بررسی تأثیر نانو ذرات TiO₂ بر رفتار سینتر فاز مایع SiC-Al₂O₃-Y₂O₃

زينب خويشوند*، حميدرضا بهاروندي

دانشگاه صنعتی مالک اشتر

چکیـده: در این تحقیق تاثیر نانو ذرات TiO₂ بر خواص فیزیکی و مکانیکی سرامیک SiC با روش سینتر فــاز مــایع بــدون فــشار بررسی شد. استفاده از افزودنی.های Al₂O3-Y₂O3 باعث ایجاد فاز مایع، و افزایش سینتر پذیری SiC شد. همچنــین اســتفاده از نــانو ذرات TiO₂ (از ۲۰ تا ۱۰ درصد وزنی) منجر به سنتز درجای ذرات TiC در فاز زمینه SiC شد. حضور این ذرات در فاز زمینه باعث فعال شدن مکانیسمهای انتقال جرم اضافی شده و قابلیت سینتر پذیری SiC را افزایش داد. بهعلاوه باعث کـاهش دمـای سـینتر از ۵۰۰°C به ۱۹۵۰°C شد.

بهترین خواص بهدست آمده مربوط به نمونه حاوی ۷/۵ درصد وزنی نانو ذرات TiO₂ بود. در این نمونه دانسیته نسبی ۹۷ درصـد، چقرمگی شکست ۲۷/۰۳ MPa.m^{1/2} مدول الاستیک ۴۰۱/۰۸GPa و میکرو سختی ۲۷/۰۳ GPa حاصل گردید. فازهای تشکیل شده و ریزساختار نمونهها، پس از سینتر با استفاده از آنالیز XRD و تصاویر FESEM مورد تحلیل قرار گرفت. كلمات كليدى: نانو ذرات TiO₂، سينتر فاز مايع، سينتر بدون فشار، سنتز درجا.

۱- مقدمه

SiC یک ماده مهندسی مهم است که خواص منحصربه فردی از قبیل مدول الاستیک بالا، چقرمگی و سختی بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی خوب، ضریب انبساط حرارتی کم، استحکام بالا، مقاومت عالى در برابر اكسيداسيون و خوردگى، هـدايت حرارتـى بـالا و ... دارد. بنـابراين SiC برای کاربردهای دمابالا و کاربردهای صنعتی بسیاری مناسب است[۱–۳]. اما ایـن گـستره وسـیع کاربرد به علت قابلیت سینتر پذیری ضعیف و پایین بودن چقرمگی شکست محدود می شود. برای بهبود قابلیت سینتر پذیری SiC چندین روش سینتر وجود دارد: سینتر بدون فشار حالتجامد، سینتر بدون فشار در حضور فاز مایع، سینتر با پرس گرم، سینتر با فشار گاز و ... در مقایسه ایـن روشهـا، روش سینتر بدون فشار در حضور فاز مایع به علت سهولت انجام کار، تجهیزات نسبتاً ارزان موردنیاز، کارایی بالا و قابلیت تولید اشکال پیچیده، بیشتر مورد توجه قرارگرفته است. همچنین در این روش دمای سینتر نسبت به سایر روشها پایین تر است. در نتیجه عملکرد مکانیکی بالایی از سرامیک SiC مشاهده می شود. پس این روش علاوه بر بالا بردن قابلیت سینتر پذیری سرامیک SiC باعث بهبود خواص مكانيكي و افزايش چقرمگي شكست اين سراميك ميشود. سينتر فاز مايع معمولاً نيازمند اكسيدهايي مانند (Al2O3-Y2O3) بهعنوان افزودنيهاي پخت براي بهبود سينتر و خواص مکانیکی است. باید توجه داشت که حضور فاز مایع در ریزساختار ماده باعث افت برخی از خواص خواهد شد. برای جبران این موضوع میتوان از افزودنی سومی در کنار Al₂O₃-Y₂O₃ استفاده کرد تا منجر به بهبود خواص نهایی گردد[۴].

رسیدن به تراکم موردنظر بدون افزودنی، سخت است. زیـرا پیونـد Si-C کووالانـت اسـت و Sic ضریب نفوذپذیری کمی دارد. امروزه افزودنیهای که بهعنوان کمک سینتر برای سینتر SiC در فاز مايع استفاده مي شوند، ازتنوع وسيعي برخورداراند. مواد افزودني مورد استفاده بهمنظ ور بهبود فرآوری، منجر به ایجاد فاز ثانویه و نهایتاً ضعف در برخی از خواص می شوند. علاوه بر این اثر مواد افزودنی تا حد زیادی بستگی به همگن بودن توزیع آنها دارد. خواص مکانیکی SiC سینترشده با

@amail.com

مهنـــدس زينـــب خويـــشوند، نویـسندهی اول مقالـه، دانـشگاه صنعتى مالك اشتر



مقالات يژوهش

DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.5.2

ذرات در ابعاد بسیار ریزتر در فاز زمینه خواهد شد. توزیع همگن و اندازه دانهریز از ذرات TiC در فاز زمینه بهبود خواص مکانیکی و چقرمگی شکست را به دنبال خواهد داشت. مکانیزمهای چقرمگی بخشی نانو ذرات TiO₂ بر سرامیک SiC عمدتاً، تـنشهـای پسماند حرارتی، انحراف ترک و پل زدن است. درنهایت انتظار میرود که استفاده از نانو ذرات TiO₂ و افزودنیهای Al₂O₃-Y₂O₃،

فعالیت های تجربی

در این تحقیق SiC, Al₂O₃, Y₂O₃ و نانو TiO₂ به عنوان پودرهای اولیه، بر اساس درصد وزنیهای مشخص با هم مخلوط شدند. تشکیل ذرات TiC طبق واکنش زیر در دمای ℃۱۸۰۰ رخ میدهد.

