

بررسی افزودن نانو تیتانیا بر استحکام مکانیکی نانو کامپوزیت‌های آلومینا-کاربید سیلیسیم اتصال مولایتی

ندا ذاکری، ساسان اترج* و محمدرضا سائری
گروه مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۰۲/۱۹ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۰۸/۱۹)

چکیده - در این پژوهش استفاده از نانوذرات استحکام مکانیک نانو کامپوزیت آلومینا-کاربید سیلیسیم اتصال مورد بررسی قرار گرفته است. منظور از روش ریخته‌گری به کمک آلومینا، نوع نانو کامپوزیت استفاده شده است. خواص مکانیکی ترک‌فازی و سازگاری ترکیبات از نوع نانو کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفته است. نشان داد که استفاده از مقدار درصد وزنی زیادتری بهبود استحکام مکانیک نانو کامپوزیت دارد. افزودن مقدار افزایش فاز ذرات سوزن شکل آن شود. ازداد اتصالات سرامیک ذرات و در نتیجه بهبود استحکام مکانیک نانو کامپوزیت افزایش فاز

واژگان کلیدی: نانو کامپوزیت، آلومینا، کاربید سیلیسیم، استحکام مکانیک

Study of Nano-Titania Addition on Mechanical Strength of Mullite-Bonded Alumina-Silicon Carbide Nano-Composites

N. Zakeri, S. Otraj* and M.R. Saeri

Materials Group, Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

Abstract: In this study, the effect of nano-titania addition on the mechanical strength of mullite-bonded alumina-silicon carbide nano-composites was investigated. To this end, the gel-casting process via nano-silica sol was used for shaping the nano-composite.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: sasan.otroj@gmail.com

The firing temperature of composition was determined by use of STA. The compressive and bending strengths of samples were measured after firing at 1300 °C. Besides, the physical properties, phase composition and microstructure of the composites were evaluated after firing. The results showed that the use of nano-titania up to 1 wt.% had a higher effect on improvement of nano-composite mechanical strength. The nano-titania addition led to increasing of mullite phase and higher growth of its needle-like grains. Enhancing of ceramic bonds between grains and the improvement of mechanical strength were obtained by increasing the mullite phase.

Keywords: Nano-titania, Nano-composite, Alumina, Silicon carbide, Mullite, Mechanical strength

۱- مقدمه

امروزه نانوکامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی به دلیل بهبود قابل ملاحظه در خواص مکانیکی، پخت در دمای پایین و قابلیت ماشین‌کاری توجه زیادی را به خود معطوف داشته و برای بسیاری از کاربردهای ویژه مطرح شده‌اند [۱، ۲]. به‌طورکلی نانوکامپوزیت از ذرات نانومتری یک فاز که در درون یک فاز دیگر به‌عنوان زمینه پخش شده، تشکیل شده است. این دو فاز با یکدیگر باعث ایجاد خصوصیت‌هایی می‌شوند که هر کدام به‌تنهایی قادر به ایجاد آن نیستند. افزایش استحکام و چقرمگی شکست، کاهش نفوذپذیری گازها و مایعات، بهبود خواص الکتریکی، کاهش ضریب انبساط گرمایی، افزایش مقاومت شیمیایی و مقاومت در برابر خوردگی از جمله مهمترین تغییرات ایجاد شده در خواص نانوکامپوزیت‌ها است [۳، ۴]. از جمله عمده‌ترین نانوکامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی می‌توان به نانوکامپوزیت‌های کربن-کربن، نانوکامپوزیت‌های آلومینا-کاربیدسیلیسیم و نانوکامپوزیت‌هایی با زمینه Si_3N_4 یا SiC تقویت شده با الیاف SiC و کربن اشاره نمود. اما یکی دیگر از انواع مطرح در این ارتباط نانوکامپوزیت‌های مولایت-کاربید سیلیسیم است. به‌دلیل نزدیک بودن ضرایب انبساط گرمایی مولایت و کاربید سیلیسیم ($5.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ Mullite و $4.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ SiC)، این دو فاز قرابت بیش‌تری برای ساخت کامپوزیت دارند [۱، ۲، ۵، ۶]. به‌طورکلی مولایت دارای خواصی مانند ضریب انبساط گرمایی و هدایت گرمایی پایین، مقاومت به خزش و خوردگی بسیار خوب، شفافیت در برابر اشعه مادون‌قرمز و ثابت دی‌الکتریک پایین است که باعث شده است به‌عنوان یک ماده مناسب برای بسیاری از کاربردها مطرح

