



مهندس زینب خویشوند،  
نویسنده‌ی اول مقاله، دانشگاه  
صنعتی مالک اشتر

zeynab.khishvand71@gmail.com

## بررسی تأثیر نانو ذرات $TiO_2$ بر رفتار سینتر فاز مایع $SiC-Al_2O_3-Y_2O_3$

زینب خویشوند\*، حمیدرضا بهاروندی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر

**چکیده:** در این تحقیق تأثیر نانو ذرات  $TiO_2$  بر خواص فیزیکی و مکانیکی سرامیک  $SiC$  با روش سینتر فاز مایع بدون فشار بررسی شد. استفاده از افزودنی‌های  $Al_2O_3-Y_2O_3$  باعث ایجاد فاز مایع، و افزایش سینتر پذیری  $SiC$  شد. هم‌چنین استفاده از نانو ذرات  $TiO_2$  (از ۰ 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 کاهش دمای سینتر از  $1950^{\circ}C$  به  $1900^{\circ}C$  شد.

بهترین خواص به‌دست‌آمده مربوط به نمونه حاوی ۷/۵ درصد وزنی نانو ذرات  $TiO_2$  بود. در این نمونه دانسیته نسبی ۹۷ درصد، چقرمگی شکست  $6/25 MPa.m^{1/2}$ ، مدول الاستیک  $401/08 GPa$  و میکرو سختی  $27/03 GPa$  حاصل گردید. فازهای تشکیل شده و ریزساختار نمونه‌ها، پس از سینتر با استفاده از آنالیز  $XRD$  و تصاویر  $FESEM$  مورد تحلیل قرار گرفت.

**کلمات کلیدی:** نانو ذرات  $TiO_2$ ، سینتر فاز مایع، سینتر بدون فشار، سنتز درجا.

### ۱- مقدمه

$SiC$  یک ماده مهندسی مهم است که خواص منحصر به فردی از قبیل مدول الاستیک بالا، چقرمگی و سختی بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی خوب، ضریب انبساط حرارتی کم، استحکام بالا، مقاومت عالی در برابر اکسیداسیون و خوردگی، هدایت حرارتی بالا و ... دارد. بنابراین  $SiC$  برای کاربردهای دامبالا و کاربردهای صنعتی بسیاری مناسب است [۱-۳]. اما این گستره وسیع کاربرد به علت قابلیت سینتر پذیری ضعیف و پایین بودن چقرمگی شکست محدود می‌شود. برای بهبود قابلیت سینتر پذیری  $SiC$  چندین روش سینتر وجود دارد: سینتر بدون فشار حالت جامد، سینتر بدون فشار در حضور فاز مایع، سینتر با پرس گرم، سینتر با فشار گاز و ... در مقایسه این روش‌ها، روش سینتر بدون فشار در حضور فاز مایع به علت سهولت انجام کار، تجهیزات نسبتاً ارزان مورد نیاز، کارایی بالا و قابلیت تولید اشکال پیچیده، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. هم‌چنین در این روش دمای سینتر نسبت به سایر روش‌ها پایین‌تر است. در نتیجه عملکرد مکانیکی بالایی از سرامیک  $SiC$  مشاهده می‌شود. پس این روش علاوه بر بالا بردن قابلیت سینتر پذیری سرامیک  $SiC$  باعث بهبود خواص مکانیکی و افزایش چقرمگی شکست این سرامیک می‌شود. سینتر فاز مایع معمولاً نیازمند اکسیدهایی مانند  $(Al_2O_3-Y_2O_3)$  به‌عنوان افزودنی‌های پخت برای بهبود سینتر 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  $Al_2O_3-Y_2O_3$  استفاده کرد تا منجر به بهبود خواص نهایی گردد [۴].

رسیدن به تراکم مورد نظر بدون افزودنی، سخت است. زیرا پیوند  $Si-C$  کووالانت است و  $SiC$  ضریب نفوذپذیری کمی دارد. امروزه افزودنی‌های که به‌عنوان کمک سینتر برای سینتر  $SiC$  در فاز مایع استفاده می‌شوند، از تنوع وسیعی برخوردارند. مواد افزودنی مورد استفاده به‌منظور بهبود فرآوری، منجر به ایجاد فاز ثانویه و نهایتاً ضعف در برخی از خواص می‌شوند. علاوه بر این اثر مواد افزودنی تا حد زیادی بستگی به همگن بودن توزیع آن‌ها دارد. خواص مکانیکی  $SiC$  سینتر شده با

فاز مایع به شدت وابسته به میکروساختار خود متأثر از نوع و مقدار فاز مایع، نوع پودر آغازکننده، دما، زمان و اتمسفر سینتر است. آگاهی از پارامترهای فرایند سینتر، ساختار و خواص مکانیکی، اساسی برای به دست آوردن SiC با خواص موردنظر است [۵-۱۰].

با توجه به تحقیقات صورت گرفته  $TiO_2$  می تواند یک افزودنی مؤثر، در کنار  $Al_2O_3-Y_2O_3$  برای سینتر SiC باشد. وجود کربن در کنار  $TiO_2$  منجر به واکنش درجا، و تشکیل TiC در فاز زمینه شود. سنتز درجای TiC در زمینه ی SiC از رشد دانه جلوگیری می کند و منجر به بهبود خواص از جمله چقرمگی شکست می شود [۱۱-۱۴].

هدف از انجام این پروژه، بررسی تأثیر استفاده از نانو ذرات  $TiO_2$  در نسبت های 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  $Al_2O_3-Y_2O_3$  است. علاوه بر این انتظار می رود که TiC طبق واکنش زیر در دمای  $1800^\circ C$  به صورت درجا، در زمینه ی SiC سنتز شود [۱۱]:



به نظر می رسد که استفاده از ذرات  $TiO_2$  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  $TiO_2$  در سنتز درجای TiC منجر به تولید این ذرات در ابعاد بسیار ریزتر در فاز زمینه خواهد شد. توزیع همگن و اندازه دانه ریز از ذرات TiC در فاز زمینه بهبود خواص مکانیکی و چقرمگی شکست را به دنبال خواهد داشت. مکانیزم های چقرمگی بخشی نانو ذرات  $TiO_2$  بر سرامیک SiC عمدتاً، تنش های پسماند حرارتی، انحراف ترک و پل زدن است. در نهایت انتظار می رود که استفاده از نانو ذرات  $TiO_2$  و افزودنی های  $Al_2O_3-Y_2O_3$  باعث کاهش زمان و دمای سینتر SiC، شود.

