



Mehdi.khodaei01@gmail.com

مهندس مهدی خدایی،  
نویسنده مسئول مقاله،  
دانشگاه صنعتی مالک اشتر

## بررسی تاثیر CaO بر سینترپذیری و خواص نانو کامپوزیت‌های SiC

مهدی خدایی<sup>۱</sup>، حمیدرضا بهاروندی<sup>۲</sup>، ناصر احسانی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد مهندسی مواد مرکب، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران  
<sup>۲</sup> دانشیار، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران  
<sup>۳</sup> استاد، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

**چکیده:** کاربرد سیلیکون (SiC) به دلیل دارا بودن ویژگی‌های متنوعی از قبیل پایداری شیمیایی و حرارتی عالی، هدایت حرارتی خوب و سختی بسیار بالا، ضریب انبساط حرارتی نسبتاً پایین به عنوان یکی از مهم‌ترین سرامیک‌های مهندسی مطرح است. این ماده با ارزش، امروزه کاربردهای بسیار وسیعی در صنایع مختلف پیدا کرده است. با این حال متراکم نمودن SiC به علت پیوند کوالانت و ضریب نفوذ در خود پایین و نیز نیاز به دما و فشار بالا بسیار مشکل است. رایج‌ترین روش تولید سرامیک‌های SiC از طریق سینتر فاز مایع است که در این بین CaO یکی از رایج‌ترین موادی است که برای این منظور به SiC افزوده می‌شود. در این مقاله تلاش شده است تا تاثیر CaO بر سینترپذیری و خواص نانو کامپوزیت‌های SiC مورد بررسی قرار گیرد.  
کلمات کلیدی: نانو کامپوزیت SiC، CaO، سینترپذیری و خواص.

### ۱- مقدمه

کاربرد سیلیکون (SiC) به علت ترکیب منحصر به فرد خواص فیزیکی، مکانیکی، حرارتی و الکتریکی یکی از مهم‌ترین سرامیک‌های مهندسی است [۱، ۲]. چنین ترکیب بی نظیری از خواص منجر به کاربرد SiC در بخش‌های مختلف شامل قطعات پردازش نیمه هادی، فیلترهای بسیار ریز موتور دیزل، آب بندهای مکانیکی، مبدل‌های حرارتی، فیلترهای گاز داغ، ممبران‌های خالص سازی آب و آینه‌های نوری شده است [۳]. این ماده بر اساس چینش لایه‌هایش انواع مختلفی دارد که به دو شکل  $\alpha$  و  $\beta$  طبقه‌بندی می‌شوند.  $\beta$ -SiC به شکل مکعبی بوده (3C-SiC) که در دمای پایین‌تر بلورین می‌شود و پایدارترین شکل SiC و انتقال فازی آن به شکل  $\alpha$ -SiC در دمای بالاتر از ۱۶۰۰ صورت می‌پذیرد [۴، ۵]. شکل‌های 2H، 4H، 6H، 15R و دیگر شکل‌های هگزاگونال متعلق به دسته  $\alpha$ -SiC هستند. انتقال فازی  $\alpha \Rightarrow \beta$  در دمای بالا و در حین سینتر رخ می‌دهد. متراکم نمودن SiC به علت پیوند کوالانت و ضریب نفوذ در خود پایین و نیز نیاز به دما و فشار بالا بسیار مشکل است [۵]. سینتر SiC می‌تواند به روش‌های فاز مایع و فاز جامد انجام شود. سینتر فاز جامد نیاز به افزودن موادی دارد که سطح انرژی SiC را تغییر داده تا قادر به متراکم شدن شود. SiC حتی با استفاده از افزودنی‌ها و دماهای بالا به سختی متراکم می‌شود به این علت که ماده‌ای شیمیایی با پیوندهای کوالانسی و ضریب نفوذ در خود پایین می‌باشد که این خصوصیات از مکانیزم‌های انتقال ماده که مسئول تراکم پذیری هستند جلوگیری می‌کنند [۶-۸]. افزودنی‌هایی که به طور معمول در سینتر حالت جامد به SiC افزوده می‌شوند کربن، بور و آلومینیوم هستند [۳، ۹]. رایج‌ترین روش تولید سرامیک‌های SiC از طریق سینتر فاز مایع است. حضور فاز مایع به انتقال ماده سرعت بخشیده و دما و زمان سینتر را کاهش می‌دهد و در نتیجه ریزساختاری دانه ریز و یکنواخت‌تر با عملکرد مکانیکی بهتر و به خصوص چقرمگی شکست بهتر حاصل می‌شود. ریزساختار نهایی به نسبت  $\beta$ -SiC $\alpha$ ، مقدار و نوع افزودنی‌ها و دما و زمان سینتر بستگی دارد [۷، ۱۰، ۱۱]. سینتر فاز مایع به ترکیب مواد پایه و افزودنی‌های تشکیل فاز مایع بستگی دارد.

