

## تهیه الیاف کامپوزیتی $YAG/Al_2O_3$ نانو ساختار به روش سل-ژل

مریم شجاعی بهاباد\* و احسان طاهری نساج

تهران - دانشگاه تربیت مدرس - گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۸/۰۷/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۰۹/۳۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۸/۱۱/۱۵

### چکیده

الیاف ترکیبی  $YAG/Al_2O_3$  با استفاده از آب به عنوان حلال و به روش سل-ژل تهیه شدند. این الیاف از مواد اولیه غیرآلی نظیر نمک آلومینیوم، پودر فلز آلومینیوم و اکسید ایتریم آماده شدند. الیاف ژله‌ای شفاف با فرو بردن یک سیم نازک داخل محلول ویسکوز و کشیدن به کمک دست به دست آمدند. تاثیر ایتریا روی کریستالیزاسیون و ریزساختار الیاف بررسی شد. وقتی مقدار ایتریا افزایش یافت، دمای کریستالیزاسیون  $YAG$  کاهش یافته، در حالیکه درجه حرارت تبدیل به فاز آلفا آلومینا افزایش یافت. با این وجود درجه حرارت یکسانی ( $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) برای بدست آوردن الیافی شامل فازهای  $YAG$  و آلومینا لازم است. الیاف ترکیبی حاصله با ریزساختار نانومتری ( $200-100$ ) بوده و در مقایسه با الیاف آلومینا متراکم‌ترند. چنانچه مقدار ایتریا افزایش یابد، قطر الیاف بدست آمده نیز افزایش یافته ولی تراکم و اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: سل-ژل، الیاف  $YAG/Al_2O_3$ ، رئولوژی، ریزساختار، کریستالیزاسیون.

### ۱- مقدمه

عینیت بخشیدن به آن مواد جدیدی بنام کامپوزیت‌ها توسعه یافتند. کامپوزیت‌ها از ترکیب ماده‌ای با مدول و مقاومت بالا به نام تقویت کننده (Reinforcement) و ماده دیگری که زمینه (Matrix) گفته می‌شود، حاصل می‌گردند. تقویت کننده می‌تواند ذرات، الیاف پیوسته (بلند) و یا الیاف ناپیوسته (کوتاه) باشد [۱،۲]. الیاف شکل خاصی از مواد هستند که دارای استحکام و مدول یانگ خیلی بزرگتری نسبت به همان ماده به شکل بالک می‌باشند. استحکام بالای الیاف به دلیل خروج عیوب سطحی در اثر

پیشرفت و توسعه تکنولوژی به همراه طراحی پیشرفته سیستم‌های مختلف صنعتی، مواد جدیدی را می‌طلبد. موادی که قوی‌تر، سخت‌تر، بادوام‌تر و در عین حال سبک‌تر بوده و در برخی موارد خاص نیز از نظر خواصی چون هدایت الکتریکی، خواص مغناطیسی و غیره در سطح مطلوب‌تری قرار داشته باشند. این امر سبب توجه به ترکیب موادی با خواص مختلف با یکدیگر شده و به منظور

\* عهده‌دار مکاتبات: مریم شجاعی بهاباد

نشانی: تهران، دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی و علم مواد

تلفن: ۰۲۱-۸۲۸۸۳۳۰۸، دورنگار: ۰۲۱-۴۴۴۷۴۳۱۹، پست الکترونیکی: [m.shojaieb@modares.ac.ir](mailto:m.shojaieb@modares.ac.ir)

بطور کلی الیاف غیر آلی سنتزی در دو زمینه اصلی کاربرد می‌یابند که عبارتند از [۶]:

- الیاف جهت کاربرد در صنعت کامپوزیت که در این موارد نیاز به الیافی با استحکام و سختی بالا می‌باشد. چنین الیافی بصورت فیلامان‌های پیوسته و بلند (Continuous) اسپین شده و با قطر حدود  $20-10 \mu\text{m}$  می‌باشند.

- الیافی که کاربرد آنها به‌عنوان عایق حرارتی، فیلترهای گازی دما بالا یا کاتالیست و غیره می‌باشد. این الیاف به شکل کوتاه و غیر پیوسته (Discontinuous) اسپین می‌شوند. این دسته از الیاف دارای دیرگدازی بالا، انقباض کم حین کاربرد، استحکام کافی جهت نصب و شوک حرارتی خوب می‌باشند. در میان الیاف اکسیدی و غیراکسیدی، الیاف اکسیدی بدلیل مقاومت اکسیداسیون بالایشان جهت کاربرد در محیط‌های اکسیدی مناسب می‌باشند.

در طول دهه گذشته به دلیل مقاومت خزشی بالای YAG (Yttrium Aluminum Garnet)، تحقیق بر روی الیاف اکسیدی پلی‌کریستال YAG و ترکیبات  $\text{YAG} - \text{Al}_2\text{O}_3$  متمرکز شده است. به دلیل نقطه ذوب بالای ترکیبات سیستم  $\text{YAG} - \text{Al}_2\text{O}_3$  این الیاف در مقایسه با سایر الیاف استحکام کششی خود را در درجه حرارت های بالا ( $1300^\circ\text{C}$ ) نیز حفظ می‌کنند. اگر چه خواص قطعات بالک این ترکیبات بخوبی شناخته نشده‌اند با این حال کاربرد و رفتار این ترکیبات بصورت الیاف در حال مطالعه و تحقیق است.

سل-ژل فرآیندی برای تهیه مواد از طریق تشکیل سل، تبدیل سل به ژل و در پایان خروج حلال می‌باشد. محلول می‌تواند از هر یک از ترکیبات آلی، غیر آلی و نمک‌ها تهیه شود.

سل-ژل (Sol-gel) یک روش شیمی (Chemical method) و یا نزدیک به شیمی می‌باشد که با ایجاد شبکه اکسیدی توسط واکنش‌های پلی‌کندانسیون (Polycondensation) در یک محیط مایع می‌توان اکسیدهای فلزی را به صورت فاز شبه پایدار (Metastable) یا آمورف (Amorphous) ساخت.

آلکوکسیدهای فلزی برای پروسه سل-ژل بسیار مناسب می‌باشند، زیرا به راحتی با آب واکنش می‌دهند و هیدرولیز

تغییر شکل پلاستیک در حین فرآیند کشش می‌باشد [۳]. از جمله الیافی که قبلاً بطور وسیع بکار می‌رفتند، آزیست های فیبری مینرالی بودند که به شکل‌های مختلف و عمدتاً به عنوان عایق‌های حرارتی استفاده می‌شدند. بعدها با پیشرفت ایجاد شده در زمینه کاربرد الیاف، الیاف پیوسته شیشه برای استفاده در صنایع نساجی (جائیکه غیر اشتعال‌پذیری الیاف اهمیت دارد) توسعه یافتند. از الیاف شیشه همچنين می‌توان به‌عنوان تقویت‌کننده در پلاستیک‌ها و سیمان‌ها استفاده کرد. پیشرفت‌های تکنولوژیکی در صنایع هوا - فضا، شیمیایی، سرامیک، متالورژی و هسته‌ای قبل از دهه ۴۰ سبب تقاضا برای مواد قابل کاربرد در درجه حرارت‌های بالا شد. این تقاضا موجب توسعه الیافی با مقاومت حرارتی خیلی بالاتر از الیاف شیشه‌ای شد. بطور همزمان تقاضای صنایع هوا - فضا به قطعات سبک، قوی و مستحکم منجر به پیشرفت قابل ملاحظه‌ای در ویسکرهای تک‌کریستال از موادی نظیر  $\text{SiC}$ ،  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  شد و بعد از آن فیلامان‌های پلی‌کریستال پیوسته از جنس آلومینا و زیرکونیا و سایر اکسیدها توسعه یافتند.

