



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

zeynab.khishvand71@gmail.com

بررسی تأثیر نانو ذرات TiO_2 بر رفتار سیتر 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 سیتر فاز مایع بدون فشار بررسی شد. استفاده از افزودنی‌های $Al_2O_3-Y_2O_3$ باعث ایجاد فاز مایع، و افزایش سیتر 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 سیتر پذیری SiC را افزایش داد. به علاوه باعث کاهش دمای سیتر از ۱۹۵۰°C به ۱۹۰۰°C شد.

بهترین خواص به دست آمده مربوط به نمونه حاوی ۷/۵ درصد وزنی نانو ذرات TiO_2 بود. در این نمونه دانسیته نسبی ۹۷ درصد، چقرمگی شکست $25/25 MPa.m^{1/2}$ ، مدول الاستیک $401/8 GPa$ و میکرو سختی $27/0.3 GPa$ حاصل گردید. فازهای تشکیل شده و ریزساختار نمونه‌ها، پس از سیتر با استفاده از آتالیز XRD و تصاویر FESEM مورد تحلیل قرار گرفت.

کلمات کلیدی: نانو ذرات TiO_2 ، سیتر فاز مایع، سیتر 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 دمابالا و کاربردهای صنعتی بسیاری مناسب است [۱-۳]. اما این گستره وسیع کاربرد به علت قابلیت سیتر پذیری ضعیف و پایین بودن چقرمگی شکست محدود می‌شود. برای بهبود قابلیت سیتر پذیری SiC چندین روش سیتر وجود دارد: سیتر بدون فشار حالت جامد، سیتر بدون فشار در حضور فاز مایع، سیتر با پرس گرم، سیتر با فشار گاز و ... در مقایسه این روش‌ها، روش سیتر بدون فشار در حضور فاز مایع به علت سهولت انجام کار، تجهیزات نسبتاً ارزان موردنیاز، کارایی بالا و قابلیت تولید اشکال پیچیده، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. همچنین در این روش دمای سیتر نسبت به سایر روش‌ها پایین‌تر است. در نتیجه عملکرد مکانیکی بالایی از سرامیک SiC مشاهده می‌شود. پس این روش علاوه بر بالا بردن قابلیت سیتر پذیری سرامیک SiC باعث بهبود خواص مکانیکی و افزایش چقرمگی شکست این سرامیک می‌شود. سیتر فاز مایع معمولاً نیازمند اکسیدهایی مانند ($Al_2O_3-Y_2O_3$) به عنوان افزودنی‌های پخت برای بهبود سیتر 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 موردنظر بدون افزودنی، سخت است. زیرا پیوند $Si-C$ کووالانت است و ضریب نفوذپذیری کمی دارد. امروزه افزودنی‌های که به عنوان کمک سیتر برای سیتر SiC در فاز مایع استفاده می‌شوند، از توع وسیعی برخورداراند. مواد افزودنی مورد استفاده به منظور 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 سیتر شده با

فاز مایع بهشدت وابسته به میکروساختار است. که 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.^[۱۰-۵]

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

هدف از انجام این پروژه، بررسی تأثیر استفاده از نانو ذرات TiO_2 در نسبت‌های 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 می‌رود که TiC طبق واکنش زیر در دمای $1800^{\circ}C$ به صورت درجا، در زمینه SiC سنتز شود.^[۱۱]



به نظر می‌رسد که استفاده از ذرات TiO_2 در مقیاس نانو، منجر به سهولت انجام واکنش فوق شود. و همچنین باعث همگن‌تر شدن توزیع ذرات TiC در فاز زمینه شود. انتظار می‌رود 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 دانه‌ریز از ذرات TiC در فاز زمینه بهبود خواص مکانیکی و چرمه‌گی شکست را به دنبال خواهد داشت. مکانیزم‌های چرمه‌گی بخشی نانو ذرات TiO_2 بر سرامیک SiC عمدهاً، تنش‌های پسماند حرارتی، انحراف ترک و پل زدن است. درنهایت انتظار می‌رود که استفاده از نانو ذرات TiO_2 و افزودنی‌های $Al_2O_3-Y_2O_3$ باعث کاهش زمان و دمای سینتر SiC شود.

فعالیت‌های تجربی

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



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

جدول ۱- ترکیب نمونه‌ها

Al_2O_3 (Wt%)	Y_2O_3 (Wt%)	TiO_2 (Wt%)	SiC (Wt%)	نمونه
۴/۳	۵/۷	.	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 سیارهای به مدت سه ساعت و با سرعت 200 rpm به همراه اتانول انجام شد. سپس بهمنظور حذف اتانول دوغاب حاصل به مدت ۵ ساعت در خشک‌کن حرارتی در دمای $100^{\circ}C$ قرارداده شد. بعد از خشک شدن، پودر به دست آمده از الک با مش $0\text{ }\mu$ بهمنظور گرانوله شدن پودر و یکنواختی آن، رد شد.

