

بررسی اثر میزان و نوع بایندرهای فسفاتی و کائولن بر استحکام و خواص فیزیکی جرمهای دیرگداز تعمیری زیرکنی

حمیدرضا رضایی^۱، رحیم نقی زاده، فرزین آریان پور

^۱ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

hreziaie@iust.ac.ir

چکیده: جرمهای دیرگداز تعمیری زیرکنی (Zircon Patching Mix) محصولاتی حاوی زیرکن، کائولن و باندهای فسفاتی هستند که به روش ماله کشی (Trowelling) در تعمیرات کوره های ذوب صنعت شیشه مصرف می شوند. مطالعه خواص این محصولات از لحاظ صنعتی و نیز تحولات فازی باند های فسفاتی از اهمیت خاصی برخوردار است. در این پروژه تحقیقاتی پس از انتخاب فرمولاسیونهای مختلف حاوی زیرکن با دانه بندیهای متفاوت و افزودن مقادیر مختلف کائولن، ترکیبات حاوی P_2O_5 و آب، نمونه هایی ساخته شد. برای تامین P_2O_5 از هگزا متافسفات سدیم، تری پلی فسفات سدیم، فسفات دی هیدروژن آلومینیوم سدیم و اسید فسفریک استفاده شد. پس از تهیه نمونه های مناسب و خشک کردن و پخت آنها در دماهایی بین $1450^{\circ}C - 500^{\circ}C$ ، خواص فیزیکی و مکانیکی مطابق با استانداردهای ASTM اندازه گیری شد. نتایج حاکی از برتری باند تری پلی فسفات نسبت به سایر بایندرهای فسفاتی از لحاظ خواص مکانیکی بود. همچنین نمونه های حاوی ۱۰-۷٪ کائولن و ۵-۳٪ P_2O_5 دارای خواص برتری نسبت به سایر نمونه ها بودند. در نهایت تعدادی از نمونه ها به منظور انجام بررسی های فازی و ریزساختاری مورد آنالیزهای میکروسکوپی (SEM+EDS) و پراش اشعه X (XRD) قرار گرفتند.

کلمات کلیدی: مواد دیرگداز، منولیتیک، جرم تعمیری، زیرکن، باند فسفاتی

۱- مقدمه

مواد دیرگداز بی شکل (Monolithic) مخلوطی از اگریگیت های دیرگداز و عوامل اتصال دهنده هستند که به صورت خشک و یا مرطوب عرضه می شوند. این مواد با روشهای مختلفی نظیر کوبیدن، ریختن، پاشیدن، ویریه کردن و یا ماله کشی نصب می شوند و ممکن است قبل از کاربرد، عملیات خاصی بر روی آنها از قبیل عمل آوردن (Curing)، خشک کردن و یا زینتر اولیه انجام شود [۱]. مواد دیرگداز بی شکل علاوه بر اگریگیت های نسوز و عوامل اتصال دهنده، می توانند شامل مواد دیگری نظیر پودرهای بسیار ریز پرکننده، افزودنی هایی نظیر کمک زینتر، روانساز، الیاف و ... باشند. جدول ۱ انواع اصلی دیرگدازهای منولیتیک را نشان می دهد [۲ و ۳].

معمولاً دیرگدازهای بی شکل را از دیدگاه های مختلفی نظیر حالت فیزیکی، روش کاربرد، نوع گیرش، ترکیب شیمیایی، چگالی توده ای و نیز نوع استاندارد طبقه بندی می شوند. یکی از مهمترین روشهای طبقه بندی دیرگدازهای بی شکل براساس نوع و سازوکارهای گیرش آنها است. به طور کلی در نسوزهای بی شکل پس از نصب استحکام افزایش می یابد. عوامل استحکام دهنده نیز معمولاً شامل انواع مختلفی از مواد آلی و معدنی می باشند. جدول ۲ تقسیم بندی دیرگدازهای بی شکل را بر اساس مکانیزمهای گیرش آنها نشان می دهد [۲ و ۳]. عنصر زیرکونیوم از لحاظ فراوانی در پوسته زمین در رتبه ۲۱ می باشد. مواد اولیه حاوی زیرکونیوم در سه دسته مینرالهای حاوی دی اکسید زیرکونیوم (بادلیت)، ارتوسیلیکات زیرکونیوم (زیرکن) و ترکیبات پیچیده زیرکونیوم که عمدتاً سیلیکاتها هستند قرار می گیرند. زیرکن عموماً در سنگهای قلیایی و محصولات حاصل از تجزیه آنها یافت می شود. این ترکیب با فرمول $ZrSiO_4$ حاوی ZrO_2 ۶۷/۲٪ و SiO_2 ۳۲/۸٪ و سیستم

کریستالی تتراگونال با وزن مخصوص $4/56 \text{ gr/cm}^3$ می‌باشد. رنگ خالص آن بی‌رنگ است ولی به دلیل حضور ناخالصیهای مختلف انواع دیگری از آن در رنگهای زرد کمرنگ تا قهوه‌ای مایل به قرمز مشاهده شده است [۴].

جدول ۱- انواع اصلی دیرگدازهای منولیتیک [۳]

نوع جرم	ماهیت
جرمهای ریختنی	جرم دیرگداز حاوی ذرات درشت و ریز و سیمان اتصالی مناسب که پس از مخلوط کردن با آب به وسیله ریختن، ویبره کردن و میله زنی نصب می‌شود.
جرمهای پاشیدنی	جرم دیرگداز حاوی ذرات درشت و ریز و عامل اتصالی مناسب که با ماشین پا شش نصب می‌شود.
جرمهای پلاستیک	جرم دیرگداز که بعد از مخلوط شدن با آب و یا چسب، پلاستیسته مناسب پیدا می‌کند و با کوبیدن در موضع مورد نظر شکل داده می‌شود.
جرمهای کوبیدنی	مشابه جرمهای پلاستیک ولی تا حدی سفت‌تر می‌باشد.
جرمهای تعمیری	جرمهایی که پس از عمل‌آوری با آب یا چسب حالت پلاستیک مناسبی برای انجام تعمیرات پیدا می‌کنند.
جرمهای تزریقی	جرمهایی که به حالت دوغاب در کوره تزریق می‌شوند.
پوشش‌های دیرگداز	جرمهایی که بر روی سطح کار با ضخامت نازک به کار می‌روند.
ملات‌های دیرگداز	مواد دیرگداز ریزی که پس از مخلوط کردن با آب برای اتصال آجرها یا اشکال دیرگداز بصورت ماله‌کشی به کار می‌روند.

جدول ۲- تقسیم‌بندی نسوزهای منولیتیک براساس مکانیزم گیرش [۳]

نوع جرم	ویژگی‌های گیرش
جرمهای ریختنی، جرمهای پاشیدنی	گیرش هیدرولیک
جرمهای پلاستیک، کوبیدنی، ملات‌ها	گیرش در هوا
جرمهای پلاستیک، کوبیدنی	گیرش با گرم کردن
ملات‌ها، ریختنی‌ها، پاشیدنی‌ها	گیرش شیمیایی

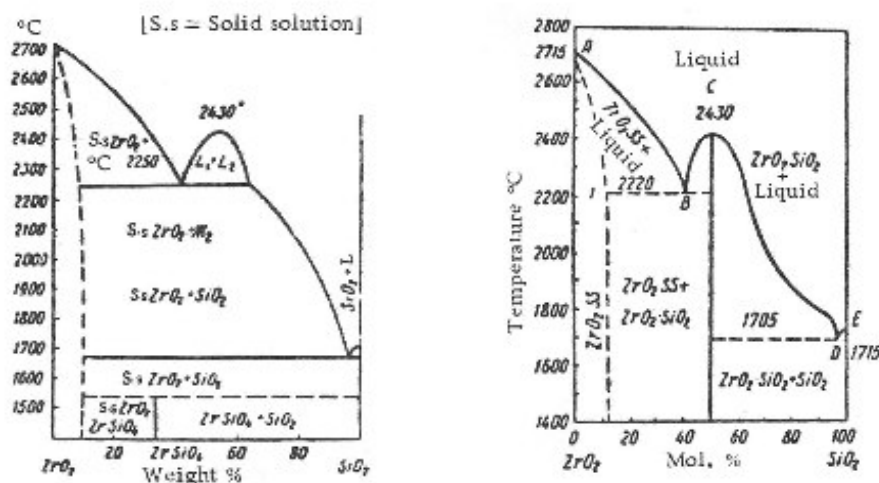
از نظر شیمیایی زیرکن در HF و اسیدسولفوریک غلیظ حل می‌شود. ذخایر زیرکن در بستر رودخانه‌ها و سواحل دریا واقع شده و بر اثر هوازدگی سنگهای آتشفشانی به وجود می‌آیند. با استفاده از فرآیندهای کانه‌آرایی و تغلیظ، ماسه زیرکنی با خلوص بالا (با اندازه $0/3 \text{ mm}$ و کمتر) به دست می‌آید که با آسیاب کردن ابعاد ذرات آن به زیر مش ۲۰۰ تا ۳۲۵ کاهش یافته و با نام Zircon Flour عرضه می‌گردد. معادن اصلی زیرکن در آمریکا، برزیل، استرالیا و هند می‌باشد. ماسه زیرکنی با چند درجه خلوص عرضه می‌گردد و معمولاً دارای آنالیز ZrO_2 ۶۵-۶۶٪، SiO_2 ۳۲-۳۳٪ و TiO_2 ۰/۳-۰/۵٪ می‌باشند. همچنین مقداری HfO_2 نیز به صورت محلول جامد در آن وجود دارد. در جدول ۳ ترکیب شیمیایی چند نوع ماسه زیرکنی آورده شده است [۵].

