

چالش‌های سینتر آلمینا در حضور فاز مایع به کمک سیستم دو جزی کلسیا-تیتانیا

اسماعیل صلاحی، سید سعید میرزاپی، مهران غفاری

پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی



دکتر اسماعیل صلاحی مولف اصلی این مقاله، عضو هیات علمی پژوهشگاه سرامیک پژوهشگاه مواد و انرژی می‌باشد.

چکیده: اکسید کلسیم و اکسید تیتانیا، هر کدام به تنها برای سینتر آلمینا 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 جزی آلمینا-کلسیا-تیتانیا و کلسیا-تیتانیا، از ترکیب این دو اکسید برای سینتر فاز مذاب آلمینا استفاده شده است. درصد انقباض نمونه‌ها نشان می‌دهد که این ترکیب برای سینتر فاز مایع آلمینا مناسب به نظر می‌رسد. اما استحکام خمی و درصد تخلخل نمونه‌ها نشان می‌دهد که این سیستم با چالش‌های مواجه است. آالایز پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان‌دهنده تشکیل فازهای پروسکایت و تیتانات آلمینین است و همچنین پیک‌های نامعلوم در نمونه‌ها، بیان گر حضور فازهایی است که تا به امروز شناسایی نشده‌اند. تتابع استحکام خمی 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 بشدت 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: آلمینا، 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 سرامیک است [۱]. با این حال، سینتر حالت جامد آلمینیای خالص به طور کلی نیازمند دمای بالاست، بنابراین کاهش دمای سینتر بدون تخریب خواص آلمینا، یک موضوع پژوهشی بسیار مهم است [۲]. دو روش کلی برای افزایش کینتیک و یا کاهش دمای سینتر سرامیک‌ها وجود دارد. روش اول بهبود فرایند آماده سازی پودر، به معنی استفاده از پودر اولیه ریزدانه [۳] و از بین بردن آگلومرهای 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 اتحلال / رسوب مجدد را ساده کرده و سبب شوند [۱۰]. بیشتر سرامیک‌های آلمینیایی، دارای افزودنی‌هایی هستند که در طول فرایند سینتر، فاز مایع تشکیل می‌دهند. این افزودنی‌ها منجر به بهبود شرایط سینتر و تسريع فرایند تراکم می‌شوند. از طریق تشکیل یک یوتکتیک دما پایین و حضور باقی مانده آن‌ها در ساختار نهایی می‌توان خواص مکانیکی آلمینیایی بس‌بلور را به طور 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 آلمینیایی 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

