

ریخته‌گری ژلی نیتريد سيليسيم

اميد شريفی، فرهاد گلستاني فرد، عليرضا ميرحبيبي

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت

golestanifard@iust.ac.ir

چکیده: این پژوهش با هدف ساخت بدنه‌های نیتريد سيليسيمی (Si_3N_4) به روش ريخته‌گری ژلی و بررسی عوامل موثر بر فرآیند انجام شد. در این تحقیق دوغاب‌هایی با ۷۰ درصد بار جامد از پودر نیتريد سيليسيم با دانه‌بندی کمتر از ۰/۳ میکرون و سیستم مونومری AM-MBAM با مقادیر مختلف تهیه شدند. در ادامه این دوغاب‌ها با افزودن کاتالیزور و آغازگر تحت عملیات ريخته‌گری در قالب پلیمری قرار گرفتند. قطعات پس از خروج از قالب خشک و سپس شرایط بهینه خروج مواد آلی بررسی گردید. نتایج حاصل نشان دادند که افزایش درصد مونومر باعث کاهش زمان انتظار برای ژل شدن، زمان ژل شدن و افزایش استحکام بدنه‌های خام می‌شود. نتایج آنالیز DTG/TA نشان داد که مواد مونومری در محدوده‌ی دمایی $350-600^{\circ}C$ از قطعه خارج می‌شوند.

کلمات کلیدی: ريخته‌گری ژلی، نیتريد سيليسيم، مونومر، زمان انتظار، زمان گیرش.

۱- مقدمه

نیتريد سيليسيم (Si_3N_4) به دلیل خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی عالی یکی از پر کاربردترین مواد سرامیکی سازه‌ایست [۱-۲]. اما استفاده از این ماده به خاطر هزینه تولید و ماشین کاری بسیار بالا و مشکل در ساخت قطعات با اشکال پیچیده با محدودیت‌هایی مواجه است [۳-۴]. لذا یکی از اهداف، فائق آمدن بر این مشکلات با استفاده از روش‌های ريخته‌گری مثل ريخته‌گری دوغابی و ريخته‌گری ژلی است که بتوان بوسیله آن قطعاتی همگن و نزدیک به شکل اصلی تهیه کرد [۵].

در سال‌های اخیر روش ريخته‌گری ژلی به دلیل مزیت‌هایی همچون سادگی، توانایی در شکل دادن اشکال پیچیده و قابلیت ماشین کاری بدلیل استحکام بالای بدنه‌های خام جایگاه مناسبی را در بین سایر روش‌ها پیدا کرده است [۶-۷]. در این روش، ابتدا دوغابی از پودر سرامیکی درون یک محلول آبی (یا غیر آبی) حاوی مونومر و پراکنده ساز مناسب آماده شده. سپس با افزودن آغازگر و کاتالیزور به دوغاب، آن را به درون قالب ريخته، پس از انجام فرآیند ژل شدن قطعه مورد نظر که شکل قالب را به خود گرفته است به منظور خشک کردن و سینتر از قالب خارج می‌شود [۸-۱۰]. مطالعات قبلی بیشتر بر روی ريخته‌گری ژلی سرامیک‌های اکسیدی بوده است و مطالعه بر روی ريخته‌گری ژلی سرامیک‌های غیر اکسیدی مثل نیتريد سيليسيم احتیاج به تحقیق بیشتر دارد [۱۱-۱۵]. در کار حاضر عوامل موثر در فرآیند ريخته‌گری ژلی نیتريد سيليسيم مثل اثر مقدار مونومر و نسبت مونومرها بر روی زمان انتظار^۱، زمان گیرش^۲، استحکام خمشی سه نقطه‌ای و تغییر شکل خطی نمونه‌های خام بررسی شد. (زمان گیرش زمان بین شروع گیرش تا پایان گیرش می‌باشد و زمان انتظار مدت زمان بین افزودن آغازگر تا شروع گیرش می‌باشد).