در سال ۱۹۴۲ شرکت Owens Corning الیاف سیلیکا ( $\text{SiO}_2 > 99\%$ ) را به روش خیساندن شیمیایی (Leaching) تولید و در سال ۱۹۹۴ به‌عنوان عایق در هواپیماهای جت آمریکا بکار برد [۴]. در اواسط دهه ۴۰ الیاف آلومینا سیلیکا با دمش جریان مذاب کاتولن تهیه و در عایق‌های حرارتی دما بالا بکار رفتند. با این وجود در تهیه الیاف به روش مذاب محدودیت‌هایی وجود دارد. استفاده از مواد اولیه با دیرگدازی بالا نیاز به درجه حرارت‌های بالا برای تهیه مذاب این ترکیبات داشته و علاوه بر این در حالت مذاب این مواد خواص رئولوژیکی مناسب برای کشیدن به شکل الیاف را ندارند. الیاف تهیه شده به روش مذاب معمولاً قطری بیشتر از  $20 \mu\text{m}$  داشته و نمی‌توان این الیاف را بعنوان تقویت‌کننده بکار برد. به همین دلیل در اواخر دهه ۶۰ توجه به اسپین الیاف از حالت مذاب کم شده و به سمت پروسه سل-ژل و سایر روش‌های شیمیایی سوق پیدا کرد، تا اینکه در سال ۱۹۸۰ اولین الیاف به روش سل-ژل بنام Saffil از جنس آلومینا تهیه شد [۵].

پارامترهایی نظیر ترکیب و دمای عملیات حرارتی بر روی قابلیت الیافی شدن محلول، مورفولوژی، ریز ساختار الیاف و استحاله‌های فازی در سیستم  $Al_2O_3-Y_2O_3$  بررسی گردد. قابل ذکر است که در این کار از هیچ ماده آلی و غیر آلی جهت پایدارسازی محلول و کمک به قابلیت الیافی شدن استفاده نشده تا بتوان به دور از تاثیرات منفی این مواد به محصول مورد نظر دست یافت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه مصرفی

مواد مورد استفاده در این تحقیق و خواص آنها به شرح زیر می باشد:

- آلومینیوم تری کلراید هگزاهیدرات ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ) با خلوص بیشتر از ۹۷ درصد وزنی و تهیه شده از شرکت Merck که برخی خواص آن در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: خواص فیزیکی و شیمیایی نمک آلومینیوم تری کلراید هگزاهیدرات.

دماي تجزيه حرارتي	نقطه ذوب	حلاليت در آب ۲۰°C	pH ۲۰°C ۵۰ g/L Water	رنگ	شکل	جرم مولکولي g/mol	دانسيته (۲۰°C) g/cm <sup>3</sup>
°C <1۰۰	°C ~۱۰۰۰	۱۳۳۰ g/L	~ ۲/۵	بي رنگ	جامد	۲۴۱/۴۳	۲/۴ ~

- ایتريم اکساید ( $Y_2O_3$ ) با خلوص ۹۹/۹۹٪ تهیه شده از شرکت Sigma-Aldrich که خواص فیزیکی و شیمیایی آن در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲: خواص فیزیکی و شیمیایی اکسید ایتريم.

شکل	رنگ	جرم مولکولي (g/mol)	دانسيته (g/ml)
جامد	بي رنگ	۲۲۵/۸۱	۵/۰۱

- پودر آلومینیوم فلزی (Al powder) ساخت داخل بوده و زیر نظر دانشگاه مالک اشتر تهیه شده است. خلوص پودر مصرف شده بیش از ۹۹/۵٪ بوده و از جمله ناخالصی‌های عمده آن می توان به آهن و سیلیسیم اشاره کرد. این پودر

(Hydrolysis) می‌شوند. در این میان اکثر مطالعات انجام شده در روش سل-ژل بر روی سیستم‌های سیلیکاتی انجام گرفته است. همان‌طور که می‌دانیم سیلیکون عدد همسایگی ۴ داشته و در مقایسه با فلزات واسطه الکتروپوزیتیو کمتری دارد. بنابراین این ترکیبات در برابر جاذبه‌های هسته‌دوستی (Nucleophilic) تاثیرپذیر نبوده و همین سبب می‌گردد که ترکیبات سیلیکونی پایدار بوده و به راحتی نگهداری شوند [۷]. با این وجود مفاهیم پایه بدست آمده در مورد این سیستم‌ها برای سایر ترکیبات استفاده شده در ساخت مواد ژله‌ای متخلخل قابل به کارگیری می‌باشد. بطور کلی فرآیند سل-ژل در طی چندین مرحله به شرح زیر انجام می‌گیرد:

- هیدرولیز و کندانسیون پیش سازنده‌های (Precursor) مولکولی و تشکیل سل
- ژلاسیون، تبدیل سل به ژل (Gelation)
- پیر شدن (Aging)
- خشک کردن (Drying)
- عملیات حرارتی (Heat treatment)

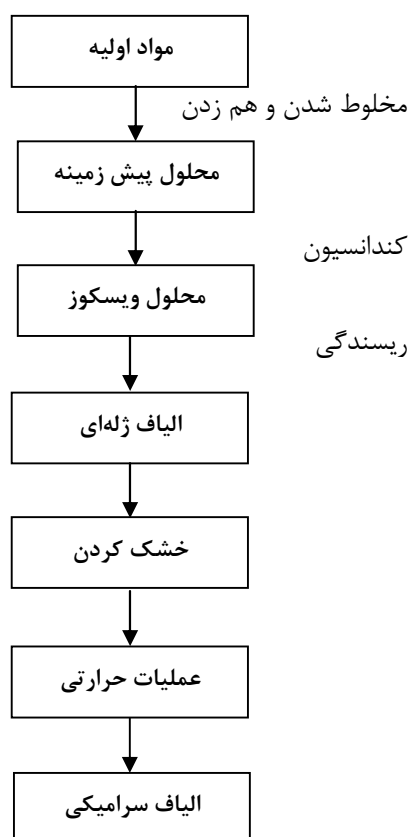
در واکنش کندانسیون معمولا مولکول‌های کوچک مثل آب و یا الکل آزاد می‌شود و این عملیات می‌تواند تا تشکیل مولکول‌های بزرگتر ادامه پیدا کند، که به این فرآیند پلیمریزاسیون (Polymerization) گفته می‌شود. یک پلیمر از صدها منومر تشکیل شده که حداقل قابلیت تشکیل دو باند را دارا باشند. بر اساس نظر Dowda [۷] پلیمریزاسیون در سه مرحله اتفاق می‌افتد:

- پلیمره شدن منومرها و تشکیل ذرات
- رشد ذرات
- اتصال ذرات به یکدیگر و تشکیل زنجیره‌ها به‌طوریکه این شبکه تمام مایع را در بر گرفته و ژل را تشکیل دهد.

واکنش‌های پلیمریزاسیون تحت تاثیر ترکیب مواد اولیه، غلظت، درجه حرارت، pH، افزودنی‌ها، شرایط پیر شدن و خشک کردن است.

