

ساخت و مشخصه یابی قطعات نانومتخلخل از جنس سیالون بتا به روش ریخته گری ژل

امید علی زاده^۱، مهرداد کوکبی^۲، رضا پور صالحی^۱

^۱ گروه نانوفناوری (نانو مواد)، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

^۲ گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

mehrir@modares.ac.ir

چکیده: محافظت از آنتن در برابر عوامل خارجی (باد، باران و برخورد اشیا و پرندگان) توسط کلاهک^۱ صورت می گیرد. به منظور ساخت کلاهک با توان کارکرد در دمای زیاد (بیش از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد)، مناسب پرنده های مافوق صوت (۵-۱۰ ماخ)، از سرامیک های مهندسی استفاده می شود. کلاهک علاوه بر خواص مکانیکی قابل قبول، باید از ثابت دی الکتریک و تانژانت اتلاف مناسب برخوردار باشد تا بر عملکرد آنتن تاثیر منفی نگذارد. ایجاد تخلخل در قطعات سرامیکی، خواص الکتریکی آن ها را تحت تاثیر قرار می دهد و موجب کاهش ثابت دی الکتریک می شود که امری مطلوب است، ولی استحکام خمشی این قطعات را کاهش می دهد که نامطلوب است. در این پژوهش با استفاده از سیالون بتا نمونه هایی با میانگین اندازه تخلخل کمتر از ۲۰۰ نانومتر که بیش از ۳۰٪ تخلخل ها قطری کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارند، با استفاده از آسیاکاری پودر سیالون بتا در محلول مونومر و آب به مدت ۱۰ ساعت و اعمال فشار ۲۰ MPa ساخته شد. نتایج آزمون میکروویو نشان می دهد که ثابت دی الکتریک نمونه ساخته شده در بازه ۸-۱۲ گیگاهرتز با ۲۰ درصد تخلخل برابر با ۵/۳ و تانژانت اتلاف آن کمتر از ۰/۰۴ است که مقادیر مطلوبی محسوب می شوند.

کلید واژه: ثابت دی الکتریک، قالب ریزی ژل، کلاهک، سیالون بتا، نانو متخلخل.

۱- مقدمه

در وسائل پرنده برای حفاظت از آنتن، از کلاهک استفاده می شود. این نوع از کلاهک ها به دلیل استفاده در سرعت های بالای کارکردی و عملیاتی، باید علاوه بر فقدان کمترین تاثیر بر شدت و طول موج امواج الکترومغناطیس ورودی و خروجی، از خصوصیات دیگری نظیر استحکام بالا و مقاومت به شوک حرارتی برخوردار باشند.

تولید وسایل پرنده با سرعت های فرا صوت^۲ و مافوق صوت^۳، مستلزم ساخت کلاهک های جدید و پیشرفته ای است که بتواند در شرایط سخت حرارتی و مکانیکی، خواص سازه ای و الکتریکی خوبی از خود نشان دهد. سرامیک ها با ویژگی هایی مانند دمای ذوب بالا، مقاومت به اکسایش و استحکام کافی در دمای بالا شناخته می شوند. هم چنین بسیاری از مواد سرامیکی، خواص دی الکتریک مناسبی از خود نشان می دهند. بنابراین منطقی است که با افزایش سرعت و بهره گیری از پرنده های مافوق صوت،

^۱ Radom

^۲ Supersonic (1.2-5 Mach)

^۳ Hypersonic (5-10 Mach)

سرامیک‌ها از گزینه‌های مورد علاقه مهندسان باشند. از سرامیک‌هایی که در ساخت کلاهک مورد توجه قرار گرفته‌اند می‌توان به مواردی همچون BeO ، $[\text{Si}_3\text{N}_4]$ ، مولایت $[\text{Y}]$ ، کوردیریت $[\text{Zr}]$ ، سیلیس ذوبی $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ ، سیالون بتا $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ ، آلومینیوم فسفات $[\text{BN}]$ و $[\text{BN}]$ اشاره کرد.

سیالون بتا یکی از انواع سرامیک‌های اکسیدی-نیتریدی با فرمول شیمیایی $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ (z بین صفر تا ۴/۲) است که ترکیب منحصر به فردی از خواص همچون مقاومت به سایش و خزش مناسب، امکان استفاده از روش‌های معمول تف جوشی و رسیدن به چگالی حداکثری در مقایسه با نیتريد سیلیسیوم، مقاومت به اکسایش و پایداری حرارتی بهتر نسبت به نیتريد سیلیسیوم، مقاومت در برابر عوامل خورنده، استحکام، سختی و چقرمگی بالا را داراست و این امکان را می‌دهد تا در گستره وسیعی از کاربردها مورد توجه قرار گیرد [۱۵، ۱۶]. از جمله کاربردهای سیالون بتا می‌توان به ابزارهای برش، یاتاقان، قطعات در معرض سایش، موتورهای گرماییو کلاهک‌های دما بالا اشاره کرد [۱۵].

با ایجاد تخلخل در سرامیک‌ها می‌توان وزن و ثابت دی‌الکتریک آن‌ها را کاهش داد که برای کلاهک‌ها بسیار مناسب است. هو و همکارانش [۱۷] سیالون آلفای متخلخل را مورد بررسی قرار دادند. قطعات سیالون آلفا به روش ریخته‌گری انجمادی، تهیه شد که ۱۰ تا ۳۰ درصد تخلخل داشت و اندازه تخلخل آن بین ۸ تا ۱۹ میکرون بود. قطعه ساخته شده از استحکام خمشی بین ۷۲-۱۹۰ MPa، ثابت دی الکتريک ۳/۳-۶/۳ و تانژانت اتلاف ۰/۰۲۸-۰/۰۱۴ در محدوده فرکانسی ۱۲-۱۸ GHz برخوردار بود. در پژوهشی دیگر اثر درصد حامل پلیمری و نسبت مونومرهای اکریل آمید (Acrylamide) و متیلن بیس اکریل آمید (Methylene-bis-Acrylamide) روی درصد تخلخل و اندازه تخلخل Si_3N_4 ساخته شده به روش قالب‌ریزی ژل مورد بررسی قرار گرفت. اندازه تخلخل‌ها کم تر از ۱ میکرون و استحکام خمشی قطعه با تخلخلی بیش از ۵۰٪ حجمی، ۱۳۰ MPa بود [۱۸].

پژوهشگر دیگری میزان و اندازه تخلخل را در قطعات سیالون بتا با کنترل دمای تف جوشی و مقدار پارامتر z (تنظیم استوکیومتری پودرهای اولیه) تنظیم نمود. او نشان داد که با افزایش مقدار z، اندازه دانه و اندازه تخلخل‌ها افزایش می‌یابد و هر چه z کم‌تر باشد، استحکام خمشی بالاتر است. نمونه‌ای با z برابر با ۰/۵، اندازه تخلخلی برابر با ۳۰۰ نانومتر دارد [۱۹]. سرامیک متخلخل کامپوزیتی از سیالون آلفا و بتا توسط زو و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت. در ساختار این کامپوزیت سرامیکی، ویسکرهای سیالون بتا توسط سیالون آلفا به هم متصل شده است. این کامپوزیت سرامیکی اندازه تخلخلی در حدود ۵ میکرون داشت [۲۰]. در پژوهشی دیگر قطعات سیالون بتا که دارای تخلخل‌هایی با اندازه متغیر در ضخامت قطعه است، به روش ریخته‌گری انجمادی ساخته شده است. ادعا شده است که با افزایش درصد بارگذاری جامد از ۱۰ تا ۳۰ درصد حجمی، تخلخل از ۷۱/۳ به ۳۶/۱ درصد و اندازه تخلخل‌ها از ۲۰ به ۵ میکرون کاهش می‌یابد [۲۱].

در این پژوهش ابتدا نانوذرات سیالون بتا به روش احیای کربوترمال و نیتريد شده سنتز شده است. سپس قطعات متخلخلی از سیالون بتا به روش قالب‌ریزی ژل تهیه شده است. درصد تخلخل، توزیع اندازه تخلخل، تعیین فازهای نهایی، ثابت دی‌الکتریک و تانژانت اتلاف نمونه‌های متخلخل گزارش شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد

کائولن مورد استفاده در این پژوهش از معدن سمیرم ایران تهیه شد. اکسید ایتريوم (Y_2O_3) به عنوان عامل کمک تف جوشی از شرکت کرافول آلمان خریداری شد. اکریل آمید (AM) به عنوان مونومر و متیلن بیس اکریل آمید (MBA) به عنوان عامل اتصال دهنده عرضی با خلوص آزمایشگاهی از شرکت Merck آلمان تهیه و به همان صورت استفاده شد. از آمونیوم پرسولفات (APS) به عنوان آغازگر و از تترامیلین دی آمین (TMD) به عنوان کاتالیست واکنش تشکیل ژل استفاده شد که هر دو با خلوص بالا از شرکت Merck آلمان خریداری شد.