رایج‌ترین افزودنی‌هایی که برای این منظور استفاده می‌شوند شامل  $Al_2O_3-Dy_2O_3$ ،  $Al_2O_3-La_2O_3$ ،  $Al_2O_3-Yb_2O_3$ ،  $Al_2O_3-Y_2O_3$  و  $Al_2O_3-Y_2O_3-CaO$  می‌باشند [۳].

اهمیت آلومینا ( $Al_2O_3$ )، ایتریا ( $Y_2O_3$ ) و اکسید کلسیم (CaO) به عنوان افزودنی‌های مورد استفاده در سینتر SiC، به دلیل کاهش دمای سینتر، افزایش چقرمگی، کمک به تشکیل فاز مایع و بهبود سینترپذیری است. این افزودنی‌ها، با تشکیل فازهای بین دانه‌ای (YAG)  $Al_5Y_3O_{12}$  و  $CaY_2O_4$  باعث افزایش خواص مکانیکی و بهبود ریزساختار می‌شوند. علاوه بر موارد بیان شده  $Al_2O_3$ ،  $Y_2O_3$  و CaO با مکانیزم‌هایی نظیر انحراف ترک، پل زنی ترک، استحاله فازی، افزایش استحکام مرز دانه‌ها و تغییر سازو کار شکست از بین دانه‌ای به درون دانه‌ای سبب بهبود خواص مکانیکی قطعه نسبت به حالت بدون افزودنی می‌گردند [۱۲]. از طرف دیگر  $Al_2O_3$  و  $Y_2O_3$  رایج‌ترین افزودنی‌های سینتر هستند که می‌توانند با  $SiO_2$  که بر سطح پودرهای SiC وجود دارد واکنش داده و با تشکیل ترکیب یوتکتیکی منجر به افزایش سینترپذیری شوند. CaO برای کاهش فشار بخار کل مایع‌ها و همچنین کاهش دمای سینتر افزوده شده است. این امر می‌تواند منجر به کاهش سرعت رشد دانه و نیز کاهش اتلاف وزن در طول آزمون‌ها شود [۱۳]. به همین علت در این مقاله تلاش شده است تا تاثیر CaO بر سینترپذیری و خواص نانو کامپوزیت‌های SiC مورد بررسی قرار گیرد.

## ۲- تاثیر CaO بر سینترپذیری و خواص نانو کامپوزیت‌های SiC

با توجه به بررسی‌های صورت گرفته تاکنون تاثیر افزودنی CaO بر کامپوزیت‌های SiC به دو روش سینتر بدون فشار و پرس داغ مورد بررسی قرار گرفته که در ادامه سینترپذیری و خواص حاصل از این دو روش گزارش شده است.