در کار پژوهشی حاضر الیاف کامپوزیتی نانوساختار  $YAG-Al_2O_3$  با استفاده از نمک کلراید آلومینیوم، پودر آلومینیوم و اکسید ایتريم در سیستم آبی به روش سل-ژل تهیه شده‌اند. در این تحقیق سعی شده است تا اثر

پودر آلومینیوم به محلول افزوده شده و اضافه کردن پودر آلومینیوم با سرعت ۰/۷۸ گرم در دقیقه صورت می‌گیرد. جهت تسریع در عمل انحلال درجه حرارت محلول به  $98^{\circ}\text{C}$  رسانده شده و در حالی که سیستم با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه بهم زده می‌شد به مدت ۶-۲ ساعت در این دما قرار گرفت. مقدار گرمای اعمال شده و همچنین عمل همزدن در تمام آزمایشات به صورت تقریباً یکسان صورت گرفت. از آنجا که هدف به دست آوردن یک سل پایدار با قابلیت الیافی شدن می‌باشد، در کار پژوهشی حاضر نسبت پودر آلومینیوم به نمک کلرید آلومینیوم (۰/۵۳ تا ۰/۱۴) و همچنین نسبت اسید به آب (۰ تا ۰/۳۶) به صورت نسبت مولی متغیر در نظر گرفته شده و خواص ماکروسکوپی و قابلیت الیافی شدن (Spinnability) محلول‌های حاصله مورد بررسی قرار گرفت تا مقدار بهینه به دست آید. به منظور بررسی تاثیر ایتریا بر روی استحاله‌های فازی و مورفولوژی الیاف حاصله اکسید ایتریم بکار رفته در تهیه محلول‌ها بین ۰ تا ۱۰ درصد وزنی در نظر گرفته شد.

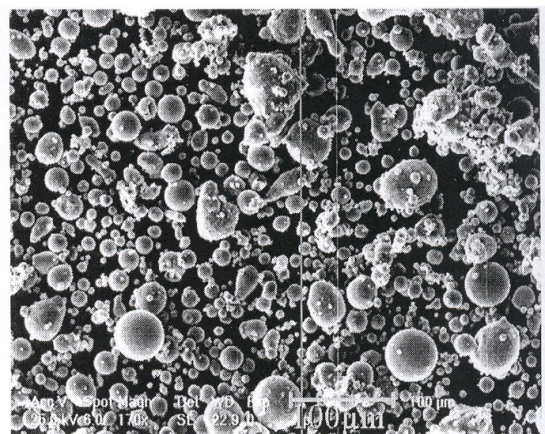


شکل ۳: نمودار گردش مراحل تولید الیاف.

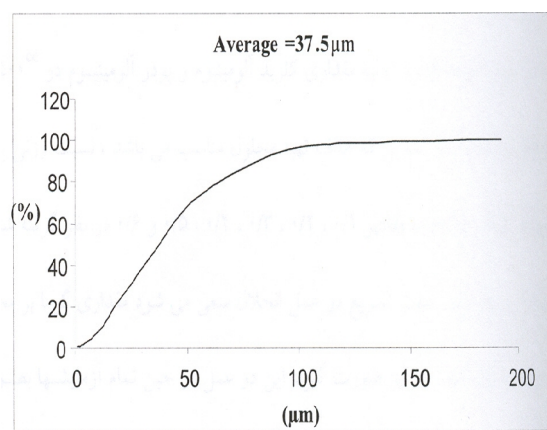
دارای مورفولوژی کروی و با متوسط قطر در حدود  $37.5\ \mu\text{m}$  می‌باشد (شکل‌های ۱ و ۲).

- اسید کلریدریک (HCl) ایرانی مورد استفاده با غلظت یک مولار

- آب مقطر (Distilled Water) تهیه شده در آزمایشگاه



شکل ۱: تصویر SEM پودر آلومینیوم.



شکل ۲: توزیع اندازه ذرات پودر آلومینیوم مصرفی.

## ۲-۲- مراحل تولید الیاف

نحوه ساخت محصول الیافی در این کار پژوهشی در شکل ۳ آورده شده است.

### ۲-۲-۱- تهیه محلول پیش زمینه

برای تهیه محلول اسپینینگ در قدم اول مقداری اکسید ایتریم در  $600\ \text{cc}$  آب مقطر و مقداری اسید کلریدریک ریخته می‌شود. در مرحله بعدی نمک کلرید آلومینیوم و

## ۲-۲-۲- تهیه الیاف ژله‌ای

بعد از انحلال مواد اولیه، محلول حاصل بایستی قابلیت تبدیل به شکل الیاف را داشته باشد، به همین منظور محلول بدست آمده در دمای محیط ( $25^{\circ}\text{C}$ ) رها شده تا با گذشت زمان و افزایش غلظت، محلول قابلیت الیافی شدن را پیدا کند. بعد از رسیدن محلول به یک ویسکوزیته مناسب جهت رسیدن، الیاف ژله‌ای با فرو بردن یک سیم نازک از جنس فولاد زنگ‌نزن به داخل محلول ویسکوز و کشیدن آهسته سیم به کمک دست تهیه شدند. رسیدن الیاف از محلول ویسکوز در دمای محیط با رطوبت نسبی حدود  $50\%$  و با سرعتی حدود  $3-4$  سانتی‌متر در ثانیه صورت گرفت.

## ۲-۲-۳- خشک کردن الیاف

با توجه به اینکه از روش سل - ژل برای تهیه الیاف استفاده شده است، لذا الیاف حاصله دارای مقادیر بالای آب می‌باشند. بنابراین خشک کردن الیاف تحت یک شرایط بحرانی به منظور جلوگیری از ایجاد عیب و تکه‌ای شدن الیاف از ملزومات این مرحله می‌باشد. بدین منظور ابتدا الیاف بعد از رسیدن به مدت  $24$  ساعت در محیط قرار گرفته و سپس به مدت  $24$  ساعت در دمای  $50-45^{\circ}\text{C}$  خشک شدند.

## ۲-۲-۴- عملیات حرارتی الیاف

برای رسیدن به فازهای مدنظر در الیاف ( $\text{YAG}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) لازم است تا الیاف خشک شده تحت عملیات حرارتی قرار گیرند. در کار پژوهشی حاضر عملیات حرارتی طی سه مرحله و به شرح زیر انجام گرفت:

مرحله اول: افزایش دما از دمای اتاق تا  $200^{\circ}\text{C}$  با سرعت حرارت‌دهی  $10$  درجه بر دقیقه و نگهداری در آن دما به مدت یک ساعت

مرحله دوم: حرارت‌دهی از دمای  $200^{\circ}\text{C}$  تا  $600^{\circ}\text{C}$  با نرخ  $5$  درجه بر دقیقه و زمان ماندگاری  $2$  ساعت

مرحله سوم: افزایش دما از  $600^{\circ}\text{C}$  تا دمای بالای  $900^{\circ}\text{C}$  با سرعت حرارت‌دهی  $5$  درجه بر دقیقه و نگهداری به مدت  $4$  ساعت در آن دما جهت کریستالیزاسیون

## ۲-۳-۲- آزمایش‌های انجام شده بر روی محلول و الیاف به دست آمده

## ۲-۳-۲-۱- فازشناسی بوسیله پراش اشعه X (XRD)

به منظور شناسایی فازها در الیاف نهایی بعد از عملیات حرارتی در دماهای مختلف آنالیز اشعه X بوسیله Philips Xpert با کاند مس دارای  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  با طول موج  $1/45060$  آنگستروم انجام شد.

