



دکتر اسماعیل صلاحی مولف اصلی این مقاله، عضو هیات علمی پژوهشکده سرمایه پژوهشگاه مواد و انرژی می‌باشند.

چالش‌های سینتر آلومینا در حضور فاز مایع به کمک سیستم دو جزیی کلسیا-تیتانیا

اسماعیل صلاحی، سید سعید میرزایی، مهران غفاری

پژوهشکده سرمایه، پژوهشگاه مواد و انرژی

چکیده: اکسید کلسیم و اکسید تیتانیا، هر کدام به تنهایی برای سینتر آلومینا در حضور فاز مایع، به کار رفته است. اما حضور همزمان این دو اکسید تاکنون بررسی نشده است. در پژوهش حاضر با توجه به وجود یوتکتیک‌های دو جزیی آلومینا-کلسیا، آلومینا-تیتانیا و کلسیا-تیتانیا؛ از ترکیب این دو اکسید برای سینتر فاز مذاب آلومینا استفاده شده است. درصد انقباض نمونه‌ها نشان می‌دهد که این ترکیب برای سینتر فاز مایع آلومینا مناسب به نظر می‌رسد. اما استحکام خمشی و درصد تخلخل نمونه‌ها نشان می‌دهد که این سیستم با چالش‌هایی مواجه است. آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان‌دهنده تشکیل فازهای پروسکایت و تیتانات آلومینیم است و همچنین پیک‌های نامعلوم در نمونه‌ها، بیان‌گر حضور فازهایی است که تا به امروز شناسایی نشده‌اند. نتایج استحکام خمشی نشان دهنده کاهش استحکام با افزایش درصد افزودنی از ۵ تا ۲۵ درصد است. با افزایش درصد کلسیا در ترکیب در حدود ۱۰ تا ۲۰ درصد، استحکام نمونه‌ها شدت افت می‌کند که می‌تواند به دلیل خروج فاز مایع و افزایش تخلخل نمونه‌ها باشد. خروج فاز مذاب از نمونه‌ها و تخلخل بالا به دلایل نامعلوم و عدم شناسایی پیک‌های الگوی پراش پرتو ایکس از جمله چالش‌هایی است که راه را برای بررسی بیشتر در این زمینه باز گذاشته است.

کلمات کلیدی: آلومینا، کلسیا، تیتانیا، سینتر در حضور فاز مایع.

۱- مقدمه

آلومینا به دلیل خواص فیزیکی عالی، مانند دمای ذوب بالا، استحکام، سختی، مقاومت در برابر خوردگی، هزینه‌های پایین تهیه و همچنین در دسترس بودن مواد خام، یکی از کاربردی‌ترین مواد مورد استفاده در صنعت سرمایه است [۱]. با این حال، سینتر حالت جامد آلومینای خالص به‌طور کلی نیازمند دمای بالاست، بنابراین کاهش دمای سینتر بدون تخریب خواص آلومینا، یک موضوع پژوهشی بسیار مهم است [۲]. دو روش کلی برای افزایش کینتیک و یا کاهش دمای سینتر سرمایه‌ها وجود دارد. روش اول بهبود فرایند آماده سازی پودر، به معنی استفاده از پودر اولیه ریزدانه [۳] و از بین بردن آگلومره‌ها در بدنه خام [۴-۶] است، مانند روش‌های کلوییدی [۷]. روش دوم، استفاده از کمک سینترها و یا مواد افزودنی است. افزودنی‌ها در محلول‌های جامد می‌توانند نفوذ و سینتر را با افزایش مقدار نقایص بهبود دهند [۸-۹]، در حالی که افزودنی‌های تشکیل دهنده فاز مایع می‌توانند بازآرایی ذرات و فرایند انحلال / رسوب مجدد را ساده کرده و سبب شوند [۱۰]. بیشتر سرمایه‌های آلومینایی، دارای افزودنی‌هایی هستند که در طول فرایند سینتر، فاز مایع تشکیل می‌دهند. این افزودنی‌ها منجر به بهبود شرایط سینتر و تسریع فرایند تراکم می‌شوند. از طریق تشکیل یک یوتکتیک دما پایین و حضور باقی‌مانده آن‌ها در ساختار نهایی می‌توان خواص مکانیکی آلومینای پس‌بلور را به‌طور قابل توجهی تغییر داد. بنابراین بهینه‌سازی ترکیب و مقدار افزودنی و فاز شیشه‌ای به-دست آمده، برای بهبود بیشتر خواص مکانیکی قطعه نهایی ضروری است [۱۱]. به عنوان مثالی از روش اول، یه و ساکس [۱۲] با استفاده از فرایندهای کلوییدی و پودر بسیار ریز، به قطعه آلومینایی با چگالی ۹۹/۲٪ در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۲ ساعت دست یافتند. از سوی دیگر، کاتلر و همکاران [۱۳] با استفاده از ۴ درصد وزنی افزودنی (نسبت مساوی از ترکیب‌های TiO_2+Cu_2O و TiO_2+MnO_2)، به چگالی ۹۶٪ در دمای ۱۳۰۰ درجه