۲-۲- روش سنتز نانوپودر سیالون بتا

نانوذرات سیالون بتا به روش احیای کربوترمال- نیتريده شدن با استفاده از پیش ماده کائولینیت و پلی اکریل آمید ساخته شد [۲۲]. پلی اکریل آمید به عنوان منبع تولید کربن استفاده شد و از آن جا که شبکه ژل پلی اکریل آمید اطراف پودر کائولن را احاطه می کند بنابراین باز ده فرایند احیای کربوترمال-نیتريده شدن افزایش می یابد. از این نانوذرات سیالون بتا برای ساخت قطعات متخلخل بهره گرفته شد.

۲-۳- روش ساخت نمونه‌ها

برای بررسی اثر اعمال فشار و خردایش روی میزان، اندازه و توزیع اندازه تخلخل‌ها، نمونه‌هایی مطابق جدول ۱ با کدهای خاص ساخته شد. در کدهای نوشته شده، Sln نماد سیالون بتا، Y نمایانگر حضور اکسید ایتريوم و عدد قبل از آن (۰ یا ۳) در صد وزنی آن در دوغاب را نشان می‌دهد. هم چنین Stir بیانگر استفاده از همزن مغناطیسی در تهیه دوغاب سرامیکی و Mil آسیاکاری مکانیکی با ۷۰۰ دور بر دقیقه است که عدد بعد از آن (۱ یا ۱۰) زمان آسیاکاری به ساعت را نشان می‌دهد. Prs بیانگر اعمال پرس دستی در تهیه نمونه است و عدد بعد از آن (۲۰ یا ۶۰) میزان فشار اعمالی بر حسب مگاپاسکال را نشان می‌دهد. Mo نیز آسیاکاری مکانیکی دوغاب سرامیکی در حضور مونومرها را نمایندگی می‌کند. دوغاب سرامیکی با بارگذاری جامد بیش از ۷۰ درصد وزنی، نسبت آب به مونومر ۹/۸ و نسبت AM به MBA برابر با ۱۰ تهیه شد [۲۳] و برای شکل دهی و ساخت قطعه سرامیکی متخلخل مورد استفاده قرار گرفت.

ابتدا دو نمونه (Sln-0Y-Stir و Sln-3Y-Stir) با اعمال فشار ۶MPa تهیه و تف جوشی شد. برای بررسی اثر خردایش پودر سرامیکی و مخلوط شدن پودر سرامیکی و مونومرها دو نمونه دیگر (Sln-3Y-Mil1 و Sln-3Y-Mil1) با تهیه دوغاب توسط آسیاب ماهواره‌ای، تحت فشار ۶MPa تهیه و تف جوشی شد. تفاوت میان این دو نمونه، ترتیب افزودن مونومرها بود که در نمونه Sln-3Y-Mil1 بعد از آسیاکاری و در نمونه Sln-3Y-Mo-Mil1 حین آسیاکاری افزوده شد.

برای بررسی اثر اعمال فشار، نمونه Sln-3Y-Stir-Prs60 به روشی همانند Sln-3Y-Stir ولی با اعمال فشار ۶۰MPa تهیه و تف جوشی شد. در این روش ابتدا دوغاب با نسبت مورد نظر تهیه شد و پس از افزودن آغازگر و کاتالیزگر، دوغاب در قالب ریخته شد و تحت اعمال فشار با مقدار معین توسط پرس دستی قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده از نمونه‌های قبل،

نمونه‌های Sln-3Y-Mo-Mil10-Prs20 و Sln-0Y-Mo-Mil10-Prs20 نیز به روش مخلوط کردن پودرهای سرامیکی و محلول مونومرها با آسیاب ماهواره‌ای به مدت ۱۰ ساعت و ۷۰۰ دور بر دقیقه، ساخته شد. فشرده کردن دوغاب سرامیکی با فشار ۲۰ MPa صورت گرفت.

جدول ۱- کد نمونه‌های ساخته شده

کد نمونه	درصد وزنی Y_2O_3	زمان افزودن مونومرها	همزن مغناطیسی	آسیابکاری مکانیکی	اعمال فشار (MPa)
Sln-0Y-Stir	۰	بعد از تهیه دوغاب	✓	-	۶
Sln-3Y-Stir	۳	بعد از تهیه دوغاب	✓	-	۶
Sln-3Y-Mil1	۳	بعد از تهیه دوغاب	-	✓	۶
Sln-3Y-Mo-Mil1	۳	هنگام تهیه دوغاب	-	✓	۶
Sln-3Y-Stir-Prs60	۳	بعد از تهیه دوغاب	✓	-	۶۰
Sln-0Y-Mo-Mil10-Prs20	۰	هنگام تهیه دوغاب	-	✓	۲۰
Sln-3Y-Mo-Mil10-Prs20	۳	هنگام تهیه دوغاب	-	✓	۲۰

بعد از شکل دهی اولیه تحت فشار قطعات سیالونی، عملیات حرارتی آن‌ها در دو مرحله انجام شد. ابتدا نمونه‌ها در دمای $500^{\circ}C$ به مدت ۱ ساعت در کوره قرار گرفتند تا خارج شدن حامل پلیمری به طور کامل انجام شود. سپس تف جوشی در دمای $1450^{\circ}C$ ، برای مدت ۳ ساعت انجام شد. برای جلوگیری از اکسید شدن نمونه‌های سیالونی، قطعات مذکور در بستری از مخلوط سیالون و مولایت قرار داده شد. در طول عملیات حرارتی از دمش نیتروژن با دبی جریان ۳-۱ L/min استفاده شد تا اثر گاز نیتروژن روی ترکیب نهایی قطعه مورد بررسی قرار گیرد.

چگالی قطعات تف جوشی شده به روش ارشمیدس و با استفاده از آب مقطر اندازه‌گیری شد. درصد تخلخل نمونه‌ها با توجه به چگالی اندازه‌گیری شده و چگالی نظری ($3/2 \text{ g/cm}^3$) معین شد. از تحلیل فازی پراش پرتو ایکس (مدل XPERT، هلند) برای شناسایی فازهای بلوری و اندازه بلورها، قبل و بعد از تف جوشی استفاده شد. اندازه بلورها از رابطه شرر و با اعمال پهنای دستگاهی اندازه‌گیری شده است. از طیف‌سنجی جذب فروسرخ (FTIR، مدل BIO-RAD، آمریکا) برای مشخصه‌یابی پودر سیالون بتا تولید شده استفاده شد. ریزساختار قطعات تف جوشی شده و نانوذرات تولید شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (FESEM، مدل TESCAN-FE128، شرکت TESCAN، آمریکا) بررسی شد. توزیع اندازه تخلخل به روش تخلخل سنجی جیوه‌ای (مدل Pascal، شرکت ThermoFinnigan، ایتالیا) اندازه‌گیری شد. ثابت دی الکتریک و تانژانت اتلاف نمونه‌های تولید شده به روش تحلیل برداری شبکه (Vector Network Analyzer، مدل HP 8722D، شرکت Agilent، آمریکا) در محدوده فرکانسی ۸-۱۲ GHz اندازه‌گیری شد. ضخامت نمونه ۳ میلی‌متر بود.