TiO₂+SiC→TiC+3SiC+2CO

طبق دیاگرام فازی دوتایی Y2O3-Al2O3 ترکیب مناسب از این دو اکسید انتخاب شد بهطوری که پس از سینتر، فاز YAG در نمونهها تشكيل شود.

جدول ۱- ترکیب نمونهها

یس از توزین مواد اولیه، عملیات آسیاب با کمک آسیاب سیارهای به مدت سه ساعت و با سرعت ۲۰۰rpm به همراه اتانول انجـام شد. سپس بهمنظور حذف اتانول دوغاب حاصل به مدت ۵ ساعت در خشک کن حرارتـی در دمـای C°۱۰۰ قـرارداده شـد. بعـد از خشک شدن، پودر بهدستآمده از الک با مش ۶۰ بهمنظور گرانوله شدن پودر و یکنواختی آن، رد شد.

سپس قطعات خام به جهت انجام عملیات سینتر با استفاده از پرس هیدرولیک، به شکل استوانهه ایی با قطر ۱/۶cm و ارتفاع

باعث کاهش زمان و دمای سینتر SiC، شود.

فصلنامه سراميك ايران شماره ٥٧ بهار ٨٨

الات يژوهشر

با توجه به تحقیقات صورت گرفته TiO₂ می تواند یک افزودنی مؤثر، در کنار Al₂O₃-Y₂O₃ برای سینتر SiC باشد. وجود کربن در کنار TiO₂ منجر به واکنش درجا، و تشکیل TiC در فاز زمینه شود. سنتز درجای TiC در زمینه ی SiC از رشد دانه جلوگیری مي كند و منجر به بهبود خواص ازجمله چقرمگي شكست مي شود [۱۱–۱۴].

هدف از انجام این پروژه، بررسی تأثیر استفاده از نانو ذرات TiO₂ در نسبتهای مختلف، بر روی خواص مکانیکی SiC تهیه شده به روش سینتر بدون فشار در حضور فاز مایع حاصل از افزودن ۱۰ درصد وزنی از اکسیدهای ۲۵۵-۲۱۵۵۶، است. علاوه بـر ایـن انتظار می رود که TiC طبق واکنش زیر در دمای ۲۰۰۵C به صورت درجا، در زمینه ی SiC سنتز شود[۱۱]:

TiO₂+SiC→TiC+3SiC+2CO

به نظر میرسد که استفاده از ذرات TiO2 در مقیاس نانو، منجر به سهولت انجام واکنش فوق شود. و همچنین باعث همگن تر شدن توزیع ذرات TiC در فاز زمینه شود. انتظار می رود که استفاده از نانو ذرات TiO₂ در سنتز درجای TiC منجـر بـه تولیـد ایـن

> Al₂O₃ SiC Y_2O_3 TiO₂ نمونه (Wt%) (Wt%) (Wt%) (Wt%) ۴/۳ Δ/V ٩٠ ٠ ۱ Δ/V ۴/۳ ۱ ٨٩ ۲ ۴/٣ Δ/V ٣ ٨٧ ٣ ۴/۳ ۴ Δ/V ۵ ٨۵ Δ/V ۴/۳ ۷/۵ 17/0 ۵ ۴/۳ Δ/V ۱۰ λ۰ ۶

فصلنامه

س امید ک

ابران شماره ٥٧ بهار

<

44

۰/۷cm در فشار ۳۰ بار شکلدهی شدند. همچنین به منظور افزایش یکنواختی و افزایش استحکام خام، نمونههای به دست آمده با پرس ایزواستاتیک سرد با فشار ۲۵۰ MPa به مدت یک دقیقه فشرده شدند.

پیش از سینتر ، عملیات حرارتی نمونهها از دمای محیط تا دمای C°۶۰۰ به منظور خروج گازهای محبوس، با سرعت ۱°C/min انجام شد. همهی نمونهها تا دمای ℃۱۶۰۰ با سرعت ۱۰۰°۲۰۰، و از ℃۱۶۰۰ تا ℃۱۹۰۰ با سرعت ۲°۲۰mi در اتمسفر آرگون سینتر شدند. در حین سینتر نمونهها، دما در ℃۱۸۰۰ به مدت نیم ساعت متوقف شد تا واکنش بین SiC و نانو ذرات TiO2 صورت یذیرد، و TiC به صورت درجا تشکیل شود.

دانسیته نمونهها با روش ارشمیدس محاسبه شد. سختی نمونهها با روش ویکرز اندازه گیری شد.

۲- نتایج و بحث

-۱-۲ بررسی آنالیز فازی نمونههای سینتر شده

در شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه فاقد نانو ذرات TiO₂ ارائهشده است. فاز اصلی که در ایـن الگـو مـشاهده شـد α –SiC است. با توجه به مواد اوليه استفادهشده و نسبت أنها، تشكيل فاز α AG (SAI2O3-3Y2O3) مورد انتظار بود. تـشكيل ايـن فاز نتیجه کریستالیزاسیون فاز مایع بین ذرات Y2O3-Al2O3 است. این فاز در نمونه مشاهده شد. هم چناین مقادار کمی از ۱:۱ (Y2O3-AI2O3) شناسایی شد. تشکیل این فاز به علت واکنش بین AI2O3 و SiC و از دست دادن آلومینا از طریق خروج گاز AI2O از سیستم است.



