

بررسی برخی ویژگی‌های گرمایی کامپوزیت‌های شیشه-سرامیک دارای سامانه $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ طی فرایند سینترینگ تقویت شده با ذرات آلومینیم تیتانات

آتوسا احمدی^۱، مریم کارگر راضی^{۲*} و پروین علیزاده^۳

۱- کارشناس ارشد شیمی معدنی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲- استادیار شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۳- دانشیار مهندسی مواد، گروه مواد و سرامیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

دریافت: آبان ۱۳۹۱، بازنگری اول: دی ۱۳۹۱، بازنگری دوم: اسفند ۱۳۹۱، پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۲

چکیده: ویژگی‌های گرمایی شیشه‌های سامانه $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ که به روش سینترینگ و با افزایش برخی افزودنی‌ها مانند Fe_2O_3 و WO_3 ساخته شده بود نسبت به یک شیشه مینای انتخابی مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش، فریت‌های به‌دست آمده از سرمایش سریع مذاب‌های شیشه پس از آسیابکاری به پودر ریز تبدیل شدند که برای تعیین دمای تبلور شیشه-سرامیک‌ها استفاده شد، از روش تجزیه گرمایی افتراقی (DTA) برای تعیین دمای تبلور شیشه‌ها استفاده شد. ساختار بلوری شیشه‌ها به وسیله پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. برای بهبود ویژگی‌های گرمایی، تأثیر فرایند سینترینگ و ویژگی‌های گرمایی کامپوزیت شیشه-سرامیک حاوی مقدارهای ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی ذرات آلومینیم تیتانات مورد بررسی قرار گرفت. تمامی ترکیب‌ها در گستره دمایی ۷۱۰ تا ۹۷۰ °C با سرعت افزایش حرارت 5°Cmin^{-1} به مدت ۳ ساعت عملیات گرمایی قرار گرفت. فازهای بلوری موجود در کامپوزیت‌های به‌دست آمده به کمک الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و ساختار آن‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. ضریب‌های انبساط گرمایی کامپوزیت‌های به‌دست آمده در دما و زمان بهینه‌اندازه‌گیری شد و با شیشه-سرامیک‌های پایه مقایسه شد.

نتیجه‌های بررسی‌های الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که فازهای بلوری در کامپوزیت‌های شیشه-سرامیک افزون‌بر فاز ولاستونیت شامل آلومینیم تیتانات و به مقدارهای جزئی حاوی آلومینیم اکسید و روتیل است. همچنین مشخص شد که افزایش ۱۵ درصد وزنی ذرات آلومینیم تیتانات سبب افزایش دانسیته نسبی و کاهش ضریب انبساط گرمایی ($10^{-6} \text{K}^{-1} \times 69515$) در مقایسه با کامپوزیت‌های انتخاب شده می‌شود که در بهبود ویژگی‌های گرمایی مؤثر است.

واژه‌های کلیدی: سینترینگ، کامپوزیت، ضریب انبساط گرمایی، ریزساختار

مقدمه

و منحصر به فرد در بسیاری از صنایع در لیست مواد بسیار مهم قرار گرفته‌اند این مواد با توجه به کاربرد، ارزش افزوده و پیچیدگی فناوری، تقسیم‌بندی‌های متفاوتی دارند. رایج‌ترین دسته‌بندی سرامیک‌های پیشرفته براساس کاربرد

سرامیک‌های پیشرفته، گروهی از مواد جدید هستند که به دلیل برخورداری از ویژگی‌هایی چون پایداری در دماهای بالا، استحکام زیاد و مقاومت بالا در برابر خوردگی، ویژگی‌های الکتریکی ویژه

دارد، سبب ساخت مواد سرامیک جالب با این ویژگی‌ها می‌شود. بنابراین، در صورت استفاده از چنین شیشه-سرامیکی به عنوان فاز بستر در کامپوزیت آلومینیم تیتانات / شیشه-سرامیک، می‌توان اثر اختلاف ضریب انبساط گرمایی بین فاز بستر و فاز تقویت کننده و واکنش‌های احتمالی بین شیشه و آلومینیم تیتانات را مورد بررسی قرار داد و با توجه به نتیجه‌های به دست آمده افزودن بر بهبود ویژگی‌ها می‌توان شرایط سینترینگ و کامپوزیت مناسب را تعیین کرد [۱۱ تا ۶].