^۱ Field Emission Scanning Electron Microscope

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز و مشخصه‌یابی پودر سیالون بتا تولید شده

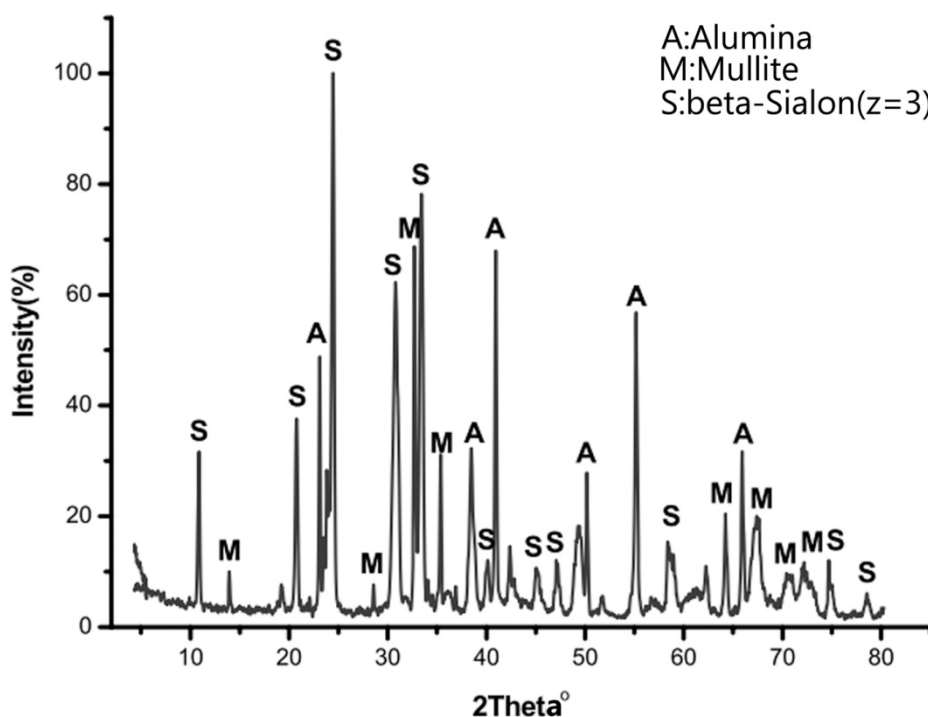
۳-۱-۱- تولید پودر سیالون بتا

نتایج تحلیل XRF کائولن مورد استفاده در جدول ۲ آمده است. نسبت مولی آلومینیوم به سیلیسیوم ۰/۸۷ به ۰/۸۵ است بنابراین انتظار می‌رود که سیالون بتا با پارامتر Z بیش‌تر از ۳ تولید شود.

جدول ۲- نتایج تحلیل XRF کائولن سمیرم بر اساس وزن کلسینه شده

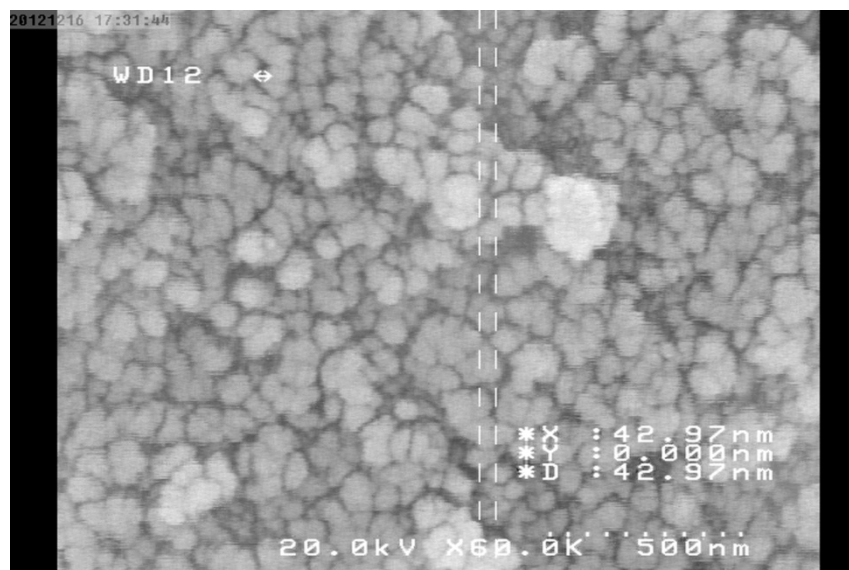
ترکیب شیمیایی	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂	Na ₂ O	CaO
درصد وزنی	۵۱/۱۰۲	۴۴/۵۲۷	۱/۹۱۷	۱/۱۶۳	۰/۳۴۲	۰/۰۳۴	۰/۱۰۵	۰/۴۱۶

نتایج تحلیل XRD نانوپودر تولید شده در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود علاوه بر سیالون بتا، آلومینا (Al_2O_3) و مولایت ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) هم در پودر تولید شده وجود دارد.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس پودر تولید شده در ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت

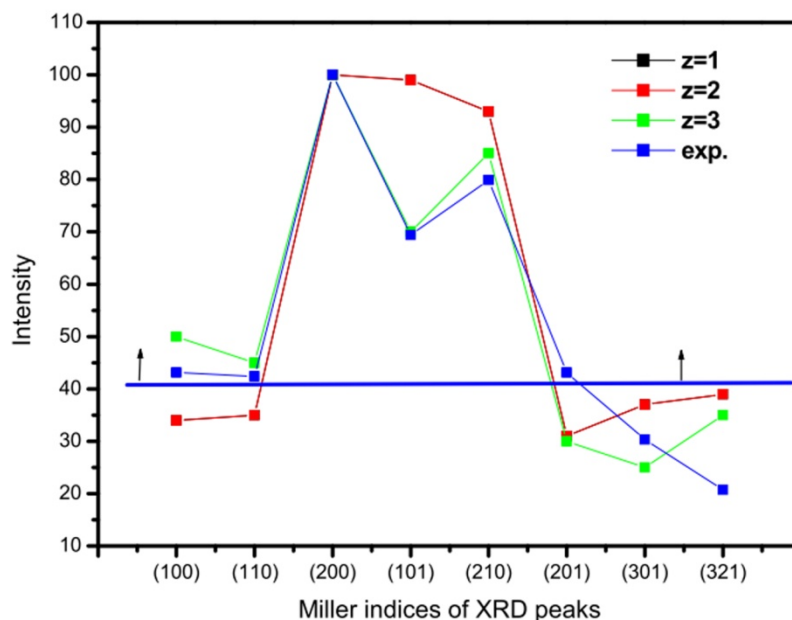
تصویر میکروسکوپی الکترونی گسیل میدانی پودر سیالون بتا تولید شده در شکل ۲ آمده است. پودر تولید شده توزیع اندازه بین ۲۰ تا ۸۰ نانومتر دارد.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپی الکترونی گسیل میدانی سیالون بتا

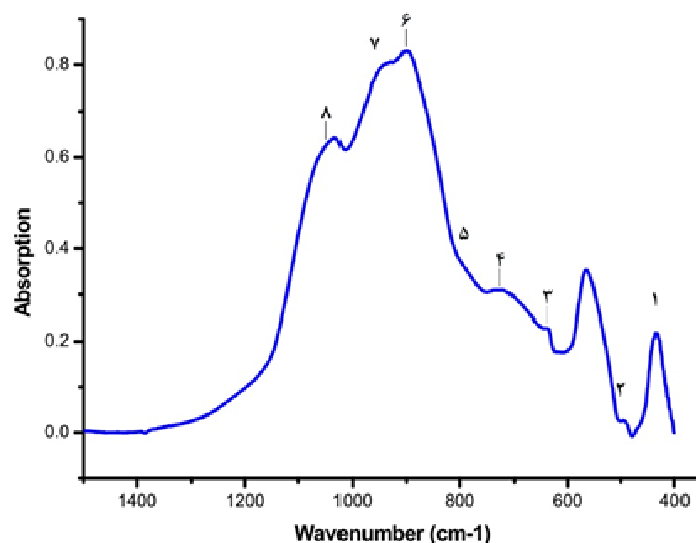
۳-۱-۲- تعیین پارامتر Z سیالون بتا تولید شده

شکل ۳ نمودار نسبت شدت پیک برای صفحات بلوری یکسان در سیالون بتا با مقادیر Z مختلف است. این نسبت‌ها از کارت‌های استاندارد تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس استخراج شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، نمودارهای Z های ۱ و ۲ کاملاً بر هم منطبق است. در نسبت شدت‌های بالاتر از ۴۰ درصد، تطابق خوبی میان شدت پیک‌های مشخصه پودر تولید شده و سیالون بتا با مقدار Z برابر با ۳ وجود دارد که نشان دهنده وجود سیالون بتا با مقدار Z نزدیک به ۳ است.