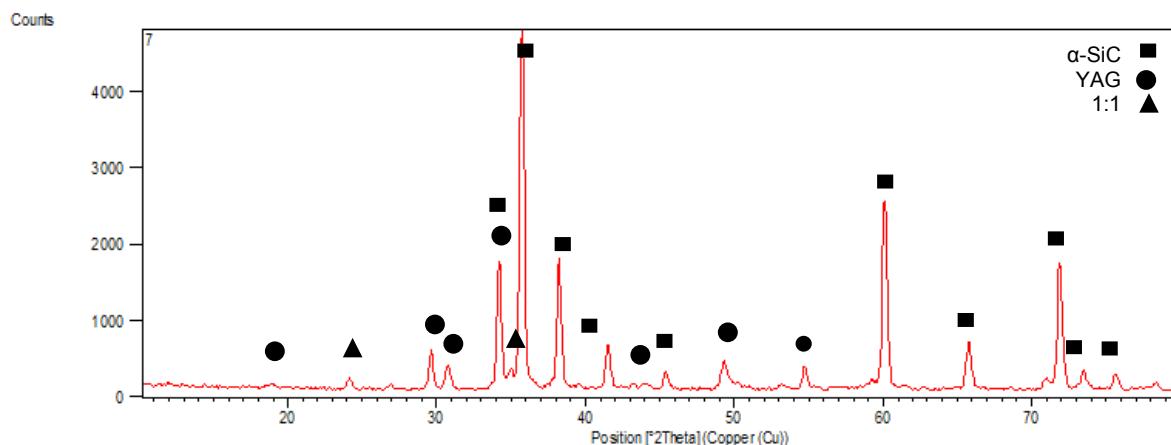
سپس قطعات خام به جهت انجام عملیات سینتر با استفاده از پرس هیدرولیک، به شکل استوانه‌هایی با قطر $1/6\text{ cm}$ و ارتفاع

۰/۷cm در فشار ۳۰ بار شکل دهی شدند. همچنین به منظور افزایش یکنواختی و افزایش استحکام خام، نمونه‌های به دست آمده با پرس ایزوفاستاتیک سرد با فشار ۲۵۰ MPa به مدت یک دقیقه فشرده شدند. پیش از سینتر، عملیات حرارتی نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای 600°C به منظور خروج گازهای محبوس، با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام شد. همه‌ی نمونه‌ها تا دمای 1600°C با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و از 1600°C تا 1900°C با سرعت $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر آرگون سینتر شدند. در حین سینتر نمونه‌ها، دما در 1800°C به مدت نیم ساعت متوقف شد تا واکنش بین SiC و نانو ذرات TiO_2 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

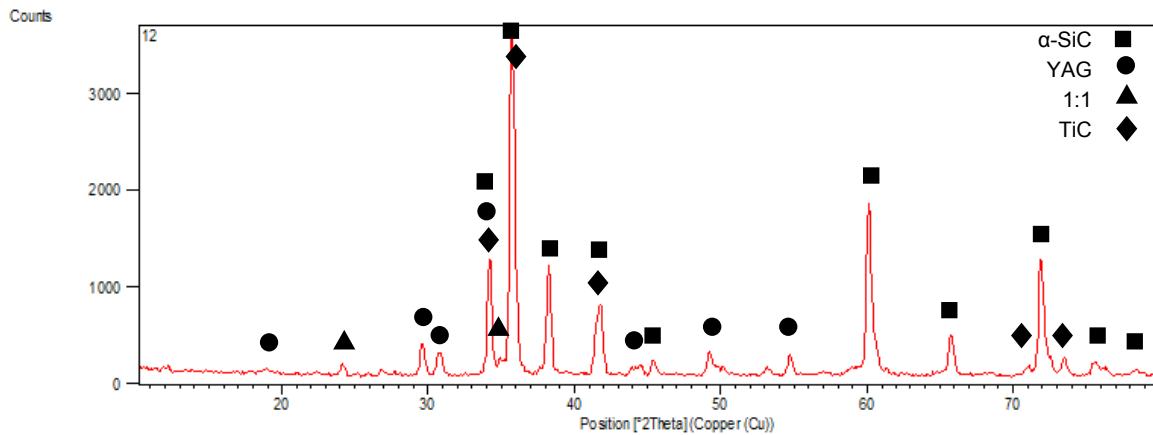
۲-۱- بررسی آنالیز فازی نمونه‌های سینتر شده

در شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه فاقد نانو ذرات TiO_2 ارائه شده است. فاز اصلی که در این الگو مشاهده شد $\alpha\text{-SiC}$ است. با توجه به مواد اولیه استفاده شده و نسبت آن‌ها، تشکیل فاز $5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$ (YAG) مورد انتظار بود. تشکیل این فاز نتیجه کریستالیزاسیون فاز مایع بین ذرات $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{Y}_2\text{O}_3$ است. این فاز در نمونه مشاهده شد. همچنین مقدار کمی از $(\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3)$ شناسایی شد. تشکیل این فاز به علت واکنش بین Al_2O_3 و SiC و از دست دادن آلومینیا از طریق خروج گاز Al_2O از سیستم است.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه فاقد نانو ذرات TiO_2 و حاوی 10% درصد وزنی $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$

فرض می‌کنیم که در واکنش بین نانو ذرات TiO_2 و SiC ، کل TiC به TiO_2 تبدیل شده باشد. این موضوع را می‌توان با XRD اثبات کرد. اگر TiO_2 ای وجود داشته باشد که به TiC تبدیل نشده باشد، با Al_2O_3 وارد واکنش خواهد شد و فاز تیتانات آلمینیوم (Al_2TiO_5) را تشکیل خواهد داد. این فاز در حالت خالص در دماهای بالاتر از 700°C ناپایدار است و وجود آن در دماهای بالا تنها در صورتی ممکن است که عامل‌های ثبات دهنده‌ای مثل MgO ، ZrO_2 و یا SiO_2 در سیستم وجود داشته باشد. تنها عامل ثبات دهنده موجود در این سیستم SiO_2 موجود در SiC اولیه است [۱۵]. به منظور وجود و یا عدم وجود TiO_2 در نمونه‌ها الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌هایی که بالاترین درصد وزنی نانو ذرات TiO_2 را دارا می‌باشند بررسی شد. همانطور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود هیچ‌گونه پیکی مبنی بر حضور فاز Al_2TiO_5 یافت نشد. این موضوع می‌تواند بیانگر تبدیل تمامی نانو ذرات TiO_2 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_2 هم وجود داشته باشد.