شود. هم‌چنین از مولایت می‌توان به‌عنوان یک فاز اتصالی در بسیاری از بدنه‌های سرامیکی و کامپوزیت‌ها استفاده نمود [۷-۹]. از طرف دیگر کاربید سیلیسیم نیز همانند مولایت به‌دلیل داشتن خواص شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی مناسب مورد توجه است. این ماده در برابر خوردگی همه اسیدها، بازها و نمک‌های مذاب تا دمای $800 \text{ } ^\circ\text{C}$ مقاوم است. هدایت گرمایی بالا همراه با ضریب انبساط گرمایی پایینی دارد. استحکام مکانیکی بالایی را نشان می‌دهد که خواص مکانیکی آن تا محدوده $1500-1300 \text{ } ^\circ\text{C}$ پایدار می‌ماند [۱۰، ۱۱]. اما کاربید سیلیسیم نیز همانند مولایت از مقاومت به شکست پایینی برخوردار است که کاربرد آن را محدود کرده است. بنابراین با ساخت نانوکامپوزیتی از این دو ماده می‌توان به بدنه‌ای با خواص خوب همراه با چقرمگی مناسب دست یافت. مجموع این خصوصیات، این نانوکامپوزیت را برای کاربردهای مانند ابزار مقاوم به خوردگی و لایه‌های میکرو الکترونیکی و هم‌چنین ساخت فیلترهای متخلخل تصفیه مذاب و بدنه‌های دیرگداز مناسب می‌سازد [۱، ۲، ۱۲، ۱۳]. به‌طورکلی روش‌های رایج برای ساخت این نوع نانوکامپوزیت‌ها تف جوشی بدون فشار و هم‌چنین پرس گرم است و در طول دهه اخیر، پژوهش‌های زیادی برای اصلاح خصوصیات فرایند ساخت و خواص آن‌ها انجام شده است [۱، ۲، ۶]. در این ارتباط روش‌های مختلفی نیز برای شکل‌دهی و ساخت این نانوکامپوزیت‌ها وجود دارد که ریخته‌گری دوغابی، سل-ژل، ریخته‌گری ژل، ساخت به‌کمک تجزیه گرمایی پلیمرها و CVD و غیره از این قبیل هستند. اما روش‌های سل-ژل و ریخته‌گری ژل، روش‌های بسیار موثری برای ساخت این نانوکامپوزیت‌ها هستند زیرا فاز دوم تا حد ممکن در زمینه

جدول ۱- ویژگی‌های مواد اولیه مصرفی

نوع ماده اولیه	ویژگی	
	متوسط اندازه ذرات	سطح ویژه (m ² /g)
نانوآلومینا	۸۱ nm	۵۰
میکروکاربید سیلیسیم	۴۵ μm	۱
نانوتیتانیا (آناناز)	۲۱ nm	۵۰

باعث افزایش چگالی و یکنواختی اندازه ذرات و ریزساختار نانوکامپوزیت می‌شود [۱، ۲، ۱۷]. اما پژوهش‌هایی که صورت گرفته است در مورد میکروذرات است و تاثیر افزودن نانوذرات تاکنون بررسی نشده است. پیش بینی می‌شود که نانوذرات به دلیل سطح ویژه بالا تاثیر بیش تری نسبت به حالت میکروذرات داشته باشند. بدین منظور در این پژوهش تاثیر افزودن نانو تیتانیا بر خواص نانو کامپوزیت‌های آلومینا- کاربید سیلیسیم اتصال مولایتی مد نظر قرار گرفته است. در این ارتباط نمونه‌هایی حاوی درصد‌های متفاوت نانوتیتانیا ساخته و از تحلیل گرمایی هم‌زمان برای تعیین دمای پخت مناسب ترکیبات استفاده شد. سپس استحکام مکانیکی آن‌ها پس از پخت در دمای ۱۳۰۰ °C مورد بررسی قرار گرفت. در این ارتباط خواص فیزیکی، ترکیب فازی و ریزساختار این نوع کامپوزیت‌ها پس از پخت در دمای ۱۳۰۰ °C نیز ارزیابی شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه و ترکیب مورد استفاده

برای ساخت نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید سیلیسیم از نانوذرات آلومینا (Neutrino Nanovation Co.) و میکروذرات کاربیدسیلیسیم (Anyang Mingrui Silicon Industry Co.) استفاده شد که خواص و ویژگی‌های آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

هم‌چنین از سل نانو سیلیس با غلظت ۴۰ درصد (Bee Chem. Co.) برای ایجاد جریان‌یابی ترکیب برای ریختن

پخش می‌شود و پخت نیز می‌تواند در دماهای پایین تری انجام شود [۱، ۲، ۱۴]. امروزه سل‌های نانو سیلیس به علت سهولت نسبی در ساخت و پایداری بیش تر نسبت به سایر سل‌ها، توجه بیش تری را به لحاظ تجاری و صنعتی برای ساخت این نانوکامپوزیت‌ها به خود معطوف داشته‌اند [۱، ۱۵-۱۷]. به طور کلی سل نانو سیلیس متشکل از ذرات سیلیس غیر بلورین (آمورف) با اندازه‌های نانو است که در یک محلول قلیایی پراکنده شده است. محلول و واسطه قلیایی باعث ایجاد بارهای منفی بر روی ذرات سیلیس می‌شود و سیستم سل را پایدار می‌کند. با حضور یون‌هایی با بار مثبت در ترکیب یا تغییر pH سیستم به واسطه تبخیر آب، سل‌ها به ژل تبدیل می‌شوند. در طی این فرایند تراکم گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح ذرات اتفاق می‌افتد و با خروج آب و تشکیل اتصال Si-O-Si- (سیلوکسان) باعث برقراری اتصال بین ذرات می‌شود [۱، ۱۶، ۱۷]. طبق بررسی‌های انجام شده افزودنی‌ها می‌توانند باعث بهبود خواص این نوع نانوکامپوزیت شوند. برای مثال اضافه کردن اکسید بور و اکسید ژرمانیم باعث بالا رفتن چگالی به کمک تشکیل فاز مذاب غنی از اکسید بور یا اکسید ژرمانیم می‌شود [۱۵، ۱۶]. در خیلی از ترکیبات سرامیکی و کامپوزیتی مشخص شده است که اضافه کردن افزودنی‌های مانند منیزیا و تیتانیا باعث بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت مورد نظر می‌شود. هم‌چنین این مواد افزودنی به عنوان کمک پخت نیز عمل می‌کنند. اضافه کردن مقدار کمی تیتانیا با ایجاد جاهای خالی کاتیونی و بهبود تف جوشی به اتصال ذرات کمک می‌کند و باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود. اضافه کردن درصد کمی از منیزیا نیز

جدول ۲- ویژگی‌های سل نانوسیلیس مصرفی

متوسط اندازه ذرات (nm)	سطح ویژه (m ² /g)	نسبت سیلیس به سودا (w/w %)	pH
۳	۲۵۰	۷۰	۹/۵

در قالب و ژل شدن آن استفاده شد. ویژگی‌های سل نانوسیلیس مورد استفاده در جدول ۲ نشان داده شده است.

