



بررسی اثر نانوپودر آلومینا بر روی مقاومت به شوک حرارتی نانوکامپوزیت آلومینا-مولایت

داود قهرمانی^{*۱}، تورج عبادزاده^۲ و هادی برزگر بفرؤئی^{۳،۲}

- ۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد میبد، گروه سرامیک، میبد، ایران
- ۲- پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج
- ۳- دانشگاه تربیت مدرس تهران، گروه مهندسی مواد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۱۰/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۰۱/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۰۲/۱۲

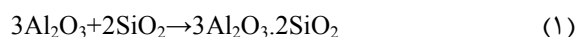
چکیده

در تحقیق حاضر، تهیه کامپوزیت آلومینا-مولایت در شرایط دمایی و زمانی بهینه، با استفاده از نانوالومینا مورد بررسی قرار گرفت. با اضافه کردن نانوالومینا در مقایسه با آلومینای میکرونی به کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت استحکام مکانیکی و شوک‌پذیری حرارتی افزایش یافت. همچنین با افزایش آلومینای میکرونی به بدنه‌های آلومینا-مولایتی ضریب انبساط حرارتی بدنه افزایش ولی با افزایش نانوالومینا ضریب انبساط حرارتی کاهش پیدا کرد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز کیفی نقطه‌ای نشان داد که با افزایش نانوالومینا مقدار فاز مولایت افزایش یافت که باعث بهبود شوک‌پذیری حرارتی و در نتیجه استحکام بعد از شوک حرارتی شد. با افزایش آلومینای میکرونی به کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت، درصد تخلخل و درصد جذب آب افزایش و دانسیته کاهش یافت در حالیکه با افزایش نانوالومینا درصد تخلخل باز و درصد جذب آب کاهش و دانسیته افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: مولایت، نانوپودر آلومینا، شوک‌پذیری حرارتی، ضریب انبساط حرارتی، استحکام.

۱- مقدمه

پارامترها صورت گرفته است. مولایت از واکنش استوکیومتری آلومینا و سیلیس مطابق با رابطه ۱ تشکیل می‌شود:

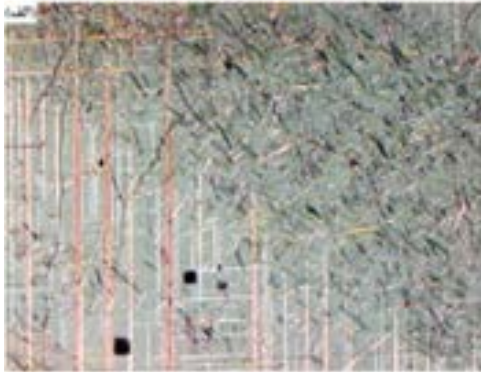


در سال‌های اخیر استفاده از کامپوزیت آلومینا-مولایت در صنایع دیرگداز به علت استحکام و طول عمر آن اهمیت زیادی پیدا کرده است.

مولایت یکی از فازهای کریستالی در سیستم دو جزئی (شکل ۱) $Al_2O_3-SiO_2$ است که در چند دهه گذشته به علت ضریب انبساط حرارتی کم، هدایت حرارتی خوب، پایداری شیمیایی مناسب و مقاومت خزشی بالا به شدت مورد مطالعه قرار گرفته است. تاکنون تلاش‌های قابل توجهی جهت بهبود فرآیند و کنترل ریزساختار مولایت به علت وابستگی ویژگی‌های نهایی قطعات مولایتی به این