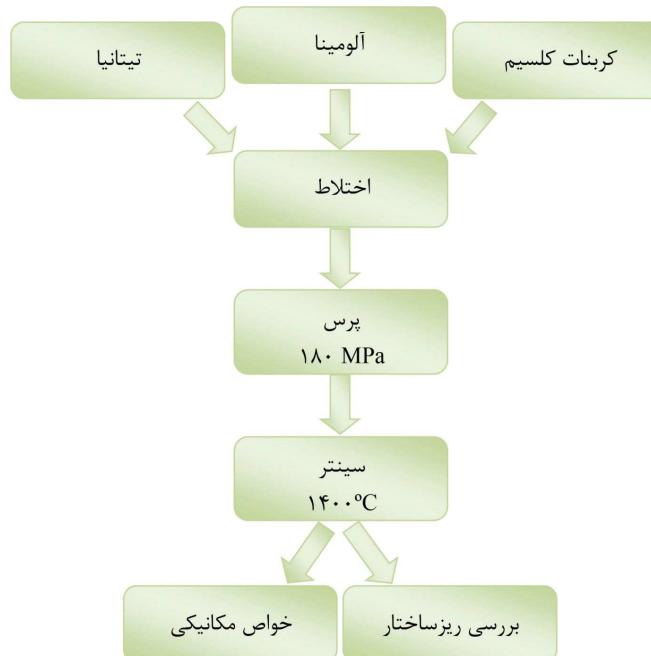
سانتی گراد، به مدت ۱ ساعت دست یافتند. نتایج به دست آمده را می‌توان با دمای سینتر معمول در حدود ۱۷۰۰-۱۵۰۰ درجه سانتی گراد برای آلومینی خلوص بالا در مقیاس آزمایشگاهی مقایسه کرد. بهبود بیشتر توسط کانن [۱۴] انجام شد که به چگالی ۹۹٪ در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت با افزودن ۲ درصد مولی CuO همراه با ۲ درصد مولی TiO_2 رسیدند. در سال‌های اخیر نیز پژوهش‌هایی فراوانی در زمینه سینتر در حضور فاز مایع سرامیک‌های آلومینیایی انجام شده است. ارکالفا و همکاران [۱۵] با افزودن ۶ درصد وزنی $\text{MnO}_2+\text{TiO}_2$ 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 افزودنی‌های اکسیدی که تشکیل فاز مایع می‌دهند برای سینتر دما پایین آلومینیا استفاده می‌شوند و در نتیجه، افزودنی‌ها در مرزدانه آلومینیایی آلومینیا، به افزودنی‌های آن وابسته است که به عنوان مثال می‌توان از TiO_2 , MgO , ZrO_2 و Li_2O_3 یا Y_2O_3 نام برد [۱۷-۲۲]. افزودن مقدار کمی MgO به آلومینیا منجر به دست یابی به چگالی کامل و شفافیت به دلیل جلوگیری از رشد غیر عادی در مرحله نهایی سینتر می‌شود [۲۳-۲۴]. اکسیدهای Mn , Nb و Ge سرعت رشد دانه را افزایش می‌دهد. اکسید منگنز، آهن سه ظرفیتی و تیتانیا منجر به تشکیل دانه‌های بشقابی شکل و یا ناهمسانگرد، به دلیل تفاوت در سرعت رشد فصل مشترک مرزها می‌شود [۲۵-۳۱]. دلایل اصلی رشد دانه ناهمسانگرد در آلومینیا هنوز به طور کامل شناخته نشده است اما نظریه‌های 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 آلومینیا استفاده شده‌اند [۱۸، ۳۸]؛ اما با توجه به اینکه سیستم $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ دارای یک ترکیب یوتکتیک در حوالی ۸۰ درصد وزنی TiO_2 است [۳۹] و همچنین با در نظر گرفتن این مطلب که برای سینتر در حضور فاز مایع بایستی تا حدودی اتحلال 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 آلومینیای متراکم استفاده شود.

۲- مواد و روش‌ها

برای انجام این پژوهش از آلومینیا (Alcan PFR20) و تیتانیا (Merck 100808) و کربنات کلسیم (Prolabo 22 295.291) استفاده شده است. جدول ۱ ترکیب نمونه‌ها و شکل ۱ روند انجام این پژوهش را نشان می‌دهد.

جدول ۱- ترکیب نمونه‌های تهیه شده

آلومینیا (%wt)	تیتانیا (%wt)	کلسیا (%wt)	درصد وزنی	
			۱	۲
-	۵	-	-	-
۰/۵	۴/۵	-	-	-
۱	۴	-	-	-
۱/۵	۳/۵	-	-	-
۲	۳	-	-	-
۲/۵	۲/۵	-	-	-
-	۱۰	-	-	-
۱	۹	-	-	-
۲	۸	-	-	-
۳	۷	-	-	-
۴	۶	-	-	-
۵	۵	-	-	-
-	۱۵	-	-	-
۱/۵	۱۳/۵	-	-	-
۳	۱۲	-	-	-
۴/۵	۱۰/۵	-	-	-
۶	۹	-	-	-
۷/۵	۷/۵	-	-	-
-	۲۰	-	-	-
۲	۱۸	-	-	-
۴	۱۶	-	-	-
۶	۱۴	-	-	-
۸	۱۲	-	-	-
۱۰	۱۰	-	-	-
-	۲۵	-	-	-
۲/۵	۲۲/۵	-	-	-
۵	۲۰	-	-	-
۷/۵	۱۷/۵	-	-	-
۱۰	۱۵	-	-	-
۱۲/۵	۱۲/۵	-	-	-