در این پژوهش اثر افزودن مقادیر مختلف افزودنی نانوتیتانیا بر خواص این نوع نانوکامپوزیت‌ها مورد بررسی قرار گرفته است که ویژگی‌های نانو تیتانیای مصرفی (Neutrino Nanovation Co.) نیز در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به ترکیب این نوع نانوکامپوزیت‌ها که در منابع مختلف به آن اشاره شده است مقدار ۴۰ درصد وزنی کاربید سیلیسیم و ۶۰ درصد وزنی نانوالومینا به عنوان ترکیب مواد اولیه برای ساخت نانوکامپوزیت و بدون در نظر گرفتن درصد سل نانوسیلیس انتخاب شد. اما مقدار سل نانوسیلیس نیز تا حد جریان یافتن مناسب مخلوط برای ریختن در قالب و پر کردن مناسب آن اضافه شد. برای تعیین مقدار سل نانوسیلیس از آزمون جریان یابی (بخش ۲-۲) استفاده شد. برای تغییر سل و تبدیل آن به ژل از پودر میکرونی اکسید منیزیم با خلوص آزمایشگاهی استفاده شد. بدین منظور مقدار اکسید منیزیم بر اساس ۰/۰۴ درصد سل نانوسیلیس استفاده شده در ترکیب در نظر گرفته شد. برای بررسی تاثیر افزودن نانوتیتانیا مقادیر ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ درصد وزنی آن به ترکیب علاوه بر ترکیب صددرصد اضافه شد.

استفاده از آزمون جریان یابی به دست آمد. برای آزمون جریان یابی از حلقه و یکات و میز جریان یابی مطابق استاندارد ASTM C230-90 استفاده شد. طبق آزمون، میزان سل نانوسیلیس تا حدی به هر ترکیب اضافه شد تا میزان جریان یابی مطابق آزمون به ۸۰ درصد برسد. با توجه به مراجع میزان ۸۰ درصد جریان یابی امکان جریان یابی مناسب ترکیب و پر شدن مناسب قالب را فراهم می‌کند [۱، ۱۲، ۱۳]. با توجه به نتایج، میزان سل نانوسیلیس برای ترکیب بدون نانوتیتانیا ۱۶ درصد کل ترکیب به دست آمد. هم چنین با افزودن نانوتیتانیا به ترکیب، مقدار جزئی سل نانوسیلیس علاوه بر ۱۶ درصد اضافه شد تا میزان جریان یابی در حد ۸۰ درصد ثابت باقی بماند. پس از تعیین مقدار سل نانوسیلیس، به منظور همگن سازی بهتر، ترکیب حاصل توسط آسیاب گلوله‌ای (با گلوله‌های آلومینایی) به مدت دو ساعت مخلوط شد. مخلوط به دست آمده درون قالب‌های پلاستیکی با ابعاد استاندارد (مکعبی با ابعاد ۵×۵×۵ سانتی متر و مکعب مستطیلی با ابعاد ۱۶×۴×۴ سانتی متر) ریخته شد. برای پر شدن بهتر قالب از دستگاه ویراتور به مدت کافی (تا زمان صاف و هموار شدن سطح ترکیب ریخته شده در قالب) بهره گرفته شد. به ترکیب ریخته شده در قالب (به صورت درب بسته) به مدت ۲۴ ساعت زمان داده شد تا فرایند تبدیل به ژل شدن رخ دهد، سپس نمونه‌ها پس از خروج از قالب در خشک کن با دمای ۴۵°C و رطوبت ۶۵ درصد نسبی خشک شدند. نمونه‌ها پس از خشک شدن در دمای ۱۳۰°C به مدت ۳ ساعت پخت داده شدند. دمای پخت مورد استفاده بر اساس نتایج تحلیل گرمایی هم‌زمان انتخاب شد.

۲-۳- روش‌های ارزیابی خواص

برای تعیین چگالی حجمی^۱ و درصد تخلخل^۲ باز^۲ از روش غوطه‌وری مطابق با روش استاندارد ASTM-C373-88 استفاده شد. استحکام خمشی^۳ نمونه‌ها نیز از طریق روش بارگذاری سه نقطه‌ای و مطابق با روش استاندارد ASTM-C1161-02 اندازه‌گیری شد. استحکام فشاری مطابق استاندارد ASTM-C1424-10

۲-۲- روش ساخت نمونه‌ها

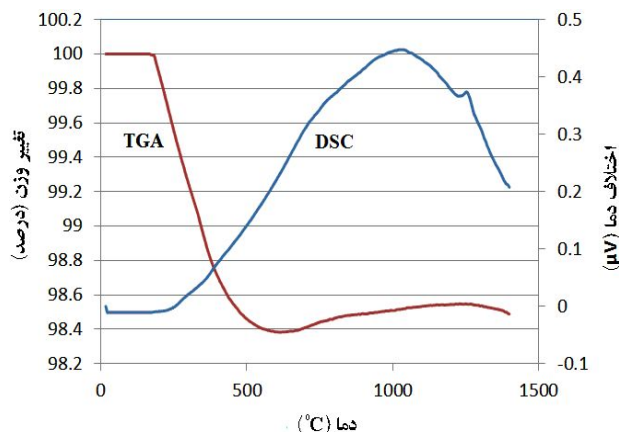
ابتدا با توجه به نسبت‌های مواد اولیه برای ساخت این نوع نانوکامپوزیت‌ها (بخش ۲-۱) مقادیر مورد نیاز از نانوالومینا، کاربید سیلیسیم و نانوتیتانیا توزین و سپس مقدار سل نانوسیلیس لازم برای تشکیل ترکیبی مناسب برای ریختن در قالب با