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش پودر نیتريد سيليسيم آلفا با اندازه دانه حدوداً ۰/۳ میکرومتر و خلوص بالای ۹۹٪ به عنوان

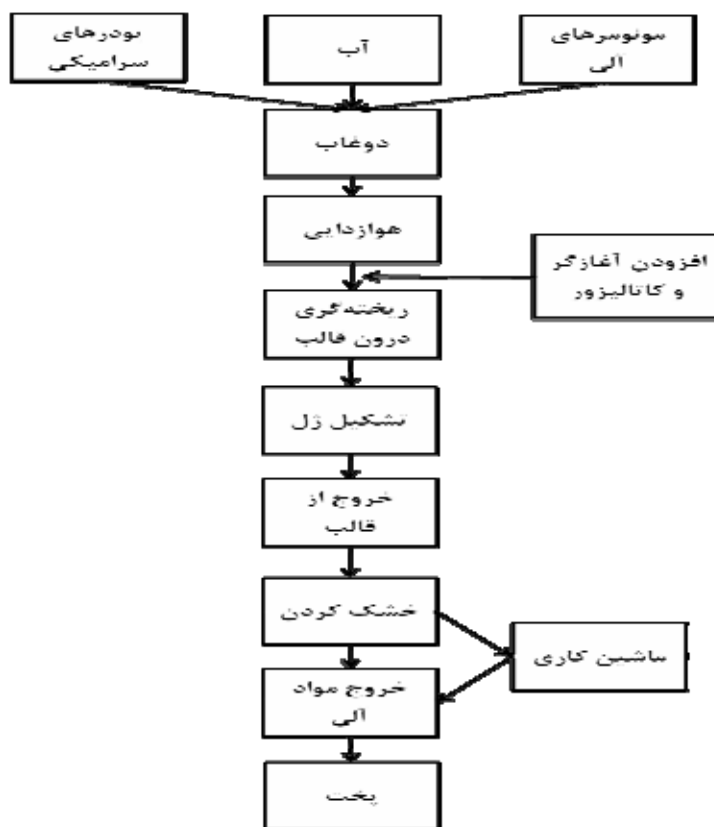
¹ Idle Time

² Gelation Time

پودر اصلی مورد استفاده قرار گرفت. همچنین پودر آلومینا و اکسید ایتریوم که هر دو دانه بندی در ابعاد نانو متری داشتند به میزان ۱۰ درصد وزنی و نسبت ۲ به ۱ به عنوان کمک سینتر مورد مصرف قرار گرفتند. سیستم مونومری مورد استفاده در این پژوهش سیستم AM/MBAM بود که اکریلامید (AM) به عنوان مونومر زنجیره ساز (Merck ۱۰۰،۰۰۸۳۰،۸) و N,N -متیلن بیس اکریلامید (MBAM) به عنوان اتصال دهنده عرضی (Merck ۰۵۷۹۲،۸،۰۲۵۰) می‌باشند، همچنین آمونیوم پرسولفات (APS) به عنوان آغازگر (Merck ۰۵۰۰،۰۱۲۰۱،۱) و تترامیل اتیلن دیامین (TEMED) به عنوان کاتالیزور (Merck ۰۱۰۰،۰۷۳۲،۱) و برای سرعت بخشیدن به فرآیند پلیمریزاسیون و شکستن APS و ایجاد پیوند عرضی مورد استفاده قرار گرفتند. برای پایدارسازی دوغاب نیز از روان‌ساز Dolapix A88 استفاده شد.

۲-۲- روش انجام کار

ابتدا مونومرهای AM, MBAM و پراکنده ساز به مقادیر مختلف در آب دیونیزه حل شدند. سپس پودر نیتريد سیلیسیم بر مبنای ۴۵ درصد حجمی جامد به این محلول اضافه شد. این دوغاب به مدت ۲۴ ساعت بالمیل شد. سپس آغازگر و کاتالیست به دوغاب اضافه شد و دوغاب بعد از هوازدایی به مدت ۱۰ دقیقه به داخل قالب ریخته شد. بعد از ۱ ساعت قطعات از درون قالب خارج شدند و در محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. سپس نمونه‌ها تا دمای 600°C حرارت داده شدند تا مواد آلی از آن خارج شوند. سپس نمونه‌ها برای انجام عملیات پخت در دمای 1650°C به مدت ۲ ساعت با نرخ ۵ درجه بر دقیقه درون بستر Si_3N_4 در مافل Al_2O_3 و سپس در داخل کوره قرار داده شدند. در شکل ۱ فرآیند ریخته‌گری ژلی مشاهده می‌شود.