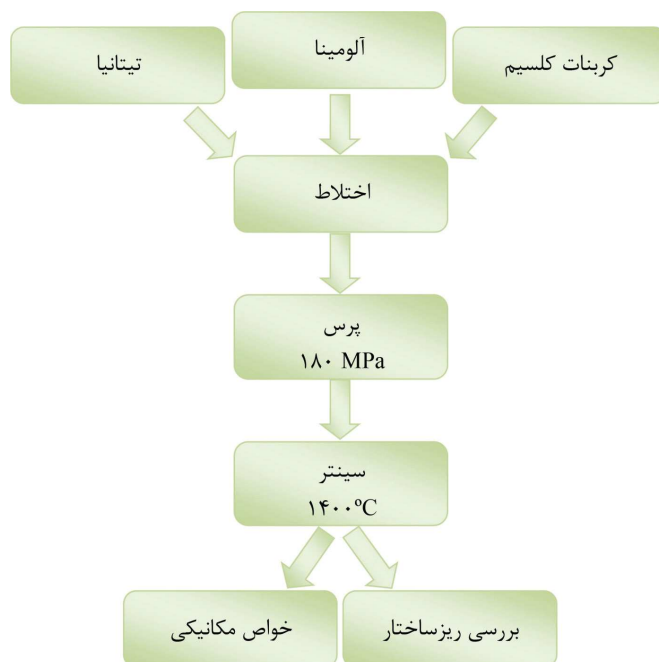
سانتی گراد، به مدت ۱ ساعت دست یافتند. نتایج به دست آمده را می توان با دمای سینتر معمول در حدود ۱۷۰۰-۱۵۰۰ درجه سانتی گراد برای آلومینای خلوص بالا در مقیاس آزمایشگاهی مقایسه کرد. بهبود بیشتر توسط کانن [۱۴] انجام شد که به چگالی ۹۹٪ در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت با افزودن ۲ درصد مولی CuO همراه با ۲ درصد مولی TiO₂ رسیدند. در سال های اخیر نیز پژوهش هایی فراوانی در زمینه سینتر در حضور فاز مایع سرامیک های آلومینایی انجام شده است. ارکالفا و همکاران [۱۵] با افزودن ۶ درصد وزنی MnO₂+TiO₂ به چگالی ۹۸/۲٪ در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد دست پیدا کردند. وو و همکاران [۱۶] نیز با افزودن ۵ درصد وزنی فاز مایع، به چگالی ۹۹/۲٪ در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت دست پیدا کردند. به طور کلی افزودنی های اکسیدی که تشکیل فاز مایع می دهند برای سینتر دما پایین آلومینا استفاده می شوند و در نتیجه، افزودنی ها در مرزدانه آلومینای سینتر شده رسوب کرده و تشکیل فاز آمورف بین دانه ای می دهند [۱۶]. روشن است که سینتر ظپذیری، ریزساختار و خواص مکانیکی آلومینا، به افزودنی های آن وابسته است که به عنوان مثال می توان از TiO₂، MgO، ZrO₂ و Y₂O₃ نام برد [۱۷-۲۲]. افزودن مقدار کمی MgO به آلومینا منجر به دستیابی به چگالی کامل و شفافیت به دلیل جلوگیری از رشد غیر عادی در مرحله نهایی سینتر می شود [۲۳-۲۴]. اکسیدهای Mn، Nb و Ge سرعت رشد دانه را افزایش می دهد. اکسید منگنز، آهن سه ظرفیتی و تیتانیا منجر به تشکیل دانه های بشقابی شکل و یا ناهمسانگرد، به دلیل تفاوت در سرعت رشد فصل مشترک مرزها می شود [۲۵-۳۱]. دلایل اصلی رشد دانه ناهمسانگرد در آلومینا هنوز به طور کامل شناخته نشده است اما نظریه های گوناگونی مانند توزیع غیرهمگن افزودنی و حضور فاز مایع در مرزدانه پیشنهاد شده است [۳۲-۳۷]. تیتانیا و کلسیا هریک به تنهایی برای سینتر کردن آلومینا استفاده شده اند [۳۸، ۱۸]؛ اما با توجه به اینکه سیستم CaO-TiO₂ دارای یک ترکیب یوتکتیک در حوالی ۸۰ درصد وزنی TiO₂ است [۳۹] و همچنین با در نظر گرفتن این مطلب که برای سینتر در حضور فاز مایع بایستی تا حدودی انحلال زمینه در فاز مایع تشکیل شده وجود داشته باشد [۴۰]، در این پژوهش تلاش شده که از ترکیب اکسیدهای کلسیم و تیتانیم برای تشکیل فاز مذاب جهت تهیه آلومینای متراکم استفاده شود.