### فعالیت های تجربی

در این تحقیق  $SiC$ ،  $Al_2O_3$ ،  $Y_2O_3$  و نانو  $TiO_2$  به عنوان پودرهای اولیه، بر اساس درصد وزنی های مشخص با هم مخلوط شدند. تشکیل ذرات TiC طبق واکنش زیر در دمای  $1800^\circ C$  رخ می دهد.



طبق دیاگرام فازی دوتایی  $Y_2O_3-Al_2O_3$  ترکیب مناسب از این دو اکسید انتخاب شد به طوری که پس از سینتر، فاز YAG در نمونه ها تشکیل شود.

جدول ۱- ترکیب نمونه ها

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Wt%)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Wt%)	TiO <sub>2</sub> (Wt%)	SiC (Wt%)	نمونه
۴/۳	۵/۷	۰	۹۰	۱
۴/۳	۵/۷	۱	۸۹	۲
۴/۳	۵/۷	۳	۸۷	۳
۴/۳	۵/۷	۵	۸۵	۴
۴/۳	۵/۷	۷/۵	۸۲/۵	۵
۴/۳	۵/۷	۱۰	۸۰	۶

پس از توزین مواد اولیه، عملیات آسیاب با کمک آسیاب سیاره ای به مدت سه ساعت و با سرعت  $2000 \text{ rpm}$  به همراه اتانول انجام شد. سپس به منظور حذف اتانول دوغاب حاصل به مدت ۵ ساعت در خشک کن حرارتی در دمای  $100^\circ C$  قرار داده شد. بعد از خشک شدن، پودر به دست آمده از الک با مش ۶۰ به منظور گرانوله شدن پودر و یکنواختی آن، رد شد.

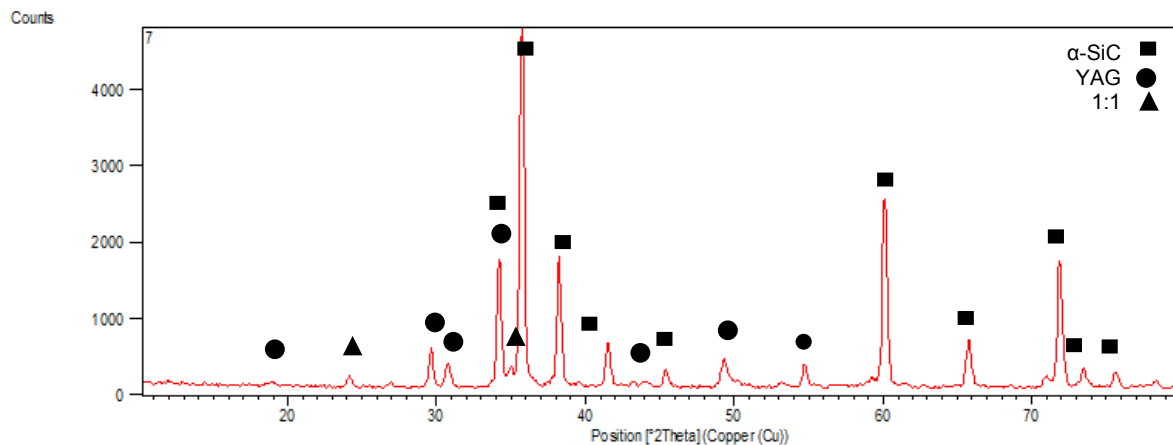
سپس قطعات خام به جهت انجام عملیات سینتر با استفاده از پرس هیدرولیک، به شکل استوانه هایی با قطر  $1/6 \text{ cm}$  و ارتفاع

۰/۷cm در فشار ۳۰ بار شکل دهی 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 ۶۰۰°C به منظور خروج گازهای محبوس، با سرعت ۱°C/min انجام شد. هم‌هی نمونه‌ها تا دمای ۱۶۰۰°C با سرعت ۱°C/min، و از ۱۶۰۰°C تا ۱۹۰۰°C با سرعت ۲°C/min در اتمسفر آرگون سینتر شدند. در حین سینتر نمونه‌ها، دما در ۱۸۰۰°C به مدت نیم ساعت متوقف شد تا واکنش بین SiC و نانو ذرات TiO<sub>2</sub> صورت پذیرد، 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

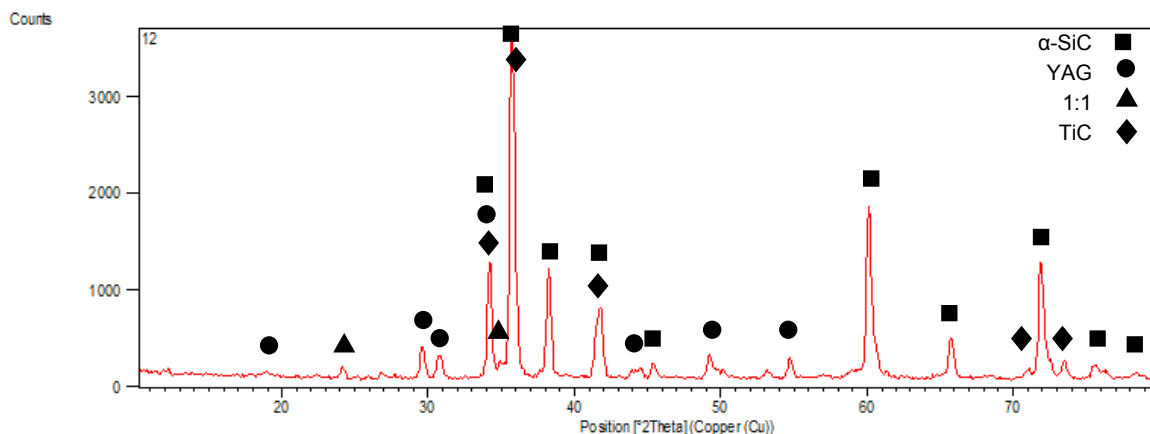
### ۲-۱- بررسی آنالیز فازی نمونه‌های سینتر شده

در شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه فاقد نانو ذرات TiO<sub>2</sub> ارائه شده است. فاز اصلی که در این الگو مشاهده شد α-SiC است. با توجه به مواد اولیه استفاده شده و نسبت آن‌ها، تشکیل فاز YAG (5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) مورد انتظار بود. تشکیل این فاز نتیجه کریستالیزاسیون فاز مایع بین ذرات Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> است. این فاز در نمونه مشاهده شد. هم‌چنین مقدار کمی از ۱:۱ (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) شناسایی شد. تشکیل این فاز به علت واکنش بین Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و SiC و از دست دادن آلومینا از طریق خروج گاز Al<sub>2</sub>O از سیستم است.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌ی فاقد نانو ذرات TiO<sub>2</sub> و حاوی ۱۰ درصد وزنی Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