شکل ۱- فرآیند ریخته‌گری ژلی نیتريد سیلیسیم

برای انتخاب pH پایداری نیتريد سیلیسیم، تست پتانسیل زتا بر روی دوغاب این پودر انجام شد. برای این کار سوسپانسیون‌هایی با pHهای ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ تهیه شد و پتانسیل زتای دوغاب‌های مذکور به وسیله‌ی دستگاه RXE zeta965 ساخت کشور آلمان اندازه‌گیری شد.

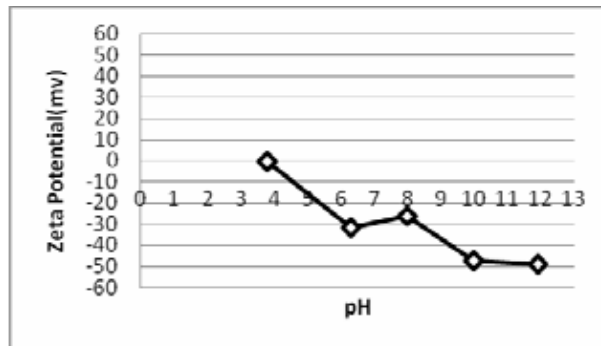
بعد از اینکه pH مناسب از آنالیز پتانسیل زتا به دست آمد، مقادیر ۰/۱ و ۰/۳ و ۰/۴ و ۰/۵ و ۰/۶ درصد وزنی از پراکنده ساز Dolapix A88 به سوسپانسیون حاوی ۲۰٪ وزنی ذرات جامد اضافه گردید و میزان ته نشینی ذرات بعد از ۲۴ ساعت مورد بررسی قرار گرفت

برای بررسی تاثیر مواد مونومری بر روی استحکام نمونه‌ها، زمان‌های گیرش و انتظار از نمونه‌ها با درصدها و نسبت‌های مختلف مونومر اندازه‌گیری استحکام سه نقطه‌ای طبق استاندارد ASTM C1161، زمان‌های گیرش و انتظار انجام شد. آنالیز حرارتی جهت بررسی نحوه خروج مواد آلی انجام شد. همچنین جهت بررسی ریزساختار و آنالیز فازی از میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- انتخاب pH پایداری برای تهیه دوغاب

تغییرات پتانسیل زتا بر حسب pH برای پودر نیتريد سيليسيم در شکل ۲ نشان داده شده است.

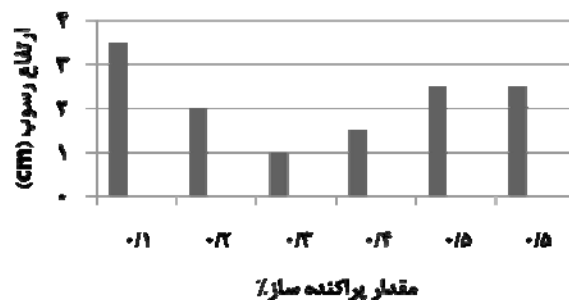


شکل ۲- تغییرات پتانسیل زتا بر حسب pH

شکل ۲ نمایش دهنده آن است که نقطه PZC^1 برای این پودر بین pH 5-4 قرار دارد. با توجه به نتایج فوق، هر چه به سمت pH های قلیایی‌تر می‌رویم مقادیر مطلق پتانسیل زتا افزایش پیدا می‌کند که این دافعه بیشتر بین ذرات پودر در محلول می‌باشد. با توجه به نتایج فوق، pH مناسب برای پایداری بیشتر ذرات نیتريد سيليسيم در محدوده ۱۱-۱۲ می‌باشد که در این pH ها ذرات کلئیدی نیتريد سيليسيم دارای بیشترین بار سطحی منفی می‌باشند. در این pH فاصله ذرات از همدیگر به گونه‌ای است که در حالی که بسیار به هم نزدیک هستند ولی به همدیگر نمی‌چسبند. بنابراین pH در محدوده ۱۱-۱۲ به عنوان pH مناسب برای تهیه دوغاب نیتريد سيليسيم انتخاب شد.