1000°C نیز ادامه داشته باشد. هم‌چنین در نتایج، افزایش وزنی در بالای دمای 600°C دیده می‌شود که با افزایش دما مقدار آن زیاد می‌شود و در دمای 1250°C به‌حد اکثر مقدار خود می‌رسد و پس از آن کمی کاهش نشان می‌دهد. این افزایش وزن ایجاد شده می‌تواند به اکسیداسیون ذرات کاربید سیلیسیم در ترکیب مربوط باشد [۱۰، ۱۱]. به‌طور کلی مشخص شده است که اکسید شدن ذرات SiC به‌آهستگی از 750°C تا 1200°C اتفاق می‌افتد ولی از 1200°C تا 1400°C با سرعت بیش‌تری صورت می‌گیرد [۱۱]. به دلیل این‌که پخت نمونه‌ها در اتمسفر معمولی (هوا) صورت گرفته است بنابراین اکسیداسیون ذرات کاربید سیلیسیم اتفاق می‌افتد که در نتایج نیز دیده می‌شود. با توجه به نتایج DSC شکل ۱ مشخص می‌شود که یک پیک گرماگیر متناسب با کاهش وزن نمونه وجود دارد. به‌طور کلی خروج گروه‌های هیدروکسیل گرماگیر است و در محدوده دمایی وسیعی اتفاق می‌افتد. اما با توجه به نتایج، یک پیک گرمازا مربوط به شروع تشکیل فاز مولایت در دمای 1100°C دیده می‌شود و تکمیل فرایند تشکیل مولایت تا دمای 1300°C نیز می‌تواند ادامه داشته باشد. بنابراین با توجه به نتایج، دمای پخت مناسب برای این نوع کامپوزیت برای تشکیل فاز مولایت 1300°C است که برای پخت نمونه‌ها و بررسی ویژگی‌های آن‌ها در ادامه مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۲- بررسی تحلیل فازی

نتایج الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید سیلیسیم اتصال مولایتی حاوی مقادیر مختلف نانوتیتانیا پس از پخت در دمای 1300°C در شکل ۲ نشان داده شده است.

نتایج شکل ۲ نشان می‌دهد که در ترکیب فازی نانوکامپوزیت بدون افزودنی نانوتیتانیا، فازهای کوراندوم، کاربید سیلیسیم، کریستوبالیت و مولایت وجود دارند. فازهای کوراندوم (فاز پایدار آلومینا) و کاربید سیلیسیم به‌عنوان مواد اولیه مصرفی در ترکیب فازی دیده می‌شوند. با وجود استفاده از



شکل ۱- تحلیل گرمایی هم‌زمان ترکیب اولیه نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید سیلیسیم بدون افزودنی نانوتیتانیا

تعیین شد. رفتار گرمایی نمونه‌ها توسط دستگاه تحلیل گرمایی هم‌زمان STA (PL-STA1640, England) شامل TGA و DSC تا دمای 1400°C و با نرخ گرمادهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ارزیابی شد. فازهای تشکیل شده پس از پخت در دمای 1300°C نیز با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (Bruker, D8ADVANCE, Germany) شناسایی شد. به‌منظور مشاهده تفاوت اثر استفاده از نانوذرات تیتانیا بر ریزساختار بدنه پخته شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM (JEOL 4010) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

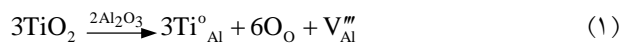
۳-۱- بررسی رفتار گرمایی

نتایج تحلیل گرمایی هم‌زمان (STA) مربوط به ترکیب اولیه نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید سیلیسیم بدون افزودنی نانوتیتانیا در شکل ۱ نشان داده شده است.

با توجه به نتایج TGA شکل ۱ مشخص می‌شود که با افزایش دما در حوالی دمای 1250°C کاهش وزنی در ترکیب شروع می‌شود و تا دمای 1000°C نیز به‌صورت دو مرحله‌ای ادامه می‌یابد. به‌طور کلی این کاهش وزن می‌تواند مربوط به خروج گروه‌های هیدروکسیل (Si-OH) تشکیل شده در فرایند ژله‌ای شدن ترکیب باشد. نتایج نشان داده است که خروج باقی‌مانده گروه‌های هیدروکسیل می‌تواند حتی تا دمای

سیلیس غیربلورین وجود داشته و تشکیل فاز مولایت به دلیل انجام واکنش در دمای پایین‌تر از 1400°C بین نانوالومینا و سیلیس غیربلورین موجود در ترکیب بوده است. اما فاز سیلیس غیربلورین موجود در ترکیب نیز می‌تواند ناشی از اکسیداسیون سطح ذرات کاربرد سیلیسیم باشد. با توجه به نتایج تحلیل فازی شکل ۲ وجود حالت تپ‌ای و قله‌ای شکل در فاصله زوایای 24 تا 27 درجه می‌تواند ناشی از وجود همین فاز سیلیس غیربلورین باشد. از طرف دیگر بخشی از کاربرد سیلیسیم نیز می‌تواند با اکسید شدن به صورت فاز کریستوبالیت، متبلور شود. بنابراین بخشی از سیلیس غیربلورین با آلومینا واکنش و تشکیل مولایت می‌دهد و باقی‌مانده آن در ترکیب به صورت فاز غیربلورین پس از سرد شدن باقی می‌ماند. معمولاً کریستوبالیت نیز در واکنش تشکیل مولایت شرکت نمی‌کند و در ترکیب نانوکامپوزیت پس از سرد شدن باقی خواهد ماند [۷، ۸].