جدول ۳- آنالیز شیمیایی چند نوع ماسه زیرکنی [۵]

Compositions (%)	Australia		Malaysia	India
	East coast	West coast		
SiO_2	۳۲/۲۵	۳۲/۸۶	۳۱/۷۲	۳۱/۸۵
TiO_2	۰/۱۸	۰/۲	۰/۰۲	۰/۳۸
ZrO_2	۶۶/۵۳	۶۶/۰۲	۶۶/۸۳	۶۶/۵۱
Al_2O_3	۰/۲۷	۰/۲	۰/۳۵	۰/۳۷
Fe_2O_3	۰/۰۸	۰/۳۳	۰/۴۵	۰/۱۴
CaO	۰/۴۳	۰/۳۱	۰/۱	۰/۳۸
MgO	۰/۰۵	۰/۰۸	۰/۰۴	۰/۰۵
Na_2O	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۲
K_2O	—	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۲
L.O.I	۰/۱۹	۰/۱۱	۰/۲۸	۰/۲۴

مطابق دیاگرام فازی دوتایی ZrO_2 - SiO_2 (شکل ۱) زیرکن در دمایی حدود 1700°C به مذاب و محلول

جامد ZrO_2 تجزیه شده و ذوب کامل آن در دمایی بالاتر از $2250^\circ C$ روی می‌دهد. اگر محصولات حاصل از تجزیه به آرامی سرد شده و یا مجدداً در دمایی بین $1400-1500^\circ C$ حرارت داده شوند به زیرکن تبدیل می‌شود[۶].



شکل ۱- دیاگرام دوتایی $ZrO_2 - SiO_2$ [۲]

زیرکن در محصولات دیرگداز مختلفی نظیر بوتها، نازلها و آجرهای ذوب و ریخته‌گری شده (ZAS) استفاده می‌گردد. سیمانهای زیرکنی از زیرکن آسیاب شده و افزودن ۱۰ درصد رس و چسب سیلیکات سدیم تهیه می‌شوند. این سیمانها را می‌توان به عنوان ملات در آجرچینی دیرگدازهای اسیدی به کار برد[۷]. جرمهای تعمیری زیرکنی شبیه به سیمانهای زیرکنی می‌باشند. اما علاوه بر زیرکن و رس از شاموت و آلومینا به عنوان مواد اولیه و علاوه بر چسب سیلیکات سدیم از چسبهای فسفاتی نیز به عنوان بایندر می‌توان استفاده نمود. دانه‌بندی جرمهای تعمیری از سیمانهای زیرکنی درشت‌تر است. در جدول ۴ آنالیز و خواص نوعی جرم تعمیری زیرکنی آورده شده است[۸].

جدول ۴- آنالیز و خواص نوعی جرم تعمیری زیرکنی[۸]

Zetramur SP	کد تجاری
زیرکن	ماده اولیه اصلی
آنالیز شیمیایی جرم (% وزنی)	
۵۸	ZrO_2
۳۳	SiO_2
۳	Al_2O_3
۰-۰/۲۵	دانه‌بندی (mm)
۳۶	دیرگدازی (SK)
۱۳۰۰	دمای زینتر ($^\circ C$)
۱۳-۱۸	مقدار مایع مورد نیاز برای ۱۰۰ kg جرم خشک (liters)

۱-۱- انواع اتصالات

به طور کلی به منظور ایجاد استحکام مناسب در بدنه‌های سرامیکی، از انواع مختلف چسبها جهت ایجاد اتصال استفاده می‌شود. تقسیم‌بندی انواع اتصالات با روشها و تعاریف مختلف صورت می‌گیرد. اتصالات واکنشی (شیمیایی) در اثر انجام واکنش شیمیایی بین اجزاء غیر آبی حاصل می‌شوند که مهمترین آن واکنش اسیدسولفوریک با مواد سیلیکاتی و یا اکسیدی است. همچنین چسبهای سیلیکاتی و رزینها نیز در این

دسته‌بندی قرار می‌گیرند. اتصالات حاصل از رسوب از محلول و یا سوسپانسیونهای کلوئیدی با تنظیم PH، غلظت سایر یونها و یا گرم کردن ژلهای اولیه حاصل شده و در واقع جامداتی غیربلورین هستند. مهمترین دسته این اتصالات ترکیبات سیلیکات اتیل و سیلیکات سدیم می‌باشند. اتصالات هیدرولیک در اثر گیرش ناشی از فرآیند هیدراسیون بوجود می‌آیند. انواع عمده این باندها شامل سیمانهای پرتلند، آلومینایی، سیلیکاتی و باریمی هستند. اتصالات سرامیکی در اثر انجام واکنش زینتر در دیرگدازهای حاوی گداز آور و یا پودرهای فلزی به وجود می‌آیند. همچنین اتصالات چسبی، در اثر افزودن مواد آلی نظیر دکستین، صمغ عربی، کربوکسی متیل سلولز (CMC)، پلی ونیل الکل (PVA) و یا رزینهای خاص تولید می‌شوند. اتصالات انعقادی نیز شامل پودرهای ریز دانه رسی و یا اکسیدی، سلهای سیلیسی، آلومینایی و ... می‌باشند. [۹-۱۲]

۱-۱-۱- انواع باندهای فسفاتی

۱-۱-۱-۱- اسید فسفریک

اسید فسفریک و یا اسید ارتوفسفریک (H_3PO_4) با نقطه ذوب $42/35^{\circ}C$ و وزن مخصوص $1/88 \text{ gr/cm}^3$ در دمای محیط کریستال‌هایی با سیستم رمبیک را تشکیل می‌دهد. اسید فسفریک معمولاً بصورت محلول‌های آبی با غلظت‌های ۷۰-۸۵٪ عرضه می‌شود. در جدول ۵ خواص انواع اسید فسفریک تجاری آورده شده است [۱۳].

۱-۱-۱-۲- فسفات‌ها

فسفات‌ها ترکیباتی هستند که در آن اتمهای فسفر به وسیله چهاروجهی‌های اکسیژنی احاطه شده‌اند. این چهاروجهی‌ها می‌توانند اتمهای اکسیژنی خود را تا سه گوشه به اشتراک بگذارند. در فسفاتهای بلورین، زاویه O-P-O در تتراهدرال‌ها ۹۵-۱۲۵ درجه و زاویه O-P-O مابین تتراهدرال‌ها ۱۸۰-۱۲۰ درجه می‌باشد. معمولاً نمایش فسفات‌ها بصورت ترکیب استوکیومتریک اکسیدی است. برای نامگذاری فسفات‌ها نسبت مولی (R) از تقسیم مجموع مولهای اکسیدهای کاتیونی (Na_2O, K_2O, CaO, H_2O) به اکسیدهای آنیونی (P_2O_5) مطابق جدول ۶ محاسبه می‌شود [۱۴ و ۱۵].

جدول ۵- خواص انواع اسید فسفریک‌های تجاری [۱۳]

اسید فسفریک (%) / مورد	۷۵	۸۰	۸۵	۱۰۵
% اسید فسفریک (H_3PO_4)	۷۵/۱	۸۰/۳	۸۵/۵	۱۰۵/۱
P_2O_5 (%)	۵۴/۴	۵۸/۲	۶۱/۹	۷۶/۱
چگالی ($15,5^{\circ}C, \text{gr/cm}^3$)	۱/۵۷	۱/۶۳	۱/۶۸	۱/۹۳
گرمای ویژه ($\text{cal/gr}^{\circ}C \text{ at } 21^{\circ}C$)	۰/۴۸	۰/۴۶	۰/۴۴	۰/۳۷
ویسکوزیته ($\text{cp at } 25^{\circ}C$)	۱۲	۱۷	۲۳	۴۴۰
نقطه ذوب ($^{\circ}C$)	-۱۷/۵	+۴/۶	+۲۱/۱	+۱۶

جدول ۶- نامگذاری فسفات‌ها براساس نسبت مولی (R) [۱۴]

۳	ارتوفسفات
۲-۳	مخلوط ارتوفسفات و پیروفسفات
۲	پیروفسفات
۱-۲	پلی فسفات‌های خطی
۱	متافسفات

۱-۱-۱-۳- فسفات‌های سدیم

فسفات‌های سدیم دو عملکرد روانسازی و چسبندگی می‌توانند داشته باشند. افزودن مقدار کمی از این فسفات‌ها

به دوغاب سرامیکی موجب کاهش ویسکوزیته آن می‌گردد. از طرف دیگر فسفاتهای سدیم در واکنش با ترکیبات حاوی فلزات قلیایی خاکی نظیر MgO و CaO موجب انعقاد آنها می‌شود. کاربرد فسفاتهای سدیم در دیرگذاها به مقدار زیاد، به دلیل نقطه ذوب اندک آنها چندان مطلوب نیست [۱۶].

۱-۱-۴- فسفاتهای آلومینیم

فسفاتهای آلومینیم شامل ترکیبات بسیاری (بیش از ۵۰ عدد) می‌باشند. از بین فسفاتها، عمده‌ترین چسب دیرگذاز مورد استفاده، منوالومینیم فسفات ($Al(H_2PO_4)_2$) و یا بطور مختصر MAP می‌باشد که به دلیل حلالیت در آب، استحکام چسبی و پایداری مطلوب دارد. فسفات منوالومینیم به وسیله واکنش اسید فسفریک با هیدروکسید آلومینیم در دماهای $100-200^\circ C$ تولید می‌شود و نسبت مولی Al_2O_3 به P_2O_5 در آن $0/33$ می‌باشد. معمولاً این فسفات بصورت محلولهایی اسیدی با غلظت‌های مختلف عرضه می‌شود. برای سخت شدن منوالومینیم فسفات بایستی دمای آن تا $100^\circ C$ افزایش یابد. ولی از آنجاکه این ترکیب جاذب رطوبت می‌باشد دمای آن را بایستی تا $350^\circ C$ افزایش داد تا ترکیبی غیرجاذب رطوبت حاصل گردد [۱۷].

۱-۱-۵- فسفاتهای آمونیم

کاربرد فسفاتهای مختلف آمونیم نظیر $(NH_4)_3PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)H_2PO_4$ در مخلوطهای آلومینایی و بدنه‌های قلیایی گزارش شده‌است. این ترکیبات فسفاتی همراه با فسفات آلومینیم و یا فسفات اوره نیز به کار می‌روند [۱۷].