۳-۲- انتخاب مقدار پراکنده ساز برای تهیه دوغاب

شکل ۳ رفتار ته نشینی دوغاب نیتريد سيليسيم را با درصدهای مختلف پراکنده‌ساز بعد از ۲۴ ساعت نشان می‌دهد.



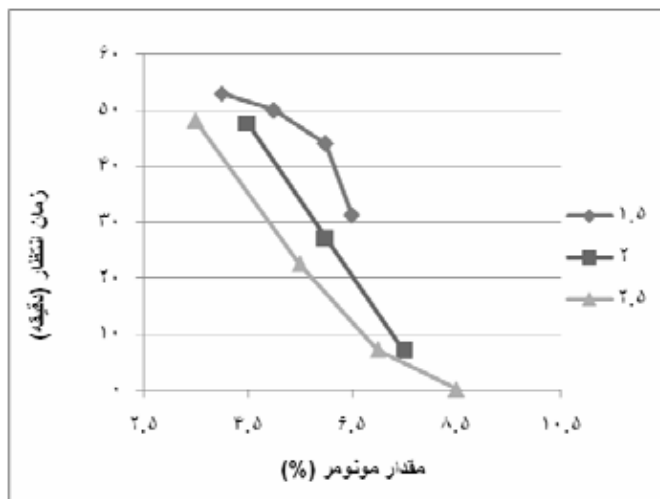
شکل ۳- ارتفاع رسوب بر حسب مقدار پراکنده سازی

¹ Point Zero Charge

همانطور که در شکل ۳ نیز مشاهده می‌شود در میان دوغاب‌های آزمایش شده، دوغاب حاوی ۰/۳ درصد وزنی پراکنده ساز، کم‌ترین ارتفاع رسوب را نسبت به بقیه مقادیر داشت. بنابراین مقدار ۰/۳ درصد پراکنده ساز مقدار مناسبی برای پایدار سازی پودر نیتريد سيليسيم بود.

۳-۳- اثر مقدار مونومر (AM+MBAM) بر زمان انتظار و زمان ژل شدن

تغییرات زمان انتظار برای ژل شدن با تغییر مقدار مونومر در نسبت‌های ثابت مونومر در شکل ۴ آورده شده است.

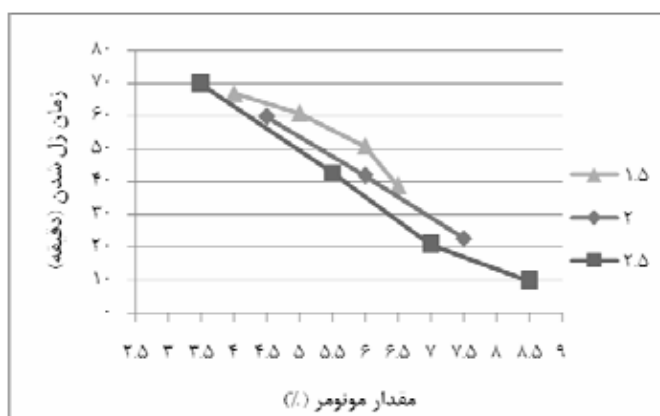


شکل ۴- اثر مقدار مونومر بر زمان انتظار برای ژل شدن

با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار مونومر زمان انتظار برای ژل شدن کاهش یافته است و این به خاطر افزایش احتمال واکنش بین واکنش‌گراست. در واقع هرچه مقدار مونومر زیادتر باشد به دلیل افزایش احتمال واکنش و ایجاد سرهای آزاد، مونومرها زودتر به طول بحرانی می‌رسند و ژل شدن سریع‌تر شروع می‌شود.