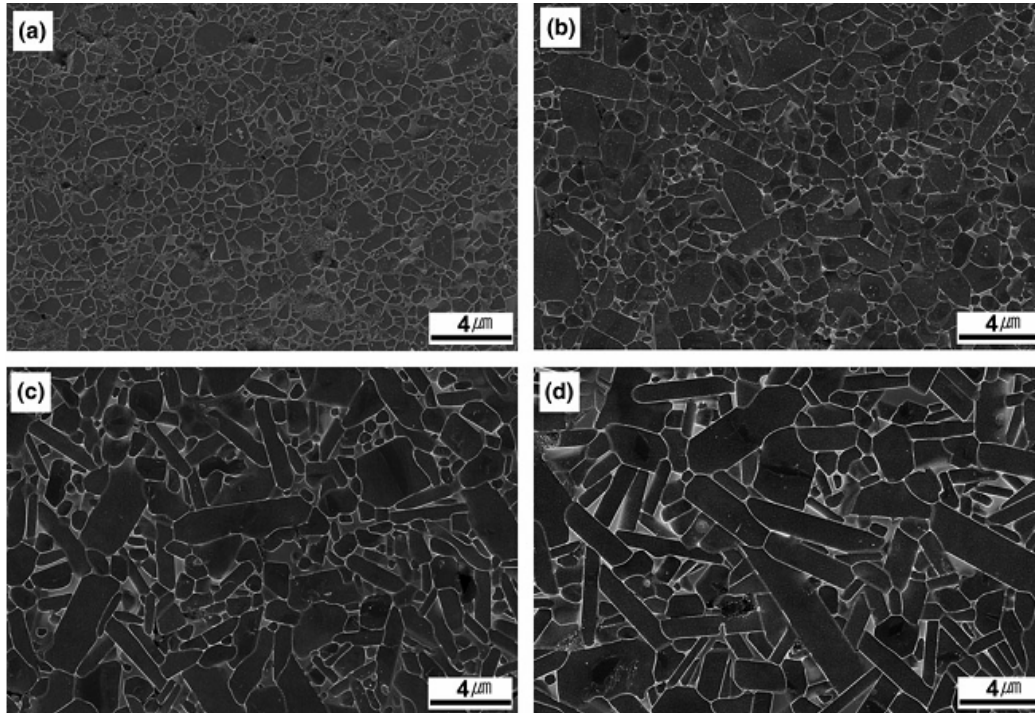
### ۲-۱- روش سینتر بدون فشار

اوم<sup>۱</sup> و همکارانش [۱] سینترپذیری و خواص حرارتی و مکانیکی سرامیک‌های SiC سینتر شده به‌وسیله روش بدون فشار را با افزودن  $Al_2O_3$ ،  $Y_2O_3$  و CaO در دماهای مختلف مورد بررسی قرار داده‌اند. مواد اولیه مورد استفاده شامل ۹۱ درصد وزنی  $\beta$ -SiC، افزودنی‌های  $Al_2O_3$ ،  $Y_2O_3$  (به ترتیب ۵/۵ و ۳/۱ درصد وزنی) و ۰/۴ درصد وزنی CaO بوده است. طبق نتایج بدست آمده توسط این محققین، سرامیک‌های حاصل که در محدوده دمایی  $1750^\circ C$  تا  $1900^\circ C$  سینتر شده بودند، دارای دانسیته‌ای تا بیش از ۹۷٪ دانسیته تئوری بوده‌اند. ریزساختار نمونه‌های سینتر شده در شکل ۱ نشان داده شده است. اندازه دانه این نمونه‌ها در دماهای  $1750^\circ C$ ،  $1800^\circ C$ ،  $1850^\circ C$  و  $1900^\circ C$  درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۰/۹، ۱/۵، ۱/۸ و ۲/۸ میکرومتر به دست آمده است. زمانی که دمای سینتر از  $1750^\circ C$  به  $1800^\circ C$  افزایش یافته ریزساختار به ریزساختاری چقرمه که شامل دانه‌های کشیده شده نسبتاً بزرگ (دانه‌های صفحه‌ای در سه بعد) و دانه‌های هم‌محور نسبتاً ریز است تغییر یافته است. رسیدن به ریزساختارهای چقرمه تحت چنین شرایطی نتیجه ترکیب شیمیایی مواد افزودنی است. با افزایش بیشتر دما اندازه هر دو دانه‌های کشیده شده و هم‌محور بزرگ‌تر شده و ریزساختار حاوی دانه‌های کشیده شده بیشتر با نسبت ابعادی<sup>۲</sup> بالاتر است. با افزایش دما به  $1900^\circ C$  همه دانه‌های هم‌محور ناپدید شده و ریزساختار تنها حاوی دانه‌های کشیده شده است. تغییرات ریزساختار به شدت به استحاله فازی  $4H \Rightarrow 6H \Rightarrow 3C$  در SiC با افزایش دما مرتبط است. استحاله فازی  $\alpha\beta \Rightarrow$  در SiC منجر به رشد دانه‌های کشیده شده با نسبت ابعادی بالا می‌شود.

همچنین هدایت حرارتی سرامیک‌های SiC با افزایش دمای سینتر افزایش یافته که علت آن کاهش مقدار اکسیژن شبکه در دانه‌های SiC است. دانسیته، استحکام خمشی، چقرمگی شکست، سختی و هدایت حرارتی SiC سینتر شده در دمای  $1850^\circ C$  که حاوی  $62/2$  درصد 4H،  $25/7$  درصد 6H و  $2/1$  درصد 3C بود به ترتیب برابر با ۹۹ درصد،  $28 \text{ MPa}$ ،  $5/3 \text{ MPa.m}^{1/2}$  و  $29/1$ ،  $W.(m.K)^{-1}$  گزارش شده است.

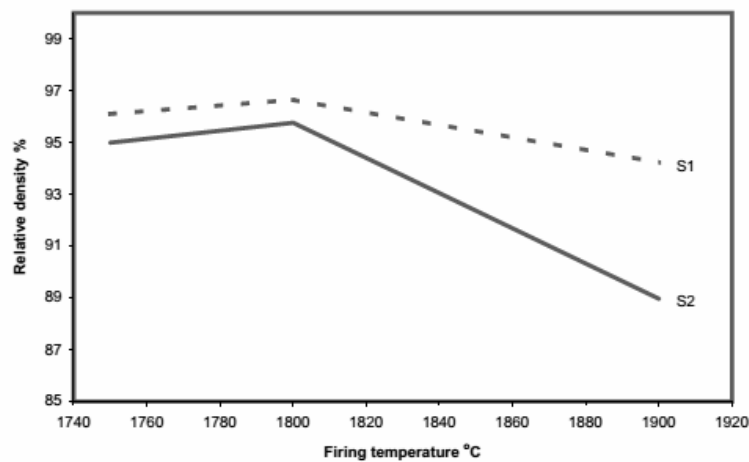
<sup>1</sup> Eom

<sup>2</sup> aspect ratio



شکل ۱- ریزساختارهای سرامیک‌های SiC سینتر شده در دماهای مختلف به مدت ۲ ساعت در اتمسفر آرگون:  
(a) ۱۷۵۰ °C (b) ۱۸۰۰ °C (c) ۱۸۵۰ °C (d) ۱۹۰۰ °C