شکل 1- الگوی پراش اشعه ایکس از نمونهی فاقد نانو ذرات TiO₂ و حاوی ۱۰ درصد وزنی Y2O₃-Al₂O₃.

فرض می کنیم که در واکنش بین نانو ذرات TiO₂ و SiC، کل TiO₂ به TiC تبدیل شده باشد. ایـن موضـوع را مـی *ت*ـوان بـا XRD اثبات کرد. اگر TiO₂ ای وجود داشته باشد که به TiC تبدیل نشده باشد، با Al₂O₃ وارد واکنش خواهد شد و فاز تیتانات آلومینیوم (Al2TiO₅) را تشکیل خواهد داد. این فاز در حالت خالص در دماهای بالاتر از ۲۰۰°C ناپایدار است و وجود آن در دماهای بالا تنها در صورتی ممکن است که عاملهای ثبات دهندهای مثل ZrO₂ ،Mgo و یا SiO₂ در سیستم وجود داشته باشد. تنها عامل ثبات دهنده موجود در این سیستم SiO₂ موجود در SiC اولیه است [۱۵]. بهمنظور وجود و یا عدم وجود TiO₂ در نمونه ها الگوی پراش اشعه ایکس نمونههایی که بالاترین درصد وزنی نانو ذرات TiO₂ را دارا میباشند بررسی شد. همانطور که در شکل (۲) مشاهده می شود هیچ گونه پیکی مبنی بر حضور فاز Al2TiO5 یافت نشد. این موضوع می تواند بیانگر تبدیل تمامی نانو ذرات TiO2 بـه TiC قبل از رسیدن به دمای سینترباشد. اما با توجه به عدم توانایی اشعه ایکس در شناسایی مقادیر بسیار کم، ممکن است مقدار کمی (یک یا دو درصد) از TiO₂ هم وجود داشته باشد.

قالات پژوهشر



شکل ۲– الگوهای پراش اشعه ایکس از نمونههای حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات TiO₂ و ۱۰ درصد وزنی Y₂O₃-Al₂O₃. بنابراین با توجه به نتایج بهدستآمده از الگوهای پراش اشعه ایکس میتوان نتیجه گرفت که در سینتر SiC با استفاده از نانو ذرات TiC، TiO₂ بهصورت درجا در فاز زمینه ایجادشده و کامپوزیت SiC-TiC تشکیل شده است. آنالیز EDS نیز در ادامه این مطلب را تأیید می کند.

۲-۲-بررسی تأثیر افزودنی نانو ذرات ۲iO₂ بر دانسیتهی نسبی نمونهها

تراکم یک سرامیک بستگی بهاندازه ذرت، شکل و توزیع ذرات، در هنگام فشرده شدن و دمای سینتر دارد [۱۵]. که این عوامل با استفاده از آسیاب، پرس و پرس ایزواستاتیک سرد کنترل شدند و دمای مناسب سینتر در این سیستم با توجه به تحقیقات صورت گرفته، ۲۰۰۲ انتخاب شد. در روش سینتر بدون فشار در حضور فاز مایع، واکنش بین ذرات ۲۵یم-۲۵ باعث ایجاد فاز مذاب (۲AG) شده که این فاز به انتقال سریع ذرات SiC کمک میکند. بنابراین میزان این اکسیدها به طور مستقیم بر کسر حجمی فاز مذاب ایجادشده در طول سینتر اثر گذاشته و یک عامل اثرگذار در کنترل دانسیتهی سرامیکها محسوب می شوند. درصورتی که میزان فاز مذاب ایجادشده مناسب نباشد، ذرات SiC را به طور کامل تر نمی کند که درنتیجه مقادیر زیادی تخلخال در نمونه سینتر شده باقی خواهد ماند. زمانی که مقدار و ترکیب فاز مایع مناسب باشد ویسکوزیته آن به انتقال جرم مؤثر و درنهایت بهب و تراکم کمک می کند. ترکیب و دمای پخت تأثیر زیادی بر ویسکوزیته فاز مایع دارد [۲].

شکل (۳) نشان میدهد که دانسیته نمونههای سینترشده با افزایش درصد وزنی نانو ذرات TiO تا حدود ۷/۵ درصد وزنی افزایش مییابد. پس میتوان بیان کرد که دیگر عامل موثر بر دانسیته نمونهها کسر حجمی ذرات TiC است که بـهصورت درجا در زمینه SiC تشکیل شده است. تشکیل ذرات TiC از رشد افراطی دانههای SiC جلوگیری می کنـد. و هـمچنین باعـث کـاهش واکنش بین SiC و 20₁A شده و درنتیجه خروج مواد فرار از نمونهها کاهش دهد، بنـابراین از میـزان تخلخـلها کاسته شـده و دانسیته افزایش مییابد. از طرف دیگر اکتیویته بالا در محل تشکیل ذرات TiC منجر به افزایش نیرومحر که سینترشده و دانسیته نمونهها افزایش مییابد. [۱۲]. بیشترین مقدار دانسیته در نمونه حاوی ۷/۵ درصد وزنی از نانو ذارت TiO مشاهده میشود. اگرچـه حضور نانو ذرات TiO ممکن است به دلیل از دست دادن CO در واکنش تبدیل TiO به افزایش نیرومحر که سینترشده و دانسیته شود، اما در اثر غلبه تاثیر عوامل فزاینده بر عامل کاهنده، افزایش دانسیته در حضور نانو ذرات TiO کاملاً مشهود است. اما زمانی مود، اما در اثر غلبه تاثیر عوامل فزاینده بر عامل کاهنده، افزایش دانسیته در حضور نانو ذرات TiO کاملاً مشهود است. اما زمانی به درصد وزنی نانو ذرات TiO درصد وزنی بیشتر میشود دانسیته در حضور نانو ذرات TiO کاملاً مشهود است. اما زمانی به درصد وزنی نانو ذرات TiO از کالا درصد وزنی بیشتر میشود دانسیته میتواند آگلومره شدن نانو ذرات TiO درزمینه کامپوزیت که درصد وزنی نانو ذرات TiO از کالا درصد وزنی بیشتر میشود دانسیته میتواند آگلومره شدن نانو ذرات Tio درمینه کامپوزیت به درصد وزنی نانو ذرات TiO درمینه کامپوزییت میزان خروج گازهای حاصل از واکنش بیشتر شده و تخلخل های بیشتری بر جای میماند و فاز مایع قابلیت پر کردن تمامی این برسی خواهد شد.