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

مواد اولیه مصرفی برای تهیه شیشه-سرامیک ولاستونیت در این پژوهش، ۵۹٫۶۸ درصد وزنی پودر سیلیکا ستران (SiO_2)، ۲۷٫۲۵ درصد وزنی کلسیم کربنات (CaCO_3)، ۵٫۰۸ درصد وزنی سدیم کربنات (Na_2CO_3)، ۶ درصد وزنی آهن اکسید (Fe_2O_3) و ۲ درصد وزنی تنگستن اکسید (WO_3) بود. پودر آلومینیم تیتانات نیز به عنوان جزء دوم و سایر مواد به غیر از سیلیکا در گرید آزمایشگاهی بودند. توزیع اندازه ذرات پودر به وسیله دستگاه Laser Particle Size (Fritsch analysette 22) مورد بررسی قرار گرفت. بررسی رفتار گرمایی پودرهای شیشه، تعیین دمای تبلور (Tc) و دمای آغاز تبلور (To) با استفاده از دستگاه تجزیه گرمایی (Polymer laboratories PL-STA 1640) انجام شد. به منظور شناسایی نوع و مقدار فازهای بلوری ایجاد شده پس از هر مرحله عملیات گرمایی از دستگاه پراش پرتو ایکس (Simens, model D500) و بررسی ساختاری نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Philips XL30 مجهز به سامانه تجزیه گر EDAX انجام گرفت. برای اندازه‌گیری ضریب انبساط گرمایی شیشه-سرامیک‌های سینتر شده و کامپوزیت‌های آن از دستگاه دیلاتومتري (Netzsch, E402) در گستره دمایی ۳۶ تا ۱۲۰۰ °C استفاده شد.

روش‌ها

هریک از مواد پس از اختلاط، به مدت ۳۰ دقیقه در درون بوت

آن‌هاست که شامل سرامیک‌های مهندسی، بیوسرامیک‌ها، الکتروسرامیک‌ها و شیشه-سرامیک‌ها است. شیشه-سرامیک‌ها در بسیاری از موارد افزودن بر این که مقاومت گرمایی بالایی دارند دارای سختی، استحکام و مدول مطلوبی نسبت به بسیاری از فلزات و پلیمرها هستند. هم‌چنین با توجه به این که چگالی، ضریب انبساط گرمایی، رسانایی گرمایی و الکتریکی پایین‌تری دارند، توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند [۱ و ۲].

از جمله این شیشه-سرامیک‌ها می‌توان به شیشه-سرامیک‌های گروه ولاستونیت اشاره کرد. شیشه-سرامیک‌های ولاستونیت افزودن بر انقباض پایین، انبساط گرمایی و رسانایی گرمایی پایین، استحکام و مقاومت در برابر شوک گرمایی عالی دارند. به‌طور کلی سرامیک‌های ولاستونیتی در دماهای پایین جدایش می‌یابند و افزایش دما در طی عملیات گرمایی در دمای ۹۵۰ °C و ۱۲۰۰ °C به ترتیب فازهای بتا-ولاستونیت و آلفا-ولاستونیت را نشان می‌دهند. در نتیجه دمای تبدیلات فازی پودرهای ولاستونیتی در مقایسه با روش واکنش حالت جامد پایین‌تر است [۳ تا ۵]. بنابراین، برخی از پژوهشگران با استفاده از عملیات گرمایی ویژه به بهبود سینترپذیری شیشه-سرامیک‌های ولاستونیتی کمک کردند که می‌توان به پژوهش‌های زو و همکارانش [۵] در سامانه $\text{SiO}_2\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$ اشاره کرد. نتیجه‌های پژوهش‌های آن‌ها نشان داد که سینترینگ این شیشه-سرامیک‌ها در دمای ۸۲۰ °C انجام شد و یکی از فازهای تشکیل شده در مرحله بلوری شدن CaSiO_3 است. در این پژوهش نیز سعی شده است که از روش سینتر بدون فشار، شیشه-سرامیک‌هایی با ویژگی‌های گرمایی مناسب و دانسیته نهایی قابل توجه در سامانه $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ به دست آورد. هم‌چنین برای بهبود ویژگی‌های گرمایی، ذرات آلومینیم تیتانات به عنوان جزء دوم به ذرات شیشه افزوده شد و رفتار سینترپذیری و ویژگی‌های آن مورد بررسی قرار گرفت.