فرض می‌کنیم که در واکنش بین نانو ذرات TiO<sub>2</sub> و SiC، کل TiO<sub>2</sub> به TiC تبدیل شده باشد. این موضوع را می‌توان با XRD اثبات کرد. اگر TiO<sub>2</sub> وجود داشته باشد که به TiC تبدیل نشده باشد، با Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> وارد واکنش خواهد شد و فاز تیتانات آلومینیوم (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) را تشکیل خواهد داد. این فاز در حالت خالص در دماهای بالاتر از ۷۰۰°C ناپایدار است و وجود آن در دماهای بالا تنها در صورتی ممکن است که عامل‌های ثبات دهنده‌ای مثل MgO، ZrO<sub>2</sub> یا SiO<sub>2</sub> در سیستم وجود داشته باشد. تنها عامل ثبات دهنده موجود در این سیستم SiO<sub>2</sub> موجود در SiC اولیه است [۱۵]. به منظور وجود و یا عدم وجود TiO<sub>2</sub> در نمونه‌ها الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌هایی که بالاترین درصد وزنی نانو ذرات TiO<sub>2</sub> را دارا می‌باشند بررسی شد. همانطور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود هیچ‌گونه پیکی مبنی بر حضور فاز Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> یافت نشد. این موضوع می‌تواند بیانگر تبدیل تمامی نانو ذرات TiO<sub>2</sub> به TiC قبل از رسیدن به دمای سینتر باشد. اما با توجه به عدم توانایی اشعه ایکس در شناسایی مقادیر بسیار کم، ممکن است مقدار کمی (یک یا دو درصد) از TiO<sub>2</sub> هم وجود داشته باشد.



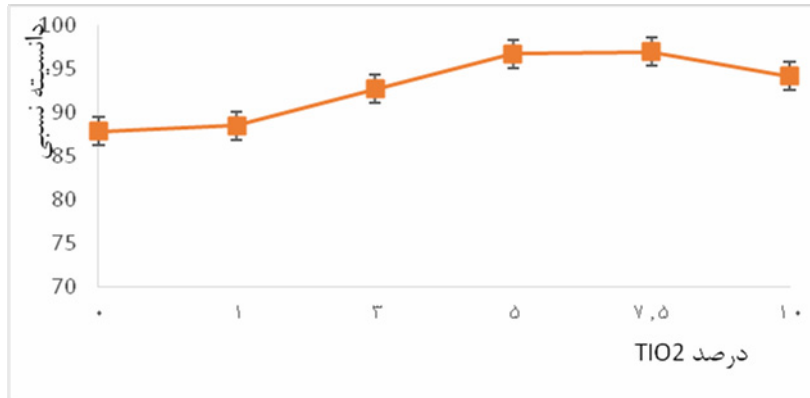
شکل ۲- الگوهای پراش اشعه ایکس از نمونه‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات  $TiO_2$  و ۱۰ درصد وزنی  $Y_2O_3-Al_2O_3$ .

بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده از الگوهای پراش اشعه ایکس می‌توان نتیجه گرفت که در سینتر  $SiC$  با استفاده از نانو ذرات  $TiO_2$ ،  $TiC$  به صورت درجا در فاز زمینه ایجاد شده و کامپوزیت  $SiC-TiC$  تشکیل شده است. آنالیز EDS نیز در ادامه این مطلب را تأیید می‌کند.

## ۲-۲- بررسی تأثیر افزودنی نانو ذرات $TiO_2$ بر دانسیته‌ی نسبی نمونه‌ها

تراکم یک سرامیک بستگی به اندازه ذرت، شکل و توزیع ذرات، در هنگام فشردن 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،  $1900^\circ C$  انتخاب شد. در روش سینتر بدون فشار در حضور فاز مایع، واکنش بین ذرات  $Y_2O_3-Al_2O_3$  باعث ایجاد فاز مذاب (YAG) شده که این فاز به انتقال سریع ذرات  $SiC$  کمک می‌کند. بنابراین میزان این اکسیدها به طور مستقیم بر کسر حجمی فاز مذاب ایجاد شده در طول سینتر اثر گذاشته و یک عامل اثر گذار در کنترل دانسیته‌ی سرامیک‌ها محسوب می‌شوند. در صورتی که میزان فاز مذاب ایجاد شده مناسب نباشد، ذرات  $SiC$  را به طور کامل تر نمی‌کند که در نتیجه مقادیر زیادی تخلخل در نمونه‌های سینتر شده باقی خواهد ماند. زمانی که مقدار و ترکیب فاز مایع مناسب باشد ویسکوزیته آن به انتقال جرم مؤثر و در نهایت بهبود تراکم کمک می‌کند. ترکیب و دمای پخت تأثیر زیادی بر ویسکوزیته فاز مایع دارد [۱۶].