۳-۴- اثر مقدار مونومر (AM+MBAM) بر زمان ژل شدن

تغییرات زمان ژل شدن با تغییر مقدار مونومر در نسبت‌های ثابت مونومر در شکل ۵ آورده شده است.



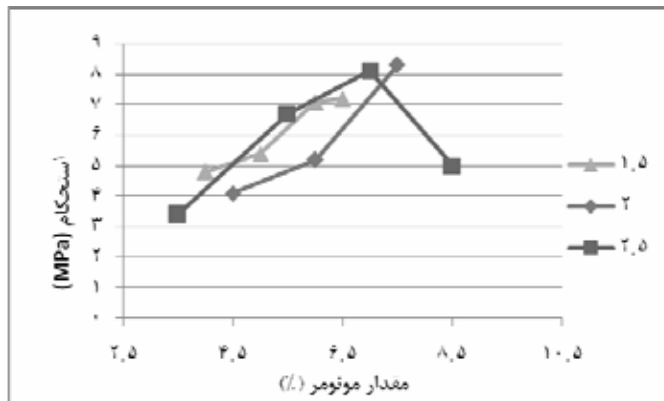
شکل ۵- اثر مقدار مونومر بر زمان ژل شدن

مشاهده می‌شود که افزایش مقدار مونومر باعث کاهش زمان ژل شدن می‌شود و این نیز به این دلیل است که با افزایش مقدار مونومر، احتمال انجام واکنش افزایش می‌یابد. همچنین با انجام واکنش‌های بیشتر دمای محلول افزایش یافته و باعث تأمین انرژی اکتیواسیون و انجام واکنش‌های دیگر شده و واکنش‌های دیگر نیز

که ممکن است شانس کمتری داشته باشند شروع به واکنش می‌کنند. پس کاهش زمان ژل شدن با افزایش مقدار مونومر، دور از انتظار نمی‌باشد.

۳-۵- اثر مقدار مونومر (AM+MBAM) بر استحکام خمشی نمونه‌های خام

تغییرات استحکام نمونه‌ها با تغییر مقدار مونومر در نسبت‌های ثابت مونومر در شکل ۶ آورده شده است.