* عهده‌دار مکاتبات: داود قهرمانی

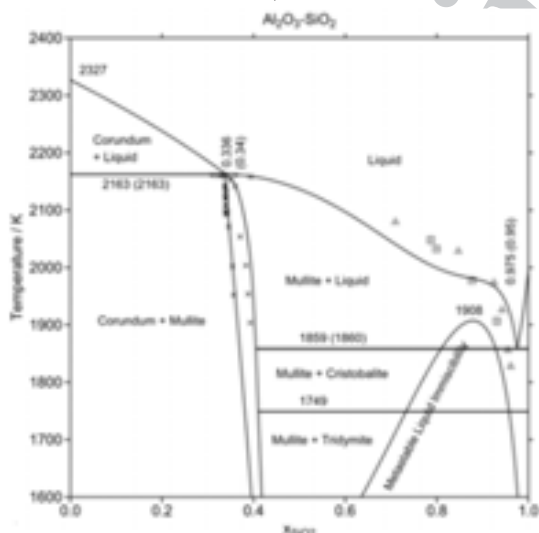
به طور غیر قابل مجزا از ویژگی‌های پودرهای آغازین (اندازه، شکل، شیمی و غیره) تاثیر می‌پذیرد [۱۳].



(الف)



(ب)



(ج)

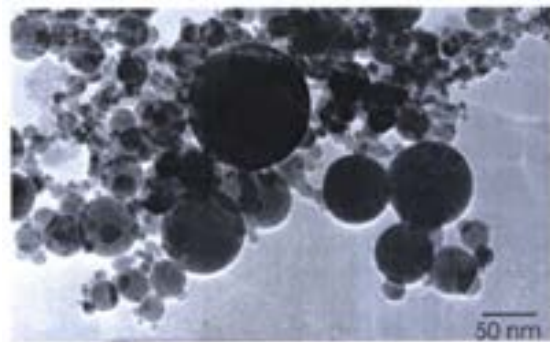
شکل ۱: مولایت طبیعی (الف) تصاویر سطح مقطع مولایت تشکیل شده در جزایر مال در اسکاتلند، (ب) تصاویر SEM مولایت تشکیل شده به صورت هیدروترمال در کوه‌های ایفل در آلمان و (ج) دیاگرام فازی دو تایی $Al_2O_3-SiO_2$.

به علت دمای بالا و شرایط تشکیل در فشار پایین، مولایت به ندرت در طبیعت یافت می‌شود. تنها جایی که مولایت به صورت طبیعی تشکیل شده است در جزایر مول در اسکاتلند می‌باشد که در آنجا مخلوط شدن ماگمای مذاب با خاکسترهای غنی از آلومینا باعث تشکیل مواد مولایت مانند شده است [۱]. در شکل ۱ مولایت‌هایی که به صورت طبیعی به وجود آمده است مشاهده می‌شود. هدف اصلی تحقیقات و توسعه در زمینه کامپوزیت‌های زمینه مولایتی، بهبود تردی ذاتی این مواد و افزایش چقرمگی آنها می‌باشد. اگرچه در طول دو دهه گذشته تلاش‌های زیادی جهت بهبود رفتار ترمومکانیکی کامپوزیت‌های زمینه مولایتی با استفاده از تقویت‌کننده‌های ذره‌ای و صفحه شکل (بویژه سیلیکون کاربید، آلفا آلومینا و زیرکونیا) صورت گرفته است ولی نتایج قابل توجهی حاصل نشده است. در سال‌های اخیر بیشتر تحقیقات بر روی کامپوزیت‌های زمینه مولایتی تقویت‌شده با فایبرهای پیوسته بویژه با استفاده از فایبرهای آلفا آلومینا و مولایت متمرکز شده است [۲]. ترکیبات مختلف مولایت، نسبت‌های متغیر آلومینا به سیلیس را نشان می‌دهد که مربوط به سری محلول جامد $Al_{4+4x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ می‌باشد که محدوده تغییرات x بین حدود ۰/۲ تا ۰/۹ می‌باشد (مطابق با حدود ۵۵ تا ۹۰ درصد مولی آلومینا) [۳]. به علت ویژگی‌های کمک ذوبی متفاوت مذاب‌های آلومینوسیلیکاتی در بردارنده فلزات انتقالی که برای تهیه مولایت استفاده می‌شود، ریزساختار سرامیک‌های تولید شده می‌تواند به میزان قابل توجهی تغییر کند [۴]. بررسی‌های صورت گرفته نشان داده است که شکست اتفاق افتاده در آلومینای خالص بیشتر به صورت بین دانه‌ای می‌باشد در حالیکه در نمونه‌های کامپوزیت شده با مولایت میزان شکست درون دانه‌ای با افزایش مولایت افزایش می‌یابد. این نشان می‌دهد که مرزدانه‌ها با حضور مولایت دارای استحکام بالاتری نسبت به خود دانه می‌باشد [۵،۶]. چندین تحقیق نشان داده است که کاهش اندازه دانه در سرامیک‌های آلومینایی منجر به بهبود خواص مکانیکی می‌شود [۷-۱۲]. خواص سرامیک‌های پایه آلومینا به شدت به ریزساختار نهایی آنها بستگی دارد که