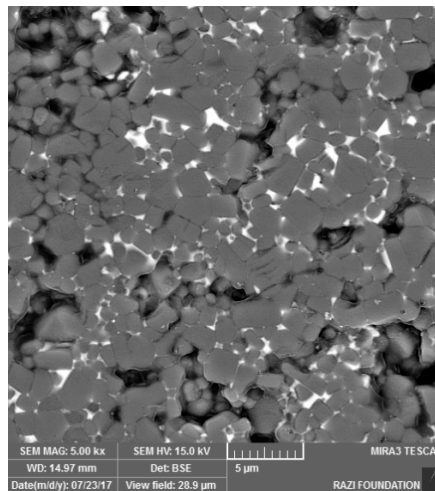
شکل (۳) نشان می‌دهد که دانسیته نمونه‌های سینتر شده با افزایش درصد وزنی نانو ذرات  $TiO_2$  تا حدود ۷/۵ درصد وزنی افزایش می‌یابد. پس می‌توان بیان کرد که دیگر عامل مؤثر بر دانسیته نمونه‌ها کسر حجمی ذرات  $TiC$  است که به صورت درجا در زمینه‌ی  $SiC$  تشکیل شده است. تشکیل ذرات  $TiC$  از رشد افراطی دانه‌های  $SiC$  جلوگیری می‌کند. و همچنین باعث کاهش واکنش بین  $SiC$  و  $Al_2O_3$  شده و در نتیجه خروج مواد فرار از نمونه‌ها کاهش دهد، بنابراین از میزان تخلخل‌ها کاسته شده و دانسیته افزایش می‌یابد. از طرف دیگر اکتیویته بالا در محل تشکیل ذرات  $TiC$  منجر به افزایش نیرو محرکه سینتر شده و دانسیته نمونه‌ها افزایش می‌یابد [۱۱]. بیشترین مقدار دانسیته در نمونه حاوی ۷/۵ درصد وزنی از نانو ذرات  $TiO_2$  مشاهده می‌شود. اگرچه حضور نانو ذرات  $TiO_2$  ممکن است به دلیل از دست دادن  $CO$  در واکنش تبدیل  $TiO_2$  به  $TiC$  باعث ایجاد تخلخل در نمونه‌ها شود، اما در اثر غلبه تأثیر عوامل فزاینده بر عامل کاهنده، افزایش دانسیته در حضور نانو ذرات  $TiO_2$  کاملاً مشهود است. اما زمانی که درصد وزنی نانو ذرات  $TiO_2$  از ۷/۵ درصد وزنی بیشتر می‌شود دانسیته کاهش می‌یابد. این کاهش دانسیته در نمونه‌های سری اول از پنج درصد وزنی به بعد مشاهده شد. علت این کاهش دانسیته می‌تواند آگلومره شدن نانو ذرات  $TiO_2$  در زمینه‌ی کامپوزیت باشد. علت دیگر به افزایش تخلخل‌های اضافی در مقادیر بالای نانو ذرات  $TiO_2$  برمی‌گردد. چراکه با افزایش نانو ذرات  $TiO_2$  میزان خروج گازهای حاصل از واکنش بیشتر شده و تخلخل‌های بیشتری بر جای می‌ماند و فاز مایع قابلیت پر کردن تمامی این تخلخل‌ها را نخواهد داشت. در ادامه میزان تخلخل، افت وزنی و انقباض خطی که همگی بر مقدار دانسیته نمونه‌ها مؤثرند بررسی خواهند شد.



شکل ۳- تغییرات دانسیته نسبی نمونه‌های سینتر شده برحسب مقادیر مختلف از نانو ذرات  $\text{TiO}_2$ .

### ۳-۲- بررسی ریزساختار نمونه‌های سینتر شده

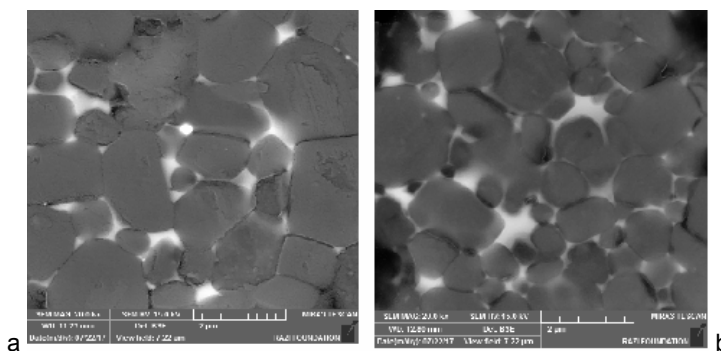
خواص مکانیکی SiC سینتر شده با فاز مایع به شدت وابسته به ریزساختار است. خود ریزساختار هم متأثر از نوع و مقدار فاز مایع، نوع پودر آغاز کننده، دما، زمان و اتمسفر سینتر است. [۵-۱۰]. با توجه به ریزساختار نمونه‌ها می‌توان اطلاعاتی هم چون مورفولوژی دانه، اندازه دانه، میزان همگنی توزیع فاز ثانویه و ... را به دست آورد. شکل (۴) تصویر FESEM از سطح نمونه‌های فاقد نانو ذرات  $\text{TiO}_2$ ، که شامل ۱۰ درصد وزنی کمک سینترهای  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  می‌باشند را نشان می‌دهد. شرایط سینتر و حضور فاز مایع در زمان سینتر، تأثیر اساسی بر ساختار و خواص بعد از سینتر دارد. در کنار تشکیل فاز ایتريم-آلومینیوم-گارنت (YAG) به‌عنوان فاز بین‌دانه‌ای، بین دانه‌های SiC، واکنش بین اکسیدها و کاربید سیلیسیم اتفاق می‌افتد که منجر به تولید گاز شده و کاهش وزن را به دنبال دارد [۱۷].



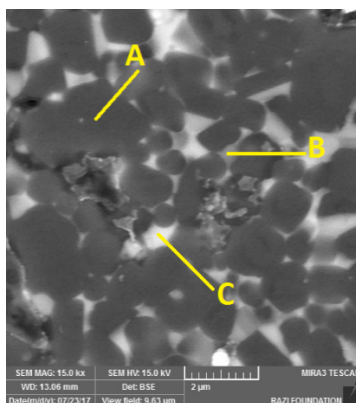
شکل ۴- تصویر FESEM از سطح پولیش و اچ شده نمونه‌ی فاقد نانو ذرات  $\text{TiO}_2$ .

در شکل (۵) تأثیر نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  بر ریزساختار نمونه‌های سینتر شده قابل مشاهده است. حضور نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  باعث ایجاد ریزساختار با توزیع یکنواخت‌تری شده است و میزان تخلخل‌ها نیز کاهش یافته است. حضور نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  به تراکم 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 می‌کند و منجر به ایجاد ریزساختار با دانه‌های ریزتر می‌شود.

در شکل (۶) تصویری از نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  نشان داده شده است. در این تصویر سه نوع کنتراست فازی مشاهده می‌شود. که طبق آنالیز EDS از سطح نمونه‌های سینتر شده شکل (۷) مشاهده می‌شود که مناطق خاکستری رنگ، دانه‌های SiC، نقاط خاکستری روشن دانه‌های TiC و نواحی روشن بیانگر فاز مایع می‌باشند. این فازها در الگوهای پراش اشعه ایکس نیز مشاهده شدند.