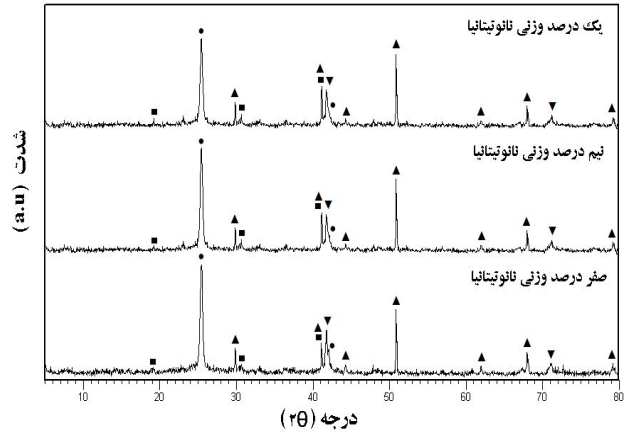
اما با توجه به نتایج شکل ۲ مشخص می‌شود که افزودن نانوتیتانیا باعث افزایش شدت پیک‌های مولایت و در نتیجه افزایش مقدار فاز مولایت شده است. به‌طور کلی تشکیل بیش‌تر مولایت در حضور نانو تیتانیا را می‌توان به تاثیر تیتانیا بر ایجاد جای خالی کاتیونی در ساختار بلوری آلومینا مطابق رابطه ۱ نسبت داد. براساس رابطه ۱ [۱۷] جایگزینی یون تیتانیوم به جای آلومینیوم باعث ایجاد جای خالی کاتیون Al^{3+} و در نتیجه افزایش سرعت دیفوزیون می‌شود.



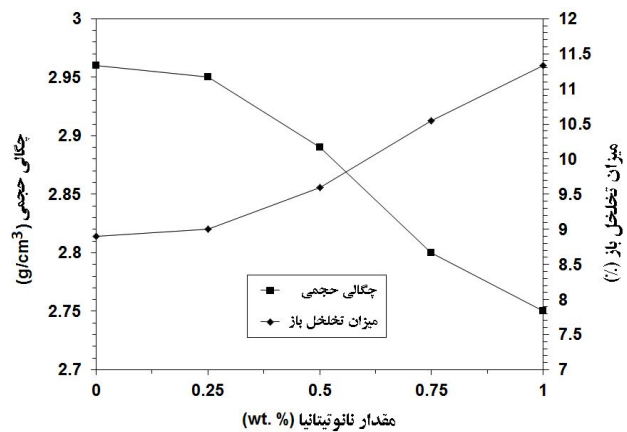
این امر منجر به تمایل بیش‌تر آلومینا به واکنش با سیلیس غیربلورین و تشکیل مولایت می‌شود. به‌همین دلیل با افزودن نانوتیتانیا می‌تواند از مقادیر فازهای کوراندوم و سیلیس غیربلورین کاسته و بر مقدار فاز مولایت افزوده شود.

۳-۳- بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی

چگالی حجمی و درصد تخلخل‌های باز نانوکامپوزیت آلومینا-کاربرد سیلیسیم اتصال مولایتی حاوی درصدهای مختلف نانوتیتانیا در شکل ۳ ارائه شده است. با توجه به نتایج شکل ۳

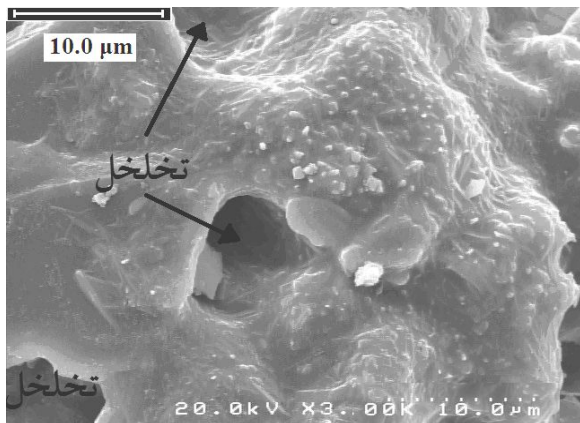


شکل ۲- تحلیل فازی ترکیب نانوکامپوزیت آلومینا-کاربرد سیلیسیم اتصال مولایتی حاوی مقادیر مختلف نانوتیتانیا
: SiC, : Mullite, : Corundum, : Cristobalite



شکل ۳- تاثیر مقادیر نانوتیتانیا بر چگالی حجمی و میزان تخلخل نانوکامپوزیت آلومینا-کاربرد سیلیسیم اتصال مولایتی

اتمسفر هوای معمولی برای پخت و اکسید شدن کاربرد سیلیسیم مصرفی (شکل ۱) در ترکیب فازی، کاربرد سیلیسیم نیز دیده می‌شود. هم‌چنین در ترکیب نانوکامپوزیت، فاز کریستوبالیت نیز شناسایی شده است که می‌تواند به دلیل استفاده از سل سیلیس در ترکیب باشد که با افزایش دما به صورت فاز کریستوبالیت متبلور شده است. طبق پژوهش‌های محققین [۷-۹] مولایت سوزنی شکل از نفوذ ذرات ریز آلومینا در فاز سیلیس غیربلورین در دمای بالای 1400°C شروع به تشکیل می‌کند. بنابراین مشخص می‌شود که در ترکیب، فاز