## ۲-۳-۲-۲- آنالیز حرارتی

برای بررسی رفتار حرارتی الیاف به دست آمده از دستگاه STA ساخت شرکت Netzsch آلمان مدل  $429$  استفاده شد. آنالیز حرارتی بر روی  $60$  میلی‌گرم پودر بدست آمده از الیاف خشک شده انجام شده و نمونه حاصل از دمای محیط تا دمای  $1360^{\circ}\text{C}$  با سرعت حرارت‌دهی  $5$  درجه بر دقیقه تحت حرارت قرار گرفت و نتایج حاصل به صورت آنالیز وزنی DTA و TG آمده است.

## ۲-۳-۲-۳- آنالیز SEM

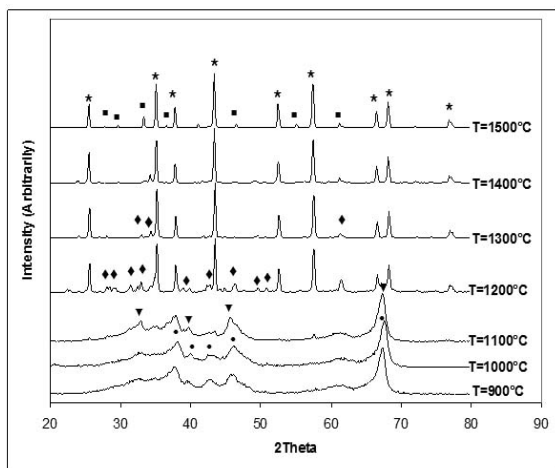
جهت بررسی مورفولوژی و ریزساختار الیاف عملیات حرارتی شده از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (scanning electron microscope) مدل XL30 شرکت Philips استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- تاثیر ایتیریا بر استحاله‌های فازی در الیاف

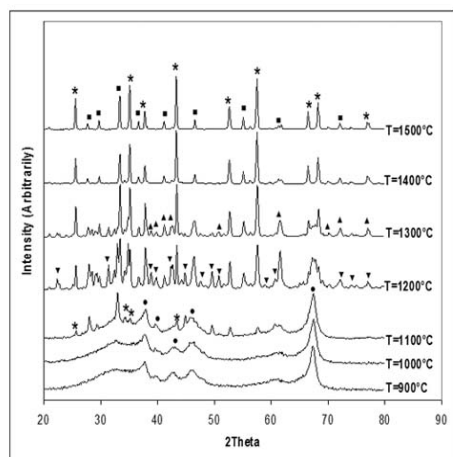
فازهای تشکیل شده در الیاف آلومینا (حاوی صفر درصد وزنی ایتیریا) که در درجه حرارت‌های مختلف به مدت  $4$  ساعت عملیات حرارتی شده‌اند، در شکل  $4$  نشان داده شده است. در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  تنها فاز آلومینای X (با ساختار مکعبی) تشکیل شده است. با افزایش دما تا  $1000^{\circ}\text{C}$  فاز آلومینای X به آلومینای کاپا تبدیل شده و همزمان پیک های مربوط به فاز آلومینای آلفا نیز مشاهده می‌شود. با افزایش دما شدت پیک‌ها افزایش یافته همان طوری که در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  فاز آلفا کاملاً کریستاله می‌شود. با توجه

در سیستم دوتایی ایتریا - آلومینا سه ترکیب وجود دارد که عبارتند از:  $Y_4Al_2O_9$  با ساختار منوکلینیک، ایتریم - آلومینیوم گارنت (YAG,  $Y_3Al_5O_{12}$ ) و ایتریم - آلومینیوم پرووسکایت ( $YAlO_3$ ) که دو ترکیب اولی پایدار و سومی ناپایدار است [۸،۷].



•  $\gamma$ -  $Al_2O_3$ ,  $\nabla$  K-  $Al_2O_3$ , \*  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ ,  $\blacklozenge$   $YAlO_3$  (hexagonal),  $\blacksquare$  YAG

شکل ۵: الگوی پراش اشعه X نمونه‌های حاوی ۲ درصد وزنی ایتریا و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف به مدت ۴ ساعت.



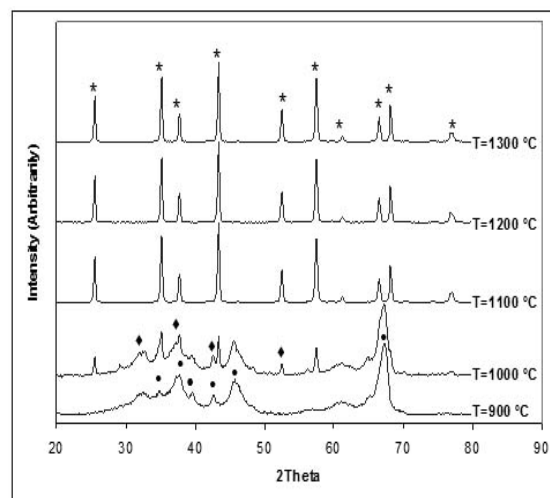
•  $\gamma$ -  $Al_2O_3$ ,  $\nabla$  K-  $Al_2O_3$ , \*  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ ,  $\blacklozenge$   $YAlO_3$  (hexagonal),  $\blacksquare$  YAG

شکل ۶: الگوی پراش اشعه X نمونه‌های حاوی ۴ درصد وزنی ایتریا و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف به مدت ۴ ساعت.

در نمونه‌های ۴، ۶ و ۸ درصد وزنی ایتریا به نظر می‌رسد، ایتریمی که داخل ساختار کریستالی آلومینا شده است، با افزایش دمای عملیات حرارتی با آلومینا واکنش می‌کند و YAP با ساختار و هگزاگونال را بالای دمای  $1000^\circ C$

به روند مشاهده شده در مسیر کریستالیزاسیون آلومینا ( $\alpha \rightarrow k \rightarrow x$ ) و با توجه به تحقیقات انجام شده می‌توان گفت الیاف ژله‌ای قبل از عملیات حرارتی شامل گونه‌های  $Al(OH)_3$  (Pseudogibbsite) می‌باشند [۸].

با عملیات حرارتی نمونه‌های حاوی ۲ درصد وزنی ایتریا در دماهای  $900^\circ C$  و  $1000^\circ C$  مشاهده می‌شود که فاز غالب فاز آلومینای X می‌باشد. با افزایش دما تا  $1100^\circ C$  فاز آلومینای X به کاپا تبدیل شده و همچنین پیک‌های نسبتاً ضعیف مربوط به فاز آلومینای آلفا نیز مشاهده می‌شود. با افزایش دما شدت پیک‌های مربوط به فاز آلفا افزایش یافته و فاز میانی ایتریم آلومینیوم پرووسکایت (YAP:  $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ) با ساختار هگزاگونال در دمای  $1200^\circ C$  کریستاله می‌شود. با افزایش بیشتر دما از شدت پیک‌های YAP هگزاگونال کاسته شده تا اینکه در دمای  $1400^\circ C$  کاملاً ناپدید شده و فاز YAG ظاهر می‌شود (شکل ۵).

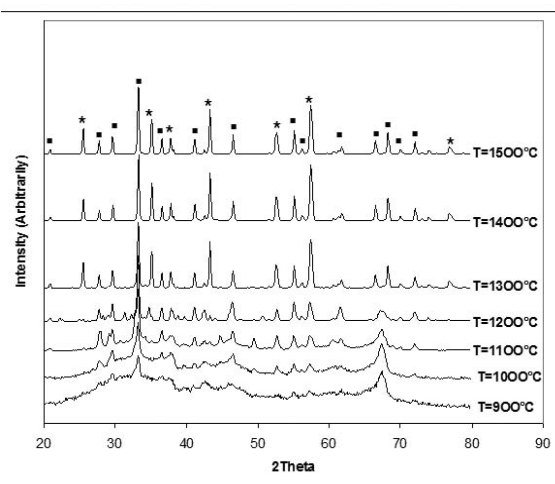


•  $\gamma$ -  $Al_2O_3$ ,  $\blacklozenge$  K-  $Al_2O_3$ , \*  $\alpha$ -  $Al_2O_3$

شکل ۴: الگوی پراش اشعه X نمونه‌های فاقد ایتریا و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف به مدت ۴ ساعت.