زاراه<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۲] نیز سینتر فاز مایع α-SiC را در حضور CaO به روش سینتر بدون فشار مورد بررسی قرار داده‌اند. این محققان از مقادیر بیشتر CaO استفاده نمودند و دو نمونه S1 و S2 از جنس SiC را که حاوی مقادیر ثابتی از افزودنی‌های Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (به ترتیب ۷ و ۲ درصد وزنی) و مقادیر مختلفی از CaO (۱ و ۳ درصد وزنی که S1 حاوی ۱ درصد وزنی و S2 حاوی ۳ درصد وزنی) بودند در محدوده دمایی بین ۱۷۵۰ و ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تا رسیدن به بیش از ۹۵ درصد دانسیته تئوری سینتر نمودند. چگال شدن توسط یک فاز مایع تشکیل شده از Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و CaO انجام شد. ریزساختاری با دانه‌های کشیده و هم محور و ریز (با متوسط اندازه دانه حدود ۱۰ μm) حاصل شد. دانسیته نسبی نمونه‌های S1 و S2 در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود تراکم در دمای ۱۷۵۰ °C رخ داده است که دمایی نزدیک به دمای ذوب YAG است. دانسیته نمونه S1 بیشتر از نمونه S2 به دست آمده است که مربوط به میزان CaO کمتر در نمونه S1 می‌باشد و به نظر می‌رسد که تبخیر گازهای SiO<sub>2</sub>، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و CO افزایش یافته و منجر به کاهش دانسیته نسبی شده است.



شکل ۲- دانسیته نسبی سرامیک‌های کاربید سیلیکون S1 و S2 سینتر شده در دماهای مختلف [۱۲].

<sup>1</sup> Zawrah

در جدول ۱ تافنس شکست، سختی و مدول الاستیک نمونه‌های سینتر شده در دماهای مختلف گزارش شده است. همانطور که مشاهده می‌شود این خواص تا  $1800^{\circ}\text{C}$  افزایش یافته و سپس در  $1900^{\circ}\text{C}$  کاهش یافته است که منطبق با دانسیته نمونه‌ها می‌باشد.

جدول ۱- تافنس شکست، سختی و مدول الاستیک نمونه‌های سینتر شده در دماهای مختلف [۱۲]

Properties	Firing temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )					
	1750		1800		1900	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2
$K_{\text{IC}}$ ( $\text{MPa m}^{1/2}$ )	4.1	3.9	5.7	4.2	4.5	4.0
HV (GPa)	20.7	19.2	23.2	22.12	22.6	20.0
$E$ (GPa)	290	280	410	380	330	310

## ۲-۲- روش پرس داغ

یوشیدا<sup>۱</sup> و همکارش [۱۴] و لی<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۵، ۱۶] تاثیر CaO را بر پرس داغ کامپوزیت‌های زمینه SiC تقویت شده با الیاف SiC مورد بررسی قرار داده‌اند. میتومو<sup>۳</sup> و همکارانش [۱۷]، کیم<sup>۴</sup> و همکارانش [۱۸] و ناگانو<sup>۵</sup> و همکارش [۱۹] نیز تاثیر این ماده را بر ساخت نانو کامپوزیت‌های SiC به روش پرس داغ مطالعه نموده‌اند. در ادامه فعالیت‌های این پژوهشگران مورد بررسی قرار گرفته است.