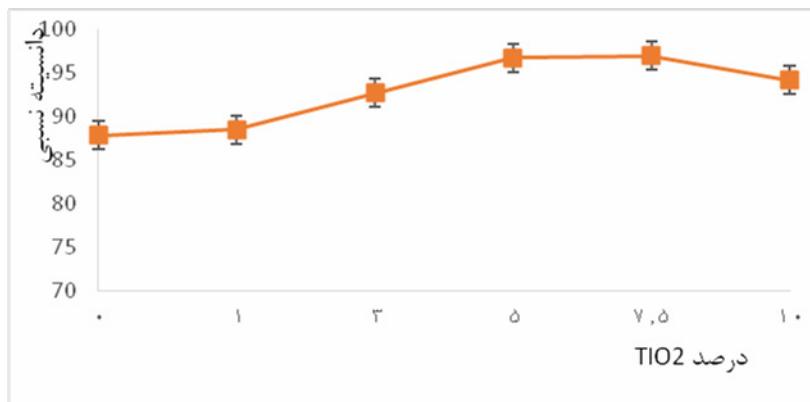
شکل ۲- الگوهای پراش اشعه ایکس از نمونه‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی TiO_2 و ۱۰ درصد وزنی $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده از الگوهای پراش اشعه ایکس می‌توان نتیجه گرفت که در سیتر SiC با استفاده از نانو ذرات TiO_2 , TiC , YAG 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 TiO_2 بر دانسیته نسبی نمونه‌ها

تراکم یک سرامیک بستگی به اندازه ذرت، شکل و توزیع ذرات، در هنگام فشرده شدن 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°C انتخاب شد. در روش سینتر بدون فشار در حضور فاز مایع، واکنش بین ذرات $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ باعث ایجاد فاز مذاب (YAG) شده که این فاز به انتقال سریع ذرات SiC کمک می‌کند. بنابراین میزان اکسیدها به طور مستقیم بر کسر حجمی فاز مذاب ایجاد شده در طول سینتر اثر گذاشته و یک عامل اثرگذار در کنترل دانسیته 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 درنهایت بهبود تراکم کمک می‌کند. ترکیب و دمای پخت تأثیر زیادی بر ویسکوزیته فاز مایع دارد [۱۶].

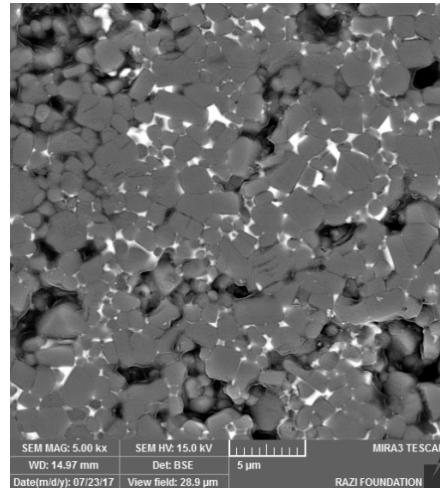
شکل (۳) نشان می‌دهد که دانسیته نمونه‌های سینتر شده با افزایش درصد وزنی نانو ذرات TiO_2 تا حدود $7/5$ درصد وزنی افزایش می‌یابد. پس می‌توان بیان کرد که دیگر عامل موثر بر دانسیته نمونه‌ها کسر حجمی ذرات TiC است که به صورت درجا در زمینه‌ی SiC تشکیل شده است. تشکیل ذرات TiC از رشد افراطی دانه‌های SiC جلوگیری 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 تخلخل ها کاسته شده و دانسیته افزایش می‌یابد. از طرف دیگر اکتیویته بالا در محل تشکیل ذرات TiC منجر به افزایش نیرو محکه سینتر شده و دانسیته نمونه‌ها افزایش می‌یابد [۱۱]. بیشترین مقدار دانسیته در نمونه حاوی $7/5$ 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 تاثیر 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 $7/5$ 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 تخلخل های 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 تخلخل های بیشتری بر جای می‌ماند و فاز مایع قابلیت پر کردن تمامی این تخلخل ها 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 دانسیت نسبی نمونه‌های سینترشده برحسب مقادیر مختلف از نانو ذرات TiO_2 .