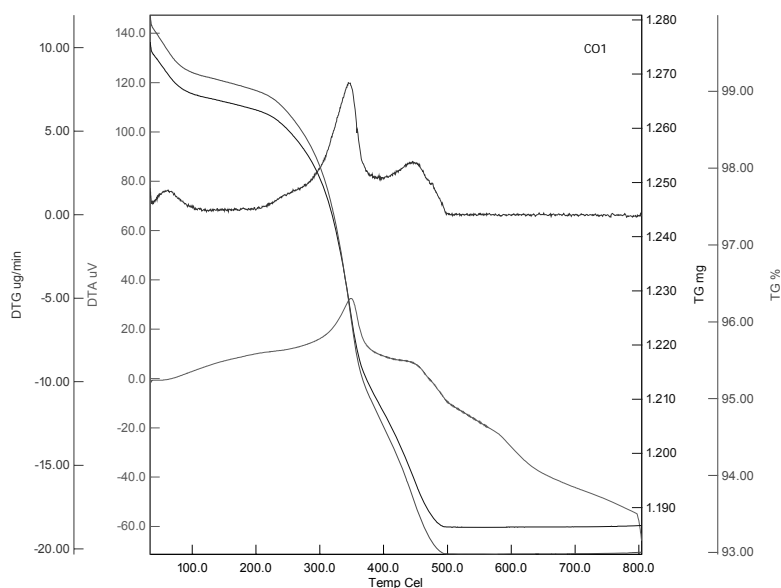


شکل ۶- اثر مقدار مونومر بر استحکام خمشی نمونه‌ها

مشاهده می‌شود که افزایش مقدار مونومر باعث افزایش استحکام بدنه‌های خشک شده می‌شود که این امر با افزایش مقدار بایندر در سیستم همخوانی دارد. ولی مشاهده شد که بعد از یک مقدار اضافه کردن مونومر به سیستم، برخلاف روند افزایشی استحکام، شاهد افت استحکام در مقادیر بالای مونومر هستیم. به نظر می‌رسد که افزایش بیش از حد مقدار مونومر باعث افزایش بیش از حد دمای ایجاد شده در سیستم و خروج سریع آب از بدنه‌ها و در نتیجه باعث ایجاد ریز ترک در نمونه‌ها و افت استحکام می‌شود. لازم به ذکر است که واکنش‌های پلیمریزاسیون گرمازا هستند.

۳-۶- بدست آوردن دمای خروج مواد آلی به وسیله آنالیز DTA/TG

به منظور به دست آوردن سیکل مناسب برای حرارت دهی به نمونه‌های خشک شده جهت خارج کردن مواد آلی از آن‌ها آزمایش DTA/TG بر روی یکی از نمونه‌های خشک شده انجام شد. نتایج این آنالیز در شکل ۷ آورده شده است.



شکل ۷- آنالیز DTA/TG از نمونه‌ها

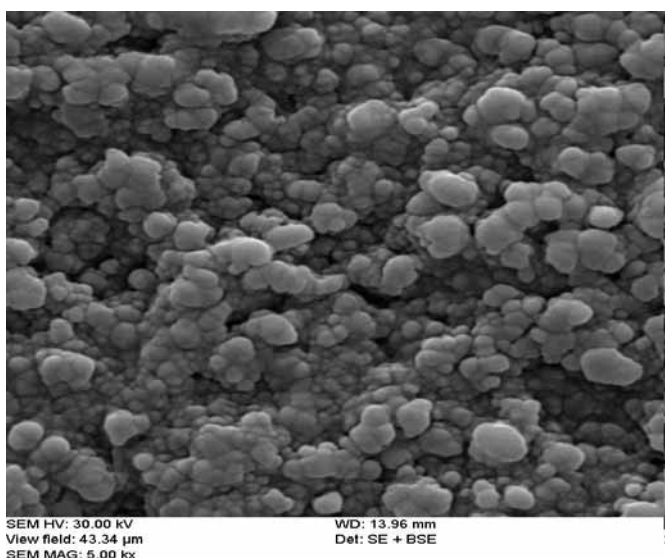
با توجه به نتایج می‌توان گفت که:

شیب کم در ابتدای نمودار TG در محدوده دمایی زیر ۱۰۰ درجه برای نمونه حاوی پودر نیتريد سيليسيم نشان دهنده وجود رطوبت کم در این قطعات است. شروع سوختن مواد آلی در محدوده دمایی ۳۰۰ به وسیله افزایش شیب در نمودار TG مشهود است. پیک‌های گرمازا در نمودار DTA در محدوده دمایی ۳۵۰ مویند سوختن مواد آلی می‌باشد.

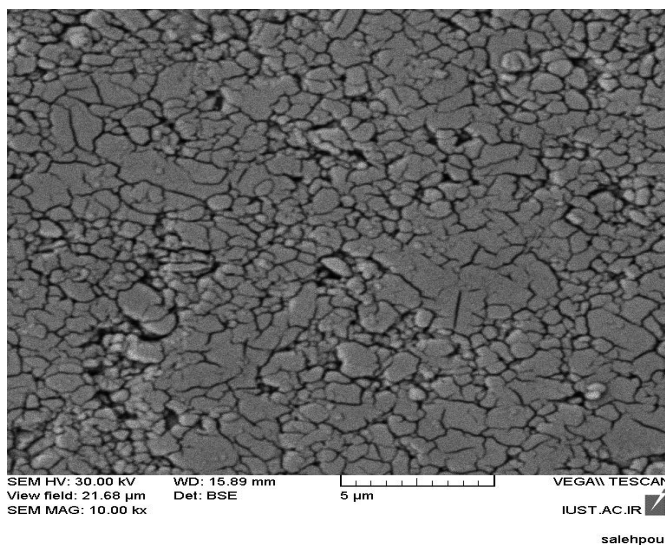
پایان سوختن مواد آلی در محدوده ۵۰۰°C می‌باشد. با توجه به نتایج بالا مشاهده می‌شود که خروج مواد آلی تا حدود ۶۰۰°C ادامه دارد بنابراین دمای خروج مواد آلی را می‌توان بین ۳۵۰°C تا ۶۰۰°C بیان کرد.

