تأثیر نسبت افزودنی‌های Al_2O_3 و Y_2O_3 بر رفتار سینتر SiC

راضیه اسحاقیان*، مینا سعیدی حیدری، حمیدرضا بهاروندی، ناصر احسانی

مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

مهندس راضیه اسحاقیان، نویسنده‌ی اول مقاله، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

* raziyeeeee.eshaghian@gmail.com

چکیده: کاربید سیلیسیم (SiC) سرامیکی مهندسی است که دارای خواصی همچون چگالی پایین، پایداری حرارتی بالا و استحکام ذاتی مناسب است و به همین دلیل کاربردهای فراوانی دارد. با این حال چگالش بدون افزودنی این سرامیک، به علت وجود پیوند کوالانسی قوی و ضریب نفوذ در خود پایین سخت است. از جمله مهم‌ترین افزودنی‌های مورد استفاده جهت سینتر فاز مایع کاربید سیلیسیم، آلومینا (Al_2O_3) و ایتریا (Y_2O_3) هستند. هنگام استفاده از این دو افزودنی، نسبت مولی و یا نسبت وزنی Al_2O_3:Y_2O_3 از اهمیت زیادی برخوردار است. به‌طوری‌که استفاده از نسبت‌های مختلف باعث ایجاد فازهای گوناگون و هم‌چنین خواص فیزیکی و مکانیکی متفاوت پس از سینتر می‌شود. به همین علت در این مقاله تأثیر نسبت افزودنی‌های Al_2O_3 و Y_2O_3 بر رفتار سینتر SiC مورد بررسی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: نسبت افزودنی، Al_2O_3:Y_2O_3، YAG، YAM، YAP.

۱- مقدمه

کاربید سیلیسیم ترکیبی کوالانسی است که دارای چگالی پایین (gr/cm^2 ۳/۱۶-۳/۲۴)، سختی بالا (۳۰ MPa)، استحکام ذاتی خوب (۳۰۰-۱۲۰۰MPa)، سفتی بالا، مقاومت به سایش خوب، پایداری حرارتی بالا تا دمای ۲۰۰۰C و رسانایی حرارتی خوب (۵۰-۸۰W/m.k) است [۱-۷]. از کاربید سیلیسیم جهت کار در دمای بالا به علت استحکام دما بالای آن، صنایع آب‌بندی مکانیکی، قطعات تحت سایش، فیلترهای مخصوص موتور دیزل، قطعات متخلخل، سوپاپ‌ها، قسمت‌های مختلفی از نیمه‌هادی‌ها، صفحات زرهی، قطعات نسوز، مبدل‌های حرارتی، فیلترهای مذاب، پیش‌شکل کامپوزیت‌های زمینه فلزی و در دیگر مواد ساختاری سبک‌وزن استفاده می‌شود. هم‌چنین کاربید سیلیسیم یک کاندید بالقوه جهت استفاده در کپسول‌های سوخت هسته‌ای و قطعات راکتورهای گداخت است [۱, ۲, ۸-۱۱]. به علت وجود پیوند کوالانسی قوی بین Si و C و ضریب نفوذ در خود پایین آن، چگالش کاربید سیلیسیم بدون افزودنی و تهیه سرامیک SiC یکپارچه بسیار مشکل است [۲, ۱۲]. سینتر کاربید سیلیسیم را می‌توان به دو حالت جامد و یا مایع انجام داد. در سینتر حالت جامد، به علت دمای بالای سینتر، هزینه قطعات تولیدی بالا است. توسط سینتر حالت مایع (LPS[1]) می‌توان هزینه تولید را کاهش داد. اما کاهش هزینه تولید همراه با افت سختی نمونه خواهد بود. یکی از محدودیت‌های اصلی سینتر حالت جامد، چقرمگی پایین نمونه‌های تولیدی به این روش است. توسط ایجاد فاز مرزدانه‌ای می‌توان چقرمگی شکست را به میزان قابل توجهی افزایش داد. این موضوع بیانگر آن است که چنانچه هدف رسیدن به چقرمگی بالا باشد، بایستی از سینتر حالت مایع کمک گرفت. سینتر حالت مایع SiC را می‌توان به دو حالت تحت فشار و یا بدون فشار انجام داد. سینتر حالت مایع به روش تحت فشار محدودیت‌هایی دارد؛ به عنوان مثال، بیشتر نمونه‌های زرهی SiC توسط روش پرس داغ تولید می‌شوند اما در این روش، شکل و اندازه نمونه‌ها محدود و هزینه آن نیز زیاد است به همین منظور می‌توان از سینتر حالت مایع بدون فشار جهت تولید این قطعات استفاده کرد [۱۳, ۱۴]. سینتر حالت مایع بدون فشار کاربید سیلیسیم همراه