شکل ۳– تغییرات دانسیته نسبی نمونههای سینترشده برحسب مقادیر مختلف از نانو ذرات TiO₂.

۲-۳- بررسی ریزساختار نمونههای سینتر شده

خواص مکانیکی SiC سینترشده با فاز مایع به شدت وابسته به ریز ساختار است. خود ریز ساختار هم متأثر از نوع و مقدار ف از م ایع، نوع پودر آغاز کننده، دما، زمان و اتمسفر سینتر است. [۱۰–۵]. با توجه به ریز ساختار نمونه ها می توان اطلاع اتی هم چون مورفولوژی دانه، اندازه دانه، میزان همگنی توزیع فاز ثانویه و ... را به دست آورد. شکل (۴) تصویر FESEM از سطح نمونه های فاقد نانو ذرات TiO₂، که شامل ۱۰ درصد وزنی کمک سینترهای ۲₂O₃-Al₂O₃ می باشند را نشان می دهد. شرایط سینتر و حضور فاز مایع در زمان سینتر، تأثیر اساسی بر ساختار و خواص بعد از سینتر دارد. در کنار تشکیل فاز ایتریم-آلومینیوم-گارنت (YAG) به عنوان فاز بین دانه ای، بین دانه های SiC، واکنش بین اکسیدها و کاربید سیلیسیم اتفاق می افتد که منجر به تولید گاز شده و کاهش وزن را به دنبال دارد [۱۷].



شکل ۴- تصویر FESEM از سطح پولیش و اچ شده نمونهی فاقد نانو ذرات TiO₂.

در شکل (۵) تأثیر نانو ذرات TiO₂ بر ریزساختار نمونههای سینترشده قابل مشاهده است. حضور نانو ذرات TiO₂ باعث ایجاد ریزساختار با توزیع یکنواخت تری شده است و میزان تخلخلها نیز کاهش یافته است. حضور نانو ذرات TiO₂ به تـراکم ریزساختار کمک کرده است. علت این امر سنتز درجای ذرات TiC در زمینهی SiC است. کسر کوچکی از ذرات TiC رشد دانه SiC را به شدت متوقف می کند و منجر به ایجاد ریزساختار با دانههای ریز تر می شود.

در شکل (۶) تصویری از نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات TiO₂ نشان دادهشده است. در این تصویر سه نوع کنتراست فازی مشاهده می شود. که طبق آنالیز EDS از سطح نمونه های سینتر شده شکل (۲) مشاهده می شود که مناطق خاکستری رنگ، دانه های SiC، نقاط خاکستری روشن دانه های TiC و نواحی روشن بیانگر فاز مایع می باشند. این فاز ها در الگوهای پراش اشعه ایکس نیز مشاهده شدند.

فصلنامه

س امید ک

ایران شماره ۵۷ بهار ۹۸

مقارات يژوهش



شكل ۵- تصاوير FESEM از سطح پوليش و اچ شده a) فاقد نانو ذرات b ،TiO₂) حاوى ۷/۵ درصد از نانو ذرات TiO2.



شکل ۶- تصویر FESEM از سطح پولیش شده بدون اچ، نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات TiO₂.

با توجه به شکل (۲)، عناصر موجود در هر یک از نقاط , B, و C نشان دهنده فازهای TiC ،SiC و YAG میباشند. این نکته حائز اهمیت است که با واکنش بین SiC و نانو ذرات TiO که باعث سنتز در جای ذرات TiC میشود، باید Si بهصورت آزاد در الگوی پراش اشعه ایکس مشاهده میشد تا با اطمینان خاطر تأیید کرد که تمامی نانو ذرات TiO به TiC تبدیل شده است. اما متأسفانه در الگوی پراش اشعه ایکس Si شناسایی نشد. علت این موضوع به پایین بودن نقطه ذوب Si (C^o (۱۴۰۰) برمی گردد. چراکه عمل تبخیر در طول فرایند سینتر اجتناب ناپذیر است. و از طرف دیگر XRD توانایی تشخیص در غلظتهای پایین را دارا نیست. اما آنالیز EDS وجود Si را تأیید کرد. پس میتوان گفت که TiC تولید شده و Si وجود دارد.



شکل ۷- نوع عناصر موجود در نمونه حاوی ۱۰درصد وزنی نانو ذرات TiO₂.

مقارات يژوهشر

برای بررسی توزیع فاز در زمینهی SiC آنالیز map مورد تحلیل قرار می گیرد. به توجه به شکل (۸) مشاهده می شود که توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات فاز ثانویه در نمونه ایجادشده است.



شکل ۸- آنالیز map نقطهای از نمونه حاوی پنج درصد نانو ذرات TiO₂.