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

نانوپودر آلفا آلومینا با محدوده اندازه ذرات ۵-۱۵۰ nm (PL-A-AIO, Plasmachem, Germany) با سطح ویژه $23 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET, Gemini2375, USA) و خلوص ۹۸/۵ درصد با فاز آلفا در این کار استفاده شد که تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری در شکل ۲ مشاهده می‌شود.



شکل ۲: TEM نانو پودر Al_2O_3 .

میکروآلومینا (MR70, Martinswerk group, Germany) با متوسط اندازه ذرات ۵-۷ میکرون و سطح ویژه $2 \text{ m}^2/\text{g}$ و خلوص ۹۹/۸ درصد با فاز آلفا و نیز کائولن WBB انگلستان با محدوده اندازه ذرات ۱۰-۱۰۰ میکرون با آنالیز شیمیایی مشخص شده در جدول ۱ جهت تهیه کامپوزیت آلومینا مولایت استفاده شد.

جدول ۱: آنالیز شیمیایی کائولن WBB.

محتوا	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
درصد	۴۷/۵۹	۰/۱۴	۱/۳۱	۳۳/۵۴	۰/۱۶	۱/۰۹	۰/۸۳	۰/۱۵	۱۵/۲۰

۲-۲- روش انجام کار

۲-۱- آماده‌سازی ترکیبات

جهت آماده‌سازی ترکیبات، پودرهای آلومینا و کائولن با نسبت استوکیومتری درون کاپ‌های آلومینایی با محیط اتانول ریخته شدند و با استفاده از گلوله‌های آلومینایی به مدت ۵ دقیقه بالمیل

شدند. سپس دوغاب کامپوزیتی توسط خشک‌کن مجهز به همزن خشک شدند. در ادامه جهت متراکم‌سازی بهتر پودرها، گرانول‌هایی با استفاده از الک‌های مش ۲۰ و ۵۰ تهیه شدند.

۲-۲-۲- متراکم‌سازی

جهت آماده‌سازی نمونه، پودرهای کامپوزیت در حالیکه رطوبت حدود ۵ درصد تنظیم شده بود با استفاده از پرس یک محوره با فشار پرس ۱۰۰ MPa و به صورت میله‌هایی با طول ۶۰ mm و عرض ۱۵ mm پرس شدند. علت استفاده از فشار پرس پایین این فرآیند بوجود آمدن عیب لایه‌ای شدن در حین پرس در فشارهای بالا بود که به ناچار فشار پرس پایین انتخاب شد.

۲-۲-۳- پخت نمونه‌ها

پخت قطعات خام با استفاده از کوره‌های معمولی و در اتمسفر هوا و در دمای 1600°C و با سرعت گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و به مدت زمان ماندگاری ۲ ساعت در حداکثر دما صورت گرفت. پس از پخت قطعات، دانسیته و تخلخل قطعات با استفاده از روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد.