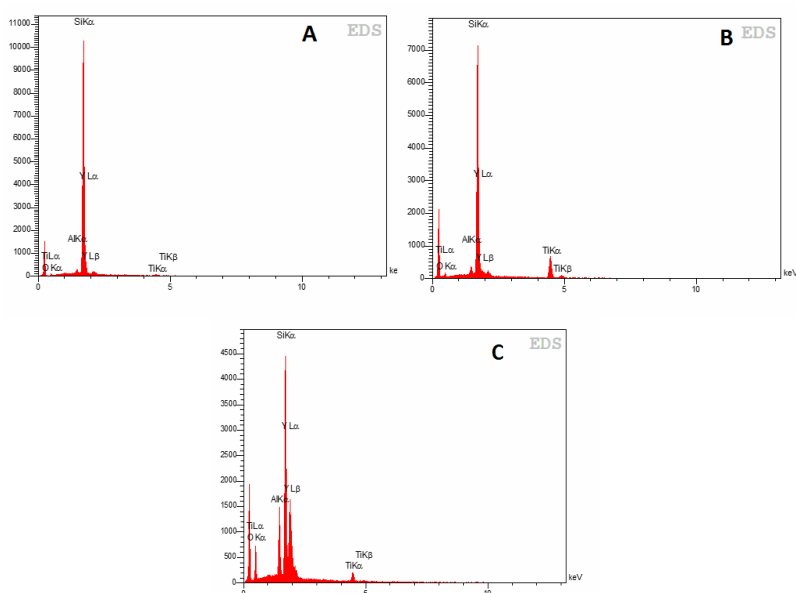


شکل ۵- تصاویر FESEM از سطح پولیش و اچ شده (a) فاقد نانو ذرات  $\text{TiO}_2$ ، (b) حاوی ۷/۵ درصد از نانو ذرات  $\text{TiO}_2$ .



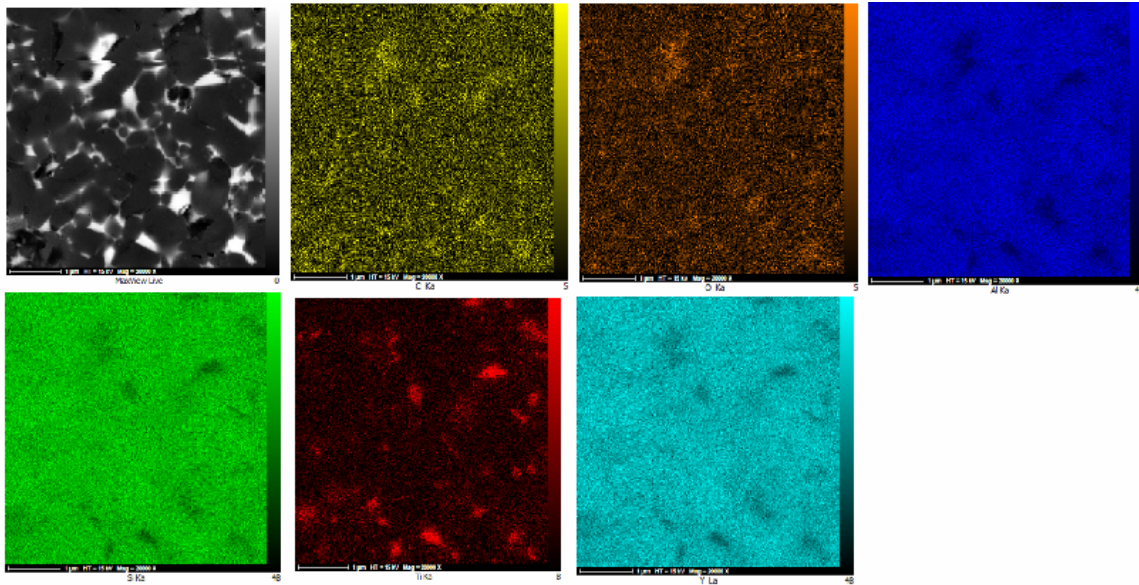
شکل ۶- تصویر FESEM از سطح پولیش شده بدون اچ، نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات  $\text{TiO}_2$ .

با توجه به شکل (۷)، عناصر موجود در هر یک از نقاط A, B, C و نشان دهنده فازهای SiC, TiC و YAG می‌باشند. این نکته حائز اهمیت است که با واکنش بین SiC و نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  که باعث سنتز در جای ذرات TiC می‌شود، باید Si به صورت آزاد در الگوی پراش اشعه ایکس مشاهده می‌شد تا با اطمینان خاطر تأیید کرد که تمامی نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  به TiC تبدیل شده است. اما متأسفانه در الگوی پراش اشعه ایکس Si شناسایی نشد. علت این موضوع به پایین بودن نقطه ذوب Si ( $1400^\circ\text{C}$ ) برمی‌گردد، چراکه عمل تبخیر در طول فرایند سینتر اجتناب‌ناپذیر 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.



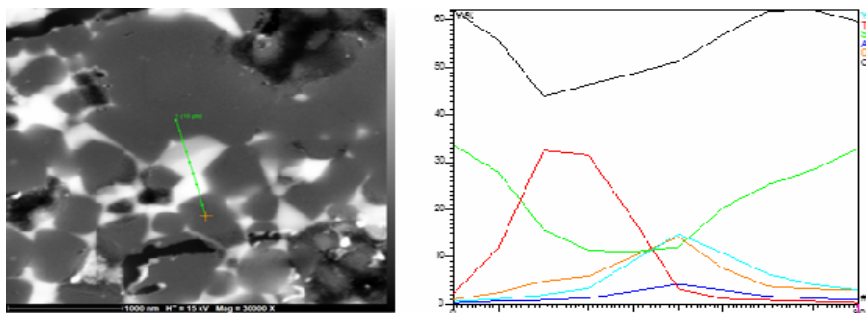
شکل ۷- نوع عناصر موجود در نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات  $\text{TiO}_2$ .

برای بررسی توزیع فاز در زمینه ی SiC آنالیز map مورد تحلیل قرار می‌گیرد. به توجه به شکل (۸) مشاهده می‌شود که توزیع نسبتاً یکنواختی از ذرات فاز ثانویه در نمونه ایجاد شده است.



شکل ۸- آنالیز map نقطه‌ای از نمونه حاوی پنج درصد نانو ذرات  $TiO_2$ .