### ۲-۲-۱- پرس داغ کامپوزیت‌های زمینه SiC تقویت شده با الیاف SiC

یوشیدا و همکارش [۱۴] خواص کامپوزیت زمینه  $\beta$ -SiC تقویت شده با الیاف SiC سینتر شده تحت فشار را در دمای بالا و دمای اتاق مورد بررسی قرار داده‌اند. کامپوزیت‌های SiC تقویت شده با الیاف SiC بافته شده به صورت 2D اشباع شده با پلی کربوسیلان با ۵۲ درصد حجمی الیاف SiC به روش پرس داغ و به مدت ۱ ساعت در دماهای ۱۶۵۰، ۱۷۰۰ و ۱۷۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت فشار ۴۰ MPa و با استفاده از مواد افزودنی  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -CaO (به میزان ۲۰ درصد وزنی) تهیه شده‌اند. شکست کامپوزیت‌ها به صورت غیر ترد بوده است. بیشترین استحکام کامپوزیت‌های پرس داغ شده در دمای  $1700^{\circ}\text{C}$  یا  $1750^{\circ}\text{C}$  تا دمای آزمون  $1200^{\circ}\text{C}$  کاهش نیافته است. انرژی شکست با افزایش دمای آزمون افزایش یافته و در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  به حداکثر مقدار خود رسیده است. هدایت حرارتی با افزایش دانسیته حجمی افزایش یافته و به مقدار  $7-14 \text{ W/m K}$  در دمای اتاق گزارش شده است. لی و همکارش [۱۵] کامپوزیت‌های SiC تقویت شده با الیاف کوتاه را بوسیله نفوذ پلی کربوسیلان (PCS) تهیه کرده‌اند. این محققین، ورق‌های خام (اولیه) کامپوزیتی را با استفاده از الیاف‌های کوتاه SiC (Tyranno SA) (پوشش داده شده) نفوذ داده شده (PCS) با پلی کربوسیلان، پودر SiC زیر میکرون و مخلوط‌های  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -CaO (حاوی ۱۴٪ وزنی  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ، ۴٪ وزنی  $\text{Y}_2\text{O}_3$  و ۲٪ وزنی CaO) به عنوان مواد افزودنی سینتر به وسیله ریخته‌گری نواری تهیه کرده‌اند. این ورق‌های خام در دمای  $1750^{\circ}\text{C}$  تحت اتمسفر آرگون و فشار ۴۰ MPa به مدت ۱ ساعت تحت پرس داغ قرار گرفتند. جهت‌گیری بیشتر الیاف‌های کوتاه SiC در امتداد جهت ریخته‌گری نواری بوده است. دانسیته حجمی کامپوزیت‌ها در حدود  $2/66 \text{ g/cm}^3$  حاصل شده است. همچنین استحکام خمشی در دمای اتاق و دماهای بالا اندازه‌گیری شده و بالاترین مقدار آن در حدود ۲۶۰ MPa در دمای اتاق و دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  گزارش شده است. رفتار شکست کامپوزیت‌ها، شکست کاملاً تردی را در دمای اتاق و دماهای بالا تا  $1400^{\circ}\text{C}$  نشان داده است.

<sup>1</sup> Yoshida  
<sup>2</sup> Lee  
<sup>3</sup> Mitomo  
<sup>4</sup> Kim  
<sup>5</sup> Nagano

لی و همکارانش [۱۶] همچنین تأثیر کسر حجمی الیاف را بر خواص حرارتی و مکانیکی کامپوزیت‌های SiC تقویت شده با الیاف کوتاه با ردیف‌های غیرجهت‌دار<sup>۱</sup> را مورد بررسی قرار داده‌اند. این کامپوزیت‌ها از طریق پرس داغ با استفاده از مخلوط Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO (۱۴ درصد وزنی Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، ۴ درصد وزنی Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و ۲ درصد وزنی CaO) به عنوان ماده افزودنی تهیه شده‌اند تا تأثیر پارامترهای فرایند بر خواص حرارتی و مکانیکی کامپوزیت‌های SiC/SiC حاوی الیاف کوتاه Hi-Nicalon<sup>۲</sup> پوشش‌دار با BN مورد مطالعه قرار گیرد. الیاف عمدتاً در صفحات عمود بر جهت پرس داغ به صورت ردیفی قرار گرفتند. در جدول ۲ دانسیته بالک و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پرس داغ شده SiC/SiC آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود دانسیته بالک کامپوزیت‌های SiC/SiC معمولاً با افزایش دمای سینتر افزایش یافته است. کامپوزیت‌های سینتر شده در دمای ۱۷۰۰ °C به دانسیته نزدیک به دانسیته کامل رسیده‌اند [۱۶]. دمای یوتکتیک پایین اکسیدهای بر پایه Si-Al-Y-Ca-O عامل موثری برای افزایش دانسیته در دمای کم است [۱۷]. طبق نتایج بدست آمده، چقرمگی شکست کامپوزیت‌های SiC/SiC با مواد افزودنی Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaO، ۱/۶ برابر بیشتر از SiC یکپارچه سینتر شده به‌وسیله روش پرس داغ در دمای ۱۷۵۰ °C است [۱۶].

جدول ۲- دانسیته بالک و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پرس داغ شده SiC/SiC [۱۶]

Fiber volume fraction	Sintering temp. / °C	Bulk density / Mg/m <sup>3</sup>	Flexural strength at RT / MPa	Fracture toughness at RT / MPa · m <sup>1/2</sup>
10vol%	1650	2.96	291	2.57
	1700	3.10	373	3.12
	1750	3.09	330	3.23
20vol%	1650	2.80	237	2.63
	1700	3.06	372	3.23
	1750	3.12	367	3.24
30vol%	1650	2.96	269	2.94
	1700	3.13	287	3.17
	1750	3.13	311	3.30