شکل ۳- نمودار نسبت شدت پیک برای صفحات بلوری یکسان در سیالون بتا با مقادیر Z مختلف برگرفته از کارت‌های استاندارد پراش پرتو ایکس

شکل ۴ نمودار جذب فروسرخ در بازه $400-1400\text{ cm}^{-1}$ است. پیک‌های جذب پودر سیالون تولید شده در بازه عدد موج 1100 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} قرار دارد. پیک ظاهر شده در 432 cm^{-1} (پیک ۱) مربوط به ارتعاش کششی Si-O-Si است [۲۴]. پیک 537 cm^{-1} (پیک ۲) نشان دهنده جذب ساختار Si_2ON_2 است [۲۵]. پیک‌های مشاهده شده در بازه $600-800\text{ cm}^{-1}$ (پیک‌های ۳ تا ۵)، مربوط به جایگزین شدن پیوند Si-N با پیوندهای Al-N و Al-O است [۲۵]. پیک نمایان شده در 898 cm^{-1} (پیک ۷) مربوط به پیوند Si-N است و پیک 979 cm^{-1} (پیک ۸) مربوط به چهار وجهی SiN_4 در Si_3N_4 است [۲۶]. پیک ظاهر شده در 1089 cm^{-1} (پیک ۹) مربوط به مدهای کششی پیوند Si-O در مولایت است [۲۲].



شکل ۴- نمودار جذب فروسرخ پودر تولید شده در دمای 1450°C درجه سانتیگراد و مدت اقامت ۴ ساعت

۳-۲- مشخصه‌یابی قطعات تولید شده

۳-۲-۱- اثر روش تولید نمونه روی چگالی

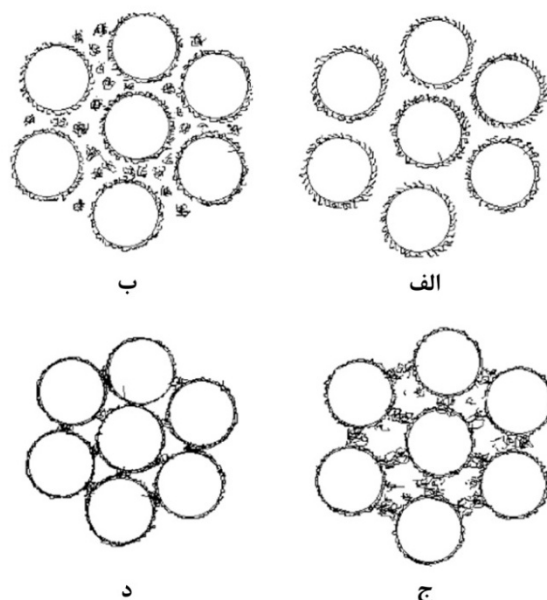
چگالی، درصد تخلخل و درصد انقباض نمونه‌های تف جوشی شده در جدول ۳ آمده است. همان طور که مشاهده می‌شود، چگالی نمونه Sln-3Y-Stir از Sln-0Y-Stir بیشتر است که به دلیل استفاده از عامل کمک تف جوشی است. به طور کلی نمونه‌هایی که توسط آسیاب مکانیکی تهیه شده اند چگالی بالاتری دارند که به دلیل اختلاط بهتر و خردایش کلوخه‌ها و باز شدن آگلومرها نسبت به همزن مغناطیسی است. در حالتی که از پرس بهره گرفته‌ایم حتی با این وجود که مواد با همزن مغناطیسی با هم مخلوط شده است، چگالی بالاتری به دست آمده است که به دلیل چگالی خام بالاتر قطعه بعد از اعمال فشار است. نمونه Sln-3Y-Mo-Mil10-Prs20 تحت اعمال فشار کم تری ساخته شده است به همین دلیل نسبت به Sln-3Y-Stir-Prs60 چگالی کم تری دارد. با افزودن Y_2O_3 ، تف جوشی به دلیل تشکیل فاز مایع از این اکسید به همراه Al_2O_3 و SiO_2 (که ترکیبی یوتکتیکی در دمای 1450°C درجه سانتیگراد تشکیل می‌دهند) [۲۷]، بهتر صورت می‌گیرد و درصد تخلخل کاهش می‌یابد. همچنین هر چه چگالی اولیه بیشتر باشد، درصد تخلخل قطعه نهایی کم‌تر خواهد بود. کاهش چشمگیر درصد تخلخل به همین دلیل است.

جدول ۳- چگالی، درصد تخلخل و درصد انقباض نمونه‌های تف جوشی شده

کد نمونه	چگالی (g/cm^3)	درصد تخلخل حجمی (%)	درصد انقباض طولی (%)
Sln-0Y-Stir	۱/۴۶	۵۵/۱	۸/۳
Sln-3Y-Stir	۱/۶۹	۴۸	۱۲/۴
Sln-3Y-Mil1	۲/۷۵	۱۵/۲	۷/۴
Sln-3Y-Mo-Mil1	۲/۵۶	۲۱/۳	۶/۷
Sln-3Y-Stir-Prs60	۲/۹۱	۱۰/۴	۴
Sln-0Y-Mo-Mil10-Prs20	۲/۷۵	۱۵/۲	۱۶/۶
Sln-3Y-Mo-Mil10-Prs20	۲/۷۱	۱۸/۰	۱۷/۲

۳-۲-۲- اثر روش تولید نمونه روی توزیع اندازه تخلخل‌ها

سازوکار تشکیل ژل از مونومرها در حضور پودر سرامیک در شکل ۵ نشان داده شده است. ابتدا حین آسیاکاری چون دما به صورت موضعی افزایش می‌یابد، مونومرهایی که درون سامانه حضور دارند، به صورت موضعی پلیمر می‌شوند. پلیمرهای تشکیل شده نقش پایدار کننده دوغاب را ایفا می‌کنند و با ایجاد ممانعت فضایی مانع از کلوخه شدن نانوذرات می‌شوند (شکل ۵-الف). از طرفی با آسیاکاری، کلوخه‌ها خرد می‌شوند و دوغاب پایدار با نانوذرات مجزای ریزتری خواهیم داشت. پس از افزودن آغازگر و کاتالیزگر فرایند تشکیل ژل یکپارچه آغاز می‌شود (شکل ۵-ب و ج). با توجه به شکل، هر چه ذرات منفرد ریزتری درون دوغاب وجود داشته باشد تخلخل‌های نهایی، اندازه کوچکتری خواهند داشت. در نهایت ژل حاوی نانوذرات سرامیکی خشک می‌شود (شکل ۵-د).

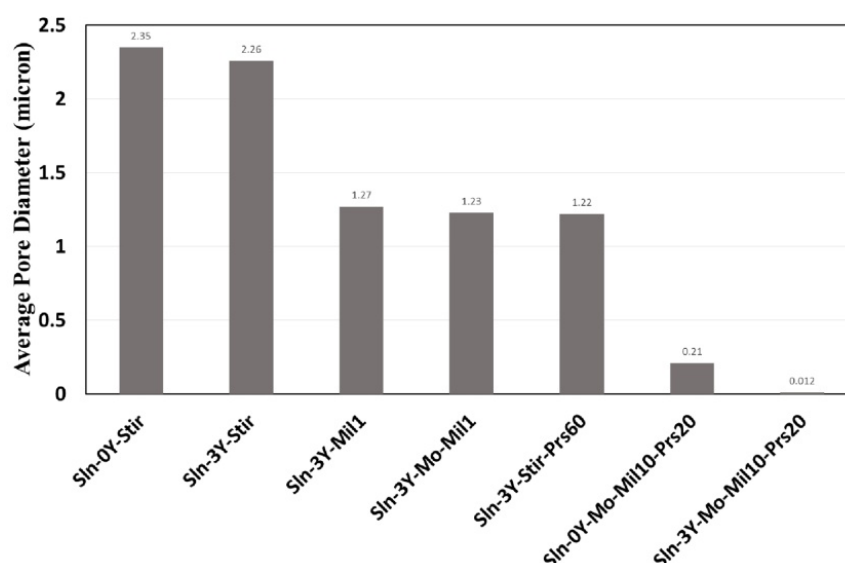


شکل ۵- سازوکار تشکیل قطعه متخلخل در فرایند قالب ریزی ژل.

(الف) دوغاب پایدار؛ (ب) آغاز فرایند تشکیل ژل؛ (ج) تشکیل ژل یکپارچه؛ (د) ژل خشک شده حاوی نانوذرات [۲۸].

اندازه تخلخل متوسط هر نمونه در شکل ۶ نشان داده شده است. با اعمال فشار توسط پرس و یا استفاده از آسیاب ماهواره‌ای، کاهش حدود ۵۰ درصدی در اندازه تخلخل متوسط مشاهده می‌شود. این امر می‌تواند به دلیل بیش تر بودن چگالی خام نمونه‌ها باشد که نتیجه خردایش کلوخه‌های درشت یا کم تر شدن فاصله میان ذرات منفرد با اعمال فشار است.