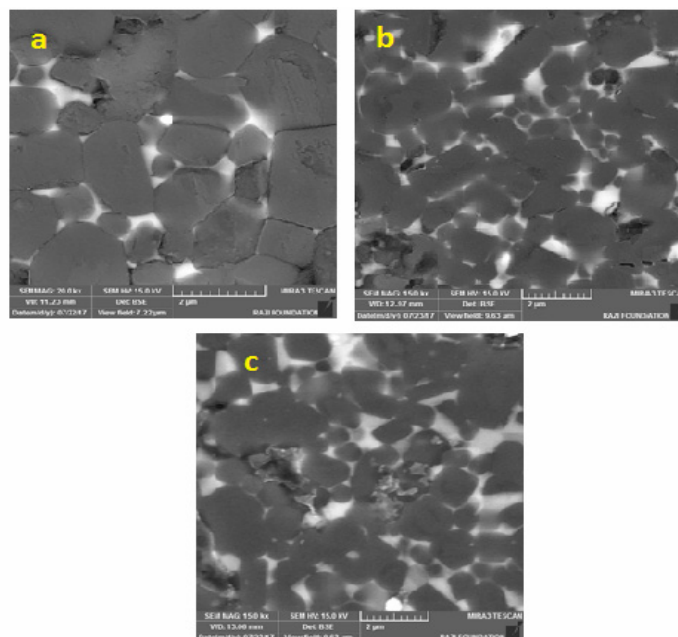
در نمونه‌ها توزیع یکنواختی از عناصر فاز ثانویه نشان داده شده است. این موضوع یکی از دلایل بهبود خواص SiC سینتر شده در حضور افزودنی‌های اکسیدی است. یکی از دلایل این توزیع یکنواخت استفاده از نانو ذرات  $TiO_2$  در نمونه‌ها است. همانطور که در فصل دوم اشاره شد استفاده از نانو ذرات به‌عنوان فاز تقویت‌کننده در زمینه‌ی مانع از رشد دانه، و باعث ایجاد توزیع یکنواختی از ذرات فاز ثانویه در زمینه می‌شود [۱۸]. در تأیید مباحث گفته‌شده در این بخش، آنالیز خطی از نمونه حاوی ده درصد زنی از نانو ذرات  $TiO_2$  در شکل (۹) نشان داده شده است. در این آنالیز یک خط شامل ده نقطه طوری انتخاب شد که تمام فازهای احتمالی را در برگیرد. 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 می‌شویم که در این حالت غلظت کربن نیز قابل توجه است پس می‌توان گفت که فاز خاکستری کم رنگ همان ذرات TiC هستند که به‌صورت درجا در زمینه ایجاد شده‌اند. و در نهایت با افزایش عناصر O، Al و Y تشکیل فاز YAG تأیید می‌شود.



شکل ۹- آنالیز خطی از نمونه حاوی ۱۰ درصد نانو ذرات  $TiO_2$ .

از شکل (۱۰) مشخص است که درصد وزنی نانو ذرات  $TiO_2$  اثر بارزی بر روی مورفولوژی و اندازه ذرات دانه‌های SiC در نمونه‌های سینتر شده دارد. با افزایش درصد وزنی نانو ذرات  $TiO_2$ ، 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 می‌شود. تغییر در اندازه دانه و مورفولوژی سهم کاملاً متفاوتی در افزایش یا کاهش چقرمگی دارند که در بخش

چقرمگی مورد بحث قرار می‌گیرد. همانطور که در شکل نیز پیدا است مورفولوژی غالب ذرات SiC به صورت 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  $\text{TiO}_2$  (b) حاوی پنج درصد وزنی نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  (c) حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات  $\text{TiO}_2$ .

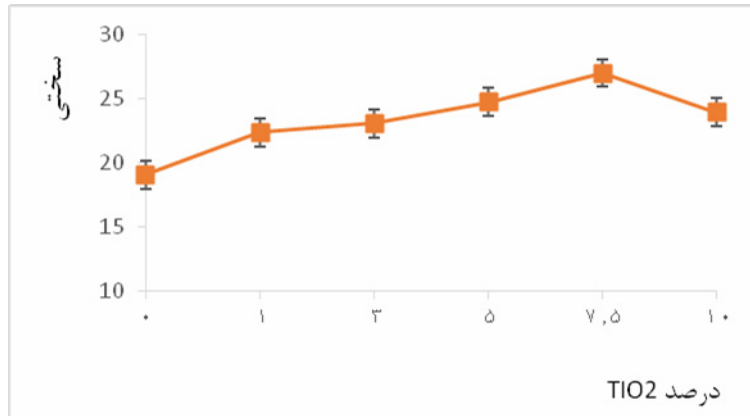
دانه‌های کشیده SiC در مقاومت به انتشار ترک مقاوم‌تر هستند. ذرات TiC رشد دانه‌های کشیده ضخیم را متوقف می‌کند این در حالی است که دانه‌های کشیده نازک SiC بین آن‌ها رشد می‌کند. همانطور که در شکل پیداست نمونه‌ی فاقد نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  دارای دانه‌های نسبتاً بزرگ با مورفولوژی هم‌محور است. با افزودن نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  به نمونه‌ها، ریزدانه شده و کشیده شدن تعداد محدودی از دانه‌ها مشهود است.

در نمونه‌هایی که درصد وزنی بالایی از نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  را دارا می‌باشند، امکان حضور آگلومرها بسیار زیاد است. این موضوع سبب افت خواص می‌شود. در این نمونه‌ها فاصله بین ذرات TiC که به صورت درجا تشکیل شده‌اند کم می‌شود و ذرات TiC می‌توانند از میان فاز مایع انتقال پیدا کنند، و رشد کنند. به این ترتیب میکرو ساختار شامل پنج درصد وزنی از نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  ریزدانه‌تر است و دانه‌های کشیده بیشتری نسبت با میکرو ساختار شامل ۱۰ درصد وزنی از نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  دارد.

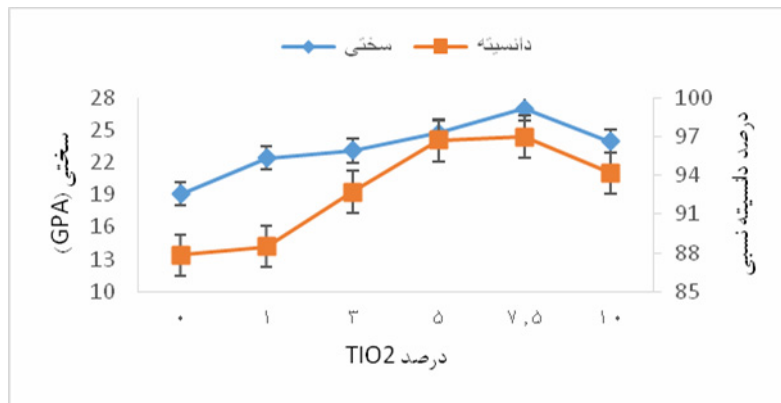
## ۲-۴- بررسی تأثیر افزودنی نانو ذرات $\text{TiO}_2$ بر سختی نمونه‌ها

سرامیک‌ها جزو سخت‌ترین مواد شناخته شده هستند. سختی بالای سرامیک‌های SiC، به دلیل پیوند کوالانت قوی بین اتم‌های 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 شده ۲۷ GPa، مربوط به نمونه حاوی ۷/۵ درصد وزنی از نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  است. شکل (۱۱) مقادیر مربوط به سختی نمونه‌ها را برحسب درصد وزنی افزودنی  $\text{TiO}_2$  نشان می‌دهد.