۳-۲- بررسی ریزساختار نمونه‌های سینتر شده

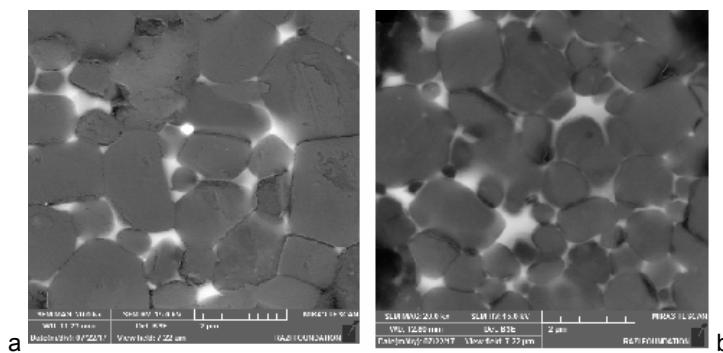
خواص مکانیکی SiC سینترشده با فاز مایع بهشدت وابسته به ریزساختار است. خود ریزساختار هم متاثر از نوع و مقدار فاز مایع، نوع پودر آغاز کننده، دما، زمان و اتمسفر سینتر است. [۱۰-۱۵]. با توجه به ریزساختار نمونه‌ها می‌توان اطلاعاتی هم چون مورفولوژی دانه، اندازه دانه، میزان همگنی توزیع فاز ثانویه و ... را به دست آورد. شکل (۴) تصویر FESEM از سطح نمونه‌های فاقد نانو ذرات 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 ایتریم-آلومینیوم-گارنت (YAG) به عنوان فاز بین‌دانه‌ای، بین دانه‌های SiC ، واکنش بین اکسیدهای و کاربید سیلیسیم اتفاق می‌افتد که منجر به تولید گاز شده و کاهش وزن را به دنبال دارد [۱۷].



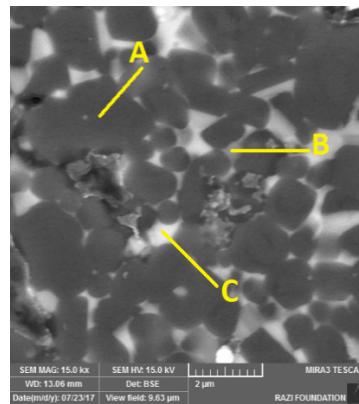
شکل ۴- تصویر FESEM از سطح پولیش و اج شده نمونه فاقد نانو ذرات TiO_2 .

در شکل (۵) تأثیر نانو ذرات TiO_2 بر ریزساختار نمونه‌های سینترشده قابل مشاهده است. حضور نانو ذرات TiO_2 باعث ایجاد ریزساختار با توزیع یکنواخت‌تری شده است و میزان تخلخل‌ها نیز کاهش یافته است. حضور نانو ذرات 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 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 TiO_2 نشان داده شده است. در این تصویر سه نوع کنتراست فازی مشاهده می‌شود. که طبق آنالیز EDS از سطح نمونه‌های سینترشده 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 شدن.

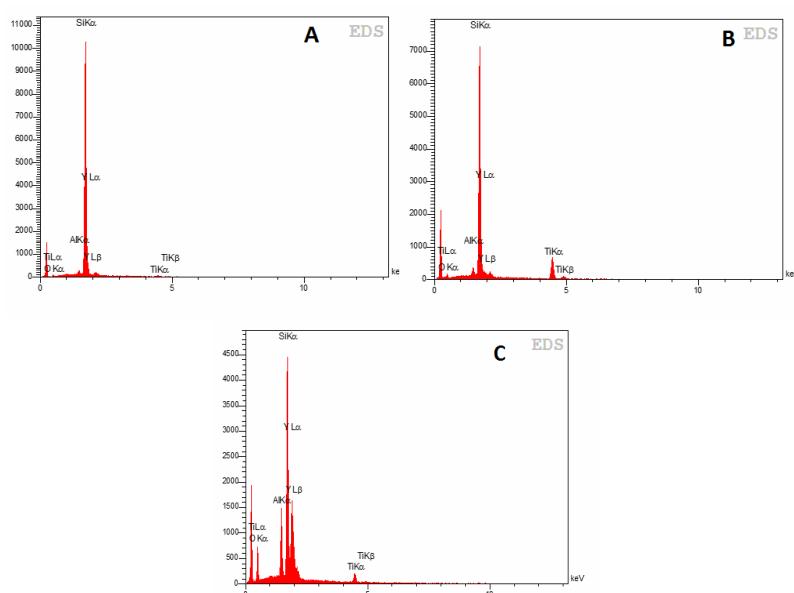


شکل ۵- تصاویر FESEM از سطح پولیش و اج شده (a) فاقد نانو ذرات TiO_2 (b) حاوی ۷/۵ درصد از نانو ذرات TiO_2 .