الیاف ترکیبی حاوی مقادیر ۴، ۶ و ۸ درصد وزنی ایتریا رفتار کریستالیزاسیون مشابه قبل از خود نشان می‌دهند (شکل‌های ۶ الی ۸). کریستالیزاسیون YAG در این دسته از الیاف در طی چندین مرحله با تشکیل YAP (هگزاگونال و اورتورمبیک) در مراحل میانی کریستالیزاسیون انجام می‌شود.

بطوریکه کریستالیزاسیون فاز YAG در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  شروع شده و بالای دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  الیاف حاصله تنها شامل فازهای آلومینای آلفا و YAG می‌باشند. کریستالیزاسیون YAG به مقدار ایتیریم و دمای عملیات حرارتی بستگی دارد. چنانچه مشاهده می‌گردد با افزایش مقدار ایتیریم درجه حرارت استحاله YAG به دماهای پایین‌تر شیفت پیدا کرده، ولی با این حال برای رسیدن به الیاف ترکیبی شامل فازهای آلومینای آلفا و YAG دمای یکسانی ( $1400^{\circ}\text{C}$ ) لازم است. با توجه به تحقیقات انجام شده چنانچه پودر آلومینا و ایتیریا را به نسبت استوکیومتری با یکدیگر مخلوط کرده و سپس تحت عملیات حرارتی قرار گیرد تا دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  -  $1500^{\circ}\text{C}$  نمی‌توان فاز YAG خالص و آلومینا (بدون حضور فازهای میانی) به دست آورد. برای رسیدن به فاز YAG نیاز به عملیات حرارتی در دمای حدود  $1700^{\circ}\text{C}$  می‌باشد [۹].

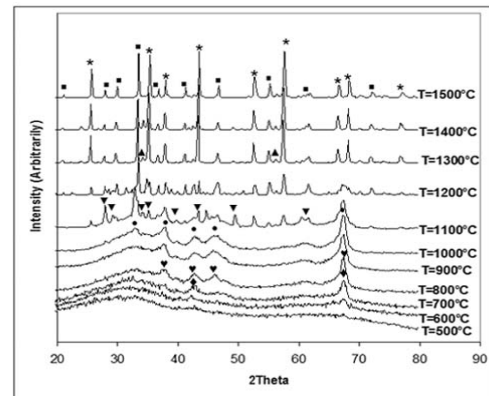


\*  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ■ YAG

شکل ۹: الگوی پراش اشعه X نمونه‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی ایتیریا و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف به مدت ۴ ساعت.

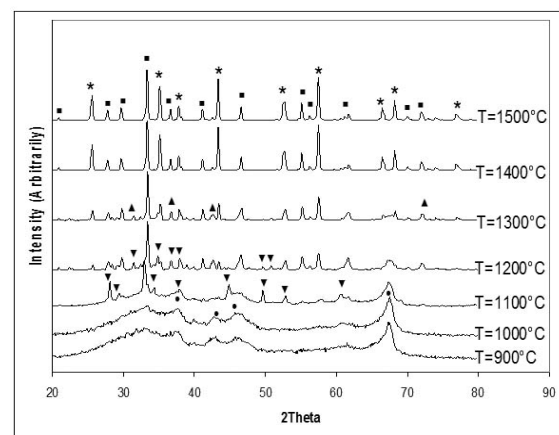
در روش سل-ژل در مقایسه با سایر روش‌ها دمای کمتری برای کریستالیزاسیون فاز YAG لازم است. برای جوانه‌زنی فاز YAG دیفوزیون حالت جامد یون‌های ایتیریم و آلومینیوم ضروری است. در روش سل-ژل از آنجا که درجه بالایی از هم‌وزنی در ترکیب وجود دارد، بنابراین فاصله دیفوزیون کاهش یافته و سبب کاهش دمای کریستالیزاسیون می‌گردد [۱۰]. بدین ترتیب به کمک

بوجود آورده و به طور همزمان کریستالیزاسیون YAG شروع می‌شود. با افزایش بیشتر دما YAP هگزگونال به اورتورمبیک تبدیل شده و شدت نسبی پیک‌های YAG نیز همزمان با آن افزایش یافته تا اینکه بالای دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  فاز اورتورمبیک به طور کامل ناپدید می‌شود.



◆  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ●  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ , \*  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ▼  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (hexagonal)  
▼  $\text{YAlO}_3$  (hexagonal), ▲  $\text{YAlO}_3$  (orthorhombic), ■ YAG

شکل ۷: الگوی پراش اشعه X نمونه‌های حاوی ۶ درصد وزنی ایتیریا و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف به مدت ۴ ساعت.



●  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ , \*  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ▼  $\text{YAlO}_3$  (hexagonal), ▲  $\text{YAlO}_3$  (orthorhombic), ■ YAG

شکل ۸: الگوی پراش اشعه X نمونه‌های حاوی ۸ درصد وزنی ایتیریا و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف به مدت ۴ ساعت.

با توجه به شکل ۹ الیاف ترکیبی حاوی ۱۰ درصد وزنی اکسید ایتیریم رفتار کریستالیزاسیون متفاوتی نشان می‌دهند. در این الیاف فازهای میانی YAP هگزگونال و اورتورمبیک در حین کریستالیزاسیون مشاهده نمی‌شود. در این دسته از الیاف کریستالیزاسیون YAG به‌طور مشخصی با افزایش مقدار ایتیریم تسریع شده است،

شبکه آلفا آلومینا در الیاف ترکیبی ۴/۷۵۸ آنگستروم می-رسد [۱۰]. این بدان علت است که یون‌های ایتیریم بطور ناپایدار در آلومینا حل شده و سبب افزایش ثابت شبکه می‌شوند. به دنبال افزایش ثابت شبکه فواصل دیفوزیونی افزایش یافته و به دنبال آن دمای استحاله فازی آلومینای آلفا نیز افزایش می‌یابد. بنابراین افزودن ایتیریم نقش مهمی در کریستالیزاسیون آلومینا بازی کرده و کریستالیزاسیون آلومینای آلفا را به تاخیر می‌اندازد.