استحکام اتصال با افزایش دمای سینتر افزایش یافته و با افزایش دمای آزمون کاهش یافته است. رفتار شکست کامپوزیت‌های SiC/SiC شکست کاملاً تردی را نشان داده است. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان دهنده این است که الیاف در ناحیه تنش کششی سطح شکست بیرون کشیده شده‌اند اما درجه بیرون کشی<sup>۳</sup> کم بوده است. همچنین هدایت حرارتی کامپوزیت‌های SiC/SiC پرس داغ شده در دمای ۱۷۵۰ °C با افزایش کسر حجمی الیاف به مقدار ۲۸-۲۶ W/m K در دمای اتاق کاهش یافته که به علت هدایت کم الیاف می‌باشد. هدایت حرارتی الیاف Hi-Nicalon به مقدار ۷/۸ W/m K در دمای ۲۵ °C و ۱۰/۱ W/m K در ۵۰۰ °C گزارش شده است [۱۴]. در کاری دیگر از این محققان هدایت حرارتی SiC یکپارچه با افزودنی‌های Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaO که در دمای ۱۷۵۰ °C و به روش پرس داغ سینتر شده است به مقدار ۳۲ W/m K در دمای اتاق گزارش شده است که بسیار کمتر از مقدار معمول سرامیک SiC است. علت هدایت حرارتی کم به ریزساختار و فازهای زمینه نسبت داده شده است. فاز شیشه‌ای، اکسیدها و ترکیبات آن‌ها مانند YAG که از افزودنی‌های سینتر حاصل شده است؛ هدایت حرارتی کمی دارند [۲۰].

## ۲-۲-۲- پرس داغ نانو کامپوزیت‌های SiC

میتومو و همکارانش [۱۷] تأثیر افزودنی‌های مختلف را بر سینترپذیری نانو سرامیک‌های SiC بررسی کرده‌اند. این محققین، دو نوع پودر SiC را با نام‌های F و S به ترتیب با اندازه ذرات ۹۰ و ۲۸۰ نانومتر با استفاده از روش پرس داغ و با افزودن ۷ درصد وزنی Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، ۲ درصد وزنی Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و ۱ درصد وزنی CaO در دماهای ۱۷۵۰ °C و ۱۹۰۰ °C در فشار ۲۰ MPa و در زمان‌های

<sup>1</sup> unidirectionally Aligned

<sup>2</sup> Hi - Nicalon

<sup>3</sup> Pull-out

متفاوت به ترتیب ۱۵ و ۳۰ دقیقه متراکم کرده‌اند. خواص مواد اولیه در جدول ۳ و شرایط پرس داغ برای رسیدن به بیشترین دانسیته در جدول ۴ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پودرهای بسیار ریز در حدود  $150^{\circ}\text{C}$  کمتر از پودرهای با ابعاد زیر میکرون متراکم شده‌اند.

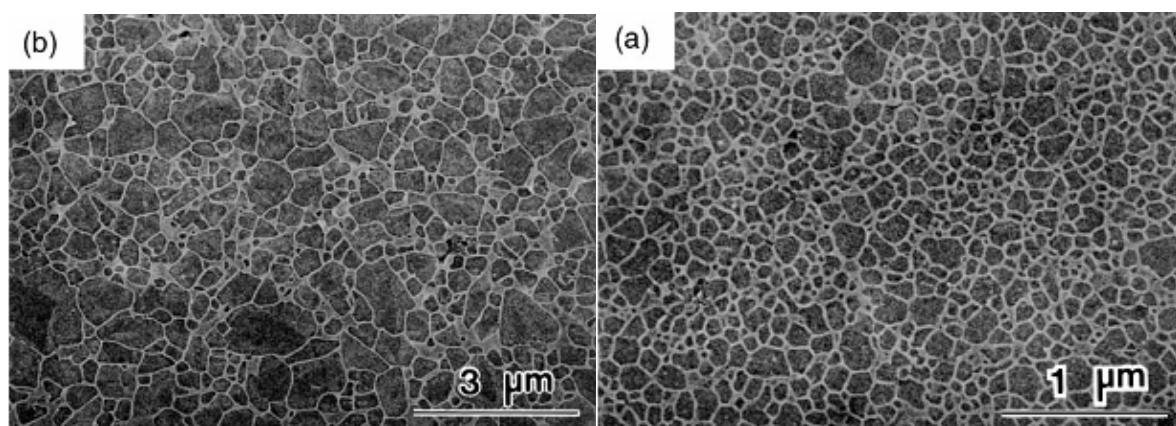
جدول ۳- خصوصیات مواد اولیه [۱۷]

Powder	F	S
Average particle size (nm)	90	280
$\beta$ content (wt. %)	98	97
Oxygen content (wt. %)	1.00	0.18
Free carbon (wt. %)	1.88	0.16

جدول ۴- شرایط تولید و خواص مواد سینتر شده [۱۷]

Powder	F	S
Hot-pressing temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	1750	1900
time (min)	15	30
Relative density (%)	97.2	99.0
Average grain size (nm)		
Area base ( $d_s$ )	110	510
Number base ( $d_n$ )	70	200

همچنین نانو سرامیک‌های ریز دانه با میانگین اندازه دانه ۱۱۰ و ۵۱۰ نانومتر به ترتیب از پودرهای F و S حاصل شده‌اند که در شکل ۳ نشان داده شده است.