در نمونهها توزیع یکنواختی از عناصر فاز ثانویه نشان دادهشده است. این موضوع یکی از دلایل بهبود خواص SiC سینترشده در حضور افزودنیهای اکسیدی است. یکی از دلایل این توزیع یکنواخت استفاده از نانو ذرات TiO2 در نمونهها است. همانطور که در فصل دوم اشاره شد استفاده از نانو ذرات بهعنوان فاز تقویت کننده در زمینه مانع از رشد دانه، و باعث ایجاد توزیع یکنواختی از ذرات فاز ثانویه درزمینهی میشود [۱۸]. در تأیید مباحث گفتهشده در این بخش، آنالیز خطی از نمونه حاوی ده درصد زنی از نانو ذرات TiO₂ در شکل (۹) نشان دادهشده است. در این آنالیز یک خط شامل ده نقطه طوری انتخاب شد که تمام فازهای احتمالی را در بربگیرد. در ابتدا و انتهای این خط مقادیر Si و C از همه عناصر دیگر بیشتر است، این موضوع بیانگر حضور دانههای SiC در ابتدا و انتهای این خط است. در ادامه خط با افزایش عنصر Ti روبرو می شویم که در این حالت غلظت کربن نیز قابل توجه است پس می توان گفت که فاز خاکستری کم رنگ همان ذرات TiC هستند که بهصورت درجا درزمینه ایجادشدهاند. و درنهایت بـ ا افزایش عناصر O، AI و Y تشکیل فاز YAG تأیید می شود.



شکل ۹- آنالیز خطی از نمونه حاوی ۱۰ درصد نانو ذرات TiO₂.

از شکل (۱۰) مشخص است که درصد وزنی نانو ذرات TiO2 اثـر بارزی بـر روی مورفولـوژی و انـدازه ذرات دانـههای SiC در نمونههای سینترشده دارد. با افزایش درصد وزنی نانو ذرات TiO₂، دانههای کشیده SiC نیز افزایش مییابد. دلیل این رفتار مربوط است به برخورد دانههای SiC با ذرات TiC که بهصورت درجا تشکیل شده است. در واقع با برخورد دانههای SiC به ذرات TiC رشد آنها محدود می شود. تغییر در اندازه دانه و مورفولوژی سهم کاملاً متفاوتی در افزایش یا کاهش چقرمگی دارند که در بخش

ير اميد گ

ايران شماره ٥٧ بهار

5

44

چقرمگی مورد بحث قرار میگیرد. همانطور که در شکل نیز پیدا است مورفولوژی غالب ذرات SiC بهصورت هممحور است. تعداد محدودی دانههای کشیده از این ذرات نیز مشاهده میشود.



شکل ۱۰-تصاویر FESEM از سطح نمونههای پولیش شده a) فاقد نانو ذرات b TiO₂) حاوی پنج درصد وزنی نانو ذرات c TiO₂) حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات TiO₂.

دانههای کشیده SiC در مقاومت به انتشار ترک مقاومتر هستند. ذرات TiC رشد دانههای کشیده ضخیم را متوقف می کند ایـن در حالی است که دانههای کشیده نازک SiC بین آنها رشد می کند. همانطور که در شکل پیداست نمونـهی فاقـد نـانو ذرات TiO² دارای دانههای نسبتاً بزرگ با مورفولوژی هممحور است. با افزودن نانو ذرات TiO² به نمونهها، ریزدانه شده و کشیده شدن تعـداد محدودی از دانهها مشهود است.

در نمونههایی که درصد وزنی بالایی از نانو ذرات TiO₂ را دارا میباشند. امکان حضور آگلومرهها بسیار زیـاد است. ایـن موضـوع سبب افت خواص میشود. در این نمونهها فاصله بین ذرات TiC که بهصورت درجـا تـشکیلشـدهانـد کـم مـیشـود و ذرات TiC میتوانند از میان فاز مایع انتقال پیدا کنند، و رشد کنند. بهاینترتیب میکرو سـاختار شـامل پـنج درصـد وزنـی از نـانو ذرات TiO₂ ریزدانهتر است و دانههای کشیده بیشتری نسبت با میکرو ساختار شامل ۱۰ درصد وزنی از نانو ذرات TiO₂ دارد.

Downloaded from jicers.ir on 2025-05-24

DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.5.2

۲-۴-بررسی تأثیر افزودنی نانو ذرات TiO₂ بر سختی نمونهها

سرامیکها جزو سخت ترین مواد شناخته شده هستند. سختی بالای سرامیکهای SiC، به دلیل پیوند کوالانت قوی بین اتـمهای Si و C است. رسیدن به مقادیر بالا از سختی به نحوه سینتر و کمک سینترها وابسته است. از نمونههایی با دانسیته بالا اغلب سختی ویکرز بالا انتظار میرود. بیشترین سختی به دست آمده در نمونههای سینتر ده GPa ۲۷، مربـوط بـه نمونـه حاوی ۷/۵ درصد وزنی از نانو ذرات TiO2 است. شکل (۱۱) مقادیر مربوط به سختی نمونهها را برحسب درصـد وزنـی افزودنـی TiO2 نـشان می دهد.

با افزایش درصد نانو ذرات TiO₂ سختی رو به افزایش است. این افزایش تا ۷/۵ درصد وزنی از نانو ذرات TiO₂ مشاهده می شود و بعد از آن سختی نمونه ها اندکی افت پیدا می کند. این رفتار با دانسیته به دست آمده از نمونه ها کاملاً منطبق است. پس می *ت*وان نتیجه گرفت که سختی نمونه ها با میزان تخلخل موجود در آن ها ارتباط مستقیم دارد. ارتباط بین دانسیته نمونه ها و سختی آن ها در شکل(۱۲) نشان داده شده است. الات پژوهشر



شکل ۱۱- تغییرات سختی نمونهها برحسب مقادیر مختلف از نانو ذرات TiO₂.