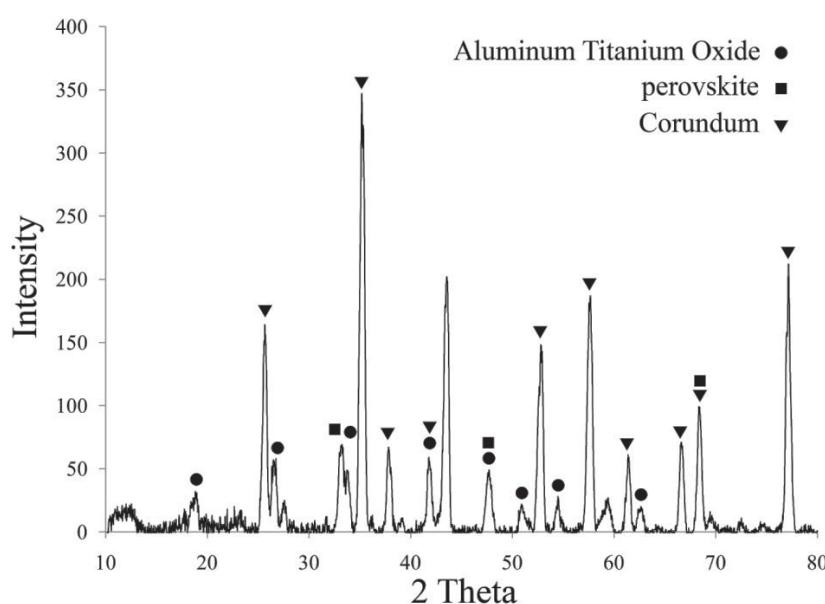
شکل ۱- نمودار روند انجام پژوهش

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 بین دانه‌ای 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 فازی