[1] liquid phase sintering

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-14]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.4.60.4.6]

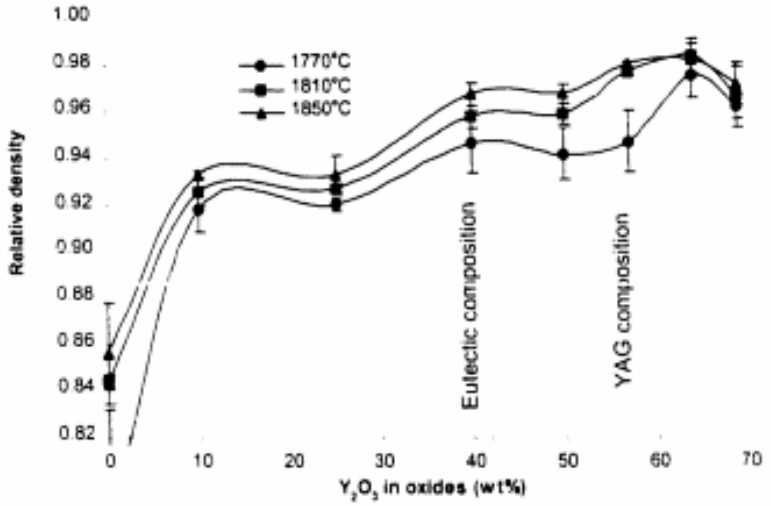
با افزودنی‌های اکسیدی نظیر Al_2O_3 و Y_2O_3 باعث ایجاد خواص مکانیکی و حرارتی قابل توجهی می‌شود. هم‌چنین استفاده از این روش، آسان‌تر و اقتصادی‌تر است [۱۵]. در افزودن آلومینا و ایتریا به قطعات کاربید سیلیسیم جهت سینتر، ازجمله مواردی که از اهمیت فراوانی برخوردار است نسبت افزودنی‌ها است. در سیستم دوتایی Al_2O_3-Y_2O_3، سه ترکیب YAM ($Y_4Al_2O_9$)، YAP ($YAlO_3$) و YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) وجود دارند [۱۶]. استفاده از نسبت‌های مختلف افزودنی‌ها باعث ایجاد فازهای مختلف و هم‌چنین خواص فیزیکی و مکانیکی مختلفی در نمونه‌های SiC می‌شود. بنابراین با توجه به خواص مورد نظر بایستی از نسبت بهینه‌ای از این مواد جهت سینتر کاربید سیلیسیم استفاده کرد که در ادامه مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- تأثیر نسبت افزودنی بر خواص فیزیکی و مکانیکی SiC

محققان مختلفی از جمله ژانگ[۱] و همکارانش [۱۷]، یون[۲] و همکارانش [۱۸]، وانگ[۳] و همکارانش [۱۹]، کن[۴] و همکارانش [۲۰]، شی[۵] و همکارانش [۲۱] و فوکوشیما[۶] و همکارانش [۲۲]، تأثیر نسبت‌های مولی مختلف Al_2O_3:Y_2O_3 را بر خواص فیزیکی و مکانیکی SiC مورد بررسی قرار دادند که نتایج تحقیقات هر کدام در ادامه به تفصیل آورده شده است.

ژانگ و همکارانش [۱۷]، رفتار سینتر SiC را با استفاده از افزودنی‌های Al_2O_3 و Y_2O_3 و در مجموع به میزان ۱۰ درصد وزنی و نسبت‌های مختلف مولی Al_2O_3:Y_2O_3 برابر با ۳:۲، ۵:۳، ۷:۴و ۲:۱، در دمای ۱۸۵۰°C مورد بررسی قرار دادند. بیشترین میزان چگالی نسبی در نسبت مولی ۳:۲ و کمترین میزان چگالی نسبی در نسبت مولی ۵:۳ به دست آمده است. علت این امر این است که وقتی افزودنی‌ها با نسبت مولی ۳:۲ به سیستم اضافه شوند، طبق قانون اهرم در دمای ۱۸۵۰°C مقداری از افزودنی‌ها به صورت مذاب درآمده و جامد استوکیومتری YAG دچار لغزش و آرایش مجدد می‌شود و با نیروی موئینگی فرآیند چگالش به سرعت صورت می‌گیرد. در این حالت افت وزنی کم خواهد بود و چگالی نسبی بالایی به دست می‌آید.