۲-۲-۴- بررسی ریزساختار، شوک حرارتی و استحکام

جهت بررسی ریزساختار، نمونه‌ها پس از پولیش و اچ حرارتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کمپانی Philips مدل XL30 مورد مطالعه قرار گرفتند. آنالیزهای XRF توسط دستگاه Magix Pro شرکت Philips، آنالیزهای XRD توسط دستگاه Unisantis مدل XMD-300 و در محدوده زاویه پراش 2θ از ۱۰ تا ۸۰ درجه و اندازه‌گیری ضریب انبساط حرارتی خطی نمونه‌ها توسط دستگاه دیلاتومتر DIL 402C شرکت آلمانی Netzsch صورت گرفت. آزمون شوک حرارتی از هر کد نمونه طبق استاندارد ASTM, C1171-96 و استحکام خمشی نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM, C1211-98a انجام شد. مطابق با استانداردهای ASTM, C179-85 و STM, C20-00 به تربیت درصد جذب آب، درصد تخلخل ظاهری و دانسیته نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

در نتیجه استحکام بعد از شوک حرارتی نمونه‌ها افزایش می‌یابد.

جدول ۲: دانسیته ارشمیدس و درصد تخلخل نمونه‌های پخت شده.

نمونه	درصد تخلخل	دانسیته ارشمیدس (g/cm^3)
A	۸/۳	۳/۴۸
E	۵/۴	۳/۵۴
F	۳/۱	۳/۵۹

با توجه به نتایج بدست آمده از الگوی پراش اشعه ایکس و دیلاتومتری (جدول ۴) می‌توان نتیجه گرفت که افزایش استحکام نمونه‌ها قبل و بعد از شوک حرارتی به علت افزایش درصد فاز مولایت با افزایش نانوالومینا به همراه کاهش ضریب انبساط حرارتی کامپوزیت می‌باشد. همچنین افزایش استحکام خمشی در دمای پایین را می‌توان به افزایش دانسیته و کاهش تخلخل با افزودن نانوذرات نسبت داد.

جدول ۳: استحکام خمشی قبل از شوک و بعد از شوک حرارتی.

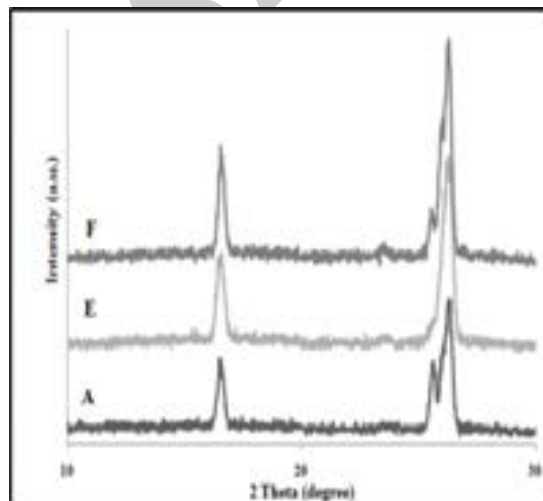
نمونه	استحکام قبل از شوک (kg/cm^2)	استحکام بعد از شوک حرارتی (kg/cm^2)
A	۳۶۷/۹۱	۳۴۳/۴۷
E	۳۷۱/۳۷	۳۴۷/۱۱
F	۴۲۲/۹۶	۳۶۰/۱۵

جدول ۴: ضریب انبساط حرارتی خطی نمونه‌ها در محدوده دمایی ۵۰-۵۰۰، ۵۰-۸۰۰، ۵۰-۱۰۰۰ و ۵۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد (با واحد بر $^{\circ}\text{C}$).

