

# بررسی اثر افزودن تولوئن بر سنتز میکرو/نانو کامپوزیت $Al_2O_3/SiC$

مجتبی اکبری<sup>\*</sup>، حسین سرپولکی، علی بیت‌اللهی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

**چکیده:** سرامیک‌های مشتق شده از پیش‌ماده‌های پلیمری، یک حوزه نوین و تا حدود زیادی بکر در مهندسی سرامیک تلقی می‌گردد که همچنان با گذشت ۴۰ سال از شروع تحقیق در این زمینه، هنوز ابهامات زیادی در خصوص آن وجود دارد. از جمله ویژگی‌های منحصر به فرد این روش ایجاد شرایط برای سنتز نانو ذرات می‌باشد، به طوری که در تحقیق پیش رو با عملیات حرارتی پیش ماده پلیمری سیلوکسان، نانو ذرات سیلیکون کاربرد متبلور شد، که البته به جهت تسهیل این امر از تولوئن به عنوان یک منبع کربن حل شونده در پیش ماده بهره گرفته شد. استفاده از تولوئن یک حد بهینه داشت که فراتر از آن اثر احیای کربوترمال القا شده توسط تولوئن از بین می‌رفت، که این حد بهینه معادل ۳ درصد حجمی به ازای واحد پیش ماده بود. تشکیل نانو ذرات سیلیکون کاربرد توسط آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی رامان (Raman spectroscopy) مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین به جهت سنتز مایکرو/نانو کامپوزیت آلومینا/SiC از پودر کوراندوم با متوسط اندازه ذرات ۵ میکرومتر بهره گرفته شد که بهره‌گیری از درصد‌های مختلف پودر آلومینا زمینه‌های کامپوزیتی با ریزساختارهای کاملاً متنوعی به وجود آمد که در آن‌ها فاز شیشه-سرامیک SiOC نقش‌های متنوعی اعم از پوشش دادن ذرات آلومینا یا برقراری اتصال بین ذرات ایفا می‌کرد. به جهت ارزیابی ریز ساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) بهره گرفته شد.

کلمات کلیدی: سایلوکسان؛ سیلیکون کاربرد؛ کوراندوم؛ مایکرو/نانو کامپوزیت آلومینا/SiC.

## ۱- مقدمه

از حدود چهل سال پیش روشی با عنوان سرامیک مشتق از پلیمر<sup>۱</sup> مطرح شده است که در آن از پلیمرهای حاوی Si برای ساخت سرامیک‌های پیش‌رفته استفاده می‌شود. در وهله‌ی اول تبدیل پلیمر به سرامیک برای محققین جالب بود، اما به مرور زمان خواص منحصر به فرد الیاف<sup>۲</sup>، پوشش‌ها<sup>۳</sup> و قطعاتی که با این روش ساخته می‌شدند نیز توجه همگان را به خود جلب کرد، که از جمله مهم‌ترین آن‌ها خواص دما بالا و مقاومت منحصر به فرد در برابر خزش<sup>۴</sup> بود. به علاوه این مواد مقاومت شیمیایی بالایی از خود نشان داده که این متاثر از ماهیت پیوند کوالانسی در آن است. بروز رفتار متنوع هدایت الکتریکی از این مواد از جمله خواص منحصر به فرد آن است به طوری‌که وابسته به نحوه‌ی عملیات حرارتی، این مواد می‌توانند عایق یا هادی باشند. در کنار این خواص منحصر به فرد، دمای تبدیل پلیمر به سرامیک نیز یکی از ویژگی‌های جالب این روش است، که دمای تبدیل آن‌ها به ماده‌ی آمورف معمولاً چیزی کمتر از ۸۰۰°C است، که همین ویژگی قابل توجه باعث شده تا از این ماده به عنوان عامل اتصال قطعات سرامیکی دمای پایین استفاده شود؛ هرچند که این مطلب مستلزم بهره‌گیری از آن در اتمسفر غیر اکسیدی است. در نهایت این خواص منحصر به فرد باعث بروز استعداد استفاده از این مواد در صنایع مربوط به حوزه انرژی، ساخت اتومبیل، ساخت هواپیما و ابزارآلات برشی شده است و یا حتی در بخش مهندسی شیمی منجر به استفاده از آن‌ها در ساخت پایه کاتالیست و بایوسنسورها شده است. حوزه مطالعاتی