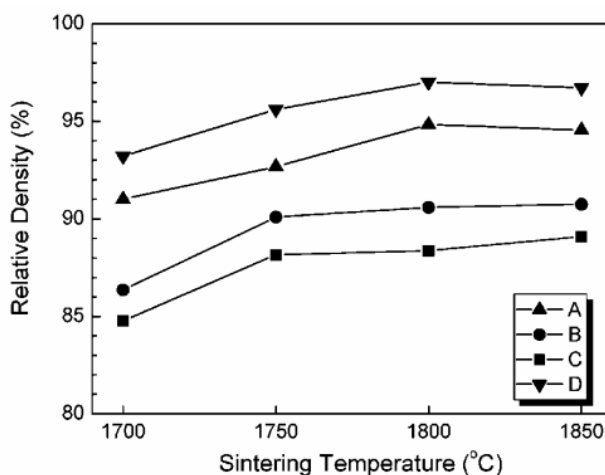
شکل ۳- ریزساختار مواد سینتر شده از پودرهای (a) F و (b) S [۱۷].

کیم و همکارانش [۱۸] نیز سینترپذیری نانو پودرهای  $\beta$ -SiC را به روش پرس داغ در محدوده دمایی ۱۷۰۰ تا ۱۸۵۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر آرگون به مدت ۳۰ دقیقه و تحت فشار ۲۵ MPa مورد بررسی قرار داده‌اند. این محققین، قابلیت سینتر کردن سه نوع نانو پودر SiC تجاری (پودرهای A، B و C) و یک نانو پودر SiC (پودر D) را که روی آن عملیات حذف کربن آزاد در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  و در ادامه غوطه‌ور کردن پودرهای در مخلوط HF برای حذف  $\text{SiO}_2$  بود را با استفاده از  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  به عنوان مواد افزودنی سینتر مورد مطالعه قرار داده‌اند. این ۴ نوع پودر شامل ۹۰٪ وزنی SiC، ۷٪ وزنی  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ، ۲٪ وزنی  $\text{Y}_2\text{O}_3$  و ۱٪ وزنی CaO بودند. خصوصیات پودرهای SiC اولیه در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۵- خصوصیات پودرهای SiC اولیه [۱۸]

Designation	Average particle size (nm)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Impurity (mass%)		Phase	Manufacturer
			Oxygen	Free carbon		
A	~30	48	0.45	3.73	β	Sumitomo-Osaka Cement Co., Japan
B	~25	71	1.30	6.92	β	Materials Institute Tech. Inc., Richmond, CA
C	~20	94	1.08	6.00	β	Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., Los Alamos, NM
D	~30	52	1.83	1.75	β	Oxidized and acid-treated powder A

شکل ۴ تغییرات دانسیته نمونه‌های سینتر شده را بر حسب دماهای مختلف نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود بیشترین دانسیته در پودرهای A و D در دمای ۱۸۰۰ °C حاصل شده و پس از آن تغییری مشاهده نشده است. در مقابل در پودرهای B و C بیشترین دانسیته در دمای ۱۸۵۰ °C به دست آمده که افزایش اندکی در بالاتر از ۱۷۵۰ °C نیز رخ داده است. نانو پودرهای SiC تجاری با استفاده از پرس داغ به سختی به دانسیته نسبی بالای ۹۵ درصد رسیدند. تأثیر ناخالصی‌های SiO<sub>2</sub> و کربن آزاد در پودرهای اولیه بر قابلیت سینتر کردن نانو پودرهای SiC مشابه با پودرهای SiC کمتر از میکرون بود. اگر چه که مقدار بالای کربن آزاد و دانسیته کم قطعه خام نانو پودرهای SiC تجاری منجر به سینترپذیری ضعیف آن‌ها شده است. کاهش مقدار کربن آزاد به وسیله اکسیداسیون و کنترل مقدار SiO<sub>2</sub> بوسیله عملیات اسیدشویی برای افزایش قابلیت سینتر کردن نانو پودرهای SiC در حین سینتر کردن در فاز مایع موثر بوده است. در نهایت نمونه‌های ساخته شده از پودر D بیشترین دانسیته را داشته‌اند که به میزان حدود ۹۷ درصد دانسیته تئوری بعد از سینتر در دمای ۱۸۰۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه بوده است [۱۸].



شکل ۴- دانسیته سرامیک‌های SiC ساخته شده از ۴ نوع نانو پودر اولیه (مطابق با جدول ۵) [۱۸].