۷-۳- بررسی ریز ساختار

شکل ۸ تصویر ریز ساختار نمونه خام و شکل ۹ تصویر ریز ساختار نمونه پخته شده تصویر ریز ساختار بدنه‌ی خام و شکل تصویر ریز ساختار بدنه پخته شده را نشان می‌دهد.



شکل ۸- تصویر ریز ساختار نمونه خام



شکل ۹- تصویر ریز ساختار نمونه پخته شده در دمای ۱۶۵۰°C به مدت ۲ ساعت

همانگونه که ملاحظه می‌شود، بدنه دارای یک ساختار یکنواخت از نظر توزیع ذرات نیتريد سيليسيم می‌باشد. همچنین بدنه‌های پخته شده دارای فشردگی قابل قبولی می‌باشند. با بررسی مورفولوژی ذرات مشاهده

می‌گردد که اکثر دانه‌های تشکیل شده دارای مورفولوژی equiaxed در مقایسه با بدنه‌های مرسوم تولید شده می‌باشند. علت این پدیده را می‌توان به غنی شدن مذاب سیستم از Al_2O_3 دانست که مانع از رشد دانه‌های بتا در جهت محور C شده است. یادآوری می‌گردد که در حین پخت دانه‌های $\alpha-Si_3N_4$ به $\beta-Si_3N_4$ تبدیل می‌گردد و Al_2O_3 و Y_2O_3 با سطح ذرات Si_3N_4 که حاوی مقادیری SiO_2 می‌باشد تشکیل فاز مذاب می‌دهند. همچنین با توجه به اتمسفر سینتر بدنه‌ها با توجه به حضور کک به منظور ممانعت از اکسیداسیون Si_3N_4 در بستر $BN+Si_3N_4$ شرایط اتمسفری به صورت نیمه احیایی تبدیل می‌گردد. همچنین فشار در اتمسفر کمتر از ۱ اتمسفر خواهد بود.

۴- نتیجه گیری

بررسی ریخته‌گری ژلی نیتريد سیلیسیم با تغییر عوامل مختلف انجام شد. دوغاب در مقدار ۳/۰ درصد وزنی از عامل پراکنده ساز دولاپیکس A88 خواص جریان‌یابی خوب و کمترین ته نشینی را از خود نشان داد. با بررسی اثر مقدار مونومرها مشخص شد که افزایش مقدار مونومر در حالت کلی باعث افزایش استحکام بدنه‌های خام و کاهش زمان انتظار و ژل شدن می‌شود. بررسی نحوه خروج مواد آلی حاکی از آن است که مواد مونومری مورد استفاده در این روش در محدوده ۶۰۰-۳۵۰ درجه سلسیوس از بدنه‌ها خارج می‌شوند. لازم به ذکر است که این عملیات در این محدوده دمایی بهتر است با نرخ گرمایش آهسته انجام شود تا کمترین آسیب به نمونه‌ها وارد شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شده از بدنه‌ها توزیع یکنواخت نیتريد سیلیسیم را نشان دادند.