نمونه	ضریب انبساط در محدوده ۵۰-۵۰۰	ضریب انبساط در محدوده ۵۰-۸۰۰	ضریب انبساط در محدوده ۵۰-۱۰۰۰
A	$54/53 \times 10^{-7}$	$56/83 \times 10^{-7}$	$59/24 \times 10^{-7}$
E	$53/17 \times 10^{-7}$	$56/16 \times 10^{-7}$	$58/74 \times 10^{-7}$
F	$49/64 \times 10^{-7}$	$55/07 \times 10^{-7}$	$58/03 \times 10^{-7}$

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های پخت شده در دمای 1600°C در شکل‌های ۴ تا ۶ مشاهده می‌شود. همانطور که دیده می‌شود با افزایش

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه A (کامپوزیت حاوی آلومینای میکرونی)، E (کامپوزیت حاوی ترکیب آلومینای نانویی و میکرونی) و F (کامپوزیت حاوی نانوالومینا) در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که در شکل به طور واضح مشخص است، پیک مربوط به آلفا آلومینا در هیچ کدام از نمونه‌ها دیده نمی‌شود. همچنین نتایج الگوی پراش اشعه ایکس نشان داد که با افزایش درصد نانوالومینا در ترکیب کامپوزیت، شدت پیک مولایت افزایش یافته است که این افزایش شدت پیک را می‌توان به افزایش درصد مولایت به علت واکنش کامل SiO_2 با Al_2O_3 نسبت داد.



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های A، E و F.

دانسیته ارشمیدس و درصد تخلخل نمونه‌های پخت شده در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد نانوالومینا دانسیته و تخلخل به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. افزایش دانسیته و کاهش تخلخل را می‌توان به توانایی سینترینگ بالاتر نانوذرات به علت انرژی سطحی بیشتر در مقایسه با پودرهای میکرومتری در دمای یکسان نسبت داد.

استحکام خمشی سه نقطه‌ای قبل و بعد از شوک حرارتی نمونه‌ها نیز در جدول ۳ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش نانوالومینا استحکام نمونه‌ها و

همچنین از تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های حاوی نانو آلومینا در مقایسه با میکرو آلومینا می‌توان نتیجه گرفت که با افزودن نانوآلومینا به کائولن نسبت طول به عرض دانه‌های مولایت افزایش می‌یابد که این پدیده می‌تواند تاثیر بسزایی بر روی بهبود استحکام و مقاومت به شوک حرارتی نمونه‌های نهایی داشته باشد. این بحث و تئوری با نتایج بدست آمده از خواص مکانیکی نمونه‌های مولایت در این کار مطابقت خوبی دارد. علت بهبود در ریزساختار و هموزنیته مولایت تشکیل شده را می‌توان به بهبود فرآیند سینترینگ به علت سطح ویژه بالا آلومینا و تسریع واکنش با سیلیس موجود در کائولن نسبت داد. ذرات آلومینا می‌توانند به عنوان محل جوانه‌زنی برای تشکیل مولایت عمل کنند. بنابراین با افزودن نانوآلومینا که در مقایسه با همان مقدار میکروآلومینا دارای تعداد ذرات بیشتری می‌باشد، محل‌های جوانه‌زنی مولایت افزایش می‌یابد و در نتیجه میزان مولایت تشکیل شده افزایش می‌یابد. این نتایج با نتایج بدست آمده از الگوی پراش اشعه ایکس مطابقت دارد.