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

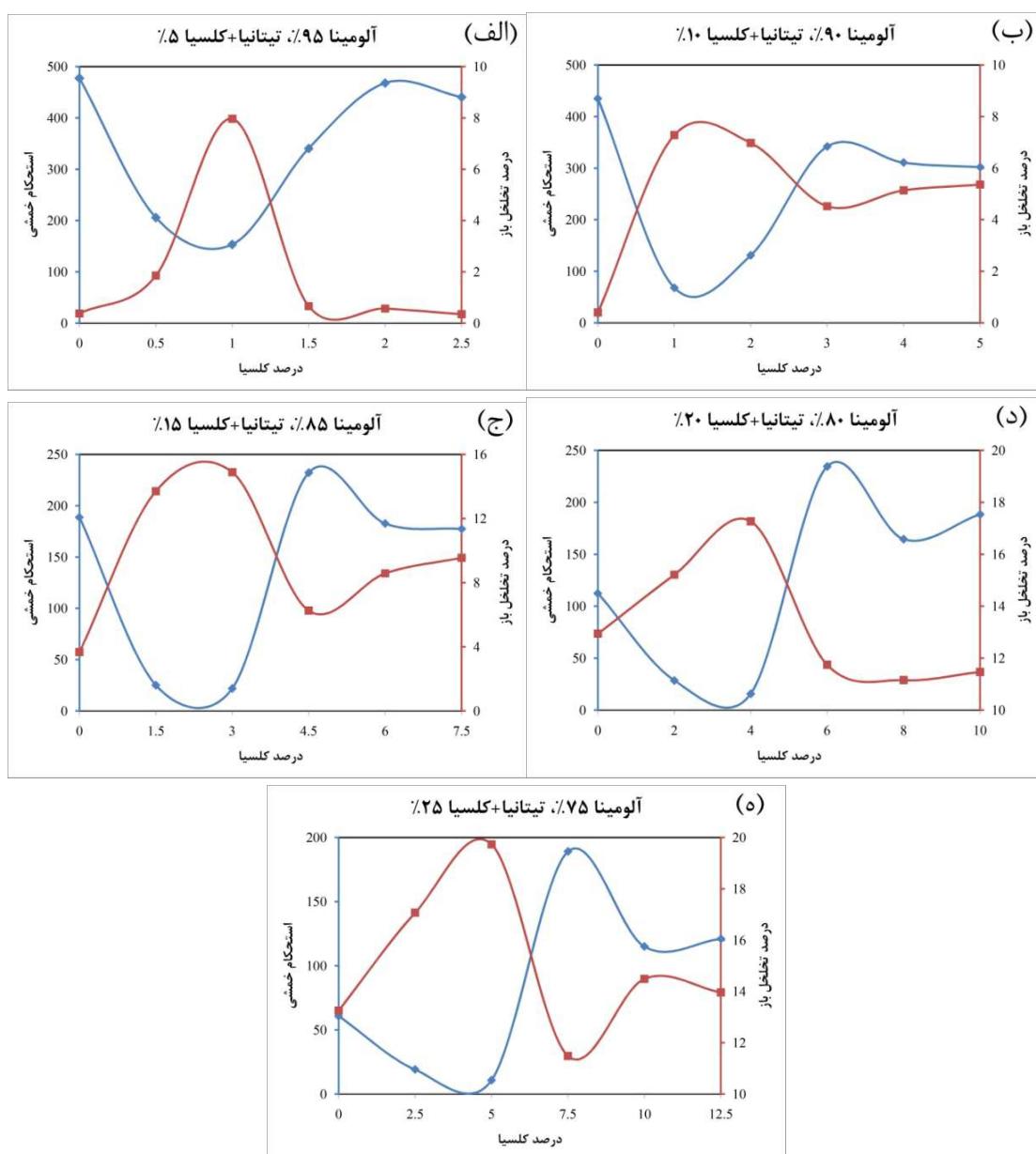


شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ۸۰٪ آلومینا - ۱۰٪ تیتانیا - ۱۰٪ کلسیا

همان طور که در این شکل مشخص شده است، نمونه مورد نظر دارای فازهای کوراندم (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 فازی انجام شده توسط نرم افزار X'pert NTA انجام گرفته باشد، مبنی بر حضور هیچیکی از ترکیبات سه جزیی از اکسیدهای موجود را نشان نداد و همچنین به علت عدم وجود نمودار تعادلی سه جزیی $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ و عدم بررسی دقیق این ترکیب‌ها، نمی‌توان اظهار نظر قطعی کرد و نیازمند بررسی‌های بیشتر است.

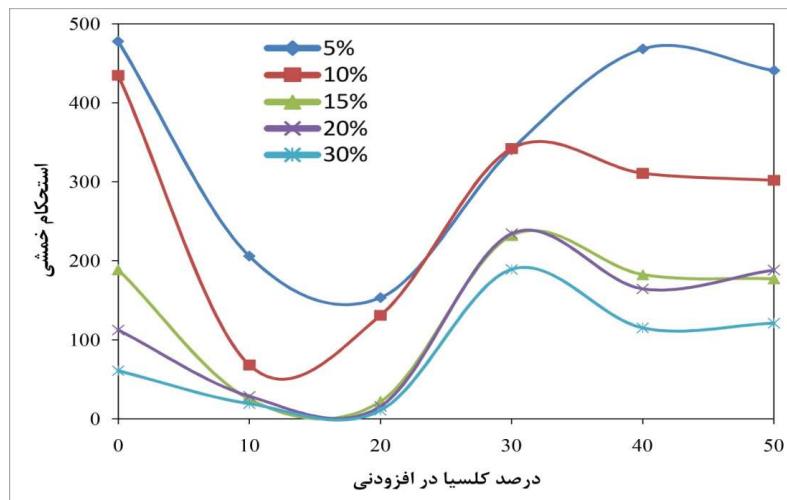
۲-۳- ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی

از آنجا که محاسبه چگالی نسبی نمونه‌ها مستلزم 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.