۲- روش کار

هدف از انجام این پروژه بررسی پارامترهای موثر در فرایند ساخت و خواص جرمهای تعمیری باند فسفاتی زیرکنی بود. بنابراین ابتدا با توجه به منابع مطالعاتی و بررسی نمونه های خارجی موجود، فرمولاسیونهای مختلفی طراحی گردید که تفاوت آنها در درصد کائولن و نوع بایندر مصرفی بود. ابتدا با توجه به آنالیز شیمیایی نمونه خارجی (جدول ۴) و آنالیز مواد اولیه مصرفی (جدول ۷)، فرمولاسیون نمونه ها مطابق جدول ۸ طراحی گردید.

جدول ۷- آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی

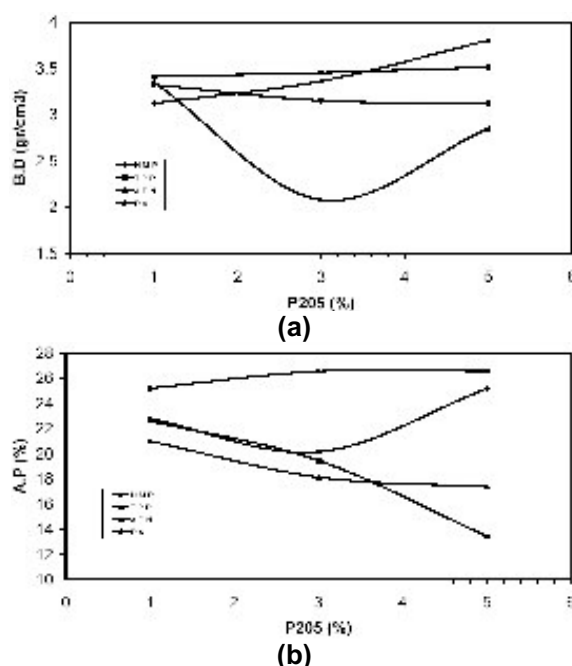
نوع ماده	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	L.O.I
کائولن (زتلینز)	۴۷/۳۵	۳۷	۰/۸۳	---	۰/۲	۰/۶۵	۰/۱	۱۲/۶
زیرکن (جانسون متی)	۳۳	۰/۶	۰/۱	۶۶	---	---	---	۰/۳

جدول ۸- مواد اولیه مصرفی و محدوده فرمولاسیون نمونه ها

نام ماده اولیه	دانه بندی	درصد وزنی
زیرکن	۳۵۰ (Mesh)	۷۰
زیرکن	۵ μm	۲۰-۳۰
کائولن زتلینز	۶۰ (Mesh)	۰-۱۰
P ₂ O ₅	---	۱-۵

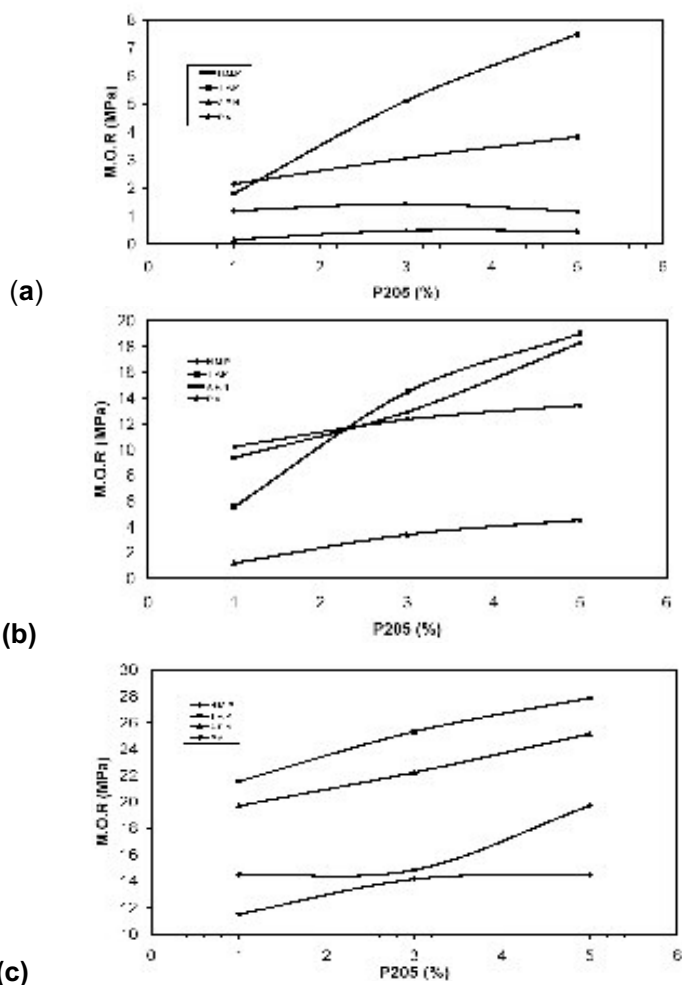
در این تحقیق از چهار نوع بایندر فسفاتی مختلف استفاده شد. به منظور بررسی تاثیر هر یک از آنها بر خواص محصول، میزان ورود P_2O_5 از هر یک از بایندها به عنوان معیار درصد افزودن هر یک در نظر گرفته شد. به منظور تامین P_2O_5 از هگزا متا فسفات سدیم ($Na_2O.6P_2O_5$)، تری پلی فسفات سدیم ($Na_2O.3P_2O_5$)، آلومینا فسفات سدیم ($NaAl(HPO_4)$) و اسید فسفریک (H_3PO_4) استفاده گردید. در این تحقیق ابتدا میزان و نوع بایندر مناسب تعیین گردید و سپس درصد بهینه کائولن مشخص شد. بنابراین در قسمت اول نمونه هایی فاقد کائولن و حاوی ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی P_2O_5 ورودی از هر چهار نوع بایندر

مصرفی ساخته شد. از آنجا که بایندهای هگزا متا فسفات سدیم، تری پلی فسفات سدیم و آلومینا فسفات سدیم به صورت پودر می باشند، برای اضافه کردن آنها به بیج ابتدا هر کدام با نسبت مولی برابر در آب گرم حل شده و سپس به بیج اضافه گردیدند. همچنین به منظور همگن شدن بهتر مواد عمل نگهداری (aging) به مدت ۱۰ ساعت در دمای محیط و محفظه بسته انجام شد. سپس نمونه های مورد نظر در قالبهای گچی با ابعاد $12 \times 23 \times 20$ mm شکل داده شدند. پس از آن نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در قالب نگهداری شده تا قسمتی از رطوبت خود را از دست داده و گیرش اولیه در آنها انجام شود. سپس نمونه ها از قالب خارج و وارد خشک کن شدند. عملیات خشک کردن در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت و سپس عملیات زینتر و پخت در کوره الکتریکی و دماهای ۵۰۰، ۱۲۰۰ و 1450°C به مدت ۳ ساعت و سرعت گرمایش 150°C/h انجام گردید. خواص فیزیکی (چگالی توده ای و تخلخل ظاهری) نمونه های پخته شده در دمای 1450°C (از حداقل ۵ نمونه) طبق استاندارد (ASTM C20-97) اندازه گیری و میانگین نتایج در نمودارهای شکل ۲ گزارش گردید. سپس استحکام خمشی سرد (M.O.R) کلیه نمونه های پخته شده با استفاده از دستگاه استحکام سنج (Schenk) مطابق با استاندارد (ASTM C133-97) اندازه گیری شد. میانگین نتایج (از حداقل ۵ نمونه حاصله) در نمودارهای شکل ۳ رسم گردید. در این جداول و نمودارها عبارات A.P.N، P.A، T.P.P و H.M.P به ترتیب به اختصار بیانگر بایندهای هگزا متا فسفات سدیم، تری پلی فسفات سدیم، آلومینا فسفات سدیم و اسید فسفریک می باشند.



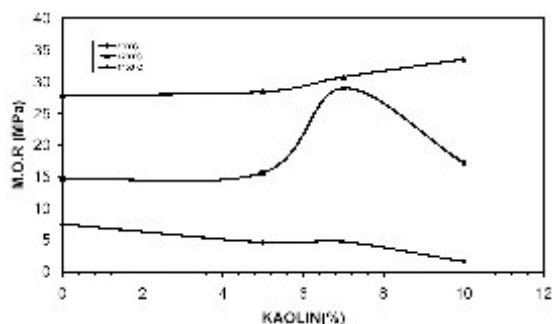
شکل ۲- تغییرات چگالی توده ای (a) و تخلخل ظاهری (b) در برابر درصد P₂O₅ و نوع بایندها پس از پخت در دمای 1450°C

پس از پایان مرحله اول و مشخص شدن نوع و درصد P₂O₅ حاصل از بایندها مناسب (۵٪ وزنی P₂O₅ حاصل از T.P.P)، در مرحله دوم به منظور بررسی اثر افزودن کائولن بر خواص محصول، نمونه هایی با درصد های مختلف کائولن که هر یک دارای ۵٪ P₂O₅ حاصل از بایندها T.P.P بودند، مطابق روال نمونه های قبلی ساخته و خواص فیزیکی و مکانیکی آنها اندازه گیری گردید. اشکال ۴ و ۵ نتایج آزمایش های انجام شده را نشان می دهد. همچنین به منظور شناسایی فازهای مینرالی موجود در نمونه ها، از روش آنالیز اشعه X با استفاده از دستگاه (X-Ray Philips X-Pert) استفاده گردید.

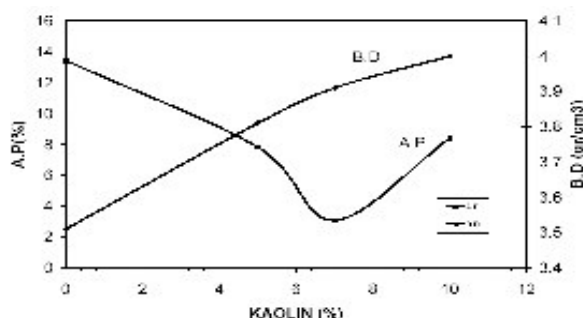


شکل ۳- تغییرات استحکام خمشی سرد در برابر درصد P₂O₅ و نوع بایندر پس از پخت در دماهای ۵۰۰°C (a)، ۱۲۰۰°C (b) و ۱۴۵۰°C (c)

شکل ۷ الگوی حاصل از پراش اشعه X نمونه حاوی ۵٪ P₂O₅ حاصل از بایندر T.P.P. و ۱۰٪ کائولن پخته شده در دمای ۱۴۵۰°C را نشان می دهد. همچنین به منظور بررسی ریزساختار و موقعیت اگریگیتها و فاز پیوندی، سطح یک نمونه حاوی ۵٪ P₂O₅ حاصل از بایندر T.P.P. و ۱۰٪ کائولن پخته شده در دمای ۱۴۵۰°C با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM+EDS Cambridge 360) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آنالیز EDS از نواحی خاصی از سطح ریزساختار انجام شد. شکل ۸ ریز ساختار اگریگیتها و فاز پیوندی را در بزرگنمایی های مختلف و شکل ۹ آنالیزهای EDS از نواحی مربوطه را نشان می دهد.