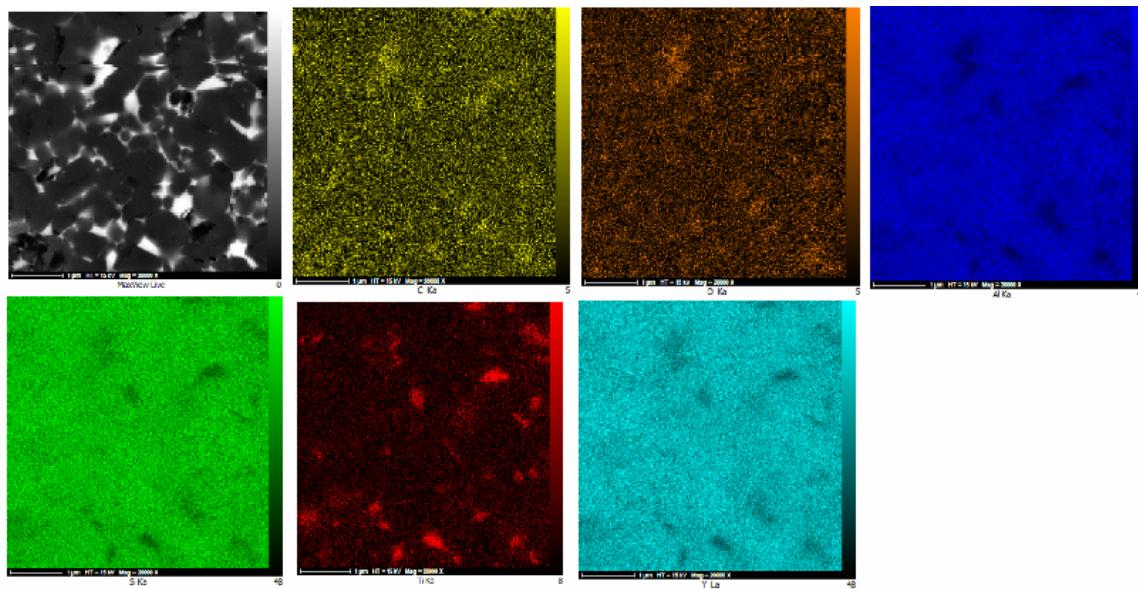
شکل ۶- تصویر FESEM از سطح پولیش شده بدون اج، نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات TiO_2 .

با توجه به شکل (V)، عناصر موجود در هر یک از نقاط A، B و C نشان‌دهنده فازهای SiC ، TiC و YAG می‌باشند. این نکته حائز اهمیت است که با واکنش بین SiC و نانو ذرات 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 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°C) برمی‌گردد. چراکه عمل تبخیر در طول فرایند سیتر 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.



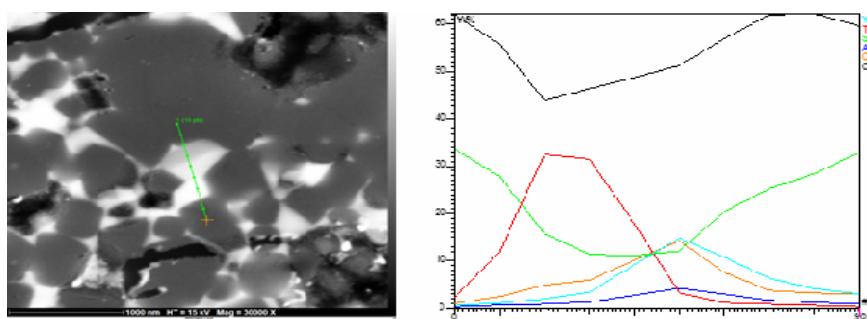
شکل ۷- نوع عناصر موجود در نمونه حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات TiO_2 .

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



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

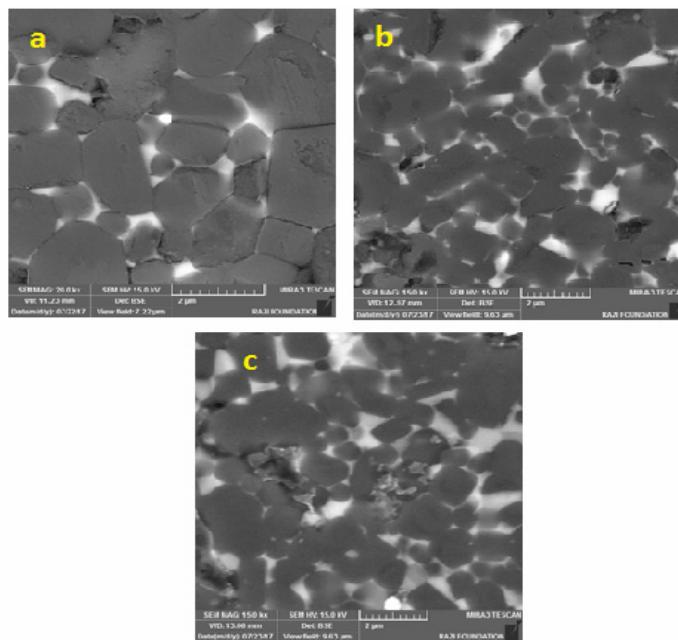
در نمونه‌ها توزیع یکنواختی از عناصر فاز ثانویه نشان داده شده است. این موضوع یکی از دلایل بهبود خواص SiC سینترشده در حضور افزودنی‌های اکسیدی است. یکی از دلایل این توزیع یکنواخت استفاده از نانو ذرات TiO_2 در نمونه‌ها است. همانطور که در فصل دوم اشاره شد استفاده از نانو ذرات به عنوان فاز تقویت‌کننده در زمینه‌ی مانع از رشد دانه، و باعث ایجاد توزیع یکنواختی از ذرات فاز ثانویه در زمینه‌ی می‌شود [۱۸]. در تأیید مباحثه شده 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 SiC 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 رو برو می‌شویم که در این حالت غلظت کریں نیز قابل توجه است پس می‌توان گفت که فاز خاکستری کم رنگ همان ذرات TiC هستند که به صورت درجا در زمینه ایجادشده‌اند. و درنهایت 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 سینترشده 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 به صورت 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

چهارمگی مورد بحث قرار می‌گیرد. همانطور که در شکل نیز پیدا است مورفوولوژی غالب ذرات SiC به صورت هم محور است. تعداد محدودی دانه‌های کشیده از این ذرات نیز مشاهده می‌شود.