با افزایش زمان آسیاکاری از ۱ به ۱۰ ساعت (نمونه‌های Sln-0Y-Mo-Mil10-Prs20 و Sln-3Y-Mo-Mil10-Prs20)، کاهش بیش از ۸۰٪ در اندازه تخلخل مشاهده می‌شود. نتایج به دست آمده برای نمونه‌های Sln-0Y-Mo-Mil10-Prs20 و Sln-3Y-Mo-Mil10-Prs20 با این مدل تطابق دارد چرا که با افزایش زمان آسیاکاری و خرد شدن بیشتر کلوخه‌ها، ذرات سرامیکی با اندازه کوچکتر، توسط شبکه پلیمری احاطه می‌شوند و اندازه تخلخل‌ها کوچکتر می‌شود. با مقایسه این دو نمونه می‌توان دریافت که با افزودن Y_2O_3 ، تف جوشی بهتر صورت می‌گیرد و اندازه تخلخل متوسط، کاهش می‌یابد.

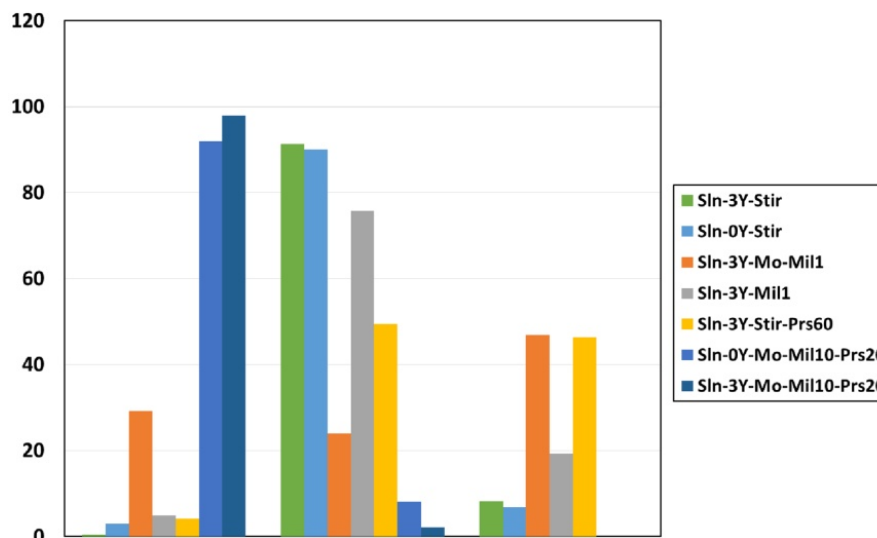


شکل ۶- نمودار اندازه تخلخل متوسط نمونه‌ها

شکل ۷ توزیع اندازه تخلخل هر نمونه را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار، بیش‌ترین فراوانی تخلخل‌ها به جز در نمونه Sln-3Y-Mo-Mil1، در بازه ۰/۳ تا ۱ میکرون قرار دارد. دو نمونه Sln-0Y-Stir و Sln-3Y-Stir، بیشترین فراوانی را در این بازه دارند که به دلیل یکنواخت بودن اندازه کلوخه‌ها در حالتی است که از همزن مغناطیسی استفاده شده است.

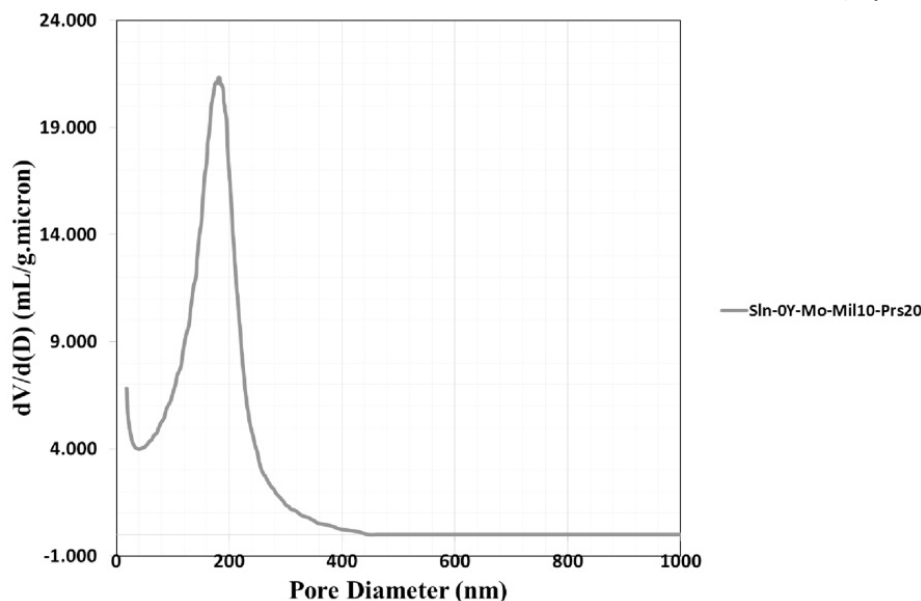
حدود ۳۰٪ از تخلخل‌های نمونه Sln-3Y-Mo-Mil1، در بازه کم تر از ۳۰۰ نانومتر قرار دارد که به دلیل آن است که مونومرها حین آسیاب کاری با پودر سرامیکی مخلوط شده است. همان طور که در شکل ۵ نشان داده شد، در این حالت، قرار گرفتن مونومرها در میان ذرات جامد خرد شده، موجب می‌شود که ذرات منفرد ریزتری قبل از تشکیل ژل وجود داشته باشد و در نهایت به کوچکتر شدن قطر تخلخل‌ها می‌انجامد.

مشاهده می‌شود که بیش از ۹۰٪ تخلخل‌ها در نمونه‌های Sln-0Y-Mo-Mil10-Prs20 و Sln-3Y-Mo-Mil10-Prs20، قطری کم‌تر از ۳۰۰ نانومتر دارند که با پیش فرض صورت گرفته و سازوکار پیشنهادی مطابقت دارد.



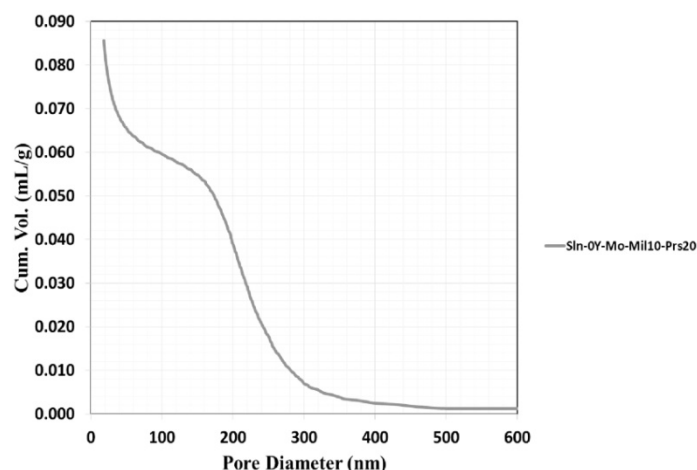
شکل ۷- نمودار توزیع اندازه تخلخل نمونه‌ها

نمودار توزیع دیفرانسیلی حجم تخلخل‌ها بر حسب قطر تخلخل نمونه Sln-0Y-Mo-Mil10-Prs20 در شکل ۸ آمده است. بیش از ۳۰ درصد از تخلخل‌ها قطری کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر دارند، ۵۰ درصد قطری بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر و ۲۰ درصد قطری بین ۲۰۰ تا ۴۵۰ نانومتر دارند.