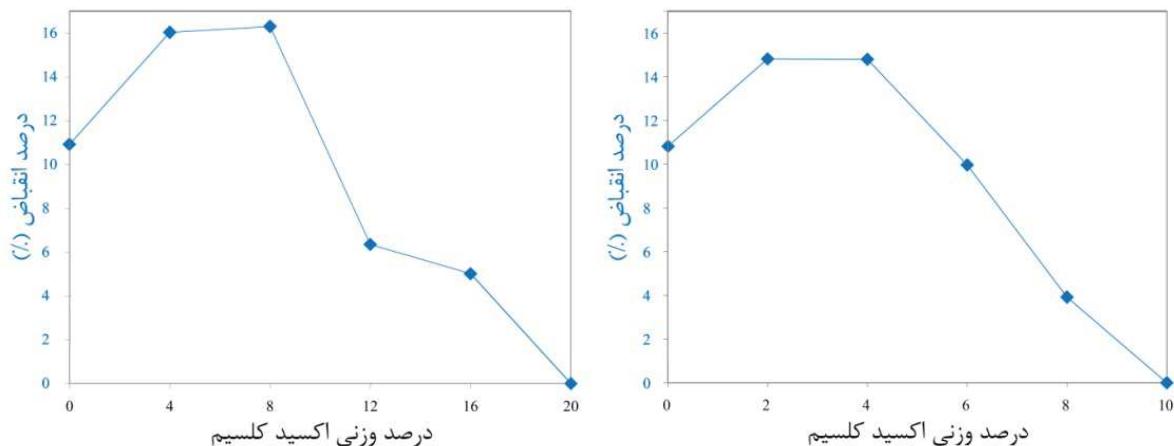


شکل ۳- استحکام خمشی و درصد تخلخل باز نمونه‌ها بر حسب درصد کلسیا در نمونه‌های دارای
(الف) ۹۵، (ب) ۹۰، (ج) ۸۵، (د) ۸۰ و (ه) ۷۵ درصد آلمینا

در همه نمودارها، همان طور 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 بکسان در تمامی درصدهای است (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 خمسی بر حسب درصد وزنی کلسیا



شکل ۵- نمودار درصد انقباض بر حسب 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 سیتر در حضور فاز مایع دارد. با دقیق در لگوی پراش پرو ایکس (شکل ۲) دریافت خواهد شد که فاز آمورفی در نمونه وجود ندارد و یا بسیار کم است. می‌توان چنین نتیجه گرفت که سازکار تراکم، سیتر 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 تیتانیم الومینیم 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 کوراندم خواهد بود (Reactive Liquid Phase Sintering) [۴۲].

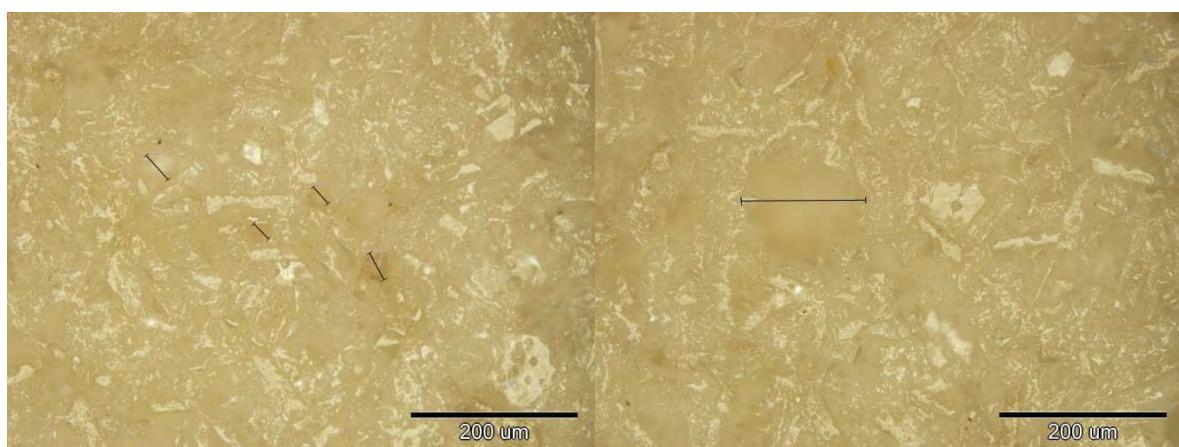
۳-۳- ارزیابی ظاهری نمونه‌ها

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 سیتر 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 ۱۰ 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 گرانزوی 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 ۱۰ 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 بهدلیل وجود تخلخل در نمونه است. از طرف دیگر، تخلخل‌هایی بسیار بزرگتر از فضاهای 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 این‌گونه 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 ۱۰ درصد آلومینا با ۲۰ درصد کلسیا

۴- نتیجه‌گیری

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

^۱ 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 پراش 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 [I] 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 [I] 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 [lo] 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, Val. 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. Warrier, 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).