شکل ۱۰- تصاویر FESEM از سطح نمونه‌های پولیش شده

(a) فاقد نانو ذرات (b) TiO₂ حاوی پنج درصد وزنی نانو ذرات (c) TiO₂ حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات

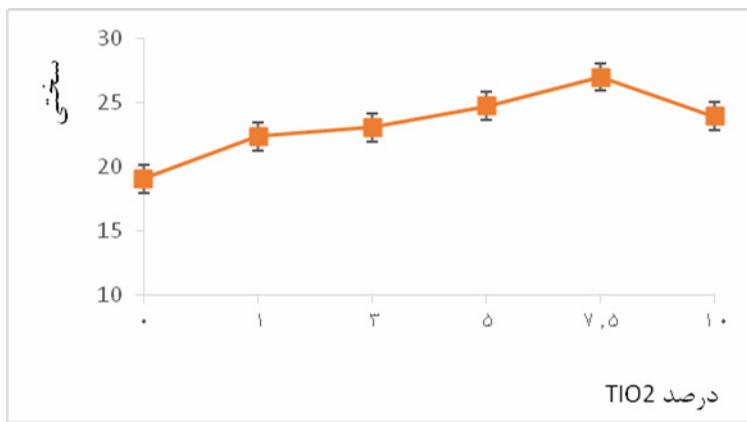
دانه‌های کشیده SiC در مقاومت به انتشار ترک مقاوم‌تر هستند. ذرات TiC رشد دانه‌های کشیده ضخیم را متوقف می‌کند این در حالی است که دانه‌های کشیده نازک SiC بین آن‌ها رشد می‌کند. همانطور که در شکل پیاست نمونه‌ی فاقد نانو ذرات TiO₂ دارای دانه‌های نسبتاً بزرگ با مورفوولوژی هم محور است. با افزودن نانو ذرات TiO₂ به نمونه‌ها، ریزدانه شده و کشیده شدن تعداد محدودی از دانه‌ها مشهود است.

در نمونه‌هایی که درصد وزنی بالایی از نانو ذرات TiO₂ را دارا می‌باشند. امکان حضور آگلomerه‌ها 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 TiO₂ ریزدانه‌تر است و دانه‌های کشیده بیشتری نسبت با میکرو ساختار شامل ۱۰ درصد وزنی از نانو ذرات TiO₂ دارد.

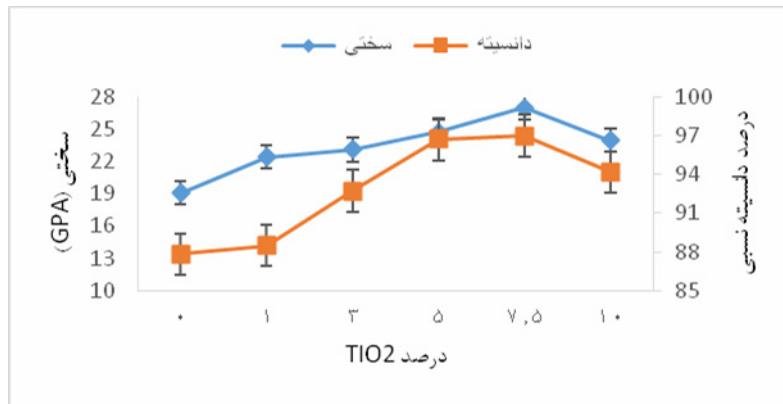
۴-۲- بررسی تأثیر افزودنی نانو ذرات TiO₂ بر سختی نمونه‌ها

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 سیتر و کمک سیترها وابسته است. از نمونه‌هایی با دانسیته بالا اغلب سختی ویکرزا بالا انتظار می‌رود. بیشترین سختی به دست آمده در نمونه‌های سینترشده ۲۷ GPa، مربوط به نمونه حاوی ۷/۵ درصد وزنی از نانو ذرات TiO₂ است. شکل (۱۱) مقادیر مربوط به سختی نمونه‌ها را بر حسب درصد وزنی افزودنی TiO₂ نشان می‌دهد.

با افزایش درصد نانو ذرات TiO₂ سختی رو به افزایش است. این افزایش تا ۷/۵ درصد وزنی از نانو ذرات TiO₂ 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 نمونه‌ها و سختی آن‌ها در شکل (۱۲) نشان داده شده است.



شکل ۱۱- تغییرات سختی نمونه‌ها بر حسب مقادیر مختلف از نانو ذرات TiO_2 .



شکل ۱۲- رابطه بین سختی و دانسیته نمونه‌ها بر اساس درصد افزودنی نانو ذرات TiO_2 .

افزودن نانو ذرات TiO_2 به نمونه‌ها منجر به بهبود سختی می‌شود. چراکه فاز TiC تشکیل شده به خودی خود سخت است و توزیع این فاز در زمینه‌ی SiC منجر به افزایش سختی کل نمونه‌ها می‌شود. این افزایش در میزان سختی نمونه‌های حاوی افزودنی نانو ذرات TiO_2 را می‌توان به ریز شدن دانه‌ها در ریزساختار به واسطه افزودن نانو ذرات TiO_2 و تشکیل TiC نسبت داد [۱۲]. چرا که ذرات TiC که به صورت درجا در زمینه‌ی تشکیل شده‌اند، رشد دانه‌های 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، σ_Y استحکام تسلیم ماده، σ_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.