۲- مواد و روش ها

برای انجام این پژوهش از آلومینا (Alcan PFR20) و تیتانیا (Merck 100808) و کربنات کلسیم (Prolabo 22 295.291) استفاده شده است. جدول ۱ ترکیب نمونه ها و شکل ۱ روند انجام این پژوهش را نشان می دهد.

جدول ۱- ترکیب نمونه های تهیه شده

آلومینا	تیتانیا	کلسیا
درصد وزنی (%wt)		
۹۵	۵	۰
	۴/۵	۰/۵
	۴	۱
	۳/۵	۱/۵
	۳	۲
۹۰	۲/۵	۲/۵
	۱۰	۰
	۹	۱
	۸	۲
	۷	۳
۸۵	۶	۴
	۵	۵
	۱۵	۰
	۱۳/۵	۱/۵
	۱۲	۳
۸۰	۱۰/۵	۴/۵
	۹	۶
	۷/۵	۷/۵
	۲۰	۰
	۱۸	۲
۷۵	۱۶	۴
	۱۴	۶
	۱۲	۸
	۱۰	۱۰
	۳۵	۰
۷۰	۲۴/۵	۲/۵
	۲۰	۵
	۱۷/۵	۷/۵
	۱۵	۱۰
	۱۲/۵	۱۲/۵



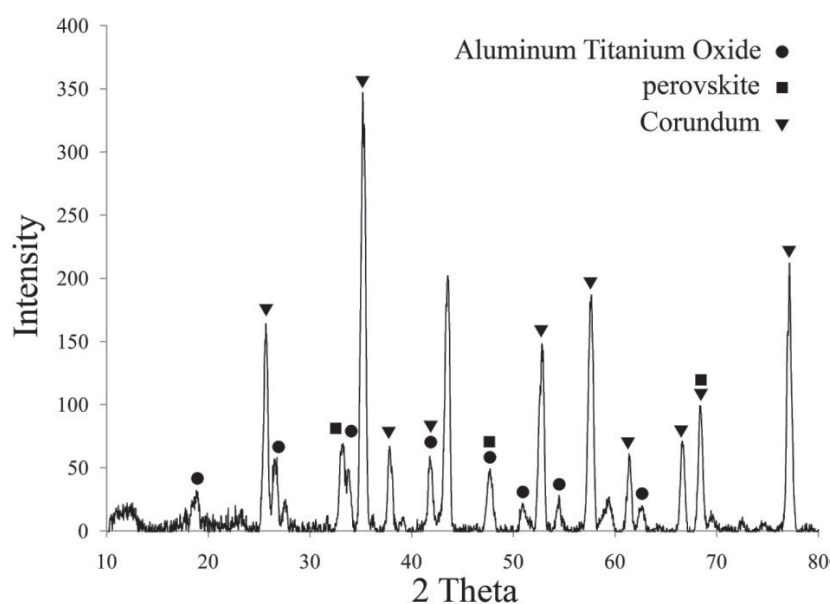
شکل ۱- نمودار روند انجام پژوهش

مواد استفاده شده در این پژوهش پس از توزین برای اختلاط و همگنی بیشتر به مدت ۱۰ دقیقه داخل دستگاه Shaker قرار داده شدند. سپس با افزودن حدود ۲ درصد وزنی آب به نمونه‌ها و گرانول کردن، با فشار ۱۸۰ مگاپاسکال تحت پرس تک محوره قرار گرفتند. در نهایت، نمونه‌های تهیه شده، در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت سینتر شدند. درصد تخلخل باز و انقباض نمونه‌ها به عنوان شاخصی از میزان پیشرفت فرایند سینتر اندازه‌گیری شد. ترکیب فاز مایع بین‌دانه‌ای نیز با آنالیز پراش پرتو ایکس تعیین شد. خواص مکانیکی نیز توسط استحکام خمشی سه نقطه‌ای محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی فاز

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ۸۰٪ آلومینا-۱۰٪ تیتانیا-۱۰٪ کلسیا در شکل ۲ نشان داده شده است.

