11] I. Santacruz, M.I. Nieto, R. Moreno, "Application of Alginate Gelation to Aqueous Tape Casting Technology", *Materials Research Bulletin*, vol. 37pp. 671-682, 2002.
- [12] Y. Huang and J. Yang, "Novel Colloidal Forming of Ceramics", *Springer*, 2011.
- [13] M.N. Rahaman, "Ceramic Processing and Sintering", 2nd. ed., New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [14] U. Paik, "Effect Particle dispersion on microstructure and strength of reaction -bonded Silicon Carbide" *Material Science and Engineering*, PP.267-274, 2002.
- [15] M. Dong, X.Mao, Z. Zhang , Q. liu, "Gel casting of SiC using epoxy resin as gel former" *Ceramics International*, Vol.35, PP. 1363-1366, 2009.
- [16] W. Sabra, A.P. Zeng, W.D. Deckwer, "Bacterial Alginate: Physiology, Product Quality and Process Aspects", *Appl. Microbiol Biotechnol*, vol. 56, pp. 315-325, 2001.
- [17] A. A. Najafzadeh khoei, A. Habibolahzadeh, Fathallah Qods, H. Baharvandi, "Fabrication of tungsten Carbide foam through gel- casting process using nontoxic sodium alginate", *Refractory Materials* 43, pp. 115-120, 2014.
- [18] Z.P. Xie, Y. Huang, Y.L. Chen, "A New Gel Casting of Ceramics by Reaction of Sodium Alginate and Calcium Iodate at Increased Temperatures", *Journal of Materials Science Letters*, vol. 20, pp. 1255-1257, 2001.
- [19] M. D. ValaJic, V.D. Krrstic, "Strength and machining of gel cast SiC Ceramics ", *Materials Science*, PP.2943-2947, 2002.