

بررسی رفتار کریستالیزاسیون الیاف ژله‌ای آلومینا-ایتريا عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف

مریم شجاعی بهاآباد*، احسان طاهری نساچ** و رحیم نقی زاده***
*کارشناس ارشد سرامیک، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس
**دانشیار گروه مواد، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس
***مربی آموزشی گروه مواد، دانشکده متالورژی دانشگاه علم صنعت

چکیده

الیاف سرامیکی کاربردهای زیادی به‌عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی دارند. روش‌های مختلفی برای تهیه الیاف سرامیکی وجود دارد. در کار پژوهشی حاضر الیاف YAG/Al_2O_3 به روش سل-ژل و با استفاده از آب به‌عنوان حلال تهیه شدند. این الیاف با استفاده از نمک آلومینیوم، پودر فلز آلومینیوم و ایتريا به دست آمدند. الیاف ژله‌ای با فروردن یک سیم نازک فلزی داخل یک سل ویسکوز و کشیدن آن به کمک دست تهیه شدند. رفتار کریستالیزاسیون الیاف غیر کریستالی با استفاده از آنالیز حرارتی STA تعیین شد. ترکیب فازی الیاف عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف به کمک آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد، کریستالیزاسیون فازهای آلفا آلومینا و YAG در الیاف ژله‌ای در دمای $1100^{\circ}C$ شروع و در دمای $1400^{\circ}C$ تکمیل می‌شود. تصاویر تهیه شده به کمک میکروسکوپ الکترونی (SEM) نشان داد، الیاف بعد از عملیات حرارتی دارای یک ساختار بسیار ریز ($100-200$ نانومتر) می‌باشند.

واژه‌های کلیدی

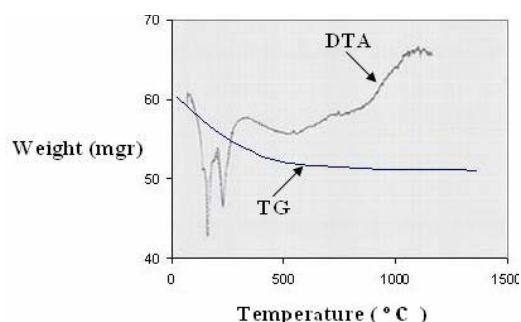
سل-ژل؛ الیاف YAG/Al_2O_3 ؛ ریز ساختار؛ رفتار کریستالیزاسیون؛ آنالیز حرارتی

۱- مقدمه

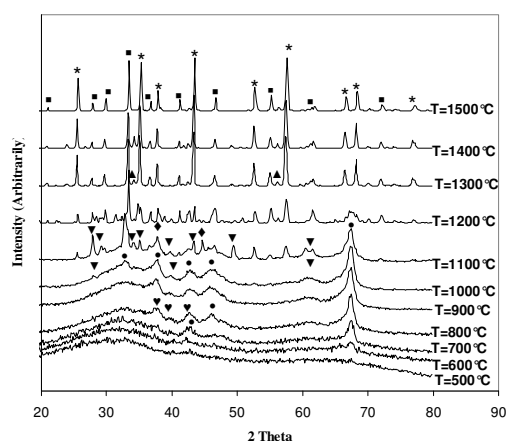
پیشرفت و توسعه تکنولوژی به‌همراه طراحی پیشرفته سیستم‌های مختلف صنعتی، مواد جدیدی را می‌طلبد. موادی که قوی‌تر، سخت‌تر، بادوام‌تر و در عین حال سبک‌تر بوده و در برخی موارد خاص نیز از نظر خواصی چون هدایت الکتریکی، خواص مغناطیسی و غیره در سطح مطلوب‌تری قرار داشته باشند. این امر سبب توجه به ترکیب موادی با خواص مختلف با یکدیگر شده و به منظور عینیت بخشیدن به آن مواد جدیدی به نام کامپوزیت‌ها توسعه یافتند. صنایع شیمیایی، خودرو سازی و هوافضا نیاز به موادی با استحکام مکانیکی و مقاومت حرارتی

عالی دارند.