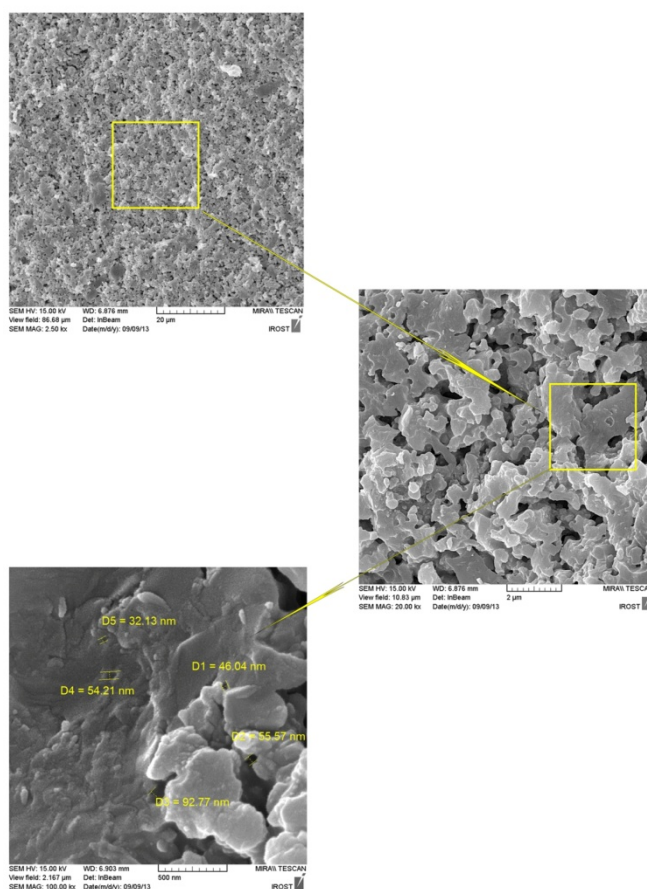
شکل ۸- نمودار توزیع دیفرانسیلی حجم تخلخل‌ها بر حسب قطر تخلخل در نمونه Sln-0Y-Mo-Mil10-Prs20

با توجه به شکل ۹، حجم نفوذ جیوه در نمونه Sln-0Y-Mo-Mil10-Prs20، 0.086 mL/g است. با توجه به چگالی نظری سیالون بتا ($3/2 \text{ g/cm}^3$) درصد تخلخل باز نمونه، ۲۱٪ به دست می‌آید که تطابق خوبی با مقدار به دست آمده از روش ارشمیدس دارد.



شکل ۹- نمودار حجم تجمعی بر حسب قطر تخلخل نمونه Sln-0Y-Mo-Mil10-Prs20

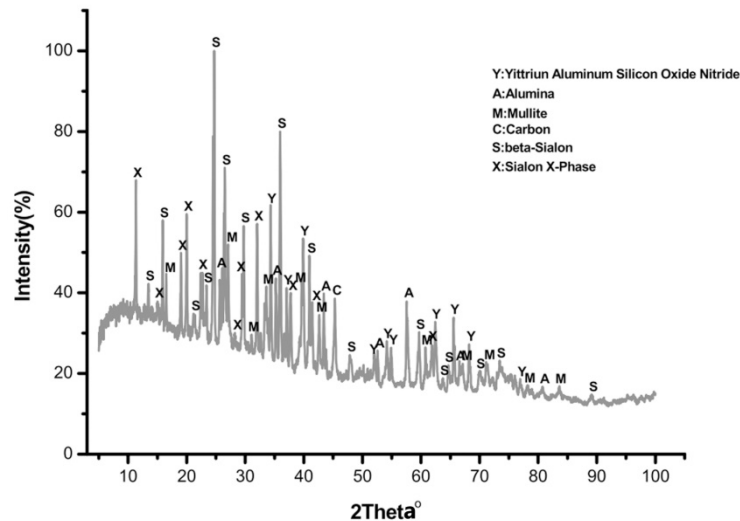
تصاویر سطح شکست نمونه Sln-0Y-Mo-Mil10-Prs20 تخلخل و توزیع اندازه تخلخل را به خوبی نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که تخلخل‌ها قطری کمتر از ۵۰۰ نانومتر دارند و تخلخل‌هایی کمتر از ۱۰۰ نانومتر هم در نمونه مشاهده می‌شود (شکل ۱۰). این مشاهدات با نتایج به دست آمده از تخلخل سنج جیوه‌ای تطابق خوبی دارد.



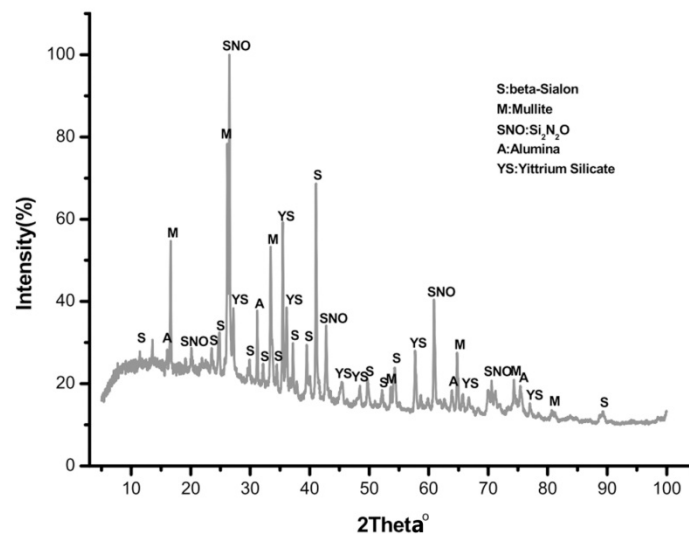
شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپی الکترونی گسیل میدانی از سطح شکست نمونه Sln-0Y-Mo-Mil10-Prs20

۳-۲-۳- اثر گاز نیتروژن روی فازهای نمونه نهایی

نمودار پراش پرتو ایکس نمونه‌های Sln-3Y-Stir (تف جوشی شده در حضور نیتروژن با نرخ ۳ L/min) و Sln-3Y-Mo-Mil1 (تف جوشی شده در حضور نیتروژن با نرخ ۱ L/min) به ترتیب در شکل ۱۱ و ۱۲ آمده است.



شکل ۱۱- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه Sln-3Y-Stir تف جوشی شده در حضور نیتروژن با نرخ ۳ L/min.

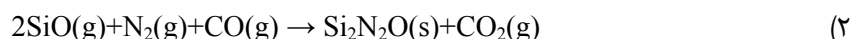


شکل ۱۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه Sln-3Y-Mo-Mil1 تف جوشی شده در حضور نیتروژن با نرخ ۱ L/min.

در هر دو نمونه، بالا بودن زمینه الگو نشان دهنده وجود فاز مایع (آمورف) ایجاد شده به دلیل حضور عامل کمک تف جوشی است. همچنین فازهای سیالون بتا، اکسید آلومینیوم، مولایت و مقدار اندکی هم از سیلیکات ایتريوم ($Y_2Si_2O_7$) مشاهده می‌شود. در نمونه Sln-3Y-Stir (کل فرایند تحت شار نیتروژن)، سیالون فاز ایکس^۱ ($Si_2Al_3O_7N$) و هم چنین کربن وجود

^۱ X-Phase SiAlON

دارد ولی در Sln-3Y-Mo-Mill کربن وجود ندارد و به جای سیالون فاز ایکس هم Si_2N_2O وجود دارد. وجود کربن به دلیل کمبود اکسیژن برای اکسید شدن مواد حاصل از سوختن جزء پلیمری است. بهتر است حین مرحله سوزاندن جزء پلیمری، نیتروژن به سامانه اضافه نشود تا اکسیژن کافی برای سوختن تمام کربن وجود داشته باشد. تشکیل Si_2N_2O را می‌توان با توجه به فشار بخار گازها موجود در محفظه کوره توجیه کرد. گازهای موجود در محفظه کوره CO ، CO_2 ، N_2 و O_2 و SiO حاصل از تجزیه سیالون بتا یا مولایت [۳۰، ۲۹] است. واکنش (۱) [۳۰] و واکنش (۲) [۳۱] دو واکنش برای تشکیل Si_2N_2O است. همان طور که مشاهده می‌شود با توجه به این که نسبت فشار جزئی گازهای CO و N_2 و SiO موجود در محفظه کوره چه مقداری باشد، این واکنش‌ها انجام می‌گیرد و Si_2N_2O تشکیل می‌شود. بنابراین به نظر می‌رسد که در حالتی که نرخ جریان نیتروژن 1 L/min است، نسبت گازهای موجود در مجاورت جامد به گونه‌ای است که این واکنش‌ها انجام می‌شود ولی در حالتی که نرخ جریان نیتروژن بیش‌تر است نسبت گازها به گونه‌ای است که Si_2N_2O دیگر پایدار نخواهد بود و این دو واکنش، دیگر غالب نخواهد بود.