شکل ۱۲ – رابطه بین سختی و دانسیته نمونهها بر اساس درصد افزودنی نانو ذرات TiO₂.

افزودن نانو ذرات 2TiO₂به نمونهها منجر به بهبود سختی میشود. چراکه فاز TiC تشکیل شده به خودی خود سخت است و توزیع این فاز در زمینهی SiC منجر به افزایش سختی کل نمونهها می شود. این افزایش در میزان سختی نمونههای حاوی افزودنی نانو ذرات TiO را می توان به ریز شدن دانهها در ریز ساختار به واسطه افزودن نانو ذرات TiO و تشکیل TiC نسبت داد [۱۲]. چرا که ذرات TiO که به صورت درجا در زمینه ی تشکیل شده اند، رشد دانه های SiC را محدود می کنند. طبق معادله تجربی هال – پچ رابطه استحکام و سختی با اندازه دانه های کریستالی به صورت زیر ارائه می شود:

$$\sigma_{\rm Y} = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \tag{7}$$

در این معادله، σ_۲ استحکام تسلیم ماده، σ₀ تنش اصطکاکی شبکه، k مقدار ثابت و d اندازه دانههای کریستالی است. طبق این معادله میتوان بیان نمود که با کاهش اندازه دانه، سختی نمونهها افزایش مییابد.

از طرف دیگر با افزایش در مقدار TiO₂ تا ۱۰ درصد وزنی در ترکیب، میزان سختی نمونههاکاهش یافته است. دلیل این موضوع میتواند آگلومره شدن ذرات با افزایش درصد وزنی نانو ذرات TiO₂ و کاهش دانسیته باشد. همچنین کاهش سختی در اثر افزایش درصد TiC درزمینهی SiC، میتواند به این دلیل باشد که بر مقدار تنش پسماند حاصل از اختلاف ضریب انبساط حرارتی SiC و TiC (^{C-}O⁻⁶OT×2.6=Δ) افزوده شده و ممکن است موجب ایجاد ریزترکها در نمونه سینترشده گردد، درنتیجه سختی افت پیدا میکند [۱۹].

۲–۵–بررسی تأثیر افزودنی نانو ذرات ۲iO₂ بر چقرمگی شکست نمونهها

با توجه به اینکه سرامیکها ترد هستند و این خاصیت جز خواص ذاتی آنها به شمار میرود. دستیابی به چقرمگی شکست مناسب در این مواد همواره موردتوجه پژوهشگران بوده است. با اینکه اغلب پیشرفتها در رسیدن به بهبود چقرمگی شکست

فصلنامه

س امید ک

ابران شماره ٥٧ بهار ٩٩

49

مقارات يژوهش

سرامیک SiC با سینتر فاز مایع انجامشده، اما نتایج بهدست آمده رضایت بخش نیست. یک راه مؤثر برای حل این مشکل استفاده از فاز تقویت کننده در زمینه SiC است. فاز تقویت کننده ایده آل باید خواصی نزدیک به زمینه داشته باشد و عملکرد کامپوزیت را تنزل نبخشد. TiC به علت خواصی هم چون سختی بالا، مدول الاستیک بالا، مقاومت در برابر خوردگی و سایش و به علاوه عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی با SiC اغلب به عنوان فاز تقویت کننده برای بهبود چقرمگی شکست سرامیک SiC مناسب است [۲۰].

تغییرات چقرمگی شکست برحسب درصد نانو ذرات TiO₂ در شکل (۱۳) رسم شده است. مشاهده می شود که با افزایش درصد نانو ذرات TiO₂ تا ۷/۵ درصد وزنی برای نمونهها چقرمگی شکست افزایش مییابد و از این مقدار به بالا چقرمگی شکست کاهش مییابد.



شکل 1۳ – تغییرات چقرمگی شکست نمونهها برحسب مقادیر مختلف از نانو ذرات TiO₂.

با توجه به نتایج بهدست آمده، میزان چقرمگی شکست در نمونهها ، سینترشده در دمای ۲۰۰۵C درجه سانتی گراد ۴/۷MPa.m^{1/2} بود. با افزودن نانو ذرات TiO₂ به نمونهها این مقدار به ۶/۲۵ MPa.m^{1/2} افزایش یافت. کاهش در چقرمگی شکست نمونههای حاوی درصدهای بالاتر از نانو ذرات TiO₂ به علت کاهش دانسیته و تشدید در رشد دانههای TiC است. اما به طور کلی تغییر در مقادیر چقرمگی شکست نمونههای سینترشده از دو عامل اصلی زیر حاصل می شود:

عامل اول، تعامل مستقیم نوک ترک با ذرات TiC است که به صورت درجا درزمینه یتشکیل شده اند. حضور ذرات TiC عموماً منجر به افزایش چقرمگی شکست به خاطر فعال شدن مکانیسمهای افزایش چقرمگی شکست از قبیل استحکام بخشی در اثر تنش پسماند در سیستمهای دو فازی، و انحراف ترک می شود (این دو مکانیسم در ادامه به طور کامل توضیح داده می شود).