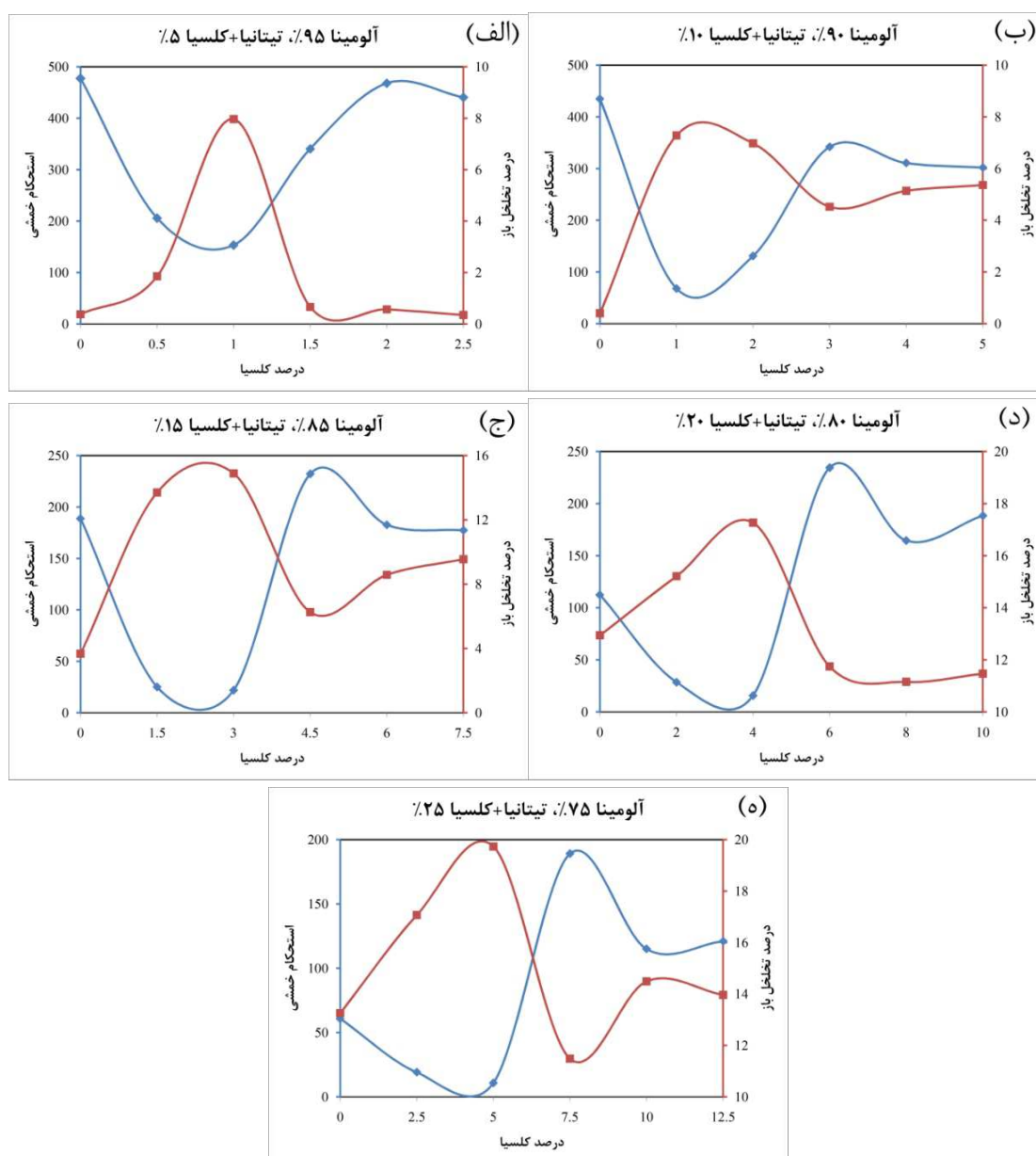


شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ۸۰٪ آلومینا-۱۰٪ تیتانیا-۱۰٪ کلسیا