شکل ۴- تغییرات استحکام خمشی سرد با افزایش درصد کائولن در نمونه های حاوی ۵٪ P₂O₅ حاصل از T.P.P. پس از پخت در دماهای مختلف

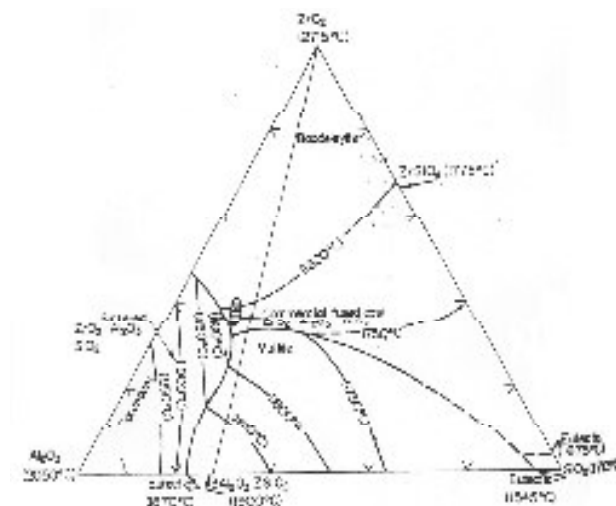


شکل ۵- تغییرات چگالی توده ای و تخلخل ظاهری با افزایش درصد کائولن در نمونه های حاوی ۵٪ P_2O_5 حاصل از T.P.P. پس از پخت در $1450^{\circ}C$

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- تعیین نوع و درصد بایندر مناسب

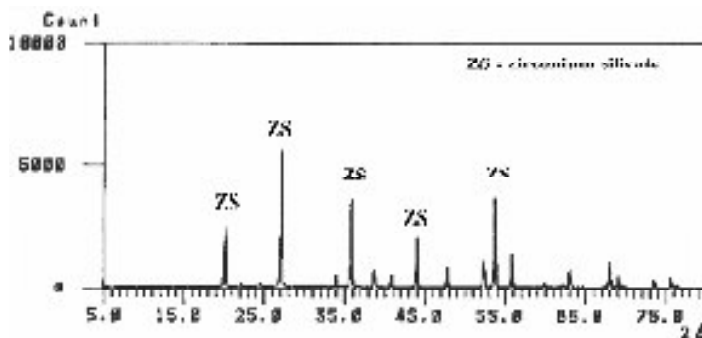
نمودارهای شکل (a) و (b) تغییرات چگالی توده ای و تخلخل ظاهری نمونه های ساخته شده را با افزایش درصد P_2O_5 در دمای $1450^{\circ}C$ نشان می دهد. ملاحظه می شود که میزان چگالی توده ای در اغلب نمونه ها در محدوده $3.5-3.9 \text{ gr/cm}^3$ است. ضمن آنکه در نمونه حاوی بایندر A.P.N. مقادیر دانسیته پایینی مشاهده می گردد. با توجه به شکل (b) میزان تخلخل ظاهری نمونه ها در محدوده ۱۸-۲۶٪ می باشد. اما با افزودن ۵٪ وزنی P_2O_5 حاصل از بایندر T.P.P. مقدار تخلخل تا ۱۳٪ نیز کاهش یافته است. نمودارهای شکل ۳ نتایج حاصل از اندازه گیری استحکام خمشی سرد نمونه های حاوی بایندهای مختلف با درصدهای متفاوت P_2O_5 را که فاقد کائولن هستند نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود با افزایش درصد P_2O_5 و دمای پخت، استحکام خمشی سرد نیز افزایش یافته است. ضمن آنکه بایندر T.P.P. در اغلب موارد بیشترین استحکام را به دست داده است. در دمای $500^{\circ}C$ استحکامهای بالای ۵ MPa با افزودن ۳-۵٪ P_2O_5 حاصل از بایندر T.P.P. حاصل شده است. به نظر می رسد که در این دما باندهای فسفاتی که بیشتر شامل فازهای فسفات هیدروژن آلومینیوم و یا فسفات هیدروژن زیرکونیوم آمورف و یا کریستالین هستند، وجود داشته باشند. از آنجا که گزارش شده است این فازها بیشتر پس از خشک شدن نمونه در دماهای پایین (به عنوان مثال $110^{\circ}C$) تشکیل می شوند، احتمال دارد به دلیل افزایش دما مقداری از آنها تجزیه و یا دهیدراته شده و بنابراین استحکام نمونه ها در این دما کمتر از دمای محیط می باشد [۸]. همچنین نتایج حاکی از آن است که استحکامهای حاصل از افزودن بایندر A.P.N. بسیار پایین می باشند. شکل (b) استحکام خمشی نمونه ها را پس از پخت در دمای $1200^{\circ}C$ نشان می دهد. در این دما وقوع پدیده زینتر اولیه و حضور فازهای فسفاتی باعث افزایش استحکام شده است. در این دما نیز بایندهای T.P.P. و P.A. در مقادیر ۳-۵٪ وزنی P_2O_5 استحکامی بیش از ۱۳ MPa را ایجاد کرده اند. این روند در مورد نمونه های پخته شده در $1450^{\circ}C$ شدت یافته و در نمونه های حاوی ۵٪ وزنی P_2O_5 حاصل از بایندر T.P.P. استحکامی بیش از ۳۸ MPa حاصل شده است. بنابر این با توجه به نتایج حاصل از اندازه گیریهای خواص فیزیکی و مکانیکی چنین به نظر می رسد که استفاده از ۳-۵٪ وزنی P_2O_5 حاصل از بایندهای T.P.P. و P.A. در ساخت جرمهای تعمیری باند فسفاتی زیرکونی مناسب باشد. هر چند گزارش شده است که افزودن مقادیر بیش از حد بایندهای فسفاتی می تواند تأثیرات منفی بر خواص مکانیکی گرم محصول داشته باشد [۱۴]. ضمن آنکه باید توجه نمود حضور مقادیر بیش از حد بایندهایی نظیر اسید فسفریک در نمونه ها ممکن است با توجه به وجود ناخالصی های فلزی حاصل از مواد اولیه و یا فرایند تولید، پدیده تشکیل حبابهای گاز هیدروژن و تخریب قطعه را تشدید نماید [۱۷].



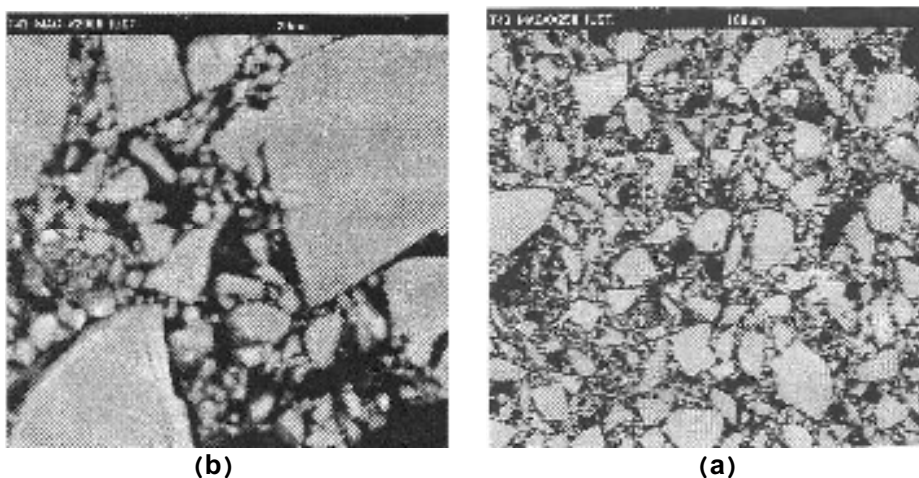
شکل ۶- دیاگرام فازی سه تایی
[۱۳] $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$

۳-۲- تعیین درصد بهینه افزودن کائولن

در ادامه این تحقیق به منظور شناسایی اثر افزودن کائولن بر خواص محصول، این ماده به صورت پودر و در درصدهای ۵، ۷ و ۱۰ به نمونه ها اضافه و خواص فیزیکی و مکانیکی آنها با یکدیگر مقایسه گردید. ضمن آنکه باید یادآور شد در این بخش مقدار ۵٪ P_2O_5 حاصل از بایندر T.P.P در تمامی نمونه ها ثابت در نظر گرفته شد. شکل ۴ تغییرات استحکام نمونه ها را با افزایش درصد کائولن در دماهای پخت مختلف و شکل ۵ تغییرات خواص فیزیکی نمونه ها را با افزایش درصد کائولن پس از پخت در دمای $1450^{\circ}C$ نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می گردد با افزایش درصد کائولن در نمونه های پخته شده در $500^{\circ}C$ کاهش تدریجی استحکام مشاهده شده است. در حالیکه این روند در نمونه های پخته شده در $1200^{\circ}C$ و $1450^{\circ}C$ منجر به افزایش استحکام مکانیکی شده است. با توجه به دیاگرام سه جزئی شکل ۶ ملاحظه می گردد که این ترکیب از کائولن زلتیتز و زیرکن، در دیاگرام سه جزئی $SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ در روی خطی بین نقاط با ترکیب ۶۷٪ ZrO_2 و ۳۳٪ SiO_2 و نقطه با ترکیب ۶۰٪ ZrO_2 ، $35/6\%$ SiO_2 و $4/2\%$ Al_2O_3 می باشند. این ترکیبات در دیاگرام مثلی $ZrO_2-SiO_2-3Al_2O_3.2SiO_2$ و با نسبت بالای کائولن قرار می گیرند. با اضافه شدن P_2O_5 به این سیستم علاوه بر فازهای فوق، فازهای فسفات آلومینیوم، فسفات سیلیکات آلومینیوم و یا فسفات زیرکونیوم و ... نیز وجود خواهند داشت. فاز مولایت از دو منشاء می تواند حاصل گردد که یکی تجزیه کائولنیت و تبدیل آن به متاکائولن و در نهایت اسپینل سیلیکاتی و مولایت است و دیگری تجزیه زیرکن در دمای بالاتر از $1550^{\circ}C$ و واکنش سیلیس حاصل از آن با Al_2O_3 موجود در فاز شیشه می باشد. مقادیر استحکام برای باندهای تری پلی فسفات سدیم حاوی P_2O_5 ۵٪ و ۱۰-۷٪ کائولن پس از پخت در $1450^{\circ}C$ برابر $27/83-33/58$ MPa می باشد. به نظر می رسد که در این دما فرایند زینتر بیشتر روی داده و احتمال تشکیل فاز مولایت به مقدار کافی وجود دارد.