مس پسماد در سیستمهای دو فاری، و انجراف ترک می سود (این دو محاییسم در ادامه بخطور کامل توصیح داده می سود). عامل دوم، در اثر تغییر در مورفولوژی و اندازه دانههای SiC به دلیل حضور ذرات TiC است. حضور ذرات TiC منجر بـه کـشیده شدن دانههای SiC می شود. و دانههای کشیده باعث بهبود چقرمگی شکست نمونههای می شود. بر این اساس طبق نظریه فابر و اوانس [۱۱]، دانههای کشیدهی SiC می توانند از طریق رابطه ی زیر موجب بهبود در چقرمگی شکست نمونهها شوند.

Downloaded from jicers.ir on 2025-05-24

DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.5.2

$$K_{m} = K_{eq} (1 + 0.28V) \frac{1}{d}$$
 (7)

در این رابطه، K_m چقرمگی شکست زمینه SiC چقرمگی شکست دانههای هم محور SiC کسر حجمی دانههای کـشیده شده در زمینهی SiC و $\frac{1}{b}$ نسبت طول به عرض دانهها کشیده شده SiC است.

در شکل (۱۰) ریز دانه شدن و کشیده شدن دانههای SiC کاملاً قابل مشاهده است. این موضوع که دانههای کشیده نسبت به دانههای هم محور، مقاومت بیشتری در مقابل انتشار ترک دارند به اثبات رسیده است. اما با توجه به اینکه کسر حجمی دانههای کشیده شده ناچیز است تأثیر آنها نیز در افزایش میزان چقرمگی شکست کامپوزیت بسیار کم است. پس در ادامه به بررسی تأثیر مکانیسمهای چقرمگی مطرح شده در بالا بررسی میشود.

۲-۶-بررسی مکانیسمهای چقرمگی در کامپوزیت SiC-TiO₂

برای بررسی مکانیسمهای چقرمگی، با استفاده از فرورونده ویکرز در فشار ۳۰ بار روی سطح پولیش شده چند نمونه ترک ایجاد شد. و از ترکهای ایجادشده تصاویر FESEM تهیه گردید. ترک ایجادشده در این نمونهها به صورت عمده از مرزدانهها که حاوی لات يژوهشر

فاز ثانویه YAG میباشند، عبور میکند. فاز YAG یک فاز اکسیدی ضعیف است پس ترکها معمولاً در مسیری حرکت میکننـد که این فاز حضور دارد. فاز مایع موجود منجر به تغییر ماهیت شکست از درون دانهای به بیندانهای میشود که این امر تـا حـدی به بهبودی چقرمگی شکست کمک میکند.

همانطور که در بخش قبلی نیز اشاره شد با توجه به کم بودن کسر حجمی دانههای کشیده شده افزایش چقرمگی شکست بر اساس این مکانیسم محدود است. اما تنش پسماند حرارتی اطراف دانههای TiC حاصل از عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی بین TiC و SiC منجر به افزایش چقرمگی شکست نمونهها میشود. یکی از مهمترین اثرات افزودن ذرات تقویت کننده به فاز زمینه، ایجاد تنش پسماند است. تنش پسماند ناشی از عدم تطابق انبساط حرارتی بین ذرات تقویت کننده و زمینه در حین فرایند سرمایش در مرحله سینتر تولید میشود به این ترتیب که تنش فشاری پسماند اطراف ذرات OTI، تنش کششی در نوک ترک را کاهش میدهد و درنتیجه منجر به افزایش چقرمگی شکست نمونهها میشود. به نظر می رسد مهم ترین مکانیسم توقف، انحراف و پلزنی ترک توسط ذرات فاز تقویت کننده TiC است که باعث افزایش چقرمگی شکست میشود.



شکل ۱۴ – تصویر FESEM از سطح نمونه پولیش شده ۷/۵ درصد وزنی از نانو ذرات TiO₂ و حاوی ۱۰ درصد Y₂O₃-Al₂O₃.

مکانیسم انحراف ترک در تصاویر مشاهده میشود به علت حضور فاز اکسیدی در زمینهی است. منحرف شدن ترک توسط ایـن فاز سبب کاهش انرژی ترک و درنهایت افزایش چقرمگی شکست نمونهها خواهد شد. البته انحراف ترک میتواند در اثـر برخـورد ترک با ذرات TiC نیز صورت بگیرد. حضور ذرات TiC و دانههای کشیده SiC نیز منجر به پلزنی ترک شده است. ایـن مکانیـسم نیز انرژی نوک ترک را کاهش داده و منجر به افزایش چقرمگی شکست میگردد.

۳-نتیجه گیری

تمامی نمونهها در دمای ۲۵۰۰۵۰ و با کاهش دمای سینتر از ۹۰ دقیقه به ۶۰ دقیقه در اتمسفر آرگون با موفقیت سینتر شدند. استفاده از نانو ذرات TiO در سینتر SiC، باعث تشکیل کامپوزیت SiC-TiC شد. بهاینترتیب که نانو ذرات TiO با کربن SiC وارد واکنش شده و ذرات TiC بهصورت درجا در فاز زمینه ایجاد شدند.

حضور فازهای ۲iC ،SiC و ۱:۱ توسط آنالیز فازی اشعه ایکس به اثبات رسید.

اکسیدهای Y2O3-AI2O3 با SiO2 موجود در سطح SiC وارد واکنش شده و فاز YAG را تشکیل دادند که این فاز منجـر بـه بهبـود دانسیته نمونهها بعد از سینتر شد.

ذرات تشکیلشدهی TiC در فاز زمینه توزیع یکنواختی داشتند. و مورفولوژی غالب ذرات SiC بهصورت هممحور بود. البتـه تعـداد محدودی از دانههای کشیده SiC نیز مشاهده شد.