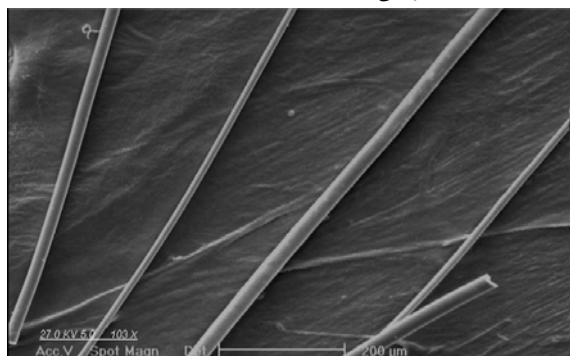
بدین ترتیب تقاضا برای موادی با راندمان مکانیکی و حرارتی بالا و در عین حال سبک منجر به توسعه و رونق کامپوزیت‌های زمینه فلزی (MMC) و سرامیکی (CMC) می‌گردد. علاوه بر کاربردهای گفته شده تردی ذاتی سرامیک‌ها به عنوان مواد مهندسی یک مشکل اصلی است که استفاده از الیاف پیوسته تقویت‌کننده (بهتر است بگوییم تقویت‌کننده‌های فیبری پیوسته) در زمینه سرامیکی یک راه حل بسیار خوب بشمار می‌آید [۱]. در این میان الیاف سرامیکی با ترکیبی از خواص مکانیکی (استحکام کششی و مدول الاستیسیته بالا) و خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب (دانسیته پایین، ضریب انبساط



شکل (۱): منحنی آنالیز حرارتی، STA، بر روی الیاف حاوی ۶ درصد وزنی ایتریا



شکل (۲): الگوی پراش اشعه X نمونه های حاوی ۶ درصد وزنی ایتریا و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف بمدت ۴ ساعت



شکل (۳): الیاف YAG/Al₂O₃ حاوی ۶ درصد وزنی ایتریا بعد از عملیات حرارتی در دمای ۱۴۰۰ °C بمدت ۴ ساعت

سل_ژل می توان الیاف را از پیش زمینه های الکوکسیدی و یا نمک های کلریدی و نیتراتی محلول تهیه کرد.

در کار پژوهشی حاضر الیاف ترکیبی YAG-Al₂O₃ با

حرارتی پایین، خنثی بودن، نقطه ذوب بالا و پایداری ترمومکانیکی خوب در اتمسفرهای اکسیدی و احیایی) به عنوان فاز تقویت کننده مورد توجه و جذاب هستند [۴-۲].

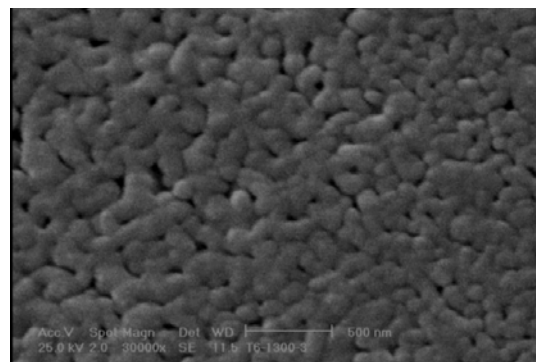
در میان الیاف استفاده شده، الیاف غیر اکسیدی خواص مکانیکی خیلی خوبی در دمای اتاق و در درجه حرارت های بالا از خود نشان می دهند. ولی با این وجود کاربرد این الیاف به اتمسفرهای خنثی محدود شده و نمی توان از آنها به مدت طولانی در اتمسفر محیط استفاده کرد. بدین ترتیب استفاده از الیاف اکسیدی برای کاربرد در اتمسفرهای اکسیدی ضروری به نظر می رسد. با این حال دمای کارکرد این الیاف به محدوده دمایی ۱۲۰۰-۱۰۰۰ °C محدود شده و بالاتر از این محدوده الیاف دچار خزش شده و استحکام آنها به شدت افت می کند. افت سریع استحکام در این الیاف به دلیل رشد دانه و سرعت خزش بالای ناشی از مکانیزم خزش دیفوزیونی است [۵]. الیاف اکسیدی تجاری رایج بر پایه آلومینا هستند. اما کاهش استحکام و خواص خزشی این الیاف بالای دمای ۱۰۰۰ °C سبب محدودیت در کاربرد این الیاف می گردد [۶]. افت سریع استحکام به دلیل رشد دانه و سرعت خزش بالا (ناشی از مکانیزم خزش دیفوزیونی) در اثر لغزش مرز دانه می باشد. دیده شده است که مقاومت خزشی سرامیک های پلی کریستال با افزودن ذرات سخت ثانویه بهبود می یابد. در این میان اگر بخواهیم اثر ترکیب را در نظر بگیریم، به خوبی معین شده است که حضور ۲۰-۱۰ درصد حجمی از فاز ثانویه در زمینه در افزایش خواص خیلی مؤثر است [۷]. فاز YAG به دلیل مقاومت خزشی عالی و نقطه ذوب بالای آن (۱۹۴۰ °C) به عنوان یک کاندیدای اولیه برای سخت کردن آلومینا به حساب می آید [۸]. بدین ترتیب انتظار می رود که الیاف YAG-Al₂O₃ در مقایسه با الیاف آلومینا و YAG مقاومت خزشی و استحکام بالاتری داشته باشند [۹-۱۰]. الیاف ترکیبی را می توان با هریک از روش های (Laser Heated ، EFG (Edge-defined Film-fed Growth) Float Zone) [۱۱]، سرد کردن مذاب های یوتکتیکی [۱۲] و یا به روش سل_ژل تهیه کرد. در روش