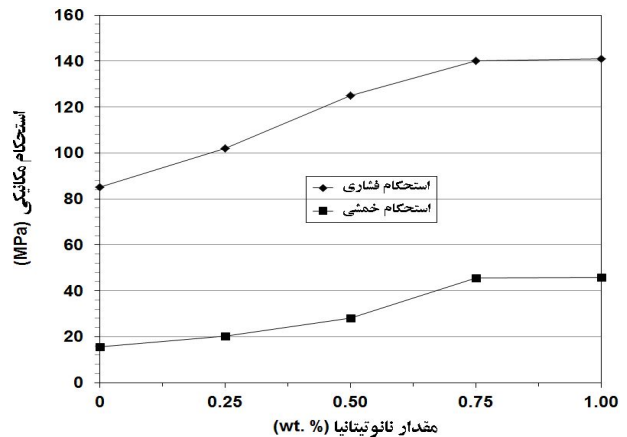
شکل ۵- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ریزساختار نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید سیلیسیم اتصال مولایتی بدون نانوتیتانیا

فشاری و خمشی این نانوکامپوزیت نیز بهبود می‌یابد. اما با مقایسه نتایج شکل‌های ۳ و ۴ مشخص می‌شود که در این نوع نانوکامپوزیت با افزایش میزان نانوتیتانیا به‌طور هم‌زمان هم مقدار تخلخل و هم مقدار استحکام مکانیکی نیز افزایش یافته است. به‌طور کلی با افزایش میزان تخلخل در یک بدنه سرامیکی از میزان استحکام مکانیکی آن کاسته می‌شود. اما همان‌طور که اشاره شد افزایش نانوتیتانیا منجر به افزایش میزان فاز مولایت به‌عنوان یک فاز اتصال می‌شود. بنابراین به‌نظر می‌رسد که افزایش استحکام ناشی از افزایش فاز مولایت در ترکیب بر کاهش استحکام ناشی از افزایش تخلخل‌ها در ریزساختار برتری داشته است.

۳-۴- بررسی‌های ریز ساختاری

تصاویر میکروسکوپی الکترونی مربوط به ریزساختار نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید سیلیسیم اتصال مولایتی ساخته‌شده بدون افزودنی نانوتیتانیا در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است.

با توجه به تصاویر دیده می‌شود ریزساختار کامپوزیت از دانه‌ها و ذرات مختلفی که طبق تحلیل فازی (شکل ۲) فازهای کورانوم و کاربید سیلیسیم هستند، تشکیل شده است. این دانه‌ها از طریق یک فاز اتصال به یک‌دیگر متصل شده‌اند که



شکل ۴- تاثیر مقدار نانوتیتانیا بر استحکام‌های فشاری و خمشی نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید سیلیسیم اتصال مولایتی

مشخص می‌شود که افزودن نانوتیتانیا تا حدودی باعث افزایش درصد تخلخل و در نتیجه کاهش چگالی حجمی نانوکامپوزیت شده است. با توجه به نتایج شکل ۲ مشخص شد که افزودن نانوتیتانیا باعث افزایش میزان فاز مولایت تشکیل شده در ترکیب می‌شود. به‌طور کلی فاز سوزنی شکل مولایت یک فاز انبساطی است، بنابراین با تشکیل در ترکیب و رشد ذرات سوزنی شکل آن باعث ایجاد انبساط در ریزساختار می‌شود [۷، ۹]. پس افزایش تخلخل و در نتیجه کاهش چگالی حجمی ترکیب نانوکامپوزیت در اثر افزودن نانوتیتانیا می‌تواند ناشی از افزایش میزان فاز مولایت و رشد جهت‌دار ذرات سوزنی شکل آن باشد.

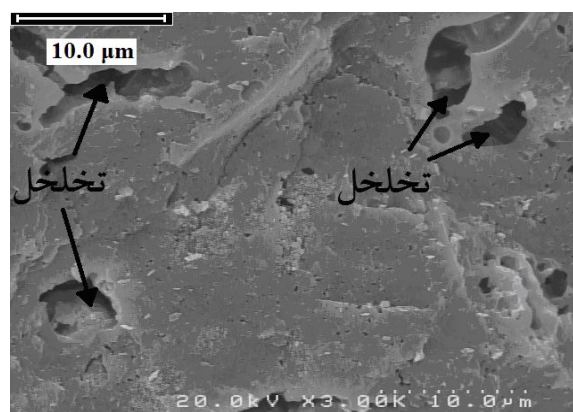
در شکل ۴ تاثیر افزودن مقادیر مختلف نانو تیتانیا بر استحکام‌های فشاری و خمشی نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید سیلیسیم اتصال مولایتی ارائه شده است. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۴ مشخص می‌شود که افزودن نانو تیتانیا تا مقادیر یک درصد وزنی باعث افزایش استحکام‌های فشاری و خمشی نانوکامپوزیت می‌شود. همان‌طور که در بخش‌های قبلی اشاره شد افزودن نانو تیتانیا باعث ایجاد جای خالی کاتیونی در ساختار آلومینا می‌شود و تمایل به تشکیل فاز مولایت را افزایش می‌دهد. بنابراین با تشکیل فاز مولایت بیشتر، که فاز اتصال در این نوع نانوکامپوزیت‌ها محسوب می‌شود، استحکام‌های

این فاز اتصالی ترکیبی از مولایت و کریستوبالیت است. با توجه به تصاویر ریزساختاری، کامپوزیت حاصل دارای تخلخل‌های ماکروسکوپی است ولی تخلخل‌های میکرونی و بین دانه‌ای خیلی کمی دارد که علت آن می‌تواند به وجود فاز سیلیس غیربلورین بین ذرات مربوط باشد که باعث پر شدن تخلخل‌ها و فضای بین دانه‌ها بویژه دانه‌های مولایت شده است. همان‌طور که در بخش‌های قبلی اشاره شد فاز سیلیس غیربلورین به دلیل اکسیداسیون سطح ذرات کاربید سیلیسیم در هنگام پخت می‌تواند ایجاد شده باشد.