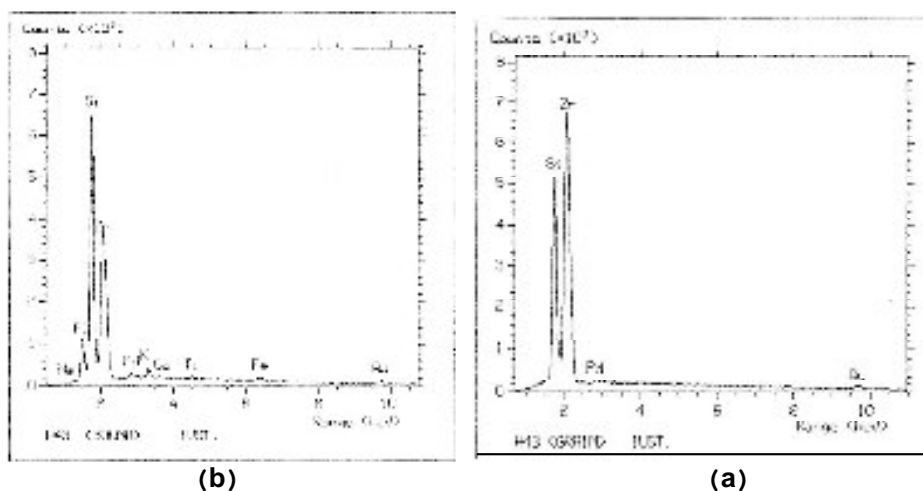
شکل ۷- الگوی پراش اشعه
X (XRD) حاصل از نمونه
حاوی ۵٪ P_2O_5 حاصل
از T.P.P پس از پخت در
 $1450^{\circ}C$



شکل ۸- تصویر SEM از ریزساختار اگریتهای زیرکن در بزرگنمایی های (a) ۲۵۰ و (b) ۲۰۰۰ برابر

۳-۳- بررسی های فازی و ریزساختاری

شکل ۷ آنالیز فازی نمونه حاوی ۵٪ بایندر T.P.P و ۱۰٪ کائولن پخته شده در دمای 1450°C را نشان می دهد. همانطور که در این تصویر ملاحظه می گردد پیکهای مربوط به فاز سیلیکات زیرکونیوم قابل مشاهده است. البته امکان تشکیل مقداری فاز مولایت نیز در بدنه ها وجود دارد که به دلیل مقدار اندک ($> 4\%$) در الگوی پراش اشعه X و یا تصاویر ریز ساختاری چندان قابل مشاهده نیست. در شکل (a) و (b) ریزساختار نمونه حاوی ۱۰٪ کائولن زلتیتز و ۵٪ P_2O_5 حاصل از بایندر تری پلی فسفات سدیم پس از پخت در دمای 1450°C آورده شده است. آنالیز نقطه ای اگریتهای سفید رنگ و فاز زمینه مطابق نمودارهای شکل (a) و (b) نشان دهنده وجود عناصر Zr، Si و Al در باند و Si و Zr در ذرات موجود می باشد. در باندهای فسفاتی مورد مطالعه در بدنه های سیلیکون کاربیدی مشاهده شده است که در دمای بالا (1450°C) باند فسفاتی در سطح قطعات تبدیل به فاز شیشه شده و فقط در عمق باقی می ماند. در بدنه های سیلیکون کاربیدی با افزودن $\text{Al}(\text{OH})_3$ این باند تثبیت شده است. بنا بر این به نظر می رسد که فازهای فسفاتی در دمای بالا به فاز شیشه تبدیل شده و باعث بهبود زینتر و در نتیجه افزایش بیشتر استحکام قطعات می گردد [۱۹].



شکل ۹- آنالیز EDS از (a) ذرات زیرکن و (b) ناحیه باند موجود در ریزساختار شکل (b) ۸

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق با توجه به بررسی خواص نمونه های ساخته شده با فرمولاسیونهای متفاوت آشکار گردید که میزان مناسب کائولن برای ساخت جرمهای تعمیراتی زیرکسی در حدود ۱۰-۷٪ و نیز میزان مناسب باند فسفاتی حاوی ۳-۵٪ P_2O_5 می باشد. همچنین باند تری پلی فسفات سدیم در دماهای مختلف از ۵۰۰°C تا ۱۴۵۰°C نسبت به باندهای هگزامتافسفات سدیم، آلومینا فسفات سدیم و اسید فسفریک برتری محسوسی از نظر استحکام خمشی سرد و نیز سایر خواص فیزیکی دارد. همچنین ملاحظه گردید که استحکام خمشی حاصل از باند تری پلی فسفات سدیم با ورود ۵٪ P_2O_5 و ۱۰٪ کائولن در دمای ۱۴۵۰ °C برابر ۱۴۵۰ MPa به دست می آید.

مراجع

1. H.Shikano, "Refractories Handbook", Technical Association of Refractories, Japan, 1998.
2. S.Bannerjee, "Monolithic Refractories", A Comprehensive Handbook, American Ceramic Society, 1998.
3. R.Kerbs, "Unshaped Refractory Product", Proceedings of the International Seminar on Monolithic Refractory Materials, Tehran, 1997.
4. T.Ishino, K.Matano, "High zirconia fused cast refractory and its latest development", UNITECR Proceedings, p.p. 23-25, Japan, 2003.
5. W. Baumgart, A.C.Dunham, G. Christian Amstuts, "Process Mineralogy of Ceramic Materials", Grammlch Plizhausen, 1984.
6. W. Bilke, D. Paetsch, "Ceramic Monographs Handbook of Ceramics", Verlag Schmid GmbH, Germany, 1979.
7. S.Veladimier, P.Primachenko, "Rammed mix from zirconium dioxide stabilized by yttrium", UNITECR Proceedings, p.p. 221-224, Japan, 2003.
8. Y.Yoshimi, M.Tanaka, Y. Ishikawa, "Development of self-hardening phosphate bonded patching materials", UNITECR proceedings, p.p. 39-42, Japan, 2003.
9. Z.Li, G.Ye, "Bonding and recent progress of monolithic refractories", Interceram, Vol.41, No.3, 1992.
10. K.Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Third edition, V.4, John Wiley and Sons, 1978.
11. K.Fisher, "Chemical bonds for refractory materials", American Ceramic Society, No.12, p.p.51-64, 1969.
12. H.D.Sheets, J.J. Bulloff and W.H.Duchworth, "Phosphate bonding of refractory composition", Refractories, Vol.34, No.9, p.p.402-406, 1958.
13. J.E.Cassidy, "Phosphate bonding, then and now", Ceramic Bulletin, Vol.56, No.7, 1977.
14. J.E. Cassidy, "A review of phosphate-bonded refractories in high temperature chemistry of inorganic and ceramic materials", The Chemical Society, London, 1976.
15. C. Toy, O.J. Whittemore, "Phosphate bonding with several calcined aluminas", Ceramic International, Vol.15, p.p. 167-171, 1989.
16. M.J. OHARA, J.J. Duga, H.D. Sheets, "Studies in phosphate bonding", Ceramic Bulletin, Vol.51, No.7, 1972.
17. A.H. Foessel and W.S. Treffner, "Improved phosphate - bonded basic refractories", Ceramic Bulletin, Vol. 49, No. 7, 1970.
18. Rath S.R., "Phase Diagram for Ceramists", Vol. IV, American Ceramic Society, Ohio, 1984.
19. V.K.Marghussian, R.Naghizadeh, "Chemical bonding of silicon carbide", Journal of the European Ceramic Society, 19, 2815-2821, 1999.

فرمولاسیون، ساخت و خواص سرامیکهای PTCR

زیار تعلی نعمتی

قطب علمی فرآیندهای نوین ساخت و شکل دهی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد،
دانشگاه صنعتی شریف

Nemati@sharif.edu

چکیده: در این تحقیق، سنتز سرامیکهای تیتانات باریم همراه با افزودنی سریم انجام گرفت که در آن اثر یون سه ظرفیتی سریم (trivalent) بر روی خاصیت PTCR تیتانات باریم بررسی شد. ابتدا نمونه هایی با فرمول کلی $BaTiO_3$ و با درصد های مختلف سریم (کلرور سریم آبدار) به صورت قرص تهیه و پس از زیتترینگ، خواص الکتریکی نمونه ها بررسی شد. نمونه ها در محدوده دمایی $1000-1250^{\circ}C$ زیتترینگ و پس از پولیش و الکتروود گذاری، خواص الکتریکی آنها در ولتاژ های مختلف ارزیابی و رفتار ناحیه PTCR و NTCR و سوئیچینگ خودکار نمونه ها بین دو ناحیه به بحث و بررسی گذاشته شد.