در تحقیق یون و همکارانش [۱۸] نیز گزارش شده است که هنگام استفاده از نسبت وزنی Al_2O_3:Y_2O_3 برابر با ۴:۶ میزان چگالی نسبی بیش‌تری در مقایسه با نسبت وزنی ۶:۴ به دست آمده است. این موضوع در دماهای مختلف سینتر صادق است. علت این اختلاف احتمالاً به علت افت وزنی بیشتر افزودنی‌ها در نسبت وزنی ۶:۴ است. وانگ و همکارانش [۱۹]، تأثیر نسبت‌های مختلف افزودنی را بر چگالی نسبی مورد بررسی قرار داده‌اند. در شکل ۱ رابطه میان نسبت‌های مختلف افزودنی و چگالی نسبی در دماهای مختلف نشان داده شده است.

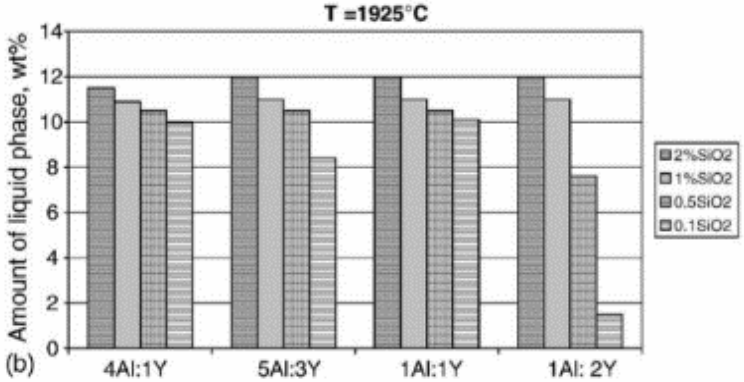


شکل ۱- رابطه میان نسبت‌های مختلف افزودنی و چگالی نسبی در دماهای مختلف سینتر [۱۹].

[1] Zhang
[2] Yoon
[3] Wang
[4] Can
[5] She
[6] Fukushima

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-14]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.4.60.4.6]

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان Y_2O_3 چگالی نسبی افزایش می‌یابد زیرا میزان افت وزنی کمتر و در نتیجه میزان فاز مایع موجود در سیستم بیشتر است اما چنانچه مقدار Y_2O_3 به ٪۶۹ وزنی در مجموع کل افزودنی برسد، چگالی نسبی کاهش پیدا می‌کند زیرا در این صورت فاز مایع قادر به تر کردن کل ذرات SiC نخواهد بود. این موضوع در دماهای بالای سینتر که در شکل ۱ نشان داده شده است کاملاً صادق است. اما در دماهای پایین‌تر نظیر دمای ۱۷۷۰°C در شکل ۱، مشاهده می‌شود که با تغییر درصد وزنی Y_2O_3 از ۴۰ به ۵۰، افت چگالی نسبی به میزان کمی اتفاق می‌افتد. علت این موضوع با توجه به دیاگرام فازی Al_2O_3-Y_2O_3 قابل بررسی است به طوری که با تغییر درصد وزنی Y_2O_3 و به تبع آن تغییر نسبت مولی Al_2O_3:Y_3O_3، ترکیب فاز مرز دانه در منطقه‌ای قرار می‌گیرد که میزان فاز مایع کم‌تری در آن دما ایجاد می‌شود و بنابراین چگالی نسبی به مقدار کمی افت پیدا خواهد کرد [۱۹]. کن و همکارانش [۲۰]، تأثیر نسبت‌های مولی مختلف Al_2O_3:Y_2O_3 را بر رفتار سینتر نمونه‌های SiC حاوی مقدار ثابتی SiO_2 به روش سینتر توسط فشار گاز مورد بررسی قرار دادند. این محققان جهت بررسی این رفتار، میزان فاز مایع تشکیل شده در دمای ۱۹۲۵°C را در مقادیر مختلفی SiO_2 محاسبه کرده‌اند که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲– محاسبه میزان فاز مایع ایجاد شده توسط مجموع ٪۱۰ وزنی افزودنی در دمای ۱۹۲۰°C در نسبت‌های مولی مختلف Al_2O_3:Y_2O_3 و مقادیر مختلف SiO_2 [۲۰].