همان‌طور که در این شکل مشخص شده است، نمونه مورد نظر دارای فازهای کوراندوم (آلومینا)، تیتانات آلومینیم (Al_2TiO_5) و پروسکایت (CaTiO_3) است. در بررسی این نمودار، هیچ فاز آلومینات کلسیمی تشکیل نشده و همچنین نشانه‌هایی از حضور کلسیا و تیتانیا دیده نشد. البته چند پیک ناشناخته در الگو دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به ترکیبات سه جزیی از این اکسیدها باشد که با توجه به اینکه بررسی‌های شناسایی فاز انجام شده توسط نرم افزار X'pert نتایجی مبنی بر حضور هیچ‌یک از ترکیبات سه جزیی از اکسیدهای موجود را نشان نداد و همچنین به علت عدم وجود نمودار تعادلی سه جزیی $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ و عدم بررسی دقیق این ترکیب‌ها، نمی‌توان اظهار نظر قطعی کرد و نیازمند بررسی‌های بیشتر است.

۳-۲- ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی

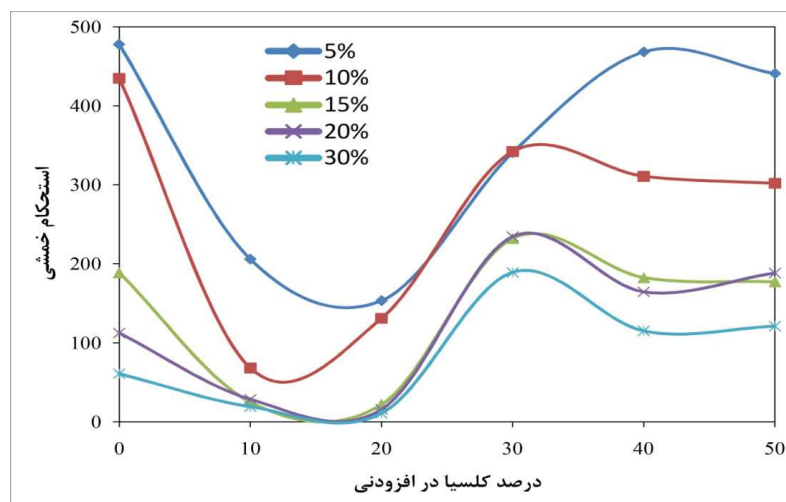
از آنجا که محاسبه چگالی نسبی نمونه‌ها مستلزم دانستن ترکیب کامپوزیت است و با توجه به این که شناسایی ترکیب با اطلاعات موجود تقریباً غیرممکن به نظر می‌رسد، از بررسی این موضوع در اینجا صرف نظر کرده و تنها به بررسی درصد تخلخل باز و استحکام کامپوزیت پرداخته شده که در شکل ۳ نشان داده شده است.



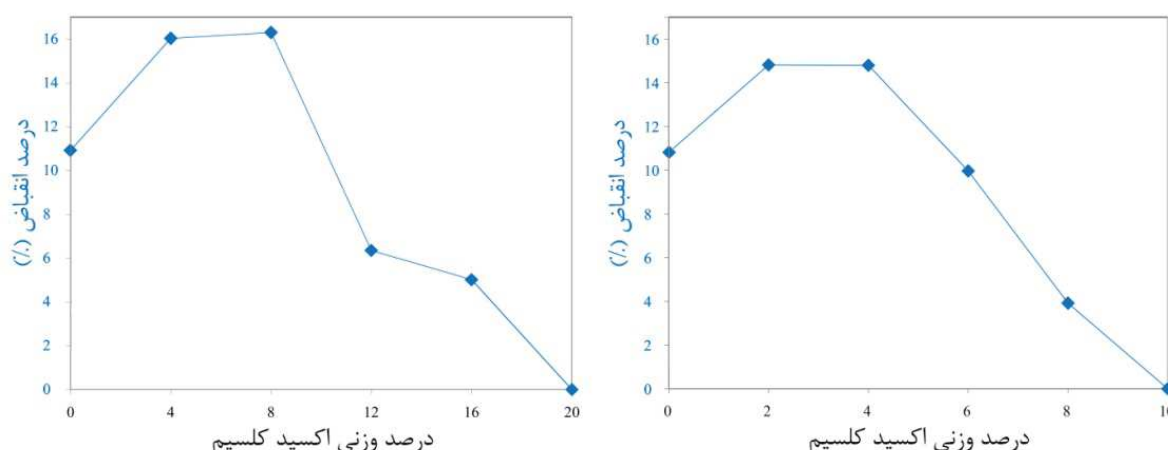
شکل ۳- استحکام خمشی و درصد تخلخل باز نمونه‌ها برحسب درصد کلسیا در نمونه‌های دارای