از نتایج حاصل مشخص گردید که با افزایش مقدار افزودنی مقاومت ویژه در دمای محیط ابتدا کاهش و سپس افزایش می یابد و در ناحیه $mol\ \% 0/3$ ناخالصی سریم به یک مینیمم می رسد. نتایج اندازه گیری منحنی جریان - زمان نشان داد که با افزایش ولتاژ اعمالی به نمونه زمان سوئیچ نمونه از حالت NTCR به PTCR کاهش می یابد. تشکیل فاز مزاحم فاز پلی تیتانات با جلوگیری از انجام فرآیند زیتترینگ موجب کاهش خواص الکتریکی می شود. با توجه به نتایج و بحث شیمی عیوب نتیجه گیری شد که احتمالاً در مرز دانه، عنصر سریم به جای باریم نشسته است (تشکیل جای خالی باریم) و این منطقه از باریم فقیر شده است.

کلیدواژه ها: سرامیک های الکتریکی، تیتانات باریم، اثر PTCR، اکسید سریم، خواص الکتریکی.

۱- مروری بر منابع مطالعاتی

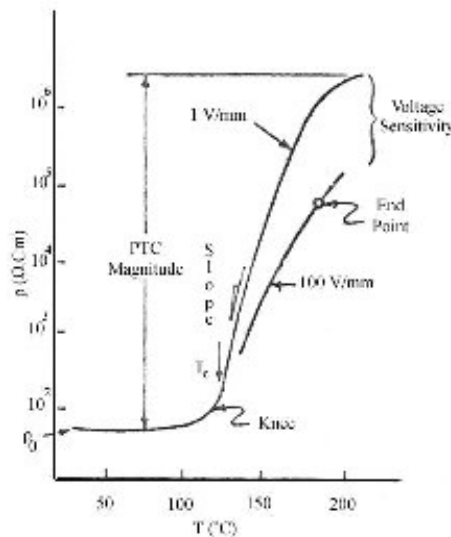
سرامیکها در صنایع مختلف مصارف عمده ای دارند که در برگیرنده مجموعه وسیعی از سرامیکهای معمولی و سرامیکهای مهندسی تا بکارگیری سرامیکهای مغناطیسی و دیگر سنسورهای سرامیکی و همچنین مصرف قطعات سرامیکی در موتورها میباشد. در سه دهه اخیر پیشرفت های چشمگیری در زمینه بکارگیری سرامیکها در صنایع نظامی و غیر نظامی حاصل شده است. از جمله مواد نوین، مواد هوشمند می باشد. خواص، کاربرد و ویژگیهای مواد هوشمند باعث شده است روز به روز بر اهمیت آنها افزوده شده و تحقیقات علمی و کاربردی فراوانی در خصوص آنها صورت پذیرد.

سرامیکها تقسیم بندی و گروه بندیهای متفاوتی دارند که در منابع ارائه شده است. در این قسمت به بررسی خواص و کاربرد یکی از سرامیکهای الکتریکی اشاره خواهد شد. سرامیکهای بر پایه $BaTiO_3$ از معروفترین و پرکاربردترین مواد در زمینه قطعات $PTCR - NTCR^1$ می باشند. این مواد در محدوده های معینی از دما و به طور ناگهانی دارای مقاومت ویژه بالا می شوند. این اثر شدیداً تحت تاثیر ناخالصی ها، افزودنی ها و فرآیند تولید می باشد. سرامیکهای تیتانات باریمی از ترکیب دو اکسید TiO_2 و BaO تشکیل می شود. تیتانات باریم دارای ساختارهای کریستالی متعددی می باشد که دو ساختار مهم آن مکعبی و تتراگونال است. در بالای $125^{\circ}C$ شکل مکعبی با تقارن مرکزی است و در زیر این دما تتراگونال و بدون تقارن مرکزی است که به همین دلیل دارای پلاریزاسیون دائمی می باشد [۱-۳].

¹ Positive & Negative Temperature Coefficient of Resistance(PTCR & NTCR)

۱-۱- نحوه عملکرد خاصیت PTCR در تیتانات باریم

همانطور که اشاره شد این مواد در اثر عبور جریان الکتریکی، مقاومتی از خود نشان میدهند که مقدار این مقاومت با دما متغیر است. از این خاصیت ماده می‌توان برای کاربردهای سوئیچینگ و کنترل خودکار دما و یا مقاومت استفاده کرد. از آنجا که سیستم در دو محدوده PTC و NTC از نظر شیب منحنی دما - مقاومت (شکل) منفی و مثبت است چنانچه سیستم را طوری طراحی کنیم که انتقال مورد نیاز در فرآیند سوئیچینگ با انتقال در دمای کوری (T_c) در کنار هم قرار گیرند می‌توان مصارف عمده‌ای را از این فرآیند علمی در صنایع بوجود آورد [۵-۱]. استفاده از مواد PTCR در دهه سال ۱۹۵۰ با کاربردهای حساس به دما شروع شد و با کاربردهای گرمایشی دینامیک که اتلاف انرژی بالایی دارند ادامه یافت. تیتانات باریم ($BaTiO_3$) در دمای بالا دارای ساختاری کریستالی پروسکایت است که یون Ti^{4+} موقعیت بین نشینی مرکزی را درون هشت وجهی اکسیژن اشغال می‌کند، در صورتیکه یونهای Ba^{2+} در گوشه‌ها قرار میگیرند. اندازه کوچکتر یون Ti^{4+} نسبت به جای خالی هشت وجهی باعث ایجاد موقعیتهایی با انرژی حداقل در مرکز هشت وجهی برای یون Ti^{4+} میشود که در نتیجه ممان دی پل بزرگ و پایدار و پلاریزاسیون خود بخودی در حالت تتراگونال را افزایش میدهد. به همین دلیل، ثابت دی الکتریک $BaTiO_3$ بالا بوده و بسته به ترکیب و اندازه دانه‌های زینتر شده، در محدوده ۴۰۰-۱۵۰۰ قرار دارد. این اثر هم شدیداً تحت تاثیر ناخالصی‌ها و فرآیند تولید می‌باشد [۴-۷].



شکل ۱ طرح شماتیک منحنی دما - مقاومت برای مواد PTC

در منحنی دما - مقاومت (شکل ۱)، چندین نقطه و منطقه مهم وجود دارد که عبارتند از :

- ۱- نقطه‌نهایی که مربوط به تعادل حرارت ایجاد شده در قطعه با حرارت انتقال یافته از قطعه به محیط اطراف خود است. بررسیها نشان داده است که این نقطه تقریباً نزدیکی دمای کوری سیستم می‌باشد.
- ۲- محدوده PTC [$\log(R_{max}/R_{min})$] که هرچه اختلاف حداکثر و حداقل مقاومت الکتریکی بیشتر باشد قابلیت کاری و ضریب اطمینان بیشتر می‌شود.
- ۳- حساسیت ولتاژ $\log[R_{min}/R_{RT}]$ که نشانگر رفتار سیستم در ناحیه با مقاومت منفی است.
- ۴- دمای کوری که تقریباً نشان دهنده دمای سوئیچینگ است.
- ۵- شیب منحنی دما - مقاومت در بالای دمای کوری، که با دو عامل ولتاژ اعمالی و مواد افزودنی قابل کنترل است.

مکانیزم فیزیکی افزایش ناگهانی مقاومت به این ترتیب است که در هنگام سرمایش از دمای زینترینگ

جاهای خالی داریم که به عنوان پذیرنده^۲ عمل می کنند از مرز دانه به سمت دانه نفوذ می کنند و حاملین بار الکتریکی را که در دماهای بالا تولید شده اند خنثی می کنند و به دام می اندازند. بدین ترتیب یک ناحیه عایق در اطراف دانه تشکیل می دهند که به صورت لایه نازک در اطراف مرز دانه ایجاد شده و یک لایه تخلیه الکتریکی^۳ ایجاد می گردد [۵-۱۰]. وجود مکانهای پذیرنده الکترون که ناحیه عایق را به وجود آورده، به اضافه مکانهای بخشنده یونیزه نزدیک مرز، باعث ایجاد یک لایه دوگانه الکتریکی می گردد. بنابراین الکترونهای باند هدایت هنگام حرکت از داخل دانه به سمت مرز دانه با یک سد انرژی پتانسیل بزرگ به ارتفاع Φ برخورد می کند که گذشتن از این ناحیه احتیاج به انرژی بالایی دارد [۶-۱۱]. انرژی لازم برای غلبه بر این سد در دمای پائین بوسیله انرژی پلاریزاسیون تامین میشود (زیر دمای کوری) و تا دمای معینی ادامه می یابد [۶-۱۲]. افزایش دما باعث کاهش پلاریزاسیون شده و در نتیجه اثر پلاریزاسیون بتدریج کم می شود. به مرور با افزایش دما به دمای انتقال یا همان دمای کوری می رسیم. هرچه به دمای کوری نزدیک تر شویم اثر پلاریزاسیون کاسته می شود و با عبور از T_c سیستم به ساختار مکعبی تبدیل خواهد شد که متقارن است. با توجه به اینکه مرز دانه همچنان به عنوان یک عایق و یا نیمه هادی عمل می کند، اما چون پلاریزاسیون نداریم سد پتانسیل موجود در مرز دانه کنترل کننده شده و مقاومت سیستم افزایش می یابد [۵-۱۲]. به عبارت دیگر، در بالای دمای کوری که پلاریزاسیون به سمت صفر میل میکند مقاومت مرز دانه ای خود را نشان می دهد. نگاه ساختاری به این پدیده از مکانیزم تغییرات مقاومت - دما بدین ترتیب صورت میگیرد که اگر چند ذره را در نظر بگیریم مابین ذرات توسط مرز دانه هائی پوشیده شده است. همانطور که گفته شد در برابر هدایت ذرات در مرز دانه یک مانع بزرگی برای هدایت بوجود می آید که به خاطر ساختار متفاوت درمرز دانه و پدیده جدایش فازی، تمرکز ناخالصیها در مرز دانه هاست. لذا در مرز دانه ها سد پتانسیلی تشکیل میشود و هر زوج دانه شرایط نیمه هادی - عایق - نیمه هادی و یا هادی - هادی - نیمه هادی به خود میگیرد. تقویت کننده های با ظرفیت چندگانه ($5+$ و $3+$) مانند La, Sb, Nb و Y با جایگزینی در مکانهای Ba و Ti کنترل کننده خاصیت نیمه هادی بوده و موجب تغییر مقاومت سیستم می شوند. به همین دلیل هم وزن سازی ساختار بسیار حائز اهمیت می باشد. بهترین روش برای همگن سازی و ساخت ترمیستور PTC روشهای سل ژل^۴، هم رسوبی^۵ و خشک کردن پاششی^۶ می باشد. نتیجه بکارگیری این روشها دستیابی به ساختار بسیار همگن و یکنواخت، توزیع مناسب افزودنی تقویت کننده و سیستم تکفاز میباشد [۸-۱۲].