با افزایش درصد نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  سختی رو به افزایش است. این افزایش تا ۷/۵ درصد وزنی از نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  مشاهده می‌شود و بعد از آن سختی نمونه‌ها اندکی افت پیدا می‌کند. این رفتار با دانسیته به دست آمده از نمونه‌ها کاملاً منطبق است. پس می‌توان نتیجه گرفت که سختی نمونه‌ها با میزان تخلخل موجود در آن‌ها ارتباط مستقیم دارد. ارتباط بین دانسیته نمونه‌ها و سختی آن‌ها در شکل (۱۲) نشان داده شده است.



شکل ۱۱- تغییرات سختی نمونه‌ها برحسب مقادیر مختلف از نانو ذرات  $\text{TiO}_2$ .



شکل ۱۲- رابطه بین سختی و دانسیته نمونه‌ها بر اساس درصد افزودنی نانو ذرات  $\text{TiO}_2$ .

افزودن نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  به نمونه‌ها منجر به بهبود سختی می‌شود. چراکه فاز  $\text{TiC}$  تشکیل شده به خودی خود سخت است و توزیع این فاز در زمینه  $\text{SiC}$  منجر به افزایش سختی کل نمونه‌ها می‌شود. این افزایش در میزان سختی نمونه‌های حاوی افزودنی نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  را می‌توان به ریز شدن دانه‌ها در ریزساختار به واسطه افزودن نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  و تشکیل  $\text{TiC}$  نسبت داد [۱۲]. چرا که ذرات  $\text{TiC}$  که به صورت درجا در زمینه‌ی تشکیل شده‌اند، رشد دانه‌های  $\text{SiC}$  را محدود می‌کنند. طبق معادله تجربی هال - پچ رابطه استحکام و سختی با اندازه دانه‌های کریستالی به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (2)$$

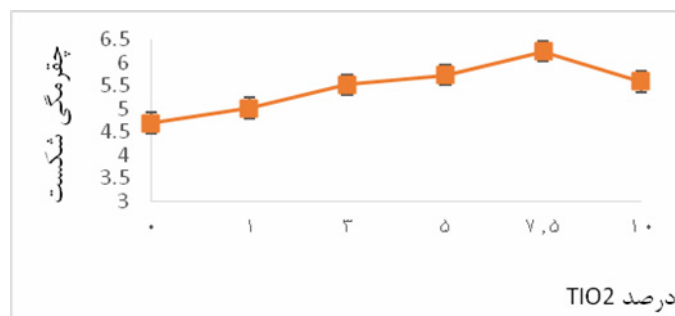
در این معادله،  $\sigma_y$  استحکام تسلیم ماده،  $\sigma_0$  تنش اصطکاکی شبکه،  $k$  مقدار ثابت و  $d$  اندازه دانه‌های کریستالی است. طبق این معادله می‌توان بیان نمود که با کاهش اندازه دانه، سختی نمونه‌ها افزایش می‌یابد. از طرف دیگر با افزایش در مقدار  $\text{TiO}_2$  تا ۱۰ درصد وزنی در ترکیب، میزان سختی نمونه‌ها کاهش یافته است. دلیل این موضوع می‌تواند آگلومره شدن ذرات با افزایش درصد وزنی نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  و کاهش دانسیته باشد. همچنین کاهش سختی در اثر افزایش درصد  $\text{TiC}$  در زمینه  $\text{SiC}$ ، می‌تواند به این دلیل باشد که بر مقدار تنش پسماند حاصل از اختلاف ضریب انبساط حرارتی  $\text{SiC}$  و  $\text{TiC}$  ( $\Delta\alpha = 2.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) افزوده شده و ممکن است موجب ایجاد ریزترک‌ها در نمونه سینتر شده گردد، در نتیجه سختی افت پیدا می‌کند [۱۹].

## ۲-۵- بررسی تأثیر افزودنی نانو ذرات $\text{TiO}_2$ 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 مورد توجه پژوهشگران بوده است. با اینکه اغلب پیشرفت‌ها در رسیدن به بهبود چقرمگی شکست

سرامیک SiC با سینتر فاز مایع انجام شده، اما نتایج به دست آمده رضایت بخش نیست. یک راه مؤثر برای حل این مشکل استفاده از فاز تقویت کننده در زمینه ی 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 بر حسب درصد نانو ذرات TiO<sub>2</sub> در شکل (۱۳) رسم شده است. مشاهده می شود که با افزایش درصد نانو ذرات TiO<sub>2</sub> تا ۷/۵ درصد وزنی برای نمونه ها چقرمگی شکست افزایش می یابد و از این مقدار به بالا چقرمگی شکست کاهش می یابد.



شکل ۱۳- تغییرات چقرمگی شکست نمونه ها بر حسب مقادیر مختلف از نانو ذرات TiO<sub>2</sub>.

با توجه به نتایج به دست آمده، میزان چقرمگی شکست در نمونه ها، سینتر شده در دمای ۱۹۰۰°C درجه سانتی گراد ۴/YMPa.m<sup>1/2</sup> بود. با افزودن نانو ذرات TiO<sub>2</sub> به نمونه ها این مقدار به ۶/۲۵ MPa.m<sup>1/2</sup> افزایش یافت. کاهش در چقرمگی شکست نمونه های حاوی درصدهای بالاتر از نانو ذرات TiO<sub>2</sub> به علت کاهش دانسیته و تشدید در رشد دانه های TiC است. اما به طور کلی تغییر در مقادیر چقرمگی شکست نمونه های سینتر شده از دو عامل اصلی زیر حاصل می شود:

عامل اول، تعامل مستقیم نوک ترک با ذرات TiC است که به صورت درجا در زمینه ی تشکیل شده اند. حضور ذرات TiC عموماً منجر به افزایش چقرمگی شکست به خاطر فعال شدن مکانیسم های افزایش چقرمگی شکست از قبیل استحکام بخشی در اثر تنش پسماند در سیستم های دو فازی، و انحراف ترک می شود (این دو مکانیسم در ادامه به طور کامل توضیح داده می شود). عامل دوم، در اثر تغییر در مورفولوژی و اندازه دانه های SiC به دلیل حضور ذرات TiC است. حضور ذرات TiC منجر به کشیده شدن دانه های SiC می شود. و دانه های کشیده باعث بهبود چقرمگی شکست نمونه های می شود. بر این اساس طبق نظریه فابر و اوانس [۱۱]، دانه های کشیده ی SiC می توانند از طریق رابطه ی زیر موجب بهبود در چقرمگی شکست نمونه ها شوند.

$$K_m = K_{eq} (1 + 0.28V) \frac{1}{d} \quad (۳)$$

در این رابطه،  $K_m$  چقرمگی شکست زمینه SiC،  $K_{eq}$  چقرمگی شکست دانه های هم محور SiC،  $V$  کسر حجمی دانه های کشیده شده در زمینه ی SiC و  $\frac{1}{d}$  نسبت طول به عرض دانه ها کشیده شده SiC است.