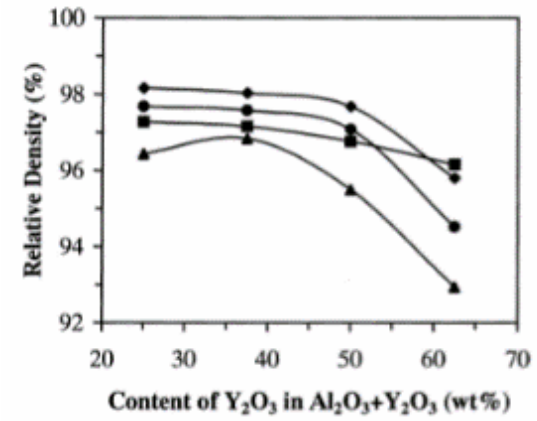
همان‌طور که مشاهده می‌شود در مقادیر کم SiO_2 با کم‌تر شدن نسبت مولی Al_2O_3:Y_2O_3 میزان فاز مایع کاهش پیدا می‌کند. به عبارتی با کاهش نسبت مولی، عملیات چگالش در دمای بالاتری آغاز خواهد شد [۲۰].

شی و همکارانش [۲۱]، اثر افزودن مجموع ٪۱۰ وزنی Al_2O_3 و Y_2O_3 را با نسبت‌های وزنی مختلف در ۴ دمای ۱۸۵۰°C، ۱۹۰۰°C، ۱۹۵۰°C و ۲۰۰۰°C بر چگالی نسبی و درصد انقباض مورد بررسی قرار دادند. رابطه چگالی نسبی و نسبت افزودنی‌ها در این تحقیق مطابق شکل ۳ است. در تحقیق شی و همکارانش دیده شد که به جز در دمای ۱۸۵۰°C، هرچه میزان Al_2O_3 در ترکیب افزودنی بیشتر باشد، چگالی نسبی بیشتری به دست می‌آید. در دمای ۱۸۵۰°C، بیشترین چگالی نسبی در ٪۳۷/۵ وزنی Y_2O_3 به دست آمده است زیرا کمترین دمای یوتکتیک در نمودار Al_2O_3-YAG در ۱۷۶۰°C بوده، بنابراین ترکیبی که دقیقاً روی نقطه یوتکتیک قرار گرفته است بیشترین چگالی نسبی را می‌دهد. طبق نمودار می‌توان دید که چگالی نسبی وقتی میزان Y_2O_3 به ٪۶۲/۵ وزنی می‌رسد به سرعت کاهش می‌یابد. از نظر شی و همکارانش علت این موضوع قرار گرفتن ترکیب افزودنی بین دو ترکیب YAG و YAM در نمودار Al_2O_3-Y_2O_3 است. چون دمای یوتکتیک بین دو ترکیب YAG و YAM بالاتر از دمای یوتکتیک بین Al_2O_3 و YAG است، بنابراین ممکن است دانه‌های SiC نتوانسته باشند به طور کامل توسط مذاب تر شوند و از انجام فرآیند حل و رسوب مجدد جلوگیری شده باشد. بنابراین چگالی نسبی کاهش پیدا کرده است.

فوکوشیما و همکارانش [۲۲]، اثر افزودن ٪۱، ٪۲ و ٪۴ درصد افزودنی Al_2O_3 و Y_2O_3 را در نسبت‌های مولی مختلف Al_2O_3:Y_2O_3 برابر با ۲۳:۷۷، ۴۰:۶۰ و ۶۰:۴۰، بر سینترپذیری ممبران‌های SiC مورد بررسی قرار دادند. این بررسی در ۴ دمای ۱۵۰۰°C، ۱۶۰۰°C، ۱۷۰۰°C و ۱۸۰۰°C صورت گرفت. تغییرات چگالی نسبی به این صورت حاصل شد که با افزایش دما، میزان چگالی نسبی افزایش پیدا کرد. این افزایش در مورد ترکیبات با مقدار بیشتر Al_2O_3 و مقدار بیشتر افزودنی محسوس‌تر است. علت پایین بودن چگالی نسبی در ترکیب افزودنی غنی از Y_2O_3، گرانروی بالای فاز مایع و در نتیجه جلوگیری از چگالش و انقباض