کلریدریک ایرانی با غلظت یک مولار استفاده شده است. برای تهیه محلول اسپینینگ در قدم اول مواد اولیه با نسبت‌های مناسب مخلوط و در حالی که سیستم هم‌زده می‌شد به مدت ۶-۲ ساعت حرارت داده شد. بعد از رسیدن محلول به یک ویسکوزیته مناسب جهت رسیدن، الیاف ژله‌ای با فرو بردن یک سیم نازک از جنس فولاد زنگ نزن به داخل محلول ویسکوز و کشیدن آهسته سیم به کمک دست تهیه شدند. الیاف بعد از رسیدن به مدت ۲۴ ساعت در محیط قرار گرفته و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای 50 ± 45 خشک شدند. بعد از خشک شدن الیاف در دماهای مختلف تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. به منظور شناسایی فازها در الیاف نهایی بعد از عملیات حرارتی در دماهای مختلف آنالیز اشعه X به وسیله Philips Xpert با کاتد مس داری $K\alpha$ با طول موج $1/45060$ آنکستروم انجام شد. برای بررسی رفتار حرارتی الیاف بدست آمده از دستگاه STA ساخت شرکت Netzsch آلمان مدل ۴۲۹ استفاده شد.

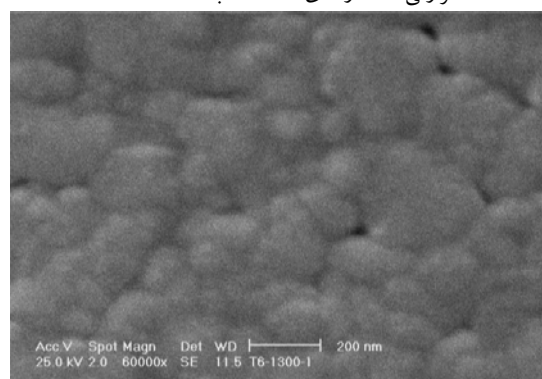
آنالیز حرارتی بر روی ۶۰ میلی گرم پودر بدست آمده از الیاف خشک شده انجام شده و نمونه حاصل از دمای محیط تا دمای 1360 C با سرعت حرارت دهی ۵ درجه بر دقیقه تحت حرارت قرار گرفت و نتایج حاصل به صورت آنالیزوزنی DTA و TG آمده است. جهت بررسی مورفولوژی و ریز ساختار الیاف عملیات حرارتی شده از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل XL30 شرکت Philips استفاده شد.

۳- یافته‌ها و بحث

نمودار آنالیز حرارتی (STA) بر روی نمونه‌های الیافی خشک شده ($200 \pm$ C) و پودر شده از دمای محیط تا 1360 C در شکل (۱) نشان داده شده است. نمودار آنالیز حرارتی، TG، از دمای محیط تا 580 C کاهش وزنی حدود $15/34$ ٪ را نشان می‌دهد و در دماهای بالاتر وزن نمونه تغییر نمی‌کند. $8/9$ ٪ کاهش وزن تا دمای تقریباً 260 C صورت می‌گیرد و با توجه به نمودار DTA تا این دما دو پیک گرماگیر نیز مشاهده می‌شود.