۱-۲- نقش مواد افزودنی:

در منابع متعدد علمی این مسئله یعنی نقش مواد افزودنی مطالعه و بررسی شده است که خلاصه آنها در اینجا ارائه شده است [۵-۱۸].

- افزودنیهای هم ظرفیت (Isovalent dopants):

جایگزینی عناصری مثل (Sr, Ca, Pb) باعث تغییراتی در دماهای تبدیل ساختار می گردد (شکل ۲). چنانچه ملاحظه می گردد Ca تاثیر چندانی بر دمای کوری (125°C) ندارد ولی باعث بهبود اندازه دانه و ریز ساختار می گردد. از طرفی Pb دمای کوری را افزایش ولی Sr آن را کاهش می دهند.

- افزودنیهای با ظرفیت چندگانه (Altrivalent dopants)

با اضافه کردن تقویت کنندهائی مثل La^{3+} نیمه هادی نوع n حاصل می شود. بنابراین برای اینکه تعادل بار

² Acceptor

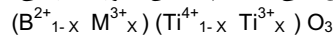
³ Depletion layer

⁴ Sol-gel

⁵ Coprecipitation

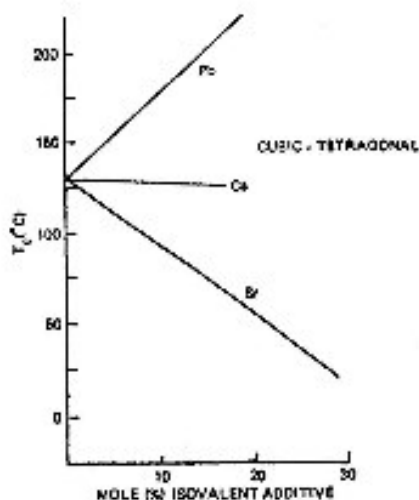
⁶ Spray Drier

الکتریکی به هم نخورد از لحاظ شیمیایی به ازای هر یون سه ظرفیتی یک Ti^{3+} جایگزین یک یون Ti^{4+} در شبکه پروسکایت می گردد که فرمول کلی سیستم به این صورت در می آید:



که x ، مقدار جایگزینی افزودنی M^{3+} سه ظرفیتی می باشد. البته می توان از تقویت کننده های پنج ظرفیتی که با Ti^{4+} جایگزین شوند هم استفاده کرد. بررسی های به عمل آمده نشان داده است که حداقل مقاومت در محدوده $(0/۲-۰/۳)$ درصد غلظت مولی عناصر جایگزین شده در دمای محیط مشاهده می گردد. - اصلاح کننده های لایه سد شاتکی:

بررسی ها نشان داده است که برخی از یون های فلزی انتقالی، خصوصاً آنهایی که دارای تغییر ظرفیت هستند مانند Cr, Fe, Mn باعث افزایش اثر PTC می گردند. بررسی دانه ها و فاز های ثانویه در مرز دانه نشان می دهد که بخش عمده ای از اضافه شونده ها و Ti اضافی و Si در فازهای مرز دانه ای تجمع پیدا می کنند. این فازهای ثانویه علاوه بر کمک به زینترینگ، اثرات دیگری هم دارند که از جمله این است که ناخالصی های مضر دیگر را جمع آوری نموده و در فازهای مرز دانه ای متمرکز میکنند. به عنوان مثال فاز مذاب سیلیکاتی حاوی Ba-Ti باشد میزبان خوبی برای قلیائی ها و قلیائی های خاکی و دیگر مواد مضر برای PTC می باشد.



شکل ۲- اثر مواد افزودنی در دمای کوری سیستم

۲- اهداف و روش تحقیق

در این تحقیق، فرمولاسیون و ساخت یک نوع سرامیک هوشمند، که همان سرامیک تیتانات باریم با افزودنی های خاص است انجام گرفت. مواد اولیه مصرفی شامل پودرهای TiO_2 و $BaCO_3$ از شرکت مرک آلمان با خلوص آزمایشگاهی بالا ($>99/9\%$) و $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ محصول شرکت Fluka با خلوص بالا بود. مواد اولیه فوق برای رسیدن به استوکیومتری $TiO_2/BaCO_3 = 1/0.1$ (حدود یک درصد مولی TiO_2 اضافی جهت کمک به بهبود زینتر پذیری) باهم ترکیب شدند. برای افزایش یکنواختی سیستم از روش هموزن سازی حالت تر و تهیه دوغاب توسط الکل و سپس همزدن و خشک کردن مناسب استفاده شد. به همین دلیل، عمل اختلاط در چندین مرحله و به صورت خشک و تر صورت گرفت تا همگنی سیستم بهبود یابد. روش اختلاط پودر ها به این ترتیب بود که ابتدا پودرهای $BaCO_3$ و TiO_2 به همراه مقدار لازم از افزودنی $(CeCl_3 \cdot 7H_2O)$ ، $(0/1, 0/2, 0/3, 0/4, 0/5)$ درصد مولی و یک درصد مولی TiO_2 اضافی همراه با الکل صنعتی (الکل متیلیک) همزده شد تا یک سوسپانسیون (دوغاب) به دست آید. سپس سوسپانسیون در دمای

°C ۲۰۰-۱۵۰ و مدت ۴ ساعت در آون قرار داده شد تا کاملاً خشک گردد. برای انجام کلسیناسیون، پودر در داخل یک بوته آلومینایی ریخته شد و سپس به مدت ۳ ساعت و در مای°C ۱۱۵۰ قرار داده شد. پس از سرد شدن، توسط آسیاب لرزشی خرد شد. چسب مصرفی PVA بود که به مقدار ۰/۳٪ وزنی به پودر اضافه شد. برای به دست آمدن فشار بهینه در پرس نمونه هایی با فشار های متفاوت (معادل ۱۰ تا ۳۵ تن بر سطح مقطع نمونه ها) پرس گردید. پرس مورد استفاده پرس تک محوری و از یک قالب فولادی استفاده شد. نمونه ها به شکل قرص و با ابعاد قطر ۲/۸ Cm وضخامت ۷ mm آماده شدند. نمونه ها در دماهای °C ۱۱۰۰ تا °C ۱۳۵۰ زینتر و مدت زمان ۲ ساعت در دمای ماکزیمم نگهداری شدند تا واکنش های احتمالی به صورت کامل انجام گیرد. برای خروج رطوبت و بایندر نیز یک ساعت در دمای °C ۵۵۰ توقف وجود داشت. سرعت گرم کردن به طور تقریبی °C/hr ۲۰۰ و سرد شدن نمونه ها در داخل کوره صورت گرفت. برای اندازه گیری دانسیته و تخلخل ظاهری از روش ارشمیدس استفاده شد. پس از این مرحله سطح نمونه ها پولیش و الکتروگذاری شد. از پوشش طلا برای این منظور استفاده شد. تغییرات مقاومت و جریان عبوری از نمونه ها در ولتاژهای مختلف و در درجه حرارت های متفاوت اندازه گیری شد.

پس از تهیه نمونه ها و الکتروگذاری، خواص الکتریکی آنها در ولتاژهای مختلف بررسی و رفتار الکتریکی آنها و سوئیچینگ آنها در حالت PTC و NTC به بحث و بررسی گذاشته شد. برای اندازه گیریهای الکتریکی، نمونه ها توسط چسب نقره کنتاکت گذاری شدند. برای اندازه گیری مقاومت مخصوص از دستگاه مقاومت سنج ساخت آلمان Megger (AVO Tech) استفاده شد. دامنه اندازه گیری این دستگاه از ۰/۱ مگا اهم تا ۱۰۰ گیگا اهم بود و چون اندازه گیری مقاومت های کمتر از یک صدم مگا اهم توسط این دستگاه مقدور نبود، بنابراین از یک دستگاه مولتی متر آنالوگ نیز برای اندازه گیری مقاومت های کمتر از ۱ مگا اهم استفاده شد. مقاومت ویژه نمونه ها از دمای محیط تا حوالی ۳۰۰ درجه سانتیگراد اندازه گیری شد. برای اندازه گیری منحنی جریان- زمان از یک منبع تغذیه که می توانست ولتاژهای متفاوت ایجاد نماید استفاده شد. جریان عبور کننده از نمونه نیز توسط یک میلی آمپر سنج با فاصله زمانی یک ثانیه اندازه گیری شده و ثبت گردید. حداقل ولتاژ اعمال شده به نمونه ها ۲۵ ولت و حداکثر ۳۰۰ ولت بود. برای انجام آنالیز کیفی و نوع فازهای موجود و اطمینان از انجام واکنش تیتان و کربنات باریم و تشکیل تیتانات باریم الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه ها به دست آمد. بررسی ریز ساختار نمونه ها بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز فازی توسط XRD صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بحث و بررسی پارامترهای موثر در فرآیند ساخت و نقش مواد اولیه