(الف) ۹۵، (ب) ۹۰، (ج) ۸۵، (د) ۸۰ و (ه) ۷۵ درصد آلومینا

در همه نمودارها، همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش درصد تخلخل، استحکام نمونه‌ها نیز کاهش یافته است. اما نکته‌ای که در این نمودارها جلب توجه زیادی می‌کند روند تقریباً یکسان در تمامی درصدهاست (شکل ۴). برای مشخص شدن این موضوع (کاهش استحکام به دلیل افزایش تخلخل) درصد انقباض خطی در نمونه‌هایی که افزودنی آن‌ها دارای ۱۰ و ۲۰ درصد کلسیاست نیز محاسبه شد (شکل ۵).



شکل ۴- نمودار استحکام خمشی برحسب درصد وزنی کلسیا

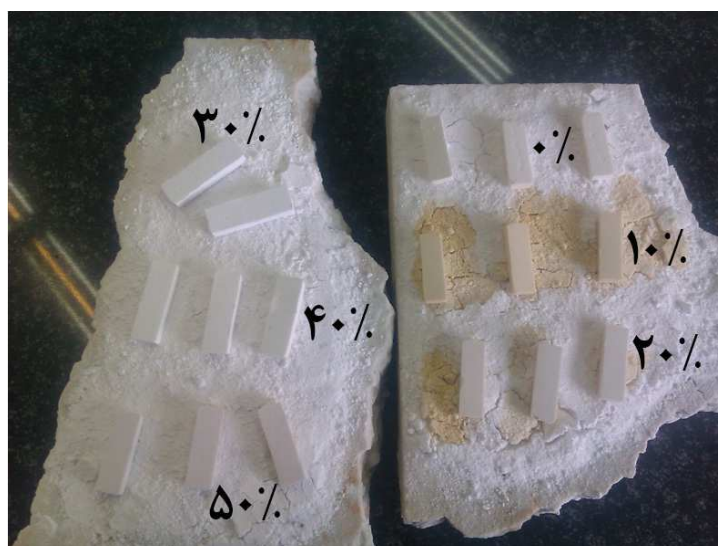


شکل ۵- نمودار درصد انقباض برحسب درصد کلسیا. ۱۰٪ (سمت راست) و ۲۰٪ (سمت چپ)

وجود انقباض شدید در نمونه‌های دارای ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی کلسیا، حکایت از تشکیل فاز مایع و سینتر در حضور فاز مایع دارد. با دقت در الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۲) دریافت خواهد شد که فاز آمورفی در نمونه وجود ندارد و یا بسیار کم است. می‌توان چنین نتیجه گرفت که سازگار تراکم، سینتر شدن با فاز مایع پایدار (Persistent Liquid Phase) است که در آن پس از اینکه مایع تشکیل شده باعث تراکم شد، در هنگام سرد شدن، به فازهای بلورین تبدیل شده است [۴۱]. تشکیل فاز تیتانیوم آلومینیم اکسید نیز حکایت از انجام واکنش بین این دو است و البته حضور این فاز می‌تواند حاصل از سرد شدن فاز مذاب بین دانه‌ای نیز باشد که در این صورت نشانه‌ای از اثر فاز مذاب بر دانه‌های کوراندوم خواهد بود (Reactive Liquid Phase Sintering) [۴۲].