<sup>1</sup> Polymer-Derived Ceramics (PDC)

<sup>2</sup> Fibers

<sup>3</sup> Coatings

<sup>4</sup> Creep Resistance

مهندس مجتبی اکبری،  
نویسنده‌ی اول مقاله، دانشگاه  
علم و صنعت

مربوط به روش PDC حوزه‌ی بین رشته‌ای چه در حوزه فناوری میکرو و چه حوزه فناوری نانو بوده به طوریکه امروزه محققان در زمینه‌ی علم مواد، فیزیک، شیمی، زمین شناسی و مهندسی با آن درگیر هستند.

از جمله ویژگی‌های قابل توجه پیش ماده‌ی مورد استفاده در روش PDC، رفتار ویسکوالاستیک<sup>۱</sup> آن‌ها است؛ به طوریکه قابلیت اضافه شدن اضافه شدن انواع مختلف پرکننده‌ها<sup>۲</sup> را مهیا می‌کند. این پرکننده‌ها می‌توانند فعال<sup>۳</sup> یا خنثی<sup>۴</sup> باشند، به طوریکه پرکننده‌های فعال حین عملیات حرارتی با زمینه‌ی حاوی Si وارد واکنش می‌شود، اما پرکننده‌های خنثی چنین نیستند. از جمله پرکننده‌های خنثی می‌توان به اکسید آلومینیوم<sup>۵</sup> که از مهمترین سرامیک‌های اکسیدی است، اشاره کرد. اهمیت این ماده متأثر از خواص ویژه آن است که با توجه به وجود فازهای مختلف آلومینا کیفیت و شدت این خواص متغیر است. معروف‌ترین و رایج‌ترین فاز آلومینا، آلومینا  $\alpha$  است که دارای خواص دما بالای ویژه‌ای اعم از مقاومت خزشی بسیار بالا و همچنین مقاومت شیمیایی بسیار خوب می‌باشد.

یکی از مشکلات اساسی در خصوص قطعات آلومینایی، زینتر کردن آن‌ها است که به خودی خود و بدون کمک زینتر، با توجه به ماهیت کوالانسی پیوندها امری دشوار و در پاره‌ای از موارد غیرممکن است. این امر منجر به استفاده از کمک زینترهای نظیر اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی می‌شود. استفاده از این کمک زینترها منجر به افزایش استحکام سرد به واسطه‌ی پر شدن تخلخل و اتصال ذرات توسط فاز مذاب می‌گردد اما از کیفیت خواص دما بالای این قطعات به دلیل رفتار ویسکوالاستیک فاز مذاب بین دانه‌ای در دمای بالا، کاسته می‌شود.

با توجه به خواص ویژه مواد حاصل از روش PDC و با توجه به رفتار ویسکوالاستیک آن پیش از عملیات حرارتی امکان شکل دهی قطعات با روش‌های مختلف، از جمله قالب‌گیری تزریقی، اکستروژن، چاپ سه بعدی و ... مهیا می‌شود. استفاده از ماده‌ای مانند پلی سیلوکسان<sup>۶</sup> برای شکل دهی قطعات آلومینایی، جالب به نظر می‌رسد که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است. به واسطه عملیات حرارتی قطعه‌ی حاوی سیلوکسان در اتمسفر احیایی، تبدیل آن به فاز آمورف SiOC صورت می‌گیرد، که با تعمیق عملیات حرارتی، امکان تبلور ذرات نانوسایز SiC مهیا می‌گردد که در نتیجه آن کامپوزیت ماکرو/نانو ساختار  $Al_2O_3$  و SiC تشکیل می‌شود.