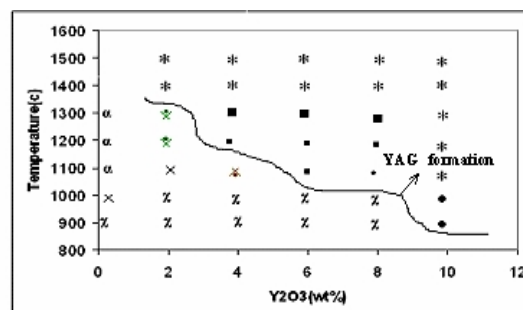
نمودار آنالیز حرارتی همزمان (STA) بر روی نمونه‌های الیافی خشک شده ( $200^{\circ}\text{C}$ ) و پودر شده از دمای محیط تا  $1360^{\circ}\text{C}$  در شکل ۱۱ نشان داده شده است. نمودار آنالیز حرارتی (TG) از دمای محیط تا  $580^{\circ}\text{C}$  کاهش وزنی حدود ۱۵/۳۴٪ را نشان می‌دهد و در دماهای بالاتر وزن نمونه تغییر نمی‌کند. ۸/۹٪ کاهش وزن تا دمای تقریباً  $260^{\circ}\text{C}$  صورت می‌گیرد و با توجه به نمودار DTA تا این دما دو پیک گرماگیر نیز مشاهده می‌شود. فرآیند گرماگیر در این محدوده دمایی مربوط به دی‌هیدراته شدن آب باقی‌مانده در نمونه و تجزیه هیدروکسیدها می‌باشد. از دمای  $260^{\circ}\text{C}$  تا  $580^{\circ}\text{C}$  کاهش جرم حدود ۶/۴۹٪ می‌باشد. کاهش وزن در این محدوده مربوط به تجزیه و خروج کلر بوده و فرآیندی گرماگیر است که سبب افت دما در نمودار DTA می‌گردد. از دمای  $600^{\circ}\text{C}$  تا دمای  $1360^{\circ}\text{C}$  تغییر وزن در نمونه‌ها تقریباً صفر است و با افزایش دما شیب نمودار DTA نیز افزایش می‌یابد. از آنجایی که تبلور واکنشی گرم‌مازاست و با توجه به نتایج آزمون XRD افزایش شیب نمودار DTA مربوط به تبلور فازهای میانی آلومینا و ترکیبات آلومینات ایتیریم تا کریستالیزاسیون کامل آلفا آلومینا و YAG می‌باشد.

### ۳-۲- تاثیر ایتیریم بر مورفولوژی الیاف

با بررسی خواص ماکروسکوپی (زمان هیدرولیز و کندانسیون، ریسندگی، ژلاسیون و قابلیت الیافی شدن) محلول‌های پیش‌زمینه با نسبت‌های مختلف مواد اولیه محلول حاوی ۶ درصد وزنی ایتیریم، ۱/۸۱ نسبت وزنی پودر آلومینیوم به نمک آن و ۰/۱۸ نسبت مولی اسید به آب بعنوان محلول بهینه جهت تهیه الیاف انتخاب شده است. با توجه به آنالیز XRD الیاف ژله‌ای به دست آمده از این

روش سل-ژل بدلیل هم‌وزنی بالای روش و حل شدن مواد در حد مولکولی می‌توان دمای کریستالیزاسیون نمونه‌های حاوی فاز خالص آلومینا و YAG را تا  $1400^{\circ}\text{C}$  کاهش داد.

محققین به این نتیجه رسیده‌اند که استحاله‌های فازی آلومینا که منجر به تشکیل آلفا آلومینا می‌شود، در کنار تمام مزایایی که دارد، به نحوی صورت می‌گیرد که با توجه به تاثیرات منفی آن بر خواص مکانیکی، باید تشکیل آلفا آلومینا را به تاخیر انداخت [۱۱]. احتمالاً با تاخیر تبدیل فازی آلفا آلومینا رشد کریستال‌های کوراندوم رخ نمی‌دهد و بنابراین استحکام الیاف کاهش نمی‌یابد.



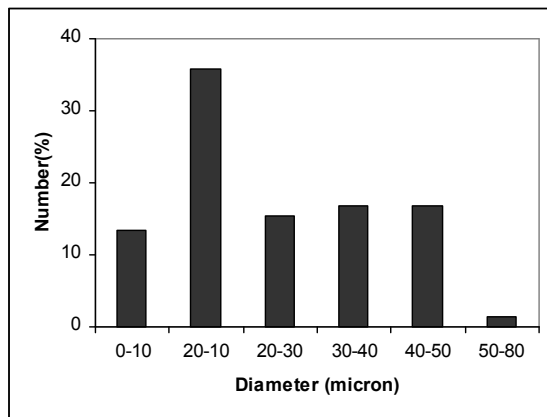
- χ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- k-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- YAG
- \* YAG+ α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- YAG+ α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+YAlO<sub>3</sub>(hexagonal)
- YAG+ α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+YAlO<sub>3</sub>(orthorhombic)
- × k-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- × α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ YAlO<sub>3</sub>(hexagonal)
- \* α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ YAlO<sub>3</sub>(hexagonal)+ χ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- YAG+ YAlO<sub>3</sub>(hexagonal)

شکل ۱۰: نقش اکسید ایتیریم بر استحاله‌های فازی آلومینا و YAG.

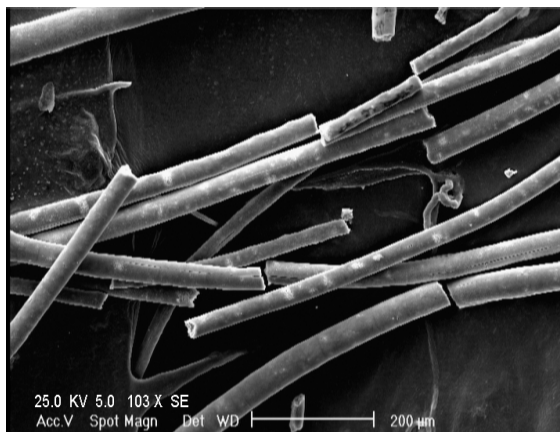
با توجه به نتایج حاصل از الگوی اشعه X (XRD) و مقایسه نمونه‌های حاوی ایتیریم و نمونه صفر درصد وزنی ایتیریم دیده می‌شود، چنانچه ایتیریم افزایش دمای کریستالیزاسیون فاز آلومینای آلفا نیز افزایش می‌یابد (شکل ۱۰). دیده شده است که ثابت شبکه در الیاف آلومینای عملیات حرارتی شده در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت ۴/۷۵۸۲ آنگستروم بوده و برای الیاف ترکیبی  $\text{YAG}-\text{Al}_2\text{O}_3$  مقدار ۴/۷۵۹۱ آنگستروم است. این مساله به دلیل جانشینی یون‌های ایتیریم در ساختار آلومینای آلفا می‌باشد که سبب افزایش ثابت شبکه آلومینا شده است. با این وجود با افزایش دما تا  $1400^{\circ}\text{C}$  ثابت



بیشتری دارند. تراکم خیلی خوب الیاف ترکیبی در مقایسه با الیاف آلومینا به دلیل نحوه شکل‌گیری فاز YAG در ساختار این الیاف است. در الیاف ترکیبی در حین عملیات حرارتی فاز انتقالی  $YAlO_3$  به وجود می‌آید که نسبت به خود فاز کریستالی YAG قابلیت سینترپذیری بهتری دارند. در عین حال تبدیل  $YAlO_3$  به ساختار شامل فاز  $\alpha$  آلومینا و YAG به همراه ۱۱٪ انبساط حجمی است [۱۲].



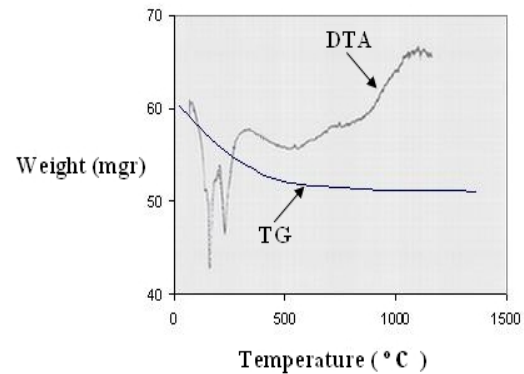
شکل ۱۳: توزیع قطر الیاف حاوی ۶ درصد وزنی ایتریا بعد از عملیات حرارتی در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت.