آلومینیم تیتانات به دلیل این که ضریب انبساط گرمایی پایین (10^{-6} تا $10^{-6} \times 0.2$)، مقاومت در برابر شوک پذیری عالی (500 W.m^{-1})، استحکام پیوندی (۱۰ MPa تا ۴۰ MPa)، رسانایی گرمایی پایین ($0.9-1.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)، دمای دیرگدازی بالا (نقطه ذوب ۱۸۶۰ °C)

زمان ماندگاری نمونه‌ها ۳ ساعت انتخاب شد. چگالی توده از طریق غوطه وری ارشمیدس (ASTM C373-38) و چگالی حقیقی از طریق پیکنومتری (ASTM D2320-98) اندازه‌گیری شد.

نتیجه‌ها و بحث

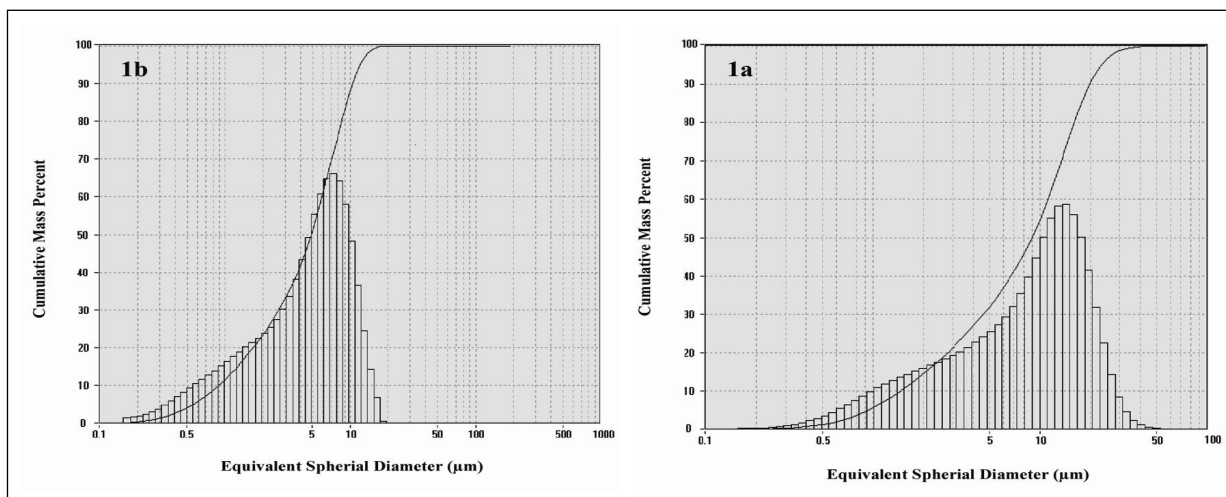
توزیع اندازه ذرات پودر شیشه و آلومینیم تیتانات در شکل ۱ نشان داده شده است.

شکل ۲ الگوهای به‌دست آمده از تجزیه DTA پودر شیشه و شیشه‌های حاوی مقدارهای متفاوت آلومینیم تیتانات را نشان می‌دهد. دمای بیشینه تبلور برای پودر شیشه و نمونه‌های کامپوزیت شیشه/آلومینیم تیتانات به ترتیب 875°C و 870°C است. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که با افزایش مقدار آلومینیم تیتانات، دمای تبلور کاهش و شدت پیک تبلور افزایش یافت. افزایش شدت پیک حاکی از رسوب فازهای آلومینیم تیتانات، آلومینیم اکسید و روتیل است [۱۱].

چگالی نسبی نمونه‌های سینتر شده برحسب دما در شکل ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با توجه به درصد چگالی نسبی، دمای بهینه سینترینگ در شیشه-سرامیک و کامپوزیت ها، به ترتیب دمای 750°C و 810°C است. از این رو با توجه به دمای پیک بلورینگی شیشه، سینترینگ نمونه‌های کامپوزیت در دمایی پایین‌تر از دمای بلورینگی شیشه اتفاق افتاده است.