۳-۲-۴- تحلیل فاز شیشه‌ای تشکیل شده و اندازه بلور

شدت پیک‌های مربوط به آلومینا نسبت به پودر اولیه کم‌تر شده است. با سرد شدن، همه یا بخشی از فاز مایع که حین تف جوشی ایجاد شده است، بلوری می‌شود. مابقی فاز مایع به صورت فاز شیشه‌ای بین دانه‌ای، جامد می‌شود. الگوی پراش پرتو ایکس تنها بیانگر وجود فاز آمورف است و اطلاعاتی در مورد ترکیب شیمیایی آن نمی‌دهد اما با توجه به کارهای مشابه قبلی در ادامه در مورد آن بحث شده است [۳۲]. در فازهای شیشه‌ای حاوی اکسیژن و نیتروژن، ساختارهای واحد پایه چهار وجهی $[SiN_xO_{4-x}]$ است که در آن x برابر با یکی از اعداد صحیح بین صفر تا ۴ است. با توجه به نوع و مقدار عوامل کمک تف جوشی، دیگر واحدهای ساختاری نیز ظاهر می‌شود. اگر تنها از Y_2O_3 به عنوان عامل کمک تف جوشی استفاده شود فاز شیشه‌ای Y-Si-O-N خواهیم داشت که در آن واحدهای ساختاری $[SiN_xO_{4-x}]$ با نیتروژن یا اکسیژن مشترک به هم متصل می‌شوند. از آن جا که Y_2O_3 اصلاح کننده شبکه‌ای^۱ است، تمام یون‌های Y^{3+} در حفره های شبکه، میان زنجیره‌های چهار وجهی^۲ قرار می‌گیرند [۳۲]. Al_2O_3 که یکی از عوامل کمک تف جوشی است، هم می‌تواند اصلاح کننده شبکه و هم سازنده شبکه^۳ باشد. در حالتی که تنها از Al_2O_3 استفاده شود، فاز مایع هنگام سرد شدن به فاز O-sialon با ترکیب شیمیایی $Al_{0.04}Si_{1.96}N_{1.96}O_{1.04}$ تبدیل می‌شود و فاز شیشه ای بین دانه‌ای اندکی تشکیل می‌شود [۳۲، ۳۳]. وقتی که از Y_2O_3 به همراه Al_2O_3 استفاده شود، یون‌های Al^{3+} درون ساختار شیشه‌ای Y-Si-Al-O-N در واحدهای ساختاری $[AlN_xO_{4-x}]$ ، که در آن x می‌تواند اعداد صحیح بین ۱ تا ۴ باشد، قرار می‌گیرند و چون یون‌های Y^{3+} نقش اصلاح کننده شبکه را ایفا می‌کنند نسبت

^۱ Network Modifier

^۲ Tetrahedron-chains

^۳ Network Former

به حالت قبل درصد فاز شیشه افزایش می یابد [۳۲]. بنابراین به دلیل حل شدن مقداری از آلومینا و تشکیل فاز شیشه از مقدار و در نتیجه شدت نسبی پیک آلومینا کاسته شده است.

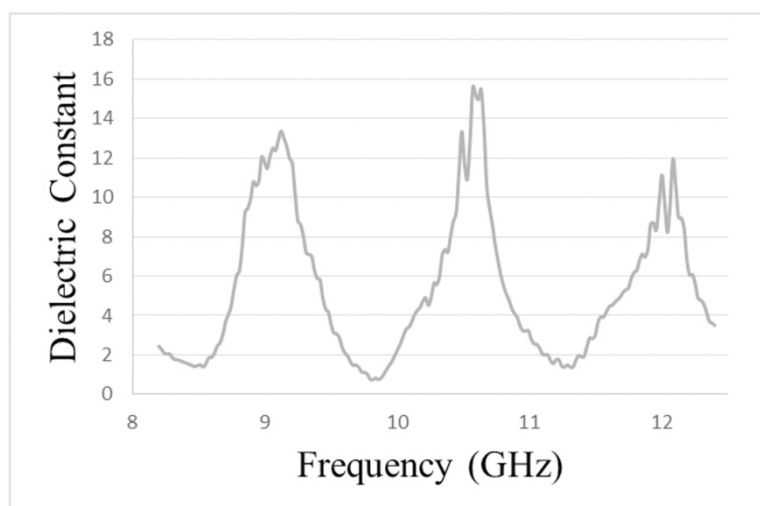
جدول ۴ اندازه بلورهای^۱ متوسط هر یک از نمونه ها (طبق رابطه شرر) را نشان می دهد.

جدول ۴- اندازه بلورهای نمونه های Sln-3Y-Mo-Mil1 و Sln-3Y-Stir

کد نمونه	اندازه بلورک (nm)
Sln-3Y-Stir	۳۰
Sln-3Y-Mo-Mil1	۲۵

۳-۲-۵- ثابت دی الکتریک و تانژانت اتلاف

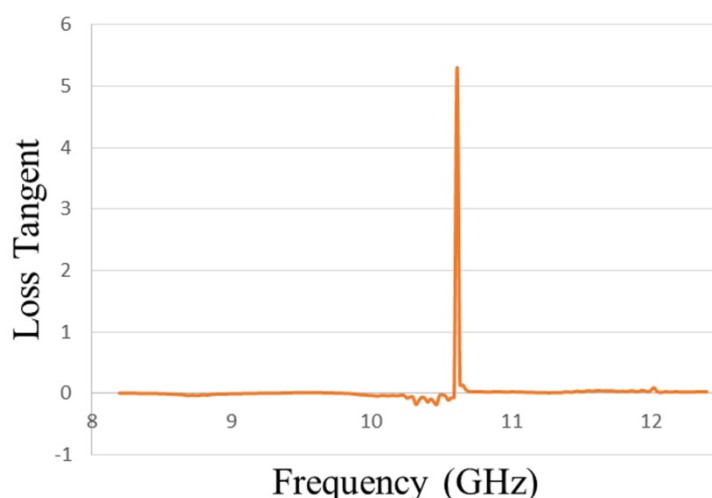
نمودار ثابت دی الکتریک نمونه Sln-0Y-Mo-Mil10-Prs20 بر حسب فرکانس در شکل ۱۳ نشان داده شده است. مقدار ثابت دی الکتریک در محدوده وسیعی از فرکانس کم تر از ۱۰ است. مقدار متوسط ثابت دی الکتریک نمونه، ۵/۳ است که مقدار مناسبی برای کلاهک های سرامیکی محسوب می شود.



شکل ۱۳- ثابت دی الکتریک نمونه Sln-0Y-Mo-Mil10-Prs20

با توجه به شکل ۱۴، تانژانت اتلاف قطعه ساخته شده، به جز در یک محدوده با گستره فرکانسی قابل اغماض، در محدوده فرکانسی ۸ تا ۱۲ GHz نزدیک به صفر (کم تر از ۰/۰۴) است که نشان می دهد از لحاظ این خاصیت الکتریکی نیز، شرایط لازم برای کاربرد در کلاهک را دارد. به دلیل وجود آهن که احتمال می رود هنگام خردایش به کائولن اضافه شده باشد، تانژانت اتلاف افزایش می یابد. اگر آهن از سامانه حذف شود، تانژانت اتلاف کم تر از این مقدار خواهد شد. وجود کربن نیز اثر منفی روی تانژانت اتلاف دارد و آن را افزایش می دهد که باید طی عملیات حرارتی به طور کامل از سامانه خارج شود.

⁴ Crystallite



شکل ۱۴ - نمودار تانژانت اتلاف نمونه Sln-0Y-Mo-Mil10-Prs20

۴- نتیجه گیری

- با تف جوشی پیش ماده کائولن- پلی اکریل آمید در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۴ ساعت، سیالون بتا با Z برابر با ۳ تولید شد.

- نتایج نشان می دهد که خردایش توسط آسیاب ماهواره ای و اعمال فشار، اندازه تخلخل ها را به نصف کاهش می دهد و اندازه تخلخل بیشینه از ۲ میکرون به کم تر از ۱ میکرون کاهش می یابد. نمونه هایی با میانگین تخلخل کم تر از ۲۰۰ نانومتر که بیش از ۳۰٪ تخلخل ها قطری کم تر از ۱۰۰ نانومتر دارند با آسیاکاری پودر سیالون در محلول مونومر و آب به مدت ۱۰ ساعت و اعمال فشار ۲۰ MPa به دست آمد.

با افزایش زمان آسیاکاری مکانیکی روی نسبت معینی از سیالون بتا، آب و مونومرها، می توان اندازه تخلخل را کاهش داد به طوری که اندازه تخلخل ها با افزایش زمان آسیاکاری در حضور مونومرها، از ۱ به ۱۰ ساعت و میانگین اندازه تخلخل را از ۱/۲ میکرون به ۲۰۰ نانومتر کاهش داده است.