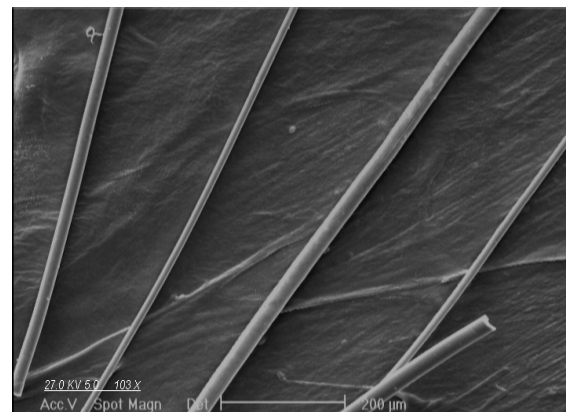
شکل ۱۴: الیاف  $YAG/Al_2O_3$  حاوی ۱۰ درصد وزنی ایتریا بعد از عملیات حرارتی در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت.

نتایج XRD الیاف حاوی ۶ درصد وزنی ایتریا در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد در مسیر عملیات حرارتی الیاف در این دما علاوه بر تشکیل فاز انتقالی  $YAlO_3$ ، فاز YAG نیز تشکیل شده است. بنابراین انبساط ناشی از تبدیل این فاز نیمه‌پایدار به فاز پایدار YAG سبب پر شدن و در نهایت حذف تخلخل‌ها می‌گردد.

محلول در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  تحت عملیات حرارتی قرار گرفته و الیاف ترکیبی حاوی ۲۰ درصد حجمی YAG بدست آمد (شکل ۱۲).



شکل ۱۱: منحنی آنالیز حرارتی همزمان (STA)، بر روی الیاف حاوی ۶ درصد وزنی ایتریا از دمای اتاق تا  $1360^{\circ}\text{C}$  با سرعت ۵ درجه بر دقیقه.

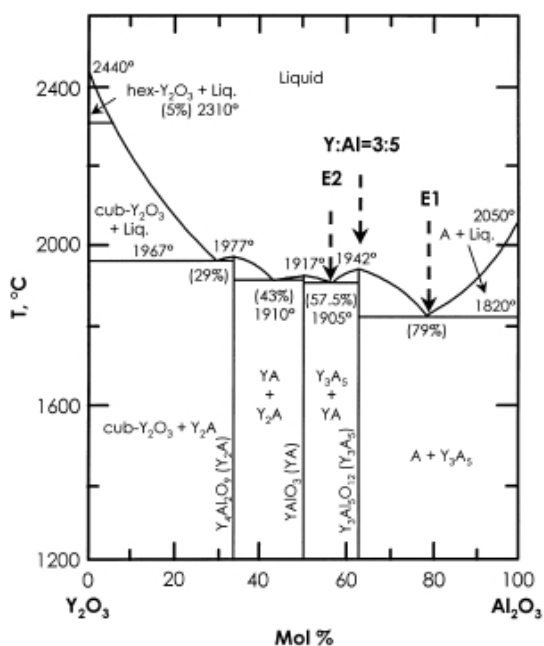


شکل ۱۲: الیاف  $YAG/Al_2O_3$  حاوی ۶ درصد وزنی ایتریا بعد از عملیات حرارتی در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، الیاف به‌دست آمده دارای قطر یکنواخت و دارای توزیع قطری مطابق شکل ۱۳ می‌باشند. مطابق شکل‌های ۱۴ و ۱۵ با افزایش مقدار ایتریا تا ۱۰ درصد وزنی، قطر الیاف حاصله افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار ایتریا در محلول‌ها در ویسکوزیته‌های بالاتری قابلیت الیافی شدن داشته و الیاف ژله‌ای تهیه شده از این محلول‌ها قطر بیشتری داشته و بدین ترتیب الیاف ضخیم‌تری بدست می‌آید.

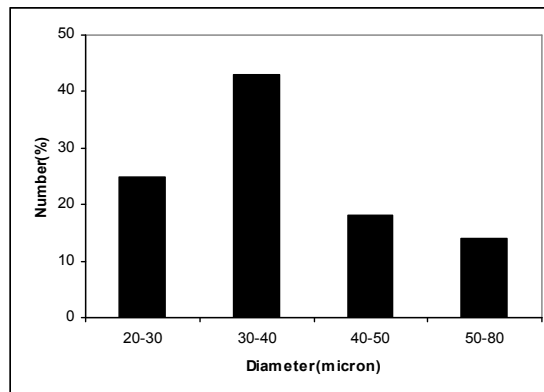
شکل‌های ۱۶ و ۱۷ سطح مقطع یک فیبر آلومینا (فاقد ایتریا) و یک فیبر ترکیبی (شامل ۶ درصد وزنی اکسید ایتریم) نشان داده شده است. با توجه به شکل‌ها مشاهده می‌شود، الیاف ترکیبی در مقایسه با الیاف آلومینا تراکم

سیستم دوتایی آلومینا و یتریا حداقل تا دمای ۱۸۲۰ °C فاز مایعی مشاهده نمی‌شود (شکل ۱۸) [۱۳].

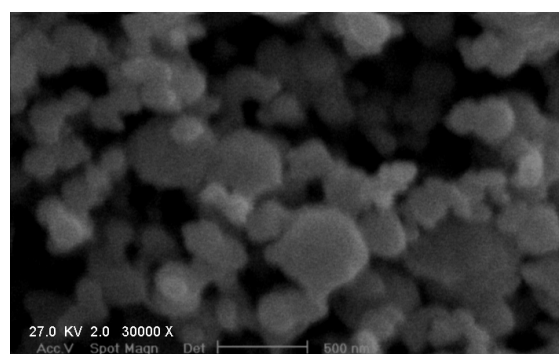


شکل ۱۸: دیاگرام دوتایی یتریا- آلومینا.

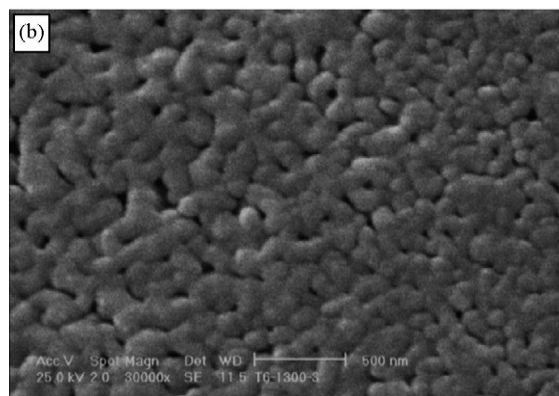
بدلیل هموزنی بالای روش سل-ژل و همچنین حضور یتریا و تشکیل ترکیبات آلومینات یتریمی با نقطه ذوب پایین تر و سینترپذیری بالاتر در مقایسه با آلومینای آلفا، الیاف ترکیبی قابلیت سینترینگ بالاتری داشته و با تشکیل گردنه بین ذرات یک ساختار کرمی شکل را ایجاد می‌کنند. مقایسه ریزساختار الیاف ترکیبی شامل ۶ و ۱۰ درصد وزنی یتریا نشان می‌دهد، الیاف به دست آمده دارای ریزساختار بسیار ریز در حد نانومتر بوده و قابلیت سینترینگ الیاف ترکیبی با مقدار یتریا نسبت مستقیم نداشته و با افزایش یتریا تا ۱۰ درصد وزنی از میزان تراکم الیاف کاسته می‌شود (شکل‌های ۱۹ و ۲۰). افزایش مقدار یتریا تا ۱۰ درصد وزنی تشکیل فاز YAG را تسریع کرده و از تشکیل فازهای میانی آلومینات یتریم جلوگیری می‌کند. به دلیل ممانعت از تشکیل ترکیبات نیمه پایداری که به سینترینگ بهتر کمک می‌کنند، این دسته از الیاف نسبت به الیاف حاوی ۶ درصد وزنی از تراکم کمتری برخوردارند. بنابراین می‌توان گفت، افزایش یتریا سبب تاخیر در تراکم الیاف می‌گردد.