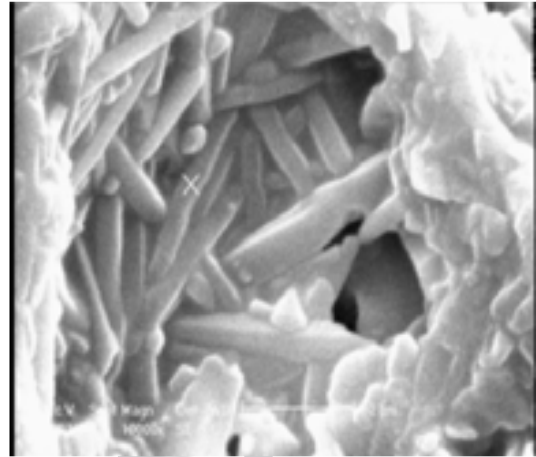
۴- نتیجه‌گیری

کامپوزیت آلومینا مولایت با حضور نانوذرات آلومینا تهیه شد. دانسیته و تخلخل نمونه‌ها با افزایش درصد نانوآلومینا به ترتیب افزایش و کاهش یافت. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که با افزایش درصد نانوآلومینا درصد مولایت افزایش می‌باشد. نتایج بدست آمده از خواص مکانیکی افزایش استحکام و شوک پذیری نمونه‌ها با افزایش درصد نانوآلومینا را نشان می‌دهد که ناشی از افزایش درصد مولایت و کاهش ضریب انبساط حرارتی کامپوزیت می‌باشد.

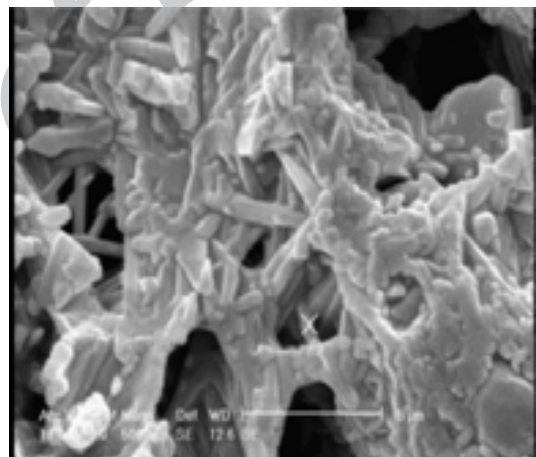
مراجع

- [1] M. Schmucker, H. Schneider, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 2005, 488.
- [2] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 2008, 329.
- [3] R.X. Fischer, H. Schneider, D. Voll, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, 1996, 109.
- [4] H. Schneider, *Weinheim*, **52**, 2005, 70.
- [5] C. Aksel, *Mater. Letters*, **57**, 2002, 992.
- [6] H.H. Luo, F.C. Zhang, S.G. Roberts, *Mater. Sci. Eng. A*, **478**, 2008, 270.
- [7] J.F. Bartolome, C.F. Gutierrez-Gonzalez, R. Torrecillas, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2008, 1392.

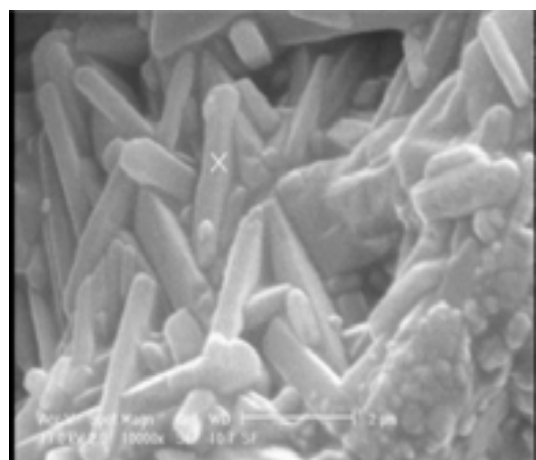
درصد نانوآلومینا مقدار و اندازه مولایت‌ها افزایش می‌یابد. از طرف دیگر با افزایش درصد نانوآلومینا شاهد افزایش یکنواختی در ساختار و شکل فاز مولایت می‌باشیم.



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه A.



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه E.



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه F.

- [11] V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal, S. Seal, *Mater. Sci. Eng. R.*, **54**, 2006, 121.
- [12] M.G. Lines, *J. Alloys Compd.*, **449**, 2008, 242.
- [13] J. Li, Y. Pan, F. Qiu, L. Huang, J. Guo, *Mater. Sci. Eng. A*, **435**, 2006, 611.
- [8] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, *Prog. Mater. Sci.*, **51**, 2006, 427.
- [9] A. Mukhopadhyay, *Int. Mater. Rev.*, **52**, 2007, 257.
- [10] V. Somani, S.J. Kalita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 2007, 2372.

Archive of SID