آلومینایی و در دمای 1410°C در کوره الکتریکی ذوب و مذاب به‌دست آمده در آب سرد شد. سپس در داخل قالب فلزی ریخته و در کوره الکتریکی در دمای 580°C به مدت ۱ ساعت گرمادهی شد. سپس فریت به‌دست آمده به مدت ۱ ساعت با آسیاب در محیط آبی آسیاب شد. پودر آلومینیم تیتانات نیز به مدت ۲ ساعت با آسیاب در محیط آبی آسیاکاری شد.

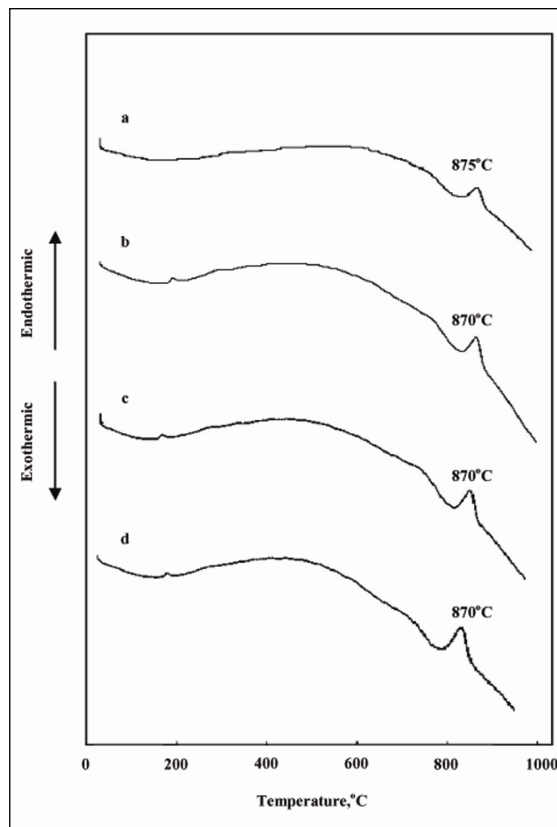
ماده مرجع در این آزمایش، پودر $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و جنس بوتله از آلومینا بود. نمونه‌های شیشه به وزن ۱۰ mg درون بوتله آلومینایی با سرعت افزایش دما $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از دمای اتاق تا دمای 1000°C گرما داده شدند. فرایند مخلوط کردن پودر شیشه با ذرات آلومینیم تیتانات ۱۵ min در محیط آبی انجام شد. پس از خشک کردن مخلوطها در خشک کن، قابلیت پرس پذیری پودر شیشه و مخلوط شیشه-آلومینیم تیتانات با افزودن ۷ درصد از چسب PVA با غلظت ۲ تا ۳ درصد وزنی صورت گرفت. برای شکل دادن قطعات به صورت قرص، از قالب ۱۳ mm و پرس تک محوره سرد استفاده شد. فشار نهایی اعمالی، برای هر نمونه قرص ۶۰ MPa در نظر گرفته شده است. پس از خشک کردن قطعات پرس شده در خشک کن الکتریکی در دمای 100°C به مدت ۲ ساعت، عملیات حذف چسب در دمای 450°C به مدت ۱ ساعت بر روی نمونه‌ها انجام شد. سپس پخت نمونه‌ها با سرعت گرمایش $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در کوره الکتریکی انجام شد.



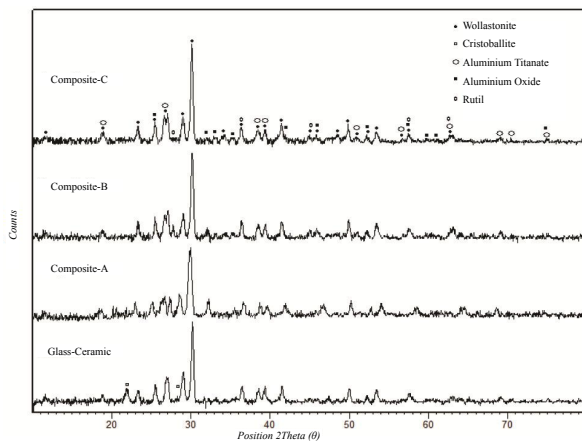
شکل ۱ توزیع اندازه ذرات پودر شیشه (a) و آلومینیم تیتانات (b)

بنابراین، نتیجه‌ها نشان داد که افزایش ذرات آلومینیم تیتانات در نمونه‌های کامپوزیت، کاهش انقباض خطی و کاهش مقدار فاز شیشه برای سینترینگ از طریق جریان ناروان را به دنبال دارد. افزایش دمای سینترینگ کامپوزیت و نزدیک شدن به دمای پیک بلورینگی منجر به پیدایش سوراخ‌های باز در سطح قطعه و کاهش انقباض خطی می‌شود [۱۲].