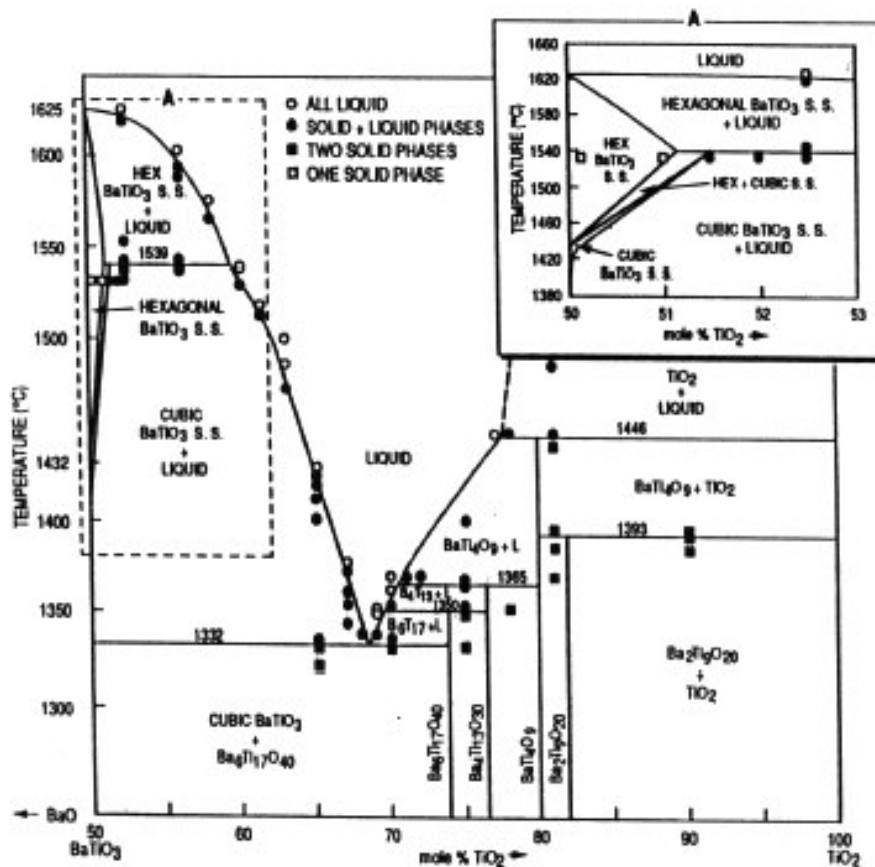
خلوص مواد اولیه یکی از عمده ترین مسایل در ساخت قطعات PTCR می باشد. همانطور که در منابع ذکر شده [۵-۱]، مقادیر بسیار کم از ناخالصی ها می تواند خواص نمونه را تحت الشعاع قرار دهد. با توجه به اینکه مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش محصول شرکت مرک آلمان بوده و خلوص بسیار بالایی داشت بنابراین احتمال وجود ناخالصی در سیستم بسیار کم می باشد. علت پایین بودن دمای زینترینگ علی رغم عدم حضور ناخالصیها، وجود TiO_2 اضافی می باشد که موجب کاهش دمای پخت شده است. بدون حضور TiO_2 اضافی زینتر حتی تا دماهای °C ۱۴۵۰ نیز مشکل است. این نکته در مراحل مختلف نیز ذکر شده است [۱۰-۱]. این مسئله در دیاگرام فازی شکل (۳) نشان داده شده است.

سعی شد که از روش اختلاطی استفاده شود که حداکثر یکنواختی را ایجاد نماید و در عین حال از روش اختلاط پودر در حالت خشک نیز مؤثرتر باشد. بنابراین از روش تهیه و آماده سازی دوغاب توسط الکل و سپس همزدن و خشک کردن مناسب استفاده شد. یکی از روشهای کنترل این مسئله، اندازه گیری مقاومت

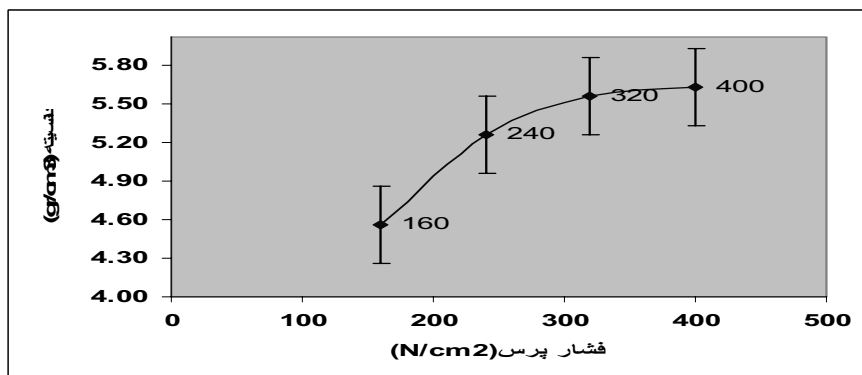
نمونه ها در دمای محیط (پس از زینتریگ در دمای بالا) و نزدیکی اعداد به یکدیگر است که با توجه به نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که سریم به طور مناسبی یکسان توزیع شده است.

البته بررسیهای تکمیلی که در اینجا نتایج آن ارائه نشده است و فقط در بحث شیمی عیوب کمی به آن پرداخته شده است نشان داد که ممکن است مقداری از سریم وارد شبکه پروسکایت نشده و در مرز دانه ها متمرکز شود که این مسئله می تواند در رفتار کلی سیستم موثر باشد. البته این پدیده در دیگر مواد افزودنی هم مشاهده شده است [۲۱-۱۱].

فشار پرس در حین شکل دهی میتواند روی دانسیته خام اولیه و همچنین دانسیته نهایی تأثیر مهمی داشته باشد. هر چه فشار اولیه پرس بیشتر باشد نمونه های نهایی تخلخل کمتری را خواهند داشت البته فشار پرس یکی از چند عاملی است که روی دانسیته نهایی تأثیر گذار است. فشار پرس برای نمونه باید یک مقدار اپتیمم داشته باشد زیرا اگر از یک حدی بیشتر شود با عیوب پرس از قبیل لایه ای شدن نمونه ها بعد از زینتریگ مواجه خواهیم شد. در این پژوهش از فشارهای متفاوتی استفاده شد و مشخص گردید که بهترین فشار، فشار حدود 400 N/Cm^2 می باشد. فشارهای بیشتر از این مقدار در شکل دهی نمونه ها باعث ایجاد عیوب بعد از پرس شده و در فشار های کمتر نیز، دانسیته بعد از پخت پایین بود. همچنین با توجه به نمودار تغییرات دانسیته بر حسب فشار پرس بعد از پخت نمونه ها میتوان به نقش تغییر فشار در دانسیته نهایی پی برد (شکل ۴). با افزایش فشار دانسیته به یک اپتیمم رسیده و سپس با افزایش بیشتر نمونه ها دارای عیوب و شکل ظاهری بد بعد از پرس (کندگی سطوح و ترک لایه ای) می شود.



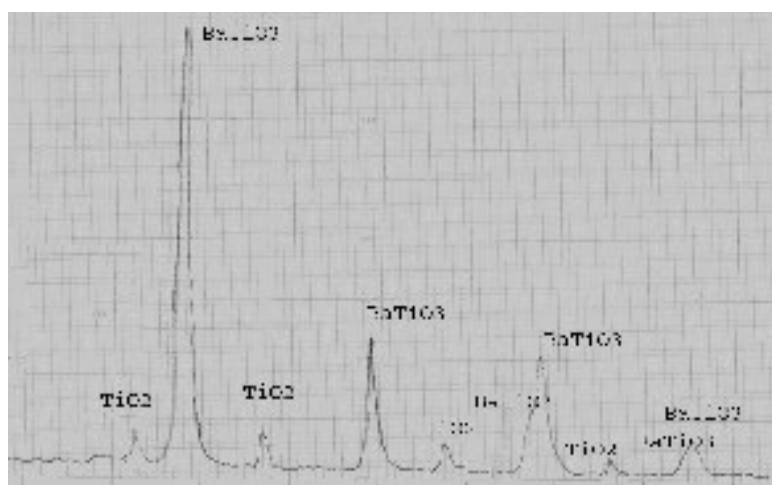
شکل ۳- دیاگرام دوتایی BaTiO₃ - TiO₂ [11]



شکل ۴- تغییرات دانسیته بعد از پخت بر حسب فشار پرس

۳-۲- بحث و بررسی ریز ساختاری و فازی

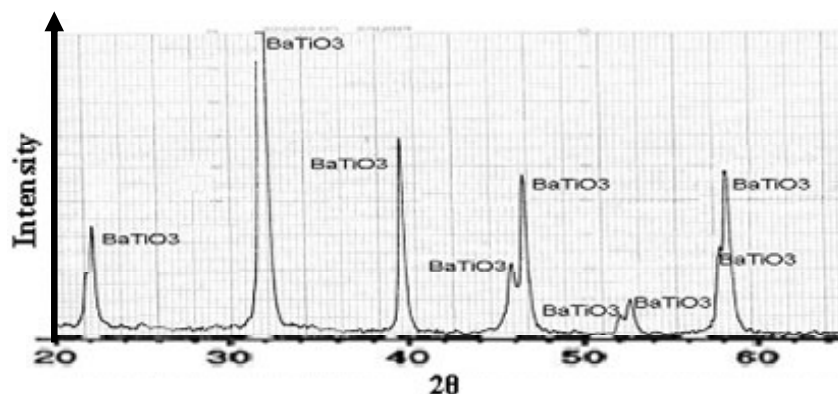
جهت بررسی مرحله به مرحله پیشرفت زینترینگ، بررسی فازی مخلوط پودری قبل و بعد از هر مرحله زینترینگ بررسی شد. بررسی ها نشان داد که پس از عملیات حرارتی در دمای °C ۱۱۵۰، واکنش پودر ها با یکدیگر شروع شده است لکن در این دما و زمان بکار رفته هنوز مقداری TiO_2 و BaO واکنش نکرده باقیمانده است. پیکهای مربوط به BaO بعلت تلاقی با پیکهای تیتانات باریم قابل تشخیص نبودند (در مقایسه با پیکهای مربوط به BaO خالص). امکان تشخیص اکسید سریم نیز به علت مقدار جزیی آن از این طریق میسر نمی باشد. در شکل (۶) آنالیز فازی سیستم، پس از زینترینگ در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. همانگونه که انتظار می رفت با افزایش درجه حرارت (در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد - شکل ۷)، علاوه بر تشکیل فازهای اصلی در سیستم، احتمال تشکیل فازهای مرزدانه ای خاص (پدیده جدایش فازی در سرامیک های الکتریکی) و تغییر خواص الکتریکی نیز صورت می گیرد که با روش اشعه ایکس قابل شناسائی نیستند. در مقایسه با پیکهای تیتانات باریم خالص (شکل ۸) تشکیل کامل تیتانات باریم در سیستم مورد مطالعه تأیید شده است.