شکل ۱۵: توزیع قطر الیاف حاوی ۱۰ درصد وزنی یتریا بعد از عملیات حرارتی در دمای ۱۴۰۰ °C به مدت ۴ ساعت.



شکل ۱۶: سطح مقطع یک فیبر آلومینا عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ °C به مدت ۴ ساعت.



شکل ۱۷: سطح مقطع یک فیبر ترکیبی حاوی ۶ درصد وزنی یتریا و عملیات حرارتی شده در دمای ۱۲۰۰ °C به مدت ۴ ساعت.

در بررسی مورفولوژی الیاف آلومینا و الیاف ترکیبی مشاهده می‌شود که الیاف ترکیبی دارای ساختاری کرم مانند (Vermicular) می‌باشند. با توجه به شکل‌ها به نظر می‌رسد که الیاف ترکیبی در مقایسه با الیاف آلومینا قابلیت سینترینگ بهتری دارند. با توجه به دیاگرام فازی

گارنت تسریع می‌گردد. ولی با این حال برای رسیدن به الیاف ترکیبی شامل فازهای آلفا آلومینا و ایتیریم آلومینیوم گارنت دمای یکسانی (۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) لازم است.

الیاف ترکیبی با ریزساختار نانومتری در محدوده ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر بوده و در مقایسه با الیاف آلومینای خالص تراکم بیشتری دارند. الیاف ترکیبی ساختار کرم مانند داشته و با افزایش ایتیریا دانه ریزتر شده و در عین حال تراکم آنها کمتر می‌شود.

پیرشدن الیاف در دمای محیط سبب ظهور ترک و عیوب زیادی در الیاف قبل و بعد از عملیات حرارتی می‌گردد.

علاوه بر تهیه الیاف در کار پژوهشی حاضر به کمک روش سل-ژل نانوپودر آلومینا و نانوپودر کامپوزیتی آلومینا- ایتیریا با ابعاد ۱۰۰-۳۲ نانومتر نیز تهیه شدند.

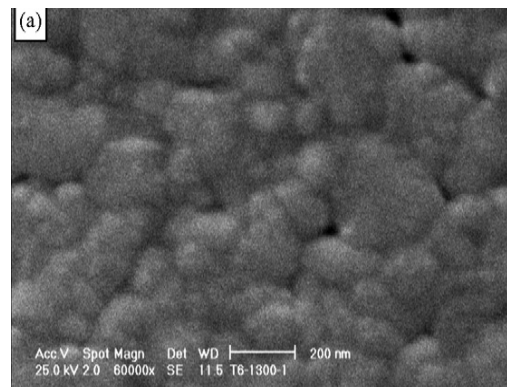
### سپاسگزاری

وظیفه خود می‌دانیم از راهنمایی‌های ارزنده اساتید دانشگاه تربیت مدرس در راستای ویرایش مقاله، و مسئولین و کارشناسان محترم آزمایشگاه‌های دانشگاه تربیت مدرس و تمام افرادی که ما را در انجام این پروژه یاری نمودند تشکر و قدردانی نماییم.

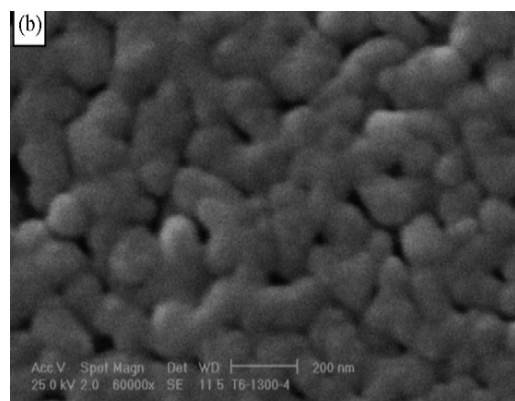
### مراجع

- [1] A. Kelly, "Composite Material", John Wiley & Sons, City, 1994.
- [2] S.T. Peters, "Handbook of Composite", Chapman & Hall, London, 1998.
- [3] A.R. Bunsell, "Fiber Reinforcement for Composite Material", Elsevier, Amesterdam 1998.
- [4] Y. Liu, Z.F. Zhang, J. Halloran, *Journal of American Ceramic Society*, **81**, 1998, 629.
- [5] W. Watt, B.V. Perov, "Handbook of Composite", Elsevier, Amesterdam, Publisher, North Hollan, 1985.
- [6] R. Kruger, W. Glaubitt, *Journal of American Ceramic Society*, **85**, 2002, 2827.
- [7] G. Dowda, *Journal of Materials Science Letter*, **5**, 1986, 1029.
- [8] T. Mah, T.A. Parthasarathy, M.D. Petry, *Ceram. Eng. Sci. Proc*, **14**, 1993, 622.
- [9] V.P.K. Chakrabarty, M. Chttejee, B. Siladitya, *Ceramics International*, **25**, 1999, 539.
- [10] A. Towata, H.J. Hwang, M. Yasuoka, *Journal of American Ceramic Society*, **81**, 1998, 2469.
- [11] M.C. Cinibulk, *Journal of American Ceramic Society*, **87**, 2004, 692.
- [12] W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider, "High Temperature Ceramic Matrix Composites", *4th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC4)*, Munich, Germany, 2000.

یکی از مکانیزم‌هایی که سبب افزایش و حفظ استحکام الیاف ترکیبی می‌شود، حضور YAG داخل زمینه است. حضور YAG در زمینه آلومینا سبب کند شدن سرعت تراکم در حین عملیات حرارتی شده و به دنبال آن توانایی توقف ترک بوسیله زمینه افزایش می‌یابد. ایتیریا در مرز دانه‌های آلومینا جدا شده و با کاهش نفوذ مرز دانه‌ای سرعت تراکم را کم و از رشد دانه‌ها جلوگیری می‌کند [۱۴]. در بررسی ریزساختار الیاف حاصله با درصدهای مختلف ایتیریا مشاهده شد، چنانچه مقدار ایتیریا افزایش یابد، ریزساختار دانه ریزتری می‌توان بدست آورد (شکل‌های ۱۹ و ۲۰).



شکل ۱۹: سطح مقطع یک فیبر ترکیبی حاوی ۶ درصد وزنی ایتیریا و عملیات حرارتی شده در دمای ۱۳۰۰ °C به مدت ۴ ساعت.



شکل ۲۰: سطح مقطع یک فیبر ترکیبی حاوی ۱۰ درصد وزنی ایتیریا و عملیات حرارتی شده در دمای ۱۳۰۰ °C به مدت ۴ ساعت.

### ۴- نتیجه‌گیری

با افزایش مقدار ایتیریا تبلور فاز آلفا آلومینا به تاخیر افتاده و در مقابل کریستالیزاسیون فاز ایتیریم آلومینیوم

[14] M.T. Tsai, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **298**, 2002, 116.

[13] K. Okada, T. Motohashi, Y. Kameshima, *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 2000, 561.