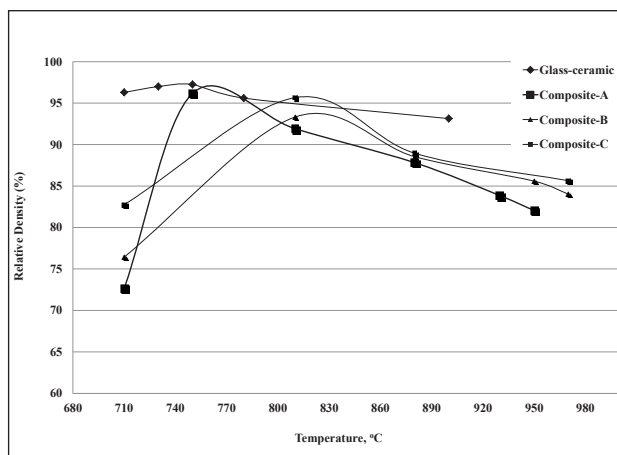
شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس شیشه-سرامیک و نمونه‌های کامپوزیت در دمای بهینه سینترینگ را نشان می‌دهد. افزون بر فاز ولاستونیت در شیشه-سرامیک، کامپوزیت‌ها نیز واجد فازهای آلومینیم تیتانات و به مقدار جزئی دارای فازهای آلومینیم اکسید و روتیل هستند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شدت پیک ولاستونیت با افزایش درصد وزنی آلومینیم تیتانات در کامپوزیت افزایش می‌یابد. احتمال این فرضیه وجود دارد که ذرات آلومینیم تیتانات به ذرات بسیار ریزی شکسته و به طور پراکنده و یکنواخت در فاز شیشه قبل از شروع فرایند سینترینگ توزیع شده باشد. توزیع یکنواخت ذرات آلومینیم تیتانات و افزایش مصرف آن باعث می‌شود که به عنوان جوانه زا عمل کرده و در نتیجه شدت پیک ولاستونیت افزایش یابد و از میزان فاز شیشه کاسته شود. هم‌چنین حضور فازهای آلومینیم اکسید و روتیل به مقدار جزئی در کامپوزیت‌ها، حاکی از تجزیه آلومینیم تیتانات در دمای سینترینگ و واکنش پذیری آن با فاز شیشه است.



شکل ۲ تجزیه گرمایی افتراقی نمونه‌های پودر شیشه (a) و نمونه‌های بستر شیشه / آلومینیم تیتانات (b, c و d)