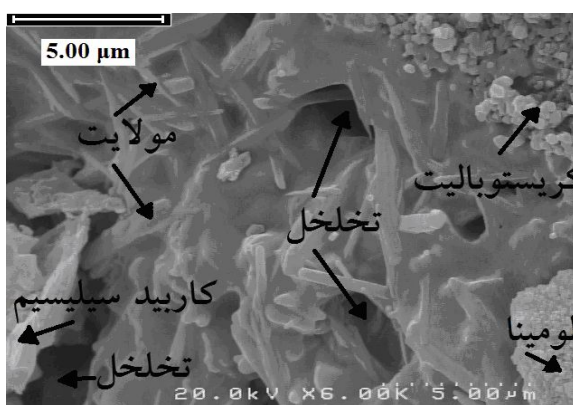
تصاویر میکروسکوپی الکترونی مربوط به ریزساختار نانوکامپوزیت ساخته شده حاوی یک درصد وزنی نانوتیتانیا در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر ارائه شده مشخص می‌شود که در نانوکامپوزیت ساخته شده حاوی یک درصد وزنی نانوتیتانیا علاوه بر وجود تخلخل‌های ماکروسکوپی، تخلخل‌های میکرونی بیشتری به صورت پراکنده در ریزساختار در مقایسه با نانوکامپوزیت بدون نانوتیتانیا وجود دارد. هم‌چنین فاز غیربلورین کم‌تری بین ذرات نانوکامپوزیت حاوی نانوتیتانیا به‌ویژه بین ذرات مولایت دیده می‌شود و فاز مولایت بیش‌تری نیز نسبت به نانوکامپوزیت بدون نانوتیتانیا وجود دارد. از طرف دیگر مقایسه تصاویر نشان می‌دهد که افزودن نانوتیتانیا علاوه بر افزایش مقدار فاز سوزنی شکل مولایت منجر به افزایش طول بلورهای سوزنی شکل مولایت تشکیل شده و رشد بیش‌تر ذرات سوزنی شکل آن نیز شده است. اشاره شد که ریزساختار نانوکامپوزیت حاوی نانوتیتانیا تخلخل‌هایی با اندازه میکرونی بیش‌تری نسبت به نانوکامپوزیت بدون نانوتیتانیا دارد. علت این امر می‌تواند به رشد جهت‌دار ذرات سوزنی شکل مولایت و تشکیل میکروتخلخل‌هایی در بین این ذرات سوزنی شکل رشد یافته مربوط باشد. با توجه به تصویر ارائه شده در شکل ۹ که بزرگ‌نمایی بالاتری را از ریزساختار نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات تیتانیا ارائه می‌کند، مشخص می‌شود که بین ذرات، ترکیب کامپوزیت فاز سوزنی شکل مولایت به‌خوبی تشکیل و رشد جهت‌دار پیدا کرده است و تخلخل‌های



شکل ۶- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ریزساختار نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید سیلیسیم اتصال مولایتی بدون نانوتیتانیا



شکل ۷- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ریزساختار نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید سیلیسیم اتصال مولایتی حاوی ۱ درصد وزنی نانوتیتانیا

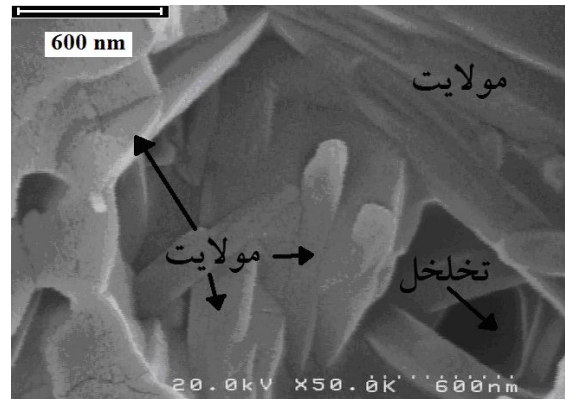


شکل ۸- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ریزساختار نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید سیلیسیم اتصال مولایتی حاوی ۱ درصد وزنی نانوتیتانیا

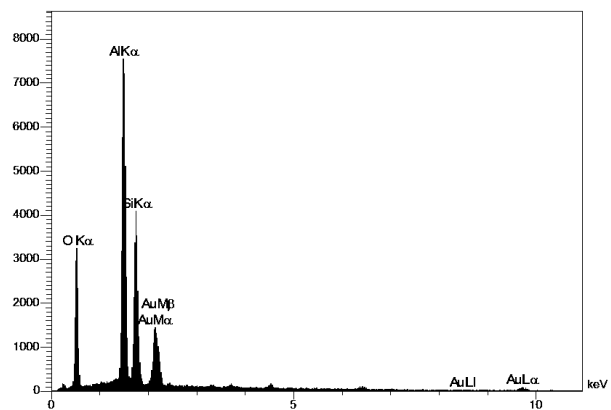
میکرونی بیش‌تری نیز بین این ذرات تشکیل شده است. نتایج تحلیل نقطه‌ای EDX مربوط به ذرات سوزنی شکل (شکل ۹) در شکل ۱۰ ارائه شده است. با توجه به وجود عناصر آلومینیوم، سیلیسیم و اکسیژن و مشابهت نسبت وزنی آن‌ها با نسبت استوکیومتری عناصر موجود در فرمول مولایت $(Al_6Si_2O_{13})$ می‌توان این ذرات سوزنی شکل را مشخص کننده‌ی فاز مولایت دانست [۷-۹].