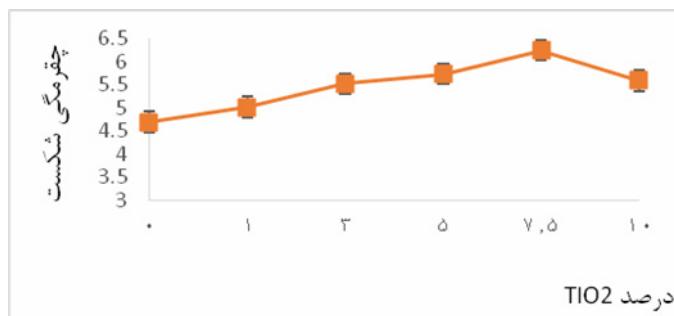
از طرف دیگر با افزایش در مقدار TiO_2 تا ۱۰ درصد وزنی در ترکیب، میزان سختی نمونه‌ها کاهش یافته است. دلیل این موضوع می‌تواند آگلومره شدن ذرات با افزایش درصد وزنی نانو ذرات TiO_2 و کاهش دانسیته باشد. همچنین کاهش سختی در اثر افزایش درصد TiC در زمینه‌ی SiC ، می‌تواند به این دلیل باشد که بر مقدار تنش پسماند حاصل از اختلاف ضریب انبساط حرارتی SiC و TiC ($\Delta\alpha=2.6\times10^{-6}\text{C}^{-1}$) افزوده شده و ممکن است موجب ایجاد ریزترک‌ها در نمونه سیترشده گردد، درنتیجه سختی افت پیدا می‌کند [۱۹].

۲-۵- بررسی تأثیر افزودنی نانو ذرات TiO_2 بر چرمه‌گی شکست نمونه‌ها

با توجه به اینکه سرامیک‌ها ترد هستند و این خاصیت جز خواص ذاتی آن‌ها به شمار می‌رود. دستیابی به چرمه‌گی شکست مناسب در این مواد همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است. با اینکه اغلب پیشرفت‌ها در رسیدن به بهبود چرمه‌گی شکست

سرامیک SiC با سینتر فاز مایع انجام شده، اما نتایج به دست آمده رضایت‌بخش نیست. یک راه مؤثر برای حل این مشکل استفاده از فاز تقویت‌کننده در زمینه‌ی SiC است. فاز تقویت‌کننده ایده آل باید خواصی نزدیک به زمینه داشته باشد و عملکرد کامپوزیت را تنزل نخشد. 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 تقویت‌کننده برای بهبود چرمگی شکست سرامیک SiC مناسب است [۲۰].

تغییرات چرمگی شکست بر حسب درصد نانو ذرات TiO_2 در شکل (۱۳) رسم شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش درصد نانو ذرات TiO_2 تا $7/5$ درصد وزنی برای نمونه‌ها چرمگی شکست افزایش می‌یابد و از این مقدار به بالا چرمگی شکست کاهش می‌یابد.



شکل ۱۳- تغییرات چرمگی شکست نمونه‌ها بر حسب مقادیر مختلف از نانو ذرات TiO_2 .

با توجه به نتایج به دست آمده، میزان چرمگی شکست در نمونه‌ها، سینتر شده در دمای 1900°C درجه سانتی گراد $4/7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ بود. با افزودن نانو ذرات TiO_2 به نمونه‌ها این مقدار به $6/25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ افزایش یافت. کاهش در چرمگی شکست نمونه‌های حاوی درصدی‌های بالاتر از نانو ذرات TiO_2 به علت کاهش دانسیته و تشدید در رشد دانه‌های TiC است. اما به طور کلی تغییر در مقادیر چرمگی شکست نمونه‌های سینتر شده از دو عامل اصلی زیر حاصل می‌شود:

عامل اول، تعامل مستقیم نوک ترک با ذرات TiC است که به صورت درجا در زمینه‌ی تشکیل شده‌اند. حضور ذرات TiC عموماً منجر به افزایش چرمگی شکست به خاطر فعال شدن مکانیسم‌های افزایش چرمگی شکست از قبیل استحکام‌بخشی در اثر تنش پسماند در سیستم‌های دو فازی، و انحراف ترک می‌شود (این دو مکانیسم در ادامه به طور کامل توضیح داده می‌شود). عامل دوم، در اثر تغییر در مورفولوژی و اندازه دانه‌های SiC به دلیل حضور ذرات TiC است. حضور ذرات TiC منجر به کشیده شدن دانه‌های SiC می‌شود. و دانه‌های کشیده باعث بهبود چرمگی شکست نمونه‌های می‌شود. بر این اساس طبق نظریه فابر و اونس [۱۱]، دانه‌های کشیده‌ی SiC می‌توانند از طریق رابطه‌ی زیر موجب بهبود در چرمگی شکست نمونه‌ها شوند.

$$K_m = K_{eq} (1 + 0.28V) \frac{1}{d} \quad (3)$$

در این رابطه، K_m چرمگی شکست زمینه SiC، K_{eq} چرمگی شکست دانه‌های هم محور SiC، V کسر حجمی دانه‌های کشیده شده در زمینه‌ی SiC و d نسبت طول به عرض دانه‌ها کشیده شده SiC است.