ناگانو و همکارش [۱۹] تأثیر اتمسفر را بر کاهش وزن در  $\beta$ -SiC با میانگین اندازه دانه ۹۰ نانومتر در حین عملیات حرارتی مورد بررسی قرار داده‌اند. این محققین عملیات حرارتی را روی  $\beta$ -SiC با مواد افزودنی مختلف شامل ۷٪ وزنی  $Al_2O_3$ ، ۲٪ وزنی  $Y_2O_3$  و ۱٪ وزنی CaO برای سینتر در محدوده دمایی  $1600-1800^\circ C$  در هر دو اتمسفر گاز نیتروژن و آرگون با فشار ۳۰ MPa و به مدت زمان ۴۰ دقیقه انجام داده‌اند. در نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای  $1800^\circ C$  در اتمسفر آرگون، کاهش وزن بیشتر از وزن کل مواد افزودنی سینتر گزارش شد. از طرف دیگر، کاهش وزن در اتمسفر نیتروژن از حدود یک سوم به نصف کاهش یافت. طبق نتایج بدست آمده تقلیل وزن عمدتاً به واکنش در فصل مشترک میان دانه‌های SiC و فاز مرزخانه‌ای بستگی داشته است.

## مراجع

- [1] Eom JH, Seo YK, Kim YW. Mechanical and Thermal Properties of Pressureless Sintered Silicon Carbide Ceramics with Alumina–Yttria–Calcium. Journal of the American Ceramic Society. 2016.
- [2] Kim KJ, Lim KY, Kim YW. Electrical and thermal properties of SiC ceramics sintered with yttria and nitrides. Journal of the American Ceramic Society. 2014;97:2943-9.
- [3] Ribeiro S, Gênova L, Ribeiro G, Oliveira M, Bressiani A. Effect of heating rate on the shrinkage and microstructure of liquid phase sintered SiC ceramics. Ceramics International. 2016;42:17398-404.
- [4] Sugiyama S, Togaya M. Phase Relationship between 3C - and 6H - Silicon Carbide at High Pressure and High Temperature. Journal of the American Ceramic Society. 2001;84:3013-6.
- [5] Lodhe M, Chawake N, Yadav D, Balasubramanian M. On correlation between  $\beta \rightarrow \alpha$  transformation and densification mechanisms in SiC during spark plasma sintering. Scripta Materialia. 2016;115:137-40.
- [6] Noviyanto A, Yoon D-H. Metal oxide additives for the sintering of silicon carbide: Reactivity and densification. Current Applied Physics. 2013;13:287-92.
- [7] Noviyanto A, Yoon D-H. Rare-earth oxide additives for the sintering of silicon carbide. Diamond and Related Materials. 2013;38:124-30.
- [8] Biswas K, Rixecker G, Aldinger F. Gas pressure sintering of SiC sintered with rare-earth-(III)-oxides and their mechanical properties. Ceramics international. 2005;31:703-11.
- [9] Zhang J, Jiang D, Lin Q, Chen Z, Huang Z. Properties of silicon carbide ceramics from gelcasting and pressureless sintering. Materials & Design (1980-2015). 2015;65:12-6.
- [10] Tatarko P, Lojanová Š, Dusza J, Šajgalik P. Influence of various rare-earth oxide additives on microstructure and mechanical properties of silicon nitride based nanocomposites. Materials Science and Engineering: A. 2010;527:4771-8.
- [11] Liang H, Yao X, Zhang J, Liu X, Huang Z. The effect of rare earth oxides on the pressureless liquid phase sintering of  $\alpha$ -SiC. Journal of the European Ceramic Society. 2014;34:2865-74.
- [12] Zawrah M, Shaw L. Liquid-phase sintering of SiC in presence of CaO. Ceramics international. 2004;30:721-5.
- [13] Gu H, Nagano T, Zhan GD, Mitomo M, Wakai F. Dynamic Evolution of Grain - Boundary Films in Liquid - Phase - Sintered Ultrafine Silicon Carbide Material. Journal of the American Ceramic Society. 2003;86:1753-60.
- [14] Yoshida K, Yano T. Room and high-temperature mechanical and thermal properties of SiC fiber-reinforced SiC composite sintered under pressure. Journal of nuclear materials. 2000;283:560-4.
- [15] Lee J-S, Yano T. Fabrication of short-fiber-reinforced SiC composites by polycarbosilane infiltration. Journal of the European Ceramic Society. 2004;24:25-31.
- [16] Lee J-S, 吉田克己, 矢野豊彦. Influence of Fiber Volume Fraction on the Mechanical and Thermal Properties of Unidirectionally Aligned Short-Fiber-Reinforced SiC Composites. Journal of the Ceramic Society of Japan (日本セラミックス協会学術論文誌). 2002;110:985-9.
- [17] Mitomo M, Kim Y-W, Hirotsuru H. Fabrication of silicon carbide nanoceramics. Journal of materials research. 1996;11:1601-4.
- [18] Kim Y-W, Lee Y-I, Mitomo M. Sinterability of nano-sized silicon carbide powders. Journal of the Ceramic Society of Japan (日本セラミックス協会学術論文誌). 2006;114:681-5.
- [19] Nagano T, Kaneko K, Zhan GD, Mitomo M. Effect of atmosphere on weight loss in sintered silicon carbide during heat treatment. Journal of the American Ceramic Society. 2000;83:2781-7.
- [20] Yoshida K, Imai, M. and Yano, T. Journal of the Ceramic Society of Japan. 2001;109:863-67.