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش ساخت نانوکامپوزیت‌های آلومینا-کاربید سیلیسیم با اتصال مولایتی از طریق روش ریخته‌گری ژل مدنظر قرار گرفت و تاثیر افزودن نانوتیتانیا بر خواص این نوع نانوکامپوزیت‌ها مشخص شد. در این ارتباط از مقدار مناسب سل نانوسیلیس برای ایجاد گروه‌های هیدروکسیل (Si-OH) و تشکیل ژل استفاده شد. نتایج نشان داد که افزودن نانوتیتانیا باعث افزایش میزان تشکیل فاز مولایت و رشد طولی بیش‌تر ذرات سوزنی شکل آن می‌شود. فاز مولایت سوزنی شکل به‌دلیل رشد طولی تا حدودی باعث افزایش تخلخل‌های میکرونی بین ذرات می‌شود. با این وجود افزایش میزان فاز مولایت و در نتیجه افزایش اتصالات سرامیکی بین ذرات منجر به افزایش استحکام مکانیکی نانوکامپوزیت می‌شود.



شکل ۹- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ریزساختار نانوکامپوزیت آلومینا-کاربید سیلیسیم اتصال مولایتی حاوی ۱ درصد وزنی نانوتیتانیا



شکل ۱۰- نتایج تحلیل EDS ذرات سوزنی شکل مشخص شده در شکل ۹

واژه‌نامه

- | | | |
|-----------------|-----------------|-----------------------|
| 1. bulk density | 2. open density | 3. modulus of rupture |
|-----------------|-----------------|-----------------------|

منابع

- Warrier, K.G.K., Anilkumar, G.M. and Ananthakumar, S., "Densification and Mechanical Properties of Mullite-SiC Nanocomposites Synthesized through Sol-Gel Coated Precursors", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 24, pp. 191-195, 2001.
- Sakka, Y., Bidinger, D.D. and Aksay, I., "Processing of Silicon Carbide-Mullite-Alumina Nanocomposites", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 78, pp. 479-486, 1995.
- Schioler, L.J. and Stiglich, Jr.J.J., "Ceramic Matrix Composites: A Literature Review", *Ceramic Bulletin*, Vol. 65, pp.289-292, 1986.
- Sternitzke, M., "Review: Structural Ceramic Nanocomposites", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.17, pp.1061-82, 1997.
- Gao, L., Jin, X., Hirokazo, I., Sekino, T. and Niihara, K., "Microstructure and Mechanical Properties of SiC-Mullite Nanocomposite Prepared by Spark

- Plasma Sintering", *Materials Science and Engineering*, Vol. A334, pp. 262–266, 2002.
6. Samanta, A.K., Dhargupta, K.K. and Ghatak, S., "Near Net Shape SiC-Mullite Composites from a Powder Precursor Prepared through an Intermediate Al-Hydroxyhydrogel", *Ceramics International*, Vol. 27, pp. 195-199, 2001.
 7. Montanaro, L., Tulliani, M., Perrot, C. and Negro, A., "Sintering of Industrial Mullites", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.17, pp. 1715-1723, 1997.
 8. Pask, J.A., "Importance of Starting Materials on Reactions and Phase Equilibria in the Al_2O_3 - SiO_2 system", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 16, pp. 101-108, 1996.
 9. Souto, P.M., Menezes, R.R. and Kiminami, R.H.G.A., "Sintering of Commercial Mullite Powder: Effect of MgO Dopant", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, pp. 548–553, 2009.
 10. Eom, J.H., Kim, Y.W. and Raju, S., "Processing and Properties of Macroporous Silicon Carbide Ceramics: A Review", *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol. 1, pp. 220-242, 2013.
 11. She, J.H., Deng, Z.Y., Daniel-doni, J. and Ohji, T., "Oxidation Bonding of Porous Silicon Carbide Ceramics", *Journal of Materials Science*, Vol. 37, pp. 3615-3622, 2002.
 12. Kim, B.H. and Na, Y.H., "Fabrication of Fiber-Reinforce Porous Ceramics of Al_2O_3 -Mullite and SiC-Mullite Systems", *Ceramics International*, Vol. 21, pp. 381-384, 1995.
 13. Akpınar, S., Altun, I.A. and Onel, K., "Effects of SiC Addition on the Structure and Properties of Reticulated Porous Mullite Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, pp. 2727–2734, 2010.
 14. Riedel, R., Toma, L., Fasel, C. and Mieke, G., "Polymer-Derived Mullite-SiC-Based Nanocomposites", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, pp. 3079–3090, 2009.
 15. Belitskus, D., "Fabrication Processes for Ceramic Composites", *Materials & Design*, Vol. 10, pp. 2-9, 1989.
 16. Colomban, P., Bruneton, E., Lagrange, J.L. and Mouchon, E., "Sol-Gel Mullite Matrix-SiC and Mullite 2D Woven Fabrics Composites with or without Zirconia Containing Interphase. Elaboration and properties", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.16, pp. 301-314, 1996.
 17. Rahimi, H.R., Rezaie, R. and Nemati, A., "Sintering of Al_2O_3 -SiC Composite from Sol-Gel Method with MgO, TiO_2 and Y_2O_3 Addition", *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 1681-1688, 2011.