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-14]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.4.60.4.6]

است. به عبارت دیگر با توجه به دمای پایین سینتر (حداکثر دما برابر با ۱۸۰۰°C)، مذاب گرانروی لازم را برای تر کردن ذرات SiC ندارد و بنابراین فرآیند چگالش صورت نمی‌گیرد. علت محتمل دیگر می‌تواند عدم تشکیل فاز مایع در برخی نسبت‌های افزودنی باشد. اما با افزوده شدن میزان Al_2O_3 در ترکیب افزودنی، به تدریج گرانروی کاهش پیدا کرده و مذاب قابلیت ترکنندگی ذرات SiC را پیدا می‌کند. اتفاق مشابه نیز با بیشتر شدن درصد افزودنی رخ می‌دهد. هر چه درصد افزودنی بیشتر باشد، ترشوندگی ذرات توسط فاز مایع نیز بهتر رخ می‌دهد.



شکل ۳- چگالی نسبی بر حسب میزان Y_2O_3 موجود در مجموع ٪۱۰ وزنی افزودنی در دمای ۱۸۵۰°C (مثلث)، ۱۹۰۰°C (دایره)، ۱۹۵۰°C (لوزی) و ۲۰۰۰°C (مربع) [۲۱].

۳- نتیجه‌گیری

جهت سینتر فاز مایع SiC توسط Al_2O_3 و Y_2O_3، نسبت‌های مختلفی از این دو افزودنی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به نسبت‌های مولی مختلف Al_2O_3:Y_2O_3 فازهای YAG، YAP و YAM می‌توانند ایجاد شوند. فاز YAM فازی غنی از ایتریا و فاز YAG غنی از آلومینا است. استفاده از نسبت‌های مولی مختلف باعث ایجاد خواص فیزیکی و مکانیکی متفاوتی می‌شود. عمده افت وزنی در سیستم افزودنی آلومینا و ایتریا توسط واکنش SiC و Al_2O_3 و هم‌چنین تبخیر مستقیم آلومینا صورت می‌گیرد. با افزایش میزان ایتریا در ترکیب افزودنی‌ها، به تدریج قابلیت ترشوندگی ذرات کاربید سیلیسیم توسط فاز مایع کاسته می‌شود. بنابراین در سینتر فاز مایع کاربید سیلیسیم توسط این سیستم افزودنی، نسبتی بایستی انتخاب شود که بتواند در دمای سینتر، ذرات کاربید سیلیسیم را به خوبی تر کند و به علاوه میزان افت وزنی در آن کنترل شده باشد.

مراجع

[1] E. Ciudad, O. Borrero-López, F. Rodríguez-Rojas, A. Ortiz, and F. Guiberteau, "Effect of intergranular phase chemistry on the sliding-wear resistance of pressureless liquid-phase-sintered α-SiC," Journal of the European Ceramic Society, vol. 32, pp. 511-516, 2012.

[2] K. Strecker, S. Ribeiro, D. Camargo, R. Silva, J. Vieira, and F. Oliveira, "Liquid phase sintering of silicon carbide with AlN/Y2O3, Al2O3/Y2O3 and SiO2/Y2O3 additions," Materials Research, vol. 2, pp. 249-254, 1999.

[3] G. L. Harris, Properties of silicon carbide: Iet, 1995.

[4] K.-H. Zum Gahr, R. Blattner, D.-H. Hwang, and K. Pöhlmann, "Micro-and macro-tribological properties of SiC ceramics in sliding contact," Wear, vol. 250, pp. 299-310, 2001.

[5] J. Kriegesmann, Processing of Silicon Carbide-Based Ceramics vol. 2. Comprehensive Hard Materials Department of Materials Technology, Glass and Ceramics, University of Applied Sciences Koblenz, 2014.

[6] S. Suyama, T. Kameda, and Y. Itoh, "Development of high-strength reaction-sintered silicon carbide," Diamond and related materials, vol. 12, pp. 1201-1204, 2003.