## ۲- روش تحقیق

ابتدا صفحه‌ی همزن مغناطیسی گرم شد تا درجه حرارت آن به  $50^\circ C$  برسد. پیش از افزودن پلی سیلوکسان، ۲۰ درصد حجمی الکل پروپانول (به ازای واحد پلی سیلوکسان) اضافه شد. در حین اختلاط به واسطه‌ی مگنت، پلی سیلوکسان آرام آرام اضافه شد. مخلوط به مدت ۲ ساعت هم خورد تا الکل اضافه شده (در ابتدای کار) کاملاً خارج شود. پس از خارج شدن الکل حرارت همزن مغناطیسی، به جهت جلوگیری از جدایش و فرار بودن افزودنی‌های پیش‌رو، قطع گردید. در مورد نمونه‌های حاوی تولوئن، تولوئن در ۱۰ دقیقه‌ی آخر به مخلوط اضافه شد. در مورد نمونه‌های حاوی TTIP نیز همین گونه عمل شد. در مورد نمونه‌های حاوی  $Al_2O_3$  پس از ۳۰ دقیقه اختلاط رزین و الکل، پودر آلومینا به آرامی و طی یک و نیم ساعت به مخلوط اضافه شد.

در نهایت، پس از گذشت دو ساعت، سخت کننده نرمال کیور مربوط به پلی سیلوکسان مورد استفاده به ازای ۵ درصد حجمی پلی سیلوکسان اولیه به مخلوط اضافه شد. سپس مخلوط به وسیله‌ی سرنگ به شکل دلخواه تزریق شد و پس از آن نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در خلاء قرار گرفتند. در راستای تکمیل فرآیند سخت شدن، قطعات تزریق شده در خشک کن و در دمای  $60^\circ C$  قرار گرفتند که این امر به مدت ۲۴ ساعت به طول انجامید.

<sup>1</sup> Viscoelasticity

<sup>2</sup> Fillers

<sup>3</sup> Active Fillers

<sup>4</sup> Inert Fillers

<sup>5</sup> Aluminum Oxide (Alumina)

<sup>6</sup> Poly-Siloxane

عملیات حرارتی نمونه‌ها در کوره‌ی Azar TF5-1720 انجام شد. عملیات حرارتی مورد بحث در چندین مرحله به شرح زیر صورت گرفت:

- افزایش درجه حرارت از محیط تا  $450^{\circ}\text{C}$  طی ۵ ساعت
- توقف در  $450^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت
- افزایش درجه حرارت تا دمای بیشینه با نرخ  $5\text{min}/^{\circ}\text{C}$
- توقف در دمای بیشینه به مدت ۲ ساعت

### ۳- مشخصه یابی

#### ۳-۱- آنالیز فازی

به جهت ارزیابی فازی از دستگاه پراش اشعه ایکس بهره گرفته شد. پراشگر مورد بحث دستگاه Dron-8 بوده که با استفاده از پرتو Cu-K $\alpha$  با طول موج  $1/54$  آنگستروم عمل کرد. شناسایی فازها و آنالیز کمی با استفاده از کارت های مرجع JCPDS و نرم افزار X'pert High score صورت گرفت.

#### ۳-۲- آزمون طیف سنجی رامان (Raman)

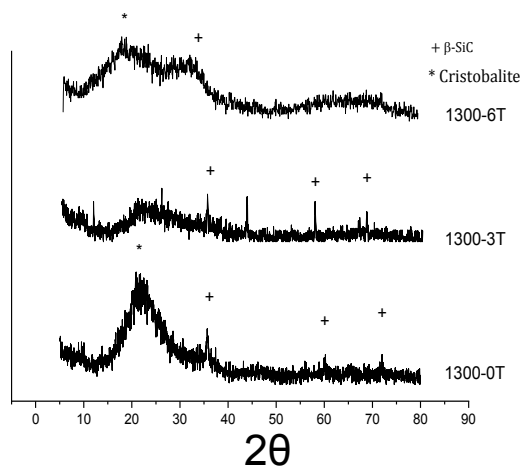
به جهت ارزیابی ساختاری و بررسی حالت‌های کربنی از دستگاه طیف سنج رامان (TEKSAN, Iran) بهره گرفته شده که طول موج پرتو لیزر در آزمون مورد بحث  $532$  نانومتر بود.