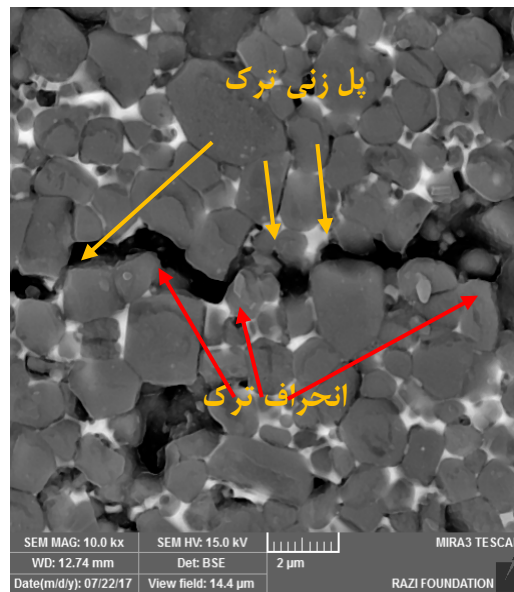
در شکل (۱۰) ریز دانه شدن و کشیده شدن دانه های SiC کاملاً قابل مشاهده است. این موضوع که دانه های کشیده نسبت به دانه های هم محور، مقاومت بیشتری در مقابل انتشار ترک دارند به اثبات رسیده است. اما با توجه به اینکه کسر حجمی دانه های کشیده شده ناچیز است تأثیر آن ها نیز در افزایش میزان چقرمگی شکست کامپوزیت بسیار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

## ۲-۶- بررسی مکانیسم های چقرمگی در کامپوزیت SiC-TiO<sub>2</sub>

برای بررسی مکانیسم های چقرمگی، با استفاده از فرورونده ویکرز در فشار ۳۰ بار روی سطح پولیش شده چند نمونه ترک ایجاد شد. و از ترک های ایجاد شده تصاویر FESEM تهیه گردید. ترک ایجاد شده در این نمونه ها به صورت عمده از مرزدانه ها که حاوی

فاز ثانویه YAG می‌باشند، عبور می‌کند. فاز YAG یک فاز اکسیدی ضعیف است پس ترک‌ها معمولاً در مسیری حرکت می‌کنند که این فاز حضور دارد. فاز مایع موجود منجر به تغییر ماهیت شکست از درون دانه‌ای به بین‌دانه‌ای می‌شود که این امر تا حدی 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 تقویت‌کننده به فاز زمینه، ایجاد تنش پسماند است. تنش پسماند ناشی از عدم تطابق انبساط حرارتی بین ذرات تقویت‌کننده و زمینه در حین فرایند سرمایش در مرحله سینتر تولید می‌شود به این ترتیب که تنش فشاری پسماند اطراف ذرات TIC، تنش کششی در نوک ترک را کاهش می‌دهد و در نتیجه منجر به افزایش چقرمگی شکست نمونه‌ها می‌شود. به نظر می‌رسد مهم‌ترین مکانیسم توقف، انحراف و پل‌زنی ترک توسط ذرات فاز تقویت‌کننده TIC است که باعث افزایش چقرمگی شکست می‌شود.



شکل ۱۴- تصویر FESEM از سطح نمونه پولیش شده ۷/۵ درصد وزنی از نانو ذرات  $TiO_2$  و حاوی ۱۰ درصد  $Y_2O_3-Al_2O_3$ .

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

### ۳- نتیجه‌گیری

تمامی نمونه‌ها در دمای  $1900^\circ C$  و با کاهش دمای سینتر از ۹۰ دقیقه به ۶۰ دقیقه در اتمسفر آرگون با موفقیت سینتر شدند. استفاده از نانو ذرات  $TiO_2$  در سینتر SiC، باعث تشکیل کامپوزیت SiC-TiC شد. به این ترتیب که نانو ذرات  $TiO_2$  با کربن SiC وارد واکنش شده و ذرات TIC به صورت درجا در فاز زمینه ایجاد شدند. حضور فازهای SiC، TIC، YAG و ۱:۱ توسط آنالیز فازی اشعه ایکس به اثبات رسید. اکسیدهای  $Y_2O_3-Al_2O_3$  با  $SiO_2$  موجود در سطح SiC وارد واکنش شده و فاز YAG را تشکیل دادند که این فاز منجر به بهبود دانسیته نمونه‌ها بعد از سینتر شد. ذرات تشکیل شده‌ی TIC در فاز زمینه توزیع یکنواختی داشتند. و مورفولوژی غالب ذرات SiC به صورت هم‌محور بود. البته تعداد محدودی از دانه‌های کشیده SiC نیز مشاهده شد.

حضور ذرات تقویت‌کننده TIC در فاز زمینه سختی را از  $19/09 \text{ GPa}$  به  $27/03 \text{ GPa}$  و مدول الاستیک نمونه‌ها را از  $349/35 \text{ GPa}$  به  $401/08 \text{ GPa}$  افزایش داد. توزیع یکنواخت از ذرات تقویت‌کننده 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  $4/7 \text{ MPa.m}^{1/2}$  به  $6/25 \text{ MPa.m}^{1/2}$  شد. در نمونه‌ها بهترین خواص مربوط به نمونه حاوی  $7/5$  درصد از نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  بود. در این نمونه دانسیته نسبی  $97$  درصد، چقرمگی شکست  $6/25 \text{ MPa.m}^{1/2}$  مدول الاستیک  $401/08 \text{ GPa}$  و میکرو سختی  $27/03 \text{ GPa}$  حاصل گردید.

## مراجع

- [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 hot-pressed 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  $\alpha$ -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 AlN 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  $\alpha$ -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 AlN-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.