فصلنامه

یر امبر ا

ايران

شماره ٥٧ بهار

<

۵1

توزیع یکنواخت از ذرات تقویت کننده TiC در فاز زمینه SiC، از طریق ایجاد تنشهای فشاری پسماند و مکانیسمهای انحراف و پلزنی ترک منجر به بهبود چقرمگی شکست نمونهها پس از سینتر از ۴/۷ MPa.m^{1/2} به ۶/۲۵ MPa.m^{1/2} شد. در نمونهها بهترین خواص مربوط به نمونه حاوی ۷/۵ درصد از نانو ذرات TiO بود. در این نمونه دانسیته نسبی ۹۷ درصد،

يقرمكي شكست ۶/۲۵ MPa.m^{1/2} مدول الاستيك۴۰۱/۰۸ GPa و ميكرو سختي ۲۷/۰۳ GPa حاصل گرديد.

مراجع

مقالات پژوهشی

- [1] Eom, J.-H., Kim, Y.-W., & Song, I.-H., Effect of additive composition on mechanical properties of pressureless sintered silicon carbide ceramics sintered with alumina, aluminum nitride and yttria. Metals and Materials International, 2015. 21(3): p. 525-530.
- [2] Huang, Z., Jia, D., Zhou, Y., & Liu, Y., A new sintering additive for silicon carbide ceramic. Ceramics International, 2003. 29(1): p. 13-17.
- [3] Zhou, Y., Tanaka, H., Otani, S., & Bando, Y., Low-Temperature Pressureless Sintering of alpha-SiC with Al4C3-B4C-C Additions. Journal of the American Ceramic Society, 1999. 82(8): p. 1959-1964.
- [4] Mao-lin, X., De-li, L., Xiao-Bin, X., Bang-yi, L., Chang'an, C., & Wei-yuan, L., Densification of nano-SiC by ultra-high pressure effects of time, temperature and pressure. Fusion Engineering and Design, 2010. 85(7): p. 964-968.
- [5] Yang, H., Zhang, L., Guo, X., Zhu, X., & Fu, X., Pressureless sintering of silicon carbide ceramics containing zirconium diboride. Ceramics International, 2011. 37(6): p. 2031-2035.
- [6] Strecker, K. and M.-J. Hoffmann, Effect of AlN-content on the microstructure and fracture toughness of hotpressed and heat-treated LPS–SiC ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 2005. 25(6): p. 801-807.
- [7] Borrero-López, O., Ortiz, A. L., Guiberteau, F., & Padture, N. P., Effect of liquid-phase content on the contact-mechanical properties of liquid-phase-sintered α-SiC. Journal of the European Ceramic Society, 2007. 27(6): p. 2521-2527.
- [8] Zawrah, M. and L. Shaw, Liquid-phase sintering of SiC in presence of CaO. Ceramics international, 2004. 30(5): p. 721-725.
- [9] Suzuki, K. and M. Sasaki, Microstructure and mechanical properties of liquid-phase-sintered SiC with AIN and Y 2 O 3 additions. Ceramics International, 2005. 31(5): p. 749-755.
- [10] Gomez, E., Echeberria, J., Iturriza, I., & Castro, F., Liquid phase sintering of SiC with additions of Y 2 O 3, Al 2 O 3 and SiO 2. Journal of the European Ceramic Society, 2004. 24(9): p. 2895-2903.
- [11] Liang, H., Yao, X., Zhang, H., Liu, X., & Huang, Z., In situ toughening of pressureless liquid phase sintered α-SiC by using TiO 2. Ceramics International, 2014. 40(7): p. 10699-10704.
- [12] Bucevac, D., Matovic, B., Boskovic, S., Zec, S., & Krstic, V., Pressureless sintering of internally synthesized SiC-TiB 2 composites with improved fracture strength. Journal of Alloys and Compounds, 2011. 509(3): p. 990-996.
- [13] Tani, T., Processing, microstructure and properties of in-situ reinforced SiC matrix composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999. 30(4): p. 419-423.
- [14] Lee, S.-H., Guo, S., Tanaka, H., Kurashima, K., Nishimura, T., & Kagawa, Y., Thermal decomposition, densification and mechanical properties of AIN–SiC (–TiB 2) systems with and without B, B 4 C and C additives. Journal of the European Ceramic Society, 2008. 28(8): p. 1715-1722.
- [15] Ahmoye, D. and V.D. Krstic, Reaction sintering of SiC composites with in situ converted TiO2 to TiC. Journal of materials science, 2015. 50(7): p. 2806-2812.
- [16] Marchi, J., J.C. Bressiani, and A.H.A. Bressiani. Sintering of silicon carbide ceramics with additives based on the (Y2O3-Al2O3-SiO2) system. in Advances in Science and Technology. 2006. Trans Tech Publ.
- [17] Ihle, J., M. Herrmann, and J. Adler, Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part I:: Interaction between Al2O3 and SiC. Journal of the European Ceramic Society, 2005. 25(7): p. 987-995.
- [18] H.Hofmann, J.D.a., nonmaterial Swiss Federal Institute of Technology. 1996-2003.
- [19] Liang, H., Yao, X., Huang, Z., Zeng, Y., & Su, B., Thermal shock behavior of pressureless liquid phase sintered SiC ceramics. Ceramics International, 2016. 42(7): p. 8677-8683.
- [20] Kim, Y.-W., S.-G. Lee, and Y.-I. Lee, Pressureless sintering of SiC-TiC composites with improved fracture toughness. Journal of materials science, 2000. 35(22): p. 5569-5574.

فصلنامه

سرامیک ایران شمارہ ۵۷ بھار

<