- در نرخ جریان گاز نیتروژن ۱ L/min $Si_2N_2O_8$ تشکیل می شود. تشکیل این فاز به این دلیل است که نسبت فشار جزیی گازهای SiO_2 ، CO و N_2 ، در نرخ جریان گاز نیتروژن ۱ L/min به گونه ای است که واکنش تشکیل $Si_2N_2O_8$ از لحاظ ترمودینامیکی به وقوع می پیوندد و این فاز پایدار خواهد بود. با افزایش نرخ جریان گاز نیتروژن از ۱ به ۳ (L/min)، فاز $Si_2N_2O_8$ در نمونه نهایی حذف می شود و به جای آن سیالون فاز ایکس مشاهده می شود.

- نتایج آزمون میکروویو^۱ نشان می دهد که با ایجاد تخلخل، ثابت دی الکتریک و تانژانت اتلاف کاهش یافته است. ثابت دی الکتریک نمونه ساخته شده با ۲۰ درصد تخلخل، ۵/۳ و تانژانت اتلاف آن کم تر از ۰/۰۴ است که مقدار مطلوبی برای کلاهیک محسوب می شود.

¹ Network Vector Analysing

مراجع

- [1] M. Y. P. A. Hsieh, (CA), "Silicon Nitride Having Low Dielectric Loss," United States Patent, 1987.
- [2] Y. Wang and J. Liu, "Aluminum Phosphate–Mullite Composites for High-Temperature Radome Applications," International Journal of Applied Ceramic Technology, vol. 6, pp. 190-194, 2009.
- [3] K. P. B. F. Gadkaree, (NY), Haynes, William L. (Painted Post, NY), Lu, Kun-er (Painted Post, NY), "Modified Cordierite Glass Ceramic Composite," United States Patent, 1987.
- [4] K. E. Chyung, (NY), Wusirika, Raja R. (Corning, NY), "Silica-Alumina-Nitrogen Containing Glasses for Production of Glass-Ceramics," United States Patent, 1978.
- [5] D. G. C. Grossman, (NY), Waldron, Richard W. (Big Flats, NY), "Glass-Ceramic Compositions Designed for Radomes," United States Patent, 1981.
- [6] J. T. A. Neil, (MA), Bowen, Leslie J. (Concord, MA), Michaud, Brett E. (Barrington, NH), "Fused Silica Radome," United States Patent, 1990.
- [7] J.-H. Wu, J.-K. Guo, and B.-S. Li, "Preparation and Properties of SiO₂ Matrix Composites Doped with AlN Particles," Journal of Materials Science, vol. 35, pp. 4895-4900, 2000.
- [8] C. Davis H. O. (Alameda, Pennell, Marvin (San Leandro, CA), "Process for Forming Aluminum Oxide Ceramic Composites," United States Patent, 1991.
- [9] K. W. C. Kirby, (CA), Jankiewicz, Anthony T. (Upland, CA), Lowell, Reid F. (Ontario, CA), Hallse, Robert L. (Coronado, CA), "Near Net Shape Fabrication of Ceramic Radomes," United States Patent, 2000.
- [10] I. Ganesh, "Development of β -SiAlON Based Ceramics for Radome Applications," Processing and Application of Ceramics, vol. 5, pp. 113-138., 2011.
- [11] F. Gutiérrez-Mora, K. C. Goretti, D. Singh, J. L. Routbort, S. Sambasivan, K. A. Steiner, J. Adabie, and K. K. Rangan, "High-Temperature Deformation of Amorphous AlPO₄-based Nano-composites," Journal of the European Ceramic Society, vol. 26, pp. 1179-1183, 2006.
- [12] K. M. Taylor, "Methods for Making Boron Nitride Materials," United States Patent, 1962.
- [13] M. Du, J.-Q. Bi, W.-L. Wang, X.-L. Sun, and N.-N. Long, "Influence of Sintering Temperature on Microstructure and Properties of SiO₂ Ceramic Incorporated with Boron Nitride Nanotubes," Materials Science and Engineering: A, vol. 543, pp. 271-276, 2012.

- [14] G. Wen, G. L. Wu, T. Q. Lei, Y. Zhou, and Z. X. Guo, "Co-enhanced SiO₂-BN Ceramics for High-Temperature Dielectric Applications," Journal of the European Ceramic Society, vol. 20, pp. 1923-1928, 2000.
- [15] Y. Cai, "Synthesis and Characterization of Nitrogen-Rich Calcium Alpha-Sialon Ceramics " PhD Thesis, Department of Physical, Inorganic, and Structural Chemistry Stockholm University, Sweden, 2009.
- [16] R. Shuba, "Relationship Between Chemistry, Microstructure and Mechanical Properties of α -SiAlON," PhD Thesis, Materials Applications, Pennsylvania University, USA, 2005.
- [17] Z. Hou, F. Ye, L. Liu, Q. Liu, and H. Zhang, "Effects of Solid Content on the Phase Assemblages, Mechanical and Dielectric Properties of Porous α -SiAlON Ceramics Fabricated by Freeze Casting," Ceramics International, vol. 39, pp. 1075-1079, 2012.
- [18] J. Yu, H. Wang, J. Zhang, D. Zhang, and Y. Yan, "Gelcasting Preparation of Porous Silicon Nitride Ceramics by Adjusting the Content of Monomers," Journal of Sol-gel Science and Technology, vol. 53, pp. 515-523, 2010.
- [19] J. F. Yang, Y. Beppu, G. J. Zhang, T. Ohji, and S. Kanzaki, "Synthesis and Properties of Porous Single Phase β -SiAlON Ceramics," Journal of the American Ceramic Society, vol. 85, pp. 1879-1881, 2002.
- [20] X. Xu, R. Fu, K. Chen, and J. M. Ferreira, "Cost-Effective Fabrication of Porous α -SiAlON Bonded β -SiAlON Ceramics," Materials Letters, vol. 59, pp. 2601-2604, 2005.
- [21] Z. Hou, F. Ye, L. Liu, and Q. Liu, "Fabrication of Gradient Porous β -SiAlON Ceramics via a Camphene-based Freeze Casting Process," Materials Science and Engineering: A, vol. 558, pp. 742-746, 2012.
- [22] A. R. Bahramian and M. Kokabi, "Carbonitriding Synthesis of β -SiAlON Nanopowder from Kaolinite-Polyacrylamide Precursor," Applied Clay Science, vol. 52, pp. 407-413, 2011.
- [۲۳] ا. امیرشقاقی، "ساخت نانوکامپوزیت سرامیک- سرامیک با استفاده از فناوری‌های شکل‌دهی پلیمرها"، پایان‌نامه دکتری تخصصی، مهندسی پلیمر، تربیت مدرس، تهران، ۱۳۸۹.
- [24] B. Bagchi, S. Das, A. Bhattacharya, R. Basu, and P. Nandy, "Mullite Phase Enhancement in Indian Kaolins by Addition of Vanadium Pentoxide," Applied Clay Science, vol. 47, pp. 409-413, 2010.

- [25] V. Antsiferov, V. Gilyov, and V. Karmanov, "IR-Spectra and Phases Structure of Sialons," *Vibrational Spectroscopy*, vol. 30, pp. 169-173, 2002.
- [26] S. K. Andersson, Ö. Staaf, P.-O. Olsson, A. Malmport, and C. G. Ribbing, "Infrared Properties of β -sialon as a Function of Composition," *Optical Materials*, vol. 10, pp. 85-93, 1998.
- [27] D. Sciti and A. Bellosi, "Effects of additives on densification, microstructure and properties of liquid-phase sintered silicon carbide," *Journal of Materials Science*, vol. 35, pp. 3849-3855, 2000/08/01 2000.
- [28] X. Xu and J. M. F. Ferreira, "Temperature-Induced Gelation of Concentrated Sialon Suspensions," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, pp. 593-598, 2005.
- [29] I. A. A. Robert F. Davis, Joseph A. Pask, "Decomposition of Mullite," *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 55, pp. 98-101, 1971.
- [30] H. Wada, "Effect of gas composition on $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ formation in the Si-C-N-O system " *Journal of Materials Science*, vol. 26, pp. 2590-2594, 1991.
- [31] M.-J. W. Harue Wada, Tseng-Ying Tien, "Stability of Phases in the Si-C-N System," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, pp. 837-840, 1988.
- [32] R.-G. Duan, G. Roebben, J. Vleugels, and O. Van der Biest, "Stability of Intergranular Phases in Hot-Pressed Si_3N_4 Studied with Mechanical Spectroscopy and In-situ High-Temperature XRD," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 1897-1904, 2002.
- [33] O. Fabrichnaya, D. Pavlyuchkov, R. Neher, M. Herrmann, and H. Seifert, "Liquid Phase Formation in the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--AlN}$: Part II. Thermodynamic Assessment," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, pp. 2457-2463, 2013.