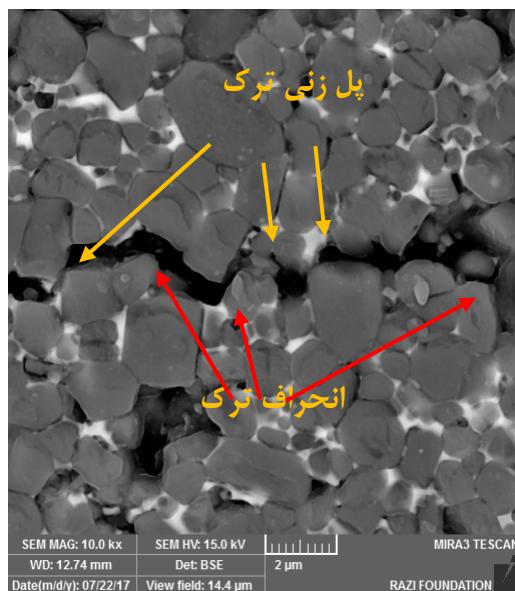
در شکل (۱۰) ریز دانه شدن و کشیده شدن دانه‌های SiC کاملاً قابل مشاهده است. این موضوع که دانه‌های کشیده نسبت به دانه‌های هم محور، مقاومت بیشتری در مقابل انتشار ترک دارند به اثبات رسیده است. اما با توجه به اینکه کسر حجمی دانه‌های کشیده شده ناچیز است تأثیر آن‌ها نیز در افزایش میزان چرمگی شکست کامپوزیت بسیار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

۲-۶- بررسی مکانیسم‌های چرمگی در کامپوزیت SiC-TiO₂

برای بررسی مکانیسم‌های چرمگی، با استفاده از فرورونده ویکرز در فشار ۳۰ بار روی سطح پولیش شده چند نمونه ترک ایجاد شد. و از ترک‌های ایجاد شده تصاویر FESEM تهیه گردید. ترک ایجاد شده در این نمونه‌ها به صورت عمده از مرزدانه‌ها که حاوی

فاز ثانویه YAG می‌باشد، عبور می‌کند. فاز YAG یک فاز اکسیدی ضعیف است پس ترک‌ها معمولاً در مسیری حرکت می‌کند 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 چقرومگی شکست کمک می‌کند.

همانطور که در بخش قبلی نیز اشاره شد با توجه به کم بودن کسر حجمی دانه‌های کشیده شده افزایش چقرومگی شکست بر اساس این مکانیسم محدود است. اما تنفس پسماند حرارتی اطراف دانه‌های TiC حاصل از عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی بین SiC و TiC منجر به افزایش چقرومگی شکست نمونه‌ها می‌شود. یکی از مهم‌ترین اثرات افزودن ذرات تقویت‌کننده به فاز زمینه، ایجاد تنفس پسماند ناشی از عدم تطابق انبساط حرارتی بین ذرات تقویت‌کننده و زمینه در حین فرایند سرمایش در مرحله سینتر تولید می‌شود به‌این ترتیب که تنفس فشاری پسماند اطراف ذرات TiC، تنفس کششی در نوک ترک را کاهش می‌دهد و درنتیجه منجر به افزایش چقرومگی شکست نمونه‌ها می‌شود. به نظر می‌رسد مهم‌ترین مکانیسم توقف، انحراف و پل‌زنی ترک توسط ذرات فاز تقویت‌کننده TiC است که باعث افزایش چقرومگی شکست می‌شود.



شکل ۱۴- تصویر FESEM از سطح نمونه پولیش شده ۷/۵ درصد وزنی از نانو ذرات TiO_2 و حاوی ۱۰ درصد $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

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 درنهایت افزایش چقرومگی 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 چقرومگی شکست می‌گردد.

۳- نتیجه‌گیری

تمامی نمونه‌ها در دمای 1900°C و با کاهش دمای سینتر از 90° دقیقه به 60 دقیقه در اتمسفر آرگون با موفقیت سینتر شدند. استفاده از نانو ذرات TiO_2 در سینتر SiC، باعث تشکیل کامپوزیت SiC-TiC شد. به‌این 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، YAG، TiC و $1:1$ توسط آنالیز فازی اشعه ایکس به اثبات رسید.

اکسیدهای $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 هم محور بود. البته تعداد محدودی از دانه‌های کشیده SiC نیز مشاهده شد.

حضور ذرات تقویت‌کننده TiC در فاز زمینه سختی را از ۱۹/۰/۹ GPa به ۲۷/۰/۳ GPa و مدول الاستیک نمونه‌ها را از ۴۰/۱/۰/۸ GPa به ۳۴۹/۳/۵ 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 $4/7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ به $6/25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ شد. در نمونه‌ها بهترین خواص مربوط به نمونه حاوی ۷/۵ درصد از نانو ذرات TiO_2 بود. در این نمونه دانسیته نسبی ۹۷ درصد، چقرمگی شکست $4/25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ مدول الاستیک $40/1/0/8 \text{ GPa}$ و میکرو سختی $27/0/3 \text{ GPa}$ 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 α -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_2O_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_2O_3 , Al_2O_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 α -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-TiB₂ 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 (-TiB₂) systems with and without B, B₄C 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 TiO_2 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 (Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2) 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 Al_2O_3 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.