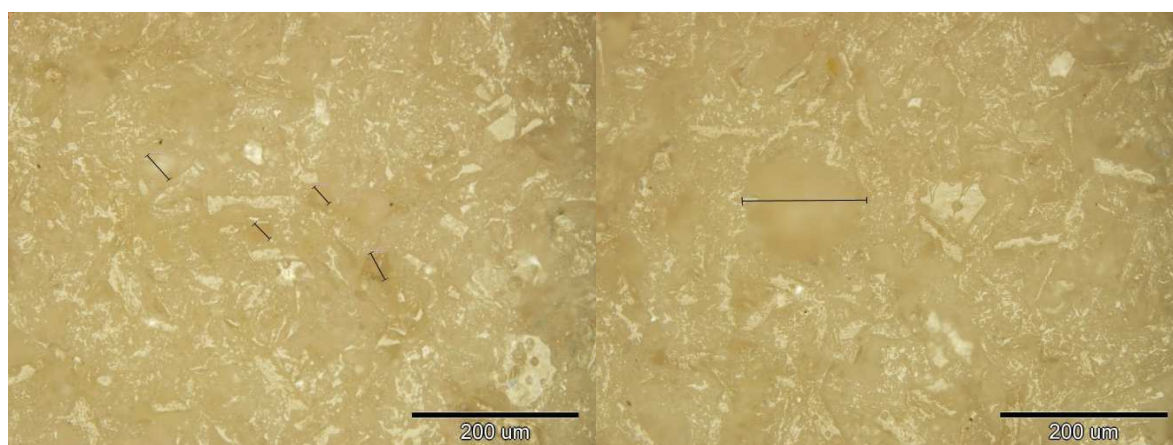
۳-۳- ارزیابی ظاهری نمونه‌ها

همان‌طور که در بالا اشاره شد، در بررسی‌های فیزیکی این موضوع جلب توجه می‌کند که ترکیب دارای ۱۰ و ۲۰ درصد کلسیا، برخلاف انقباض بیشتر، دارای تخلخل زیادی است. تصاویر گرفته شده از نمونه‌های سینتر شده (شکل ۶) نشان می‌دهد که شواهد به‌جا مانده در اطراف این دسته از نمونه‌ها، بیان‌گر خروج فاز مایع از داخل نمونه است.



شکل ۶- تصاویر نمونه‌های دارای ۸۰ درصد آلومینا با درصدهای مختلف افزودنی. اعداد نشان داده شده در تصویر درصدهای کلسیا در افزودنی است.

بر اساس مطالعات جرمن^۱ [۴۳]، خروج مذاب به بالا بودن درصد و گرانروی پایین فاز مذاب تشکیل شده در دمای سینتر، انحلال زیاد زمینه در فاز مذاب یا چگالی خام زیاد قطعه سینتر نشده نسبت داد. شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه دارای ۸۰ درصد آلومینا و ۲۰ درصد کلسیا را نشان می‌دهند. در این شکل، مناطق روشن، سطوح پولیش شده هستند. همان‌طور که دیده می‌شود تمام سطح نمونه پولیش نشده که به دلیل وجود تخلخل در نمونه است. از طرف دیگر، تخلخل‌هایی بسیار بزرگتر از فضاها بین دانه‌ای در نمونه به وجود آمده است. با تغییر در وضوح تصویر در این مناطق، این موضوع روشن می‌شود که در حقیقت، کانال‌هایی به قطر ۱۴۰-۳۰ میکرومتر در نمونه تشکیل شده است. همانگونه که اشاره شد، تطابق منطقی بین انقباض و چگالی نمونه‌ها دیده نمی‌شود که با توجه به تشکیل چنین حفراتی در نمونه، می‌توان این گونه جمع بندی کرد که فاز مایعی که در هنگام پخت تشکیل شده است، از نمونه خارج شده و این حفرات، حاصل خوردگی آلومینا توسط مذاب است. این پدیده هم باعث افت چگالی نمونه‌های دارای ۱۰ و ۲۰ درصد کلسیا در افزودنی شده است.



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه دارای ۸۰ درصد آلومینا با ۲۰ درصد کلسیا

۴- نتیجه گیری

با توجه به درصد انقباض نمونه‌های آلومینایی استفاده از ترکیب کلسیا و تیتانیا ترکیب مناسبی برای سینتر فاز مایع آلومینا به نظر

¹ Randall M. German

می‌رسد و با توجه به اینکه در زمینه ترکیب‌های سه جزیی آلومینا- کلسیا- تیتانیا کار چندانی انجام نشده است، به‌نظر می‌رسد هنوز پژوهش در این زمینه بسیار مناسب باشد. همان‌طور که در پرارش پرتو ایکس دیده شده است پیک‌هایی وجود دارد که تاکنون قابل شناسایی نیستند که خود شاهد دیگری بر این مدعاست.