مراجع

1. A. Di'az, S. Hampshire, "Characterisation of porous silicon nitride materials produced with starch", European Ceramic Society, Volume 24, pages 413-419, (2004).
2. Frank L. Riley, "Silicon Nitride and Related Materials", J. Am. Ceram. Soc., Volume 83 [2], pages 245-65 (2000).
3. N. L. Parr and G. F. Martin, "Improvements in or Relating to Shaped Silicon Nitride Bodies and Their Manufacture," Br. Pat. No. 895 769, May 9, (1962).
4. N. L. Parr, G. F. Martin, and E. W. R. May, "Study and Applications of Silicon Nitride as a High-Temperature Material," Admiralty Materials Laboratory, Holton Heath, U.K., Rept. No. A/75(s), (1959).
5. J. F. Yang, T. Ohji, S. Kanzaki, A. Di'az, S. Hampshire, Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics with controlled porosity, J. Am. Ceram. Soc. volume 85, pages 1512-1516 (2002).
6. R. Gilissen, J. P. Erawu, A. Smolders, E. Vanswijgenhoven, J. Luyten, "Gelcasting, a near net shape technique", Materials and Design, volume 21, pages 251-257 (2000).
7. F. S. Ortega, R. H. R. Castro, D. Gouvêa, V. C. Pandolfelli, "The rheological behavior and surface charging of gelcasting alumina suspensions", Ceramics International, Volume 34, Issue 1, (2006).
8. A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney, P. A. Menchhofer, "Gelcasting of Alumina", Journal of the American Ceramic Society, Volume 74, Issue 3, Pages 612-618, (1991).
9. S. Roy, B. S. S. Chandra Rao, J. Subrahmanyam, "Water-based gelcasting of lead zirconatetitanate and evaluation of mechanical properties of the gelcast samples", Scripta Materialia, Volume 57, Issue 9, Pages 817-820, (2007).
10. L. S. Gyger, P. Kulkarni, H. A. Bruck, S. K. Gupta, O. C. Wilson Jr, "Replamineform Inspired Bone Structures (RIBS) using multi-piece molds and advanced ceramic gelcasting technology", Materials Science and Engineering: C, Volume 27, Issue 4, Pages 646-653, (2007).
11. W. Chen, Y. Kinemuchi, T. Tamura, K. Miwa, K. Watari, "Preparation of a-b plane oriented Nb-doped $Bi_4Ti_3O_{12}$ ceramics by magnetic alignment via gelcasting", Materials Research Bulletin, Volume 41, Issue 11, Pages 2094-2101, (2006).
12. O. O. Omatete, M. A. Janney, S. D. Num, "Gelcasting: From laboratory development toward industrial production", Journal of the European Ceramic Society, Volume 17, Pages 407-413, (1997).
13. L. G. Ma, Y. Huang, J. L. Yang, H. R. Le, Y. Sun, "Control of the inner stresses in ceramic

- green bodies formed by gelcasting", *Ceramics International*, Volume 32, Issue 2, Pages 93-98 (2006).
14. R. Gilissen, J. P. Erauw, A. Smolders, E. Vanswijghoven, J. Luyten, "Gelcasting, a near net shape technique", *Material and Design*, Volume 21, Pages 251-257, (2000).
 15. M. A. Janney, O. O. Omatete, C. A. Walls, S. D. Nunn, R. A. Ogle, G. Westmoreland, "Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems", *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 81, Issue 3, Pages 581-591, (1998).
 16. J. P. Pollinger, "Gelcasting", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, ISBN: 0-08-0431526, Pages 3486-3492, (2001).
 17. F. Z. Zhang, T. Kato, M. Fuji, M. Takahashi, "Gelcasting fabrication of porous ceramics using a continuous process", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 26, Pages 667-671, (2006).
 18. C. G. Ha, Y. G. Jung, J. W. Kim, C. Y. Jo, U. Paik, "Effect of particle size on gelcasting process and green properties in alumina", *Materials Science and Engineering*, Volume 337, Pages 212-221, (2002).
 19. A. A. Babaluo, M. Kokabi, M. Manteghian, R. Sarraf-Mamoory, "A modified model for alumina membranes formed by gel-casting followed by dip-coating", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 24, Pages 3779-3787, (2004).
 20. J. Tong, D. Chen, "Preparation of alumina by aqueous gelcasting", *Ceramics International*, Volume 30, Pages 2061-2066, (2004).