#### ۳-۳- بررسی ریز ساختاری

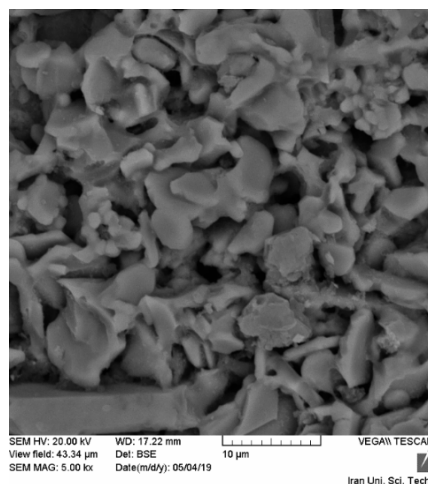
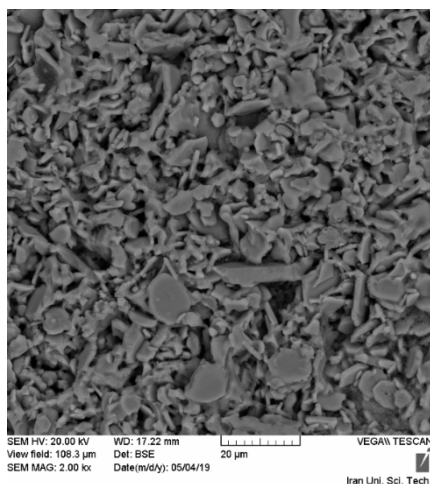
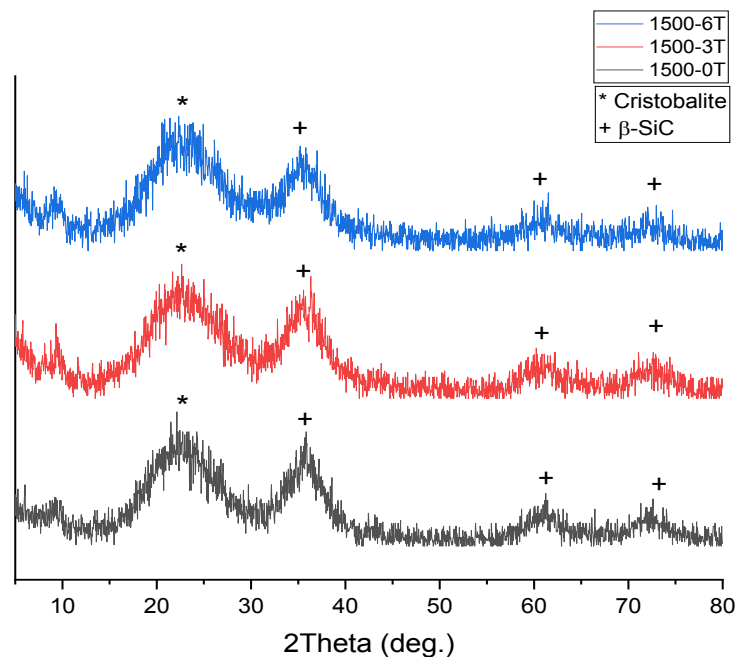
بررسی‌های ریزساختار نمونه‌های با جذب آب صفر، با استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی مدل‌های vega- SEM : TESCAN و FESEM: MIRA3-TESCAN مجهز به آنالیز EDS و X-Ray Map انجام شد. آماده سازی نمونه‌ها برای بررسی میکروسکوپی با پرداخت نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سنباده  $200$  تا  $1500$  و پودر آلومینا  $0/5$  میکرومتر صورت گرفت. عدم توانایی تکنیک SEM در تشخیص ریزساختار نانومتری، منجر به بهره‌گیری از تکنیک FESEM گردید. تکنیک FESEM با استفاده از نشر میدان توسط منبع الکترونی اطلاعات توپوگرافی در بزرگنمایی  $10$  تا  $30000$  برابر با عمق بصری بی‌نهایت فراهم می‌کند.

### ۴- نتایج و بحث

تاثیر مقادیر مختلف تولوئن ( $0$ ،  $3$  و  $6$  درصد حجمی) بر ساختار فازی نمونه‌ها را پس از عملیات حرارتی در  $1300^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. تولوئن یک حلال کاملاً غیر قطبی حاوی کربن بوده (شکل ۱) که ضریب دی الکتریک آن  $2/5$  است [۵۷]. از طرفی ضریب دی الکتریک پلی سیلوکسان حدود  $3$  است، بنابراین می‌توان اذعان کرد این دو حلال از خاصیت امتزاج پذیری خوبی برخوردار هستند.