مراجع

- [1] E. Dorre, H. Hubner, *Alumina- Processing, Properties and Application*, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [2] L. A. Xue, I. W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 2011.
- [3] C. Herring, *J. Appl. Phys.*, 21 [4] 301-303 (1950).
- [4] W. H. Rhodes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [1] 19-22 (1981).
- [5] F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 [2] 83-89 (1984).
- [6] R. T. Tremper and R. S. Gordon, "Agglomeration Effects on the Sintering of Alumina Powders Prepared by Autoclaving Aluminum Metal", pp. 153-76 in *Ceramic Processing Before Firing*. Edited by G. Onoda and L. L. Hench. Wiley, New York, 1978.
- [7] F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [1] 3-15 (1988).
- [8] D.W. Readey, *J. Am. Ceram. SOC.*, 49 [7] 366-69 (1966).
- [9] R. D. Bagley, I. B. Cutler, and D. L. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 [3] 136-41 (1970).
- [10] W. D. Kingery, *J. Appl. Phys.*, 30 [3] 301-306 (1959).
- [11] P. Svancarek, D. Galusek, C. Calvert, F. Loughran, A. Brown, R. Brydson, F. Riley, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 3453-3463.
- [12] T.-S. Yeh and M. D. Sacks, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [10] 841-44 (1988).
- [13] I. B. Cutler, C. Bradshaw, C. J. Christensen, and E. P. Hyatt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 40 [4] 134-39 (1957).
- [14] W. R. Cannon, "High Creep Ductility in Alumina Containing Compensating Additives"; pp. 741-49 in *Advances in Ceramics*, Vol. 10, Structure and Properties of MgO and Al₂O₃, Ceramics. Edited by W. D. Kingery. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
- [15] H. Erkalfa, Z. Misirli & T. Baykara, *Ceramics International* 21 (1995) 345-348.
- [16] Y. Wu, Y. Zhang, K. L. Choy, J. Guo, *Materials Letters* 57 (2003) 3521- 3525.
- [17] S. J. Bennison, M. P. Harmer, *Ceram. Trans.*, 7 (1990) 13.
- [18] Y. Matsumoto, K. Hirota, O. Yamaguchi, S. Fujii, M. Tamaki, *Mater. Res. Bull.*, 28 (1993) 305.
- [19] R. A. Culter, R. J. Mayhew, K. M. Prettyman, A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 179.
- [20] E. Sato, C. Carry, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 2156.
- [21] J. Cho, M. P. Harmer, H. M. Chen, J. M. Rickman, A. M. Thompson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 1013.
- [22] K. G. K. Warriar, *Structure-property relations in sol-gel alumina ceramics*, F.D. Gnanam (Ed.), *Sol-Gel Processing of Advanced Ceramics*, IBH Publ. Co. Ltd., New Delhi, 1996.
- [23] S. I. Bae, S. Baik, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 2499.
- [24] S. J. Bennison, M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1983) C90.
- [25] K. Kostic, S. Kiss, S. Boskovic, *Powder Met. Int.*, 22 (1990) 29.
- [26] L. N. Satapathy, *Interceram*, 48 (1999) 188.
- [27] S. R. Pereira, P. Sepulveda, V. C. Pandolfelli, *Interceram*, 48 (1999) 238.
- [28] Y. Ikuma, R. S. Gordon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1983) 139.
- [29] S. Hori, H. Kaji, M. Yoshimura, S. Somiya, *Deflection-toughened corundum-rutile composites*, in: P. F. Becher, M. V. Swain, S. Somiya (Eds.), *Advanced Structural Ceramics*, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1987.
- [30] H. Song, R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 2077.
- [31] T. R. Ramamohan, *Characterisation and consolidation of ceramic powders processed through sol-gel route*, in: F. D. Gnanam (Ed.), *Sol-Gel Processing of Advanced Ceramics*, IBH Publ. Co. Ltd., New Delhi, 1996.
- [32] S. I. Bae, S. Baik, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 1065.
- [33] S. I. Bae, S. Baik, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 1149.
- [34] J. Rodel, A. M. Glaeser, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 3292.
- [35] R. F. Cook, A.G. Schrot, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (1998) 50.
- [36] S. Baik, C. L. White, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1987) 682.
- [37] S. S. Kim, S. Baik, *Solid State Phenomena*, 25-26 (1992) 269.
- [38] J. Jung, S. Baik, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (2003) 644.
- [39] V. Danek, I. Nerad, *Chem. Pap.*, 56 (2002) 241.
- [40] M. G. Randall, P. Suri, S. J. Park, *J. Mater. Sci.*, 44 (2009) 1.
- [41] M.N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Marcell Decker, 2003, pp 623
- [42] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, John Wiley and Sons, 1976, pp. 498
- [43] R. M German, "Liquid phase sintering", Plenum Press, New York (1985).