شکل (۴): سطح مقطع یک فیبر ترکیبی حاوی ۶ درصد وزنی ایتریا و عملیات حرارتی شده در دمای 1400 C بمدت ۴ ساعت



شکل (۵): سطح مقطع یک فیبر ترکیبی حاوی ۶ درصد وزنی ایتریا و عملیات حرارتی شده در دمای 1400 C بمدت ۴ ساعت

استفاده از نمک کلرید آلومینیوم، پودر آلومینیوم و اکسید ایتریم در سیستم آبی به روش سل-ژل تهیه شده‌اند. قابل ذکر است که در این کار از هیچ ماده آلی و غیر آلی جهت پایدار سازی محلول و کمک به قابلیت الیافی شدن استفاده نشده تا بتوان به دور از تأثیرات منفی این مواد به محصول مورد نظر دست یافت.

۲- مواد و روش تحقیق

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

آلومینیوم تری کلراید هگزا هیدرات با خلوص بیشتر از ۹۷٪ و تهیه شده از شرکت Merck، ایتریم اکساید با خلوص ۹۹/۹۹٪ تهیه شده از شرکت Sigmaaldrich، پودر آلومینیوم فلزی ساخت داخل و با خلوص بیش از ۹۹/۵٪، اسید

آلومینات ایتریم با ساختار اورتورومبیک تبدیل می‌شود. همزمان شدت پیک‌های آلفا آلومینا و YAG افزایش یافته تا اینکه در دمای 1400°C فازهای میانی آلومینات ایتریم ناپدید شده و الیاف تنها شامل فازهای آلفا آلومینا و YAG باشند.

♦ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, • $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, * $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ♥ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$
 ▼ YAP (hexagonal), ▲ YAP (orthorhombic), ■ YAG
 الیاف ژله‌ای به دست آمده در دمای 1400°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفته و الیاف ترکیبی آلومینا- YAG به دست آمد (شکل ۳).

همان‌طور که مشاهده می‌شود، الیاف به دست آمده دارای قطر یک‌نواخت می‌باشند. در بررسی مورفولوژی الیاف آلومینا و الیاف ترکیبی مشاهده می‌شود که الیاف ترکیبی دارای ساختاری کرم مانند (Vermicular) می‌باشند (شکل‌های ۴ و ۵). همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود الیاف حاصله دارای ساختاری متراکم و بسیار ریز (۱۰۰-۲۰۰ نانومتر) می‌باشند.

به دلیل حل شدن مواد در حد مولکولی، سل - ژل روشی است که در آن یک‌نواختی و هموزنیته زیاد است (خصوصاً در سیستم‌های چند جزئی) و همین مسئله سبب کاهش دمای کریستالیزاسیون شده و در عین حال از جدایش فازی در حین کریستالیزاسیون جلوگیری می‌کند و از اینرو یک روش پیشنهادی برای تولید مواد نانو کریستال است از آنجا که در محصولات تولید شده به این روش سطح مخصوص بالاست، نیروی محرکه سینترینگ بالا بوده و در نتیجه سبب کاهش دمای سینترینگ و بهبود خواص سینترپذیری قطعه شده و از رشد دانه جلوگیری به عمل آمده و به دنبال آن خواص مکانیکی بهبود می‌یابد.

۴- نتیجه‌گیری

- ۱- الیاف بدست آمده به این روش دارای قطری یکنواخت می‌باشند.
- ۲- الیاف ترکیبی ساختار کرم مانند داشته و به کمک این روش می‌توان به ساختارهای بسیار ریز دست یافت.
- ۳- برای رسیدن به الیاف ترکیبی شامل فازهای آلفا آلومینا

فرآیند گرماگیر در این محدوده دمایی مربوط به دی‌هیدراته شدن آب باقی مانده در نمونه و تجزیه هیدروکسیدها می‌باشد. از دمای 260°C تا 580°C کاهش جرم حدود $6/49\%$ 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°C تا دمای 1360°C تغییر وزن در نمونه‌ها تقریباً صفر است و با افزایش دما شیب نمودار DTA نیز افزایش می‌یابد. از آنجایی که تبلور واکنشی گرمازا است و با توجه به نتایج آزمون XRD در شکل (۲)، افزایش شیب نمودار DTA مربوط به تبلور فازهای میانی آلومینا و ترکیبات آلومینات ایتریم تا کریستالیزاسیون کامل آلفا آلومینا و YAG می‌باشد.