[7] J. H. Eom, Y. K. Seo, and Y. W. Kim, "Mechanical and Thermal Properties of Pressureless Sintered Silicon Carbide Ceramics with Alumina–Yttria–Calcia," Journal of the American Ceramic Society, vol. 99, pp. 1735-1741, 2016.

[8] Z. H. Huang, D. C. Jia, Y. Zhou, and Y. J. Wang, "Effect of a new additive on mechanical properties of hot-pressed silicon carbide ceramics," Materials Research Bulletin, vol. 37, pp. 933-940, 2002/04/01/ 2002.

[9] H. Liang, X. Yao, J. Zhang, X. Liu, and Z. Huang, "Low temperature pressureless sintering of α-SiC with Al2O3 and CeO2 as additives," Journal of the European Ceramic Society, vol. 34, pp. 831-835, 2014/03/01/ 2014.

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-14]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.4.60.4.6]

[10] J.-H. Eom, Y.-K. Seo, Y.-W. Kim, and S.-J. Lee, "Effect of additive composition on mechanical properties of pressureless sintered silicon carbide ceramics sintered with alumina, aluminum nitride and yttria," Metals and Materials International, vol. 21, pp. 525-530, May 01 2015.
[11] J.-H. Eom, Y.-W. Kim, and I.-H. Song, "Effects of the initial α-SiC content on the microstructure, mechanical properties, and permeability of macroporous silicon carbide ceramics," Journal of the European Ceramic Society, vol. 32, pp. 1283-1290, 2012/06/01/ 2012.
[12] Z. H. Huang, D. C. Jia, Y. Zhou, and Y. G. Liu, "A new sintering additive for silicon carbide ceramic," Ceramics International, vol. 29, pp. 13-17, 2003/01/01/ 2003.
[13] E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza, and F. Castro, "Liquid phase sintering of SiC with additions of Y2O3, Al2O3 and SiO2," Journal of the European Ceramic Society, vol. 24, pp. 2895-2903, 2004/08/01/ 2004.
[14] C.-Y. Liu, W.-H. Tuan, and S.-C. Chen, "Ballistic performance of liquid-phase sintered silicon carbide," Ceramics International, vol. 39, pp. 8253-8259, 2013/09/01/ 2013.
[15] O. Borrero-López, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, and N. P. Padture, "Effect of liquid-phase content on the contact-mechanical properties of liquid-phase-sintered α-SiC," Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, pp. 2521-2527, 2007.
[16] Y. Jiang, L. Wu, Z. Wei, and Z. Huang, "Phase relations in the SiC–Al2O3–Y2O3 system," Materials Letters, vol. 165, pp. 26-28, 2016/02/15/ 2016.
[17] N. Zhang, H. Ru, Q. Cai, and X. Sun, "The influence of the molar ratio of Al2O3 to Y2O3 on sintering behavior and the mechanical properties of a SiC–Al2O3–Y2O3 ceramic composite," Materials Science and Engineering: A, vol. 486, pp. 262-266, 2008.
[18] H. K. Yoon, Y. J. Lee, H. J. Cho, and T. G. Kim, "A study on the role of sintering additives for fabrication of SiC ceramic," International Journal of Modern Physics B, vol. 24, pp. 2928-2933, 2010.
[19] G. Wang, "Densification and Mechanical Properties of β-SiC with Alumina and Yttria Additions," Doctor of Philosophy, Depatment of Materials and Metallurgical Engineering, Queen's University, 1999.
[20] A. Can, M. Herrmann, D. S. McLachlan, I. Sigalas, and J. Adler, "Densification of liquid phase sintered silicon carbide," Journal of the European Ceramic Society, vol. 26, pp. 1707-1713, 2006/01/01/ 2006.
[21] J. She and K. Ueno, "Densification behavior and mechanical properties of pressureless-sintered silicon carbide ceramics with alumina and yttria additions," Materials Chemistry and Physics, vol. 59, pp. 139-142, 1999.
[22] M. Fukushima, Y. Zhou, and Y.-i. Yoshizawa, "Fabrication and microstructural characterization of porous SiC membrane supports with Al2O3–Y2O3 additives," Journal of Membrane Science, vol. 339, pp. 78-84, 2009.

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-14]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.4.60.4.6]