تاثیر مقادیر مختلف تولوئن (۰، ۳ و ۶ درصد حجمی) بر ساختار فازی نمونه‌ها را پس از عملیات حرارتی در  $1500^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، پیک‌ها پهن بوده و از درجه تبلور کمی برخوردار هستند. راه دیگر افزایش احتمال نظم‌یافتگی، افزایش درجه حرارت حین عملیات حرارتی به جهت افزایش عمق جدایش فاز می‌باشد. مطابق شکل ۲، عملیات حرارتی در  $1500^{\circ}\text{C}$  منجر به افزایش شدت پیک مربوط به فاز غنی از کربن SiOC شده است که در مقایسه 1500-0T با 1300-0T (شکل ۳) این اختلاف مشخص است. با افزایش تولوئن تا ۳ درصد حجمی، شدت پیک مورد بحث افزایش یافته است اما در نمونه 1500-6T شدت آن مجدداً کاسته شده است.



افزایش مقدار آلومینا و به تبع آن کاهش زمینه‌ی SiOC در نمونه‌ی  $70\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ، ویژگی‌های ریزساختاری جدیدی به ارمغان آورده است (شکل ۴). مطابق شکل ۴-الف، در نمونه‌ی  $70\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ، یک زمینه‌ی کاملاً متخلخل بوجود آمده است، که عامل فاصله اندازه‌ی SiOC بین ذرات آلومینایی تقریباً از بین رفته است. مطابق شکل ۵-ب، SiOC ذرات آلومینایی را به صورت کامل پوشش داده است، اما به مانند نمونه‌های  $50\% \text{Al}_2\text{O}_3$  و  $60\% \text{Al}_2\text{O}_3$  بین ذرات فاصله قابل توجهی ایجاد نکرده است. در واقع در این نمونه نقش SiOC که در مقدمه ذکر شد و هدف از این پژوهش نیز همین مطلب بود، به خوبی ایفا شده است و تنها ذرات آلومینا را پوشش داده و به عنوان یک کمک زینتر، منجر به اتصال ذرات آلومینا بهم شده است (شکل ۴-ب). نکته بسیار حائز اهمیت در مورد این کمک زینتر، که خود ماده‌ای با خواص دیرگداز است، عدم تعدیل خواص دما بالای ماده است.

## ۵- نتیجه گیری

- در تحقیق مورد نظر سنتز میکرو/نانو کامپوزیت آلومینا/SiC با موفقیت صورت گرفت و نتایج ذیل حاصل گردید:
- عملیات حرارتی پلی سیلوکسان در اتمسفر احیایی در ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد یک زمینه آمورف سیلیکون اکسی کاربید غنی از اکسیژن و سیلیکون اکسی کاربید غنی از کربن ایجاد کرد.
  - با استفاده از تولوئن تا ۳ درصد حجمی و افزودن آن به پیش ماده، در اثر احیای کربوترمال، تبلور SiC تسهیل شده و این امر در ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ داد، که در گزارش‌های پیشین دمای تبلور چنین فازی بیش از ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده بود.
  - با استفاده از طیف سنجی رامان اندازه ذرات جدایش یافته حاوی کربن گرافیتی که با احتمال زیاد سیلیکون کاربید بود، کمتر از ۵۰ نانومتر ارزیابی شد که این مهم توسط ارزیابی ریزساختاری مورد تایید قرار گرفت.
  - با افزودن پودر  $\alpha$ -آلومینا به پیش ماده سیلوکسان و عدم مشارکت شیمیایی آن حین عملیات حرارتی میکرو/نانو کامپوزیت آلومینا/SiC سنتز شد، به طوری که ریز ساختار نهایی از ریزساختار پودر ماکرو سائز آلومینا به ارث برده شده بود.
  - با افزایش مقدار فاز SiOC ریزساختارهای متنوعی ایجاد شده به طوری که در نمونه حاوی ۵۰ درصد پلی سیلوکسان، زمینه اصلی فاز SiOC بوده و ذرات آلومینا از هم جدایش یافته بودند، اما با کاهش مقدار فاز SiOC تا ۱۰ درصد وزنی، تنها یک پوشش ناقص روی ذرات آلومینا مشاهده شد که البته نقش موثری در اتصال ذرات ایفا می‌کرد.