رفتار کریستالیزاسیون الیاف در شکل (۲) نشان داده شده است. در الیاف ژله‌ای عملیات حرارتی شده در دمای 500°C هیچ پیکی مشاهده نمی‌شود، بنابراین الیاف در این دما آمورف می‌باشند. اما با افزایش دمای عملیات حرارتی اولین فاز کریستالی در این الیاف (تتا آلومینا) مشاهده شد. با افزایش دما تا دمای 900°C برخی دیگر از فازهای آلومینا (اتا و گاما) کریستاله شدند. در دمای بالای 1000°C فاز آلومینات ایتریم با ساختار هگزاگونال کریستاله می‌شود. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، کریستالیزاسیون فازهای آلفا آلومینا و YAG در دمای 1100°C شروع می‌شود. کریستالیزاسیون YAG در این الیاف در طی چندین مرحله با تشکیل YAP (هگزاگونال و اورتورومبیک) در مراحل میانی کریستالیزاسیون انجام می‌شود. در سیستم دو تایی ایتربا-آسه ترکیب وجود دارد که عبارتند از: $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ با ساختار منوکلینیک، ایتریم - آلومینیوم گارنت (YAG, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) و ایتریم - آلومینیوم پرووسکایت (YAIO_3) که دو ترکیب اولی پایدار و سومی ناپایدار است [۱۳-۱۴]. در نمونه‌های ۸۰۶ درصد وزنی ایتربا 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°C به وجود می‌آورد. با افزایش دمای عملیات حرارتی آلومینات ایتریم با ساختار هگزاگونال به

- [۸] A. Towata, H. J. Hwang, M. Sando, "Sol-Gel Derived Al₂O₃ Fiber Dispersed with Fine YAG Particles", *Key. Eng. Mater.*, [164-165], 27-30, 1999.
- [۹] K. Chang Song, "Preparation of Mullite Fibers by The Sol-Gel Method", *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, 13, 1017-1021, 1998.
- [۱۰] K. Okada, T. Motohashi, Y. Kameshima, "Sol-Gel Synthesis of YAG/Al₂O₃ Long Fibers from Water Solvent Systems", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 20, 561-567, 2000.
- [۱۱] J. Yang, S. M. Jeng, S. Chang, "Fracture Behaviour of Directionally Solidified Y₃Al₅O₁₂/Al₂O₃ Eutectic Fiber", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79[5], 1218-1222, 1996.
- [۱۲] E. A. Aguilar, R. A. L. Drew, "Melt Extraction Processing of Structural Y₂O₃-Al₂O₃ Fibers", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 1091-1098, 2000.
- [۱۳] T. Mah, T. A. Parthasarathy, M. D. Petry, "Processing, Microstructure and Properties of Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂ Eutectic Fibers", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 14[7-8], 622-638, 1993.
- [۱۴] A. Towata, H. J. Hwang, M. Yasuoka, "Fabrication of Fine YAG-Particulate-Dispersed Alumina Fiber", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81[9], 2469-2472, 1998.
- و ایتریم آلومینیوم گارنت عملیات حرارتی در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد لازم است.
- ۵- مراجع
- [۱] Brinkle, R. Nass, "Synthesis and Characterisation of PZT Fibers via Sol-Gel", *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, 13, 1023-1026, 1998.
- [۲] K. C. Chen, K. S. Mazdiyasi, "Creep Resistance of Developmental Polycrystalline Yttrium Aluminium Garnet Fibers", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 15[4], 181-188, 1994.
- [۳] D. Hamling, "Using Ceramic Fiber Material in Corrosive Environments", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 76[9], 79-82, 1997.
- [۴] R. C. Pullar, M. D. Taylor, A. K. Bhattacharya, "The Manufacture of Yttrium Aluminium Garnet Fibers by Blow Spinning from a Sol-Gel Precursor", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1759-1764, 1998.
- [۵] L. E. Matson, N. Hecht, "Microstructural Stability and Mechanical Properties of Directionally Solidified Alumina/YAG Eutectic Monofilaments", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 2487-2501, 1990.
- [۶] B. H. King, Y. Liu, R. M. Laine, "Fabrication of Yttrium Aluminate Fibers", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 11, 639-650, 1993.
- [۷] A. Towata, H. J. Hwang, M. Yasuoka, "Fabrication of Fine YAG-Particulate-Dispersed Alumina Fiber", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81[9], 2469-2472, 1998.