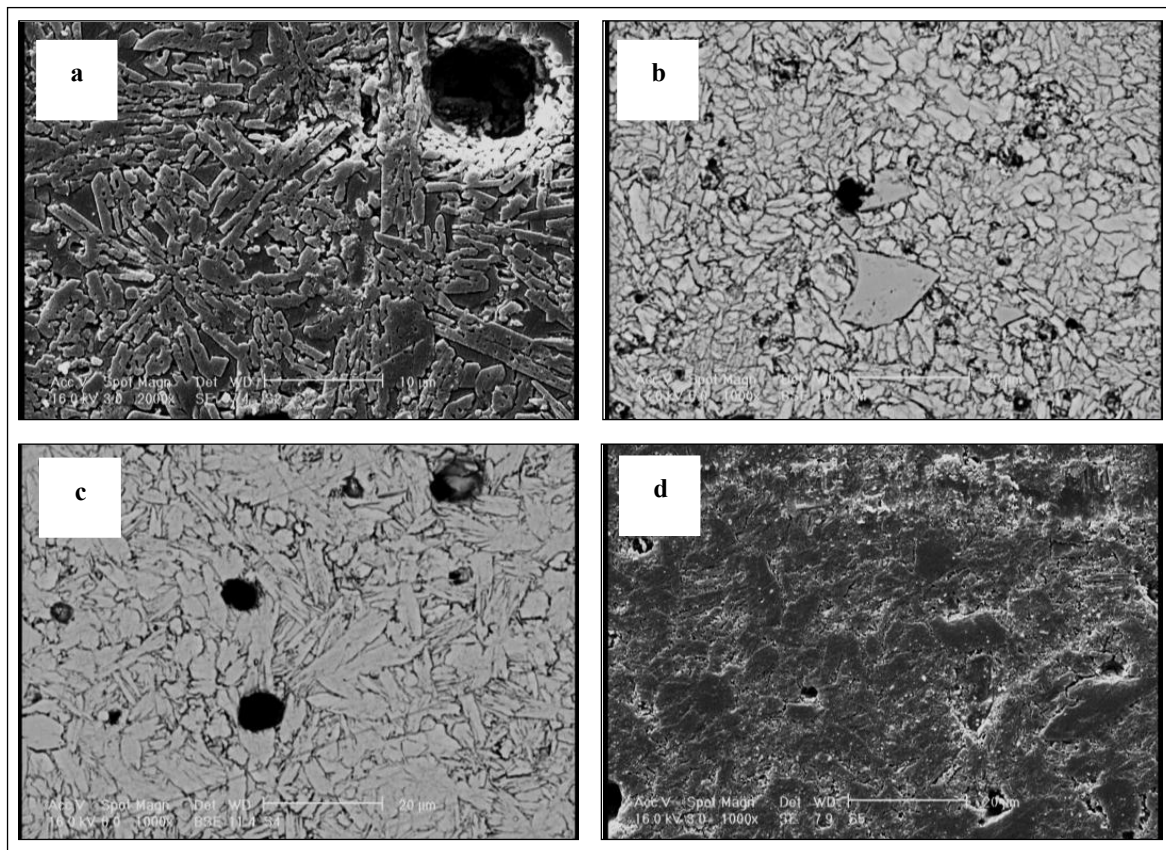
شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس شیشه-سرامیک و کامپوزیت‌های A، B و C بر حسب دماهای سینترینگ



شکل ۳ دانسیته نسبی نمونه‌ها بر حسب دماهای سینترینگ

یافته که خود منجر به افزایش چگالی نسبی شده است. ویژگی‌های گرمایی و چگالی کامپوزیت‌های سینتر شده در جدول ۱ خلاصه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود کامپوزیت‌ها چگالی توده و چگالی نسبی کمتری نسبت به شیشه-سرامیک ولستونیت دارند

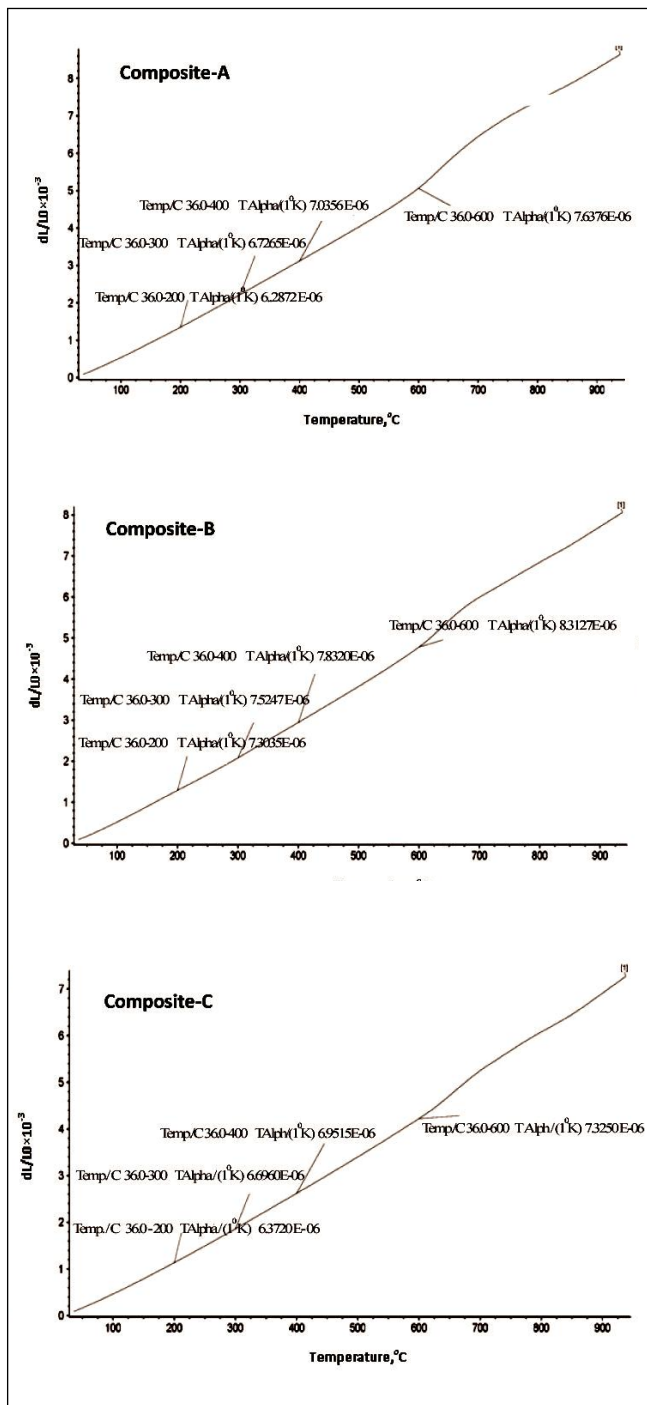
تصویرهای الکترونی روبشی (SEM) از شیشه-سرامیک در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود ریز ساختار شیشه-سرامیک شامل بلورهای ولستونیت است. با توجه به شکل به نظر می‌رسد که با افزایش درصد آلومینیم تیتانات میزان تخلخل داخلی در کامپوزیت‌ها کاهش