## مراجع

- [1] P. Colombo, R. Riedel, G. D. Soraru, and H.-K. Kleebe (eds.), "Historical Review of the Development of Polymer Derived Ceramics (PDCs)," pp. 1–13 in Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications. DEStech Publications Inc., Lancaster, PA, 2009.
- [2] F. W. Ainger and J. M. Herbert, "The Preparation of Phosphorus-Nitrogen Compounds as Non-Porous Solids"; pp. 168–82 in Special Ceramics, Edited by P. Popper. Academic press, New York, 1960.
- [3] W. Verbeek, "Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride"; Ger. Offen. 2218960 (Bayer AG), November 8, U.S. Patent No. 3853567, 1973.
- [4] G. Winter, W. Verbeek, and M. Mansmann, "Formkoerper aus Homogenen Mischungen von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid und Verfahren zu Ihrer Herstellung"; Ger. Offen., 2243527, 1974.
- [5] G. Fritz and B. Raabe, "Bildung siliciumorganischer Verbindungen. V. Die Thermische Zersetzung von  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  und  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ," Z. Anorg. Allg. Chem., 286, 149–67 (1956).
- [6] Yajima, J. Hayashi, and M. Imori, "Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength," Chem. Lett., 4 [9] 931–4 (1975).
- [7] S. Bernard, K. Fiaty, D. Cornu, P. Miele, and P. Laurent, "Kinetic Modeling of the Polymer-Derived Ceramics Route: Investigation of the Thermal Decomposition Kinetics of Poly[B-(methylamino)borazine] Precursors into Boron Nitride," J. Phys. Chem. B, 110 [18] 9048–60 (2006).
- [8] Eckel ZC, Zhou C, Martin JH, Jacobsen AJ, Carter WB, Schaedler TA. Additive manufacturing of polymer - derived ceramics. Science. 2016;351:58–62.
- [9] Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x.
- [10] G. Mera and R. Riedel, "Organosilicon-Based Polymers as Precursors for Ceramics"; pp. 51–89 in Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications, Edited by P. Colombo, R. Riedel, G. D. Soraru, and H.-J. Kleebe. DEStech Publications Inc., Lancaster, PA, USA, 2009.
- [11] Ellis RB. Method of making electrically conducting glass and articles made therefrom. U.S. Patent 2,556,616. 1951.
- [12] Mera G, Ionescu E. Silicon-containing preceramic polymers. In: Encyclopedia of polymer science and technology, 4th edn. Matyjaszewski K (ed). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons. Inc.; 2014: pp. 432–64.
- [13] Mera G, Gallei M, Bernard S, Ionescu E. Ceramic nanocomposites from tailor-made preceramic polymers. Nanomaterials. 2015;5:468-540.
- [14] Widgeon SJ, Sen S, Mera G, Ionescu E, Riedel R, Navrotsky A.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR spectroscopic study of nanometer-scale structure and mass fractal characteristics of amorphous polymer derived silicon oxycarbide ceramics. Chem Mater. 2010;22:6221–8.
- [15] Papendorf B, Ionescu E, Kleebe H-J, Linck C, Guillon O, Nonnenmacher K, et al. High-temperature creep behavior of dense SiOC-based ceramic nanocomposites: microstructural and phase composition effects. J Am Ceram Soc. 2013;96:272-80.
- [16] Ionescu E, Balan C, Kleebe H-J, Linck C, Guillon O, Nonnenmacher K, et al. High - temperature creep behavior of SiOC glassceramics: influence of network carbon versus segregated carbon. J Am Ceram Soc. 2014;97:3935–42.
- [17] Rouxel T, Massouras G, Soraru G-D. High temperature behavior of a gel-derived SiOC glass: elasticity and viscosity. J Sol - Gel Sci Technol. 1999;14:87-94.