شکل ۵ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های سینتر شده: (a) شیشه-سرامیک (b) کامپوزیت A، (c) کامپوزیت B و (d) کامپوزیت C

جدول ۱ ویژگی‌های گرمایی و چگالی نمونه‌ها

ضریب انبساط گرمایی ($\times 10^{-6} K^{-1}$)				چگالی نسبی (%)	چگالی نسبی (g/cm^3)	چگالی بالک (g/cm^3)	نمونه‌ها
۳۶-۶۰۰	۳۶-۴۰۰	۳۶-۳۰۰	۳۶-۲۰۰				
۷,۶۳۷۶	۷,۰۳۵۶	۶,۷۲۶۵	۶,۲۸۷۲	۹۷,۲۴	۲,۸۲۴۲	۲,۷۸	شیشه-سرامیک ولستونیت
۸,۸۱۴۵	۸,۳۱۹۱	۸,۰۵۴۹	۷,۶۷۰۵	۹۱,۹۲	۲,۷۸۵۰	۲,۵۶	کامپوزیت A
۸,۳۱۲۷	۷,۸۳۲۰	۷,۵۲۴۷	۷,۳۰۳۵	۹۳,۳۲	۲,۸۲۸۸	۲,۶۴	کامپوزیت B
۷,۳۲۵۰	۶,۹۵۱۵	۶,۶۹۶۰	۶,۳۷۲۰	۹۵,۶۶	۲,۸۵۳۷	۲,۷۳	کامپوزیت C



شکل ۶ ضریب انبساط گرمایی کامپوزیت‌های A، B و C در دمای سینترینگ با زمان ماندگاری ۳ ساعت

در حالی که افزایش درصد وزنی ذرات آلومینیم تیتانات به فاز زمینه، چگالی توده کامپوزیت‌ها را افزایش می‌دهد و بر میزان چگالی نسبی افزوده می‌شود. ضریب انبساط گرمایی به‌دست آمده در شیشه-سرامیک ولاستونیت و ذرات آلومینیم تیتانات به ترتیب برابر $7.0356 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ و $0.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ است. مقایسه ضریب انبساط گرمایی بین شیشه - سرامیک ولاستونیت و کامپوزیت‌ها نشان می‌دهد که شیشه - سرامیک، ضریب انبساط گرمایی کمتری نسبت به کامپوزیت A و B و ضریب انبساط گرمایی بیشتری نسبت به کامپوزیت C دارد. این احتمال وجود دارد که ریزتر شدن ذرات آلومینیم تیتانات و افزایش سطح تماس ذرات با پودرهای شیشه، سبب بالا رفتن واکنش پذیری بین ذرات تیتانات آلومینیم و پودرهای شیشه خواهد شد. همچنین می‌توان اشاره کرد که با افزایش ذرات آلومینیم تیتانات امکان حل شدن بیشتر این ذرات در فاز شیشه وجود خواهد داشت که نقش اساسی را در کاهش ضریب انبساط گرمایی ایفا می‌کند. شکل ۶ منحنی ضریب انبساط گرمایی کامپوزیت‌ها را در گستره دمایی ۳۶ تا ۱۰۰۰ °C را نشان می‌دهد.

نتیجه گیری

در نمونه‌های پودر شیشه و کامپوزیت‌های حاوی مقدارهای متفاوت آلومینیم تیتانات، با افزایش مقدار آلومینیم تیتانات، دمای تبلور کاهش و شدت پیک تبلور افزایش می‌یابد که این افزایش به دلیل رسوب فازهای آلومینیم تیتانات، آلومینیم اکسید و روتیل است. با توجه به درصد چگالی نسبی و دمای پیک بلورینگی سینترینگ نمونه‌های کامپوزیت در دمای پایین‌تر از بلورینگی شیشه رخ داده است که مربوط به افزایش ذرات آلومینیم تیتانات در نمونه‌های کامپوزیت است که این مورد به کاهش انقباض خطی و کاهش مقدار فاز شیشه برای سینترینگ از طریق جریان، روان می‌شود. از طرف دیگر افزایش دمای سینترینگ کامپوزیت و نزدیک شدن به دمای پیک بلوری شدن منجر به بروز منافذ باز در سطح نمونه و کاهش انقباض خطی می‌شود. الگوی پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که در نمونه‌های کامپوزیت با افزایش درصد

فازهای آلومینیم اکسید و روتیل تشکیل می‌شود. روند افزایش چگالی نسبی در نمونه‌های کامپوزیتی، ناشی از کاهش تخلخل داخلی بوده که این مورد با افزایش درصد آلومینیم تیتانات همراه است. با کاهش سایز ذرات آلومینیم تیتانات واکنش‌پذیری بیش‌تر می‌شود که به دلیل افزایش سطح تماس و انحلال آن‌ها در فاز شیشه است.

وزنی آلومینیم تیتانات شدت پیک ولاستونیت افزایش می‌یابد که فرض می‌شود، ریز ذرات آلومینیم تیتانات، در فاز شیشه‌ای به صورت همگن قبل از شروع فرایند سینترینگ نفوذ یافته‌اند و این پدیده منجر به جوانه زایی شده و با افزایش شدت پیک ولاستونیت، شدت فاز شیشه‌ای کاهش می‌یابد. در نتیجه تجزیه فاز آلومینیم تیتانات در نزدیکی دمای سینترینگ، مقدار اندک

مراجع

- [1] Strand, Z.; Glass Science & Technology., Elsevier, New York, 9-28, 129-131, 1986.
- [2] Millan, Mc.; Glass-Ceramics, Academic Press, London, 226-320, 1976.
- [3] Zhang, H.; Ye, X.J.; Li, J.S.; Biomedical Materials., 4, 045007, 2009.
- [4] Mazzucato, E.; Gualtieri, A.F.; Phys Chem Minerals., 27, 565-574, 2000.
- [5] Liu, X.; Ding, C.; Wang, Z.; Biomaterials 22, 2007-2012, 2001.
- [6] Thomas, H.A.J.; Stevenc, R.; Br. Ceram. Trans., 88, 144-190, 1989.
- [7] Padture, N.P.; Bennison, S.J.; Chan, H.M.; J. Am. Ceram. Soc., 76(9), 2312-2320, 1993.
- [8] Uribe, R.; Baudin, C.; J. Am. Ceram. Soc., 86(5) 846-850, 2003.
- [9] Tsetsekou, A.; J. Eur. Ceram. Soc. 25, 335-348, 2005.
- [10] Ananthakumar, S.; Jayasankar, M.; Warriar, K.G.K.; J. Acta Materials., 54, 2965-2973, 2006.
- [11] Oikonomou, P.; Dedeloudis a, Ch.; Stournaras, C.J.; Ftikos, Ch.; J. European Ceramic Society, 27, 3475-3482, 2007.
- [12] Alizadeh, P.; Eftekhari-Yekta, B.; Gerwei, A.; J. Eur. Ceram. Soc, 24, 3529-3533, 2004.
- [13] Donald, I.W.; Key Eng. Matter., 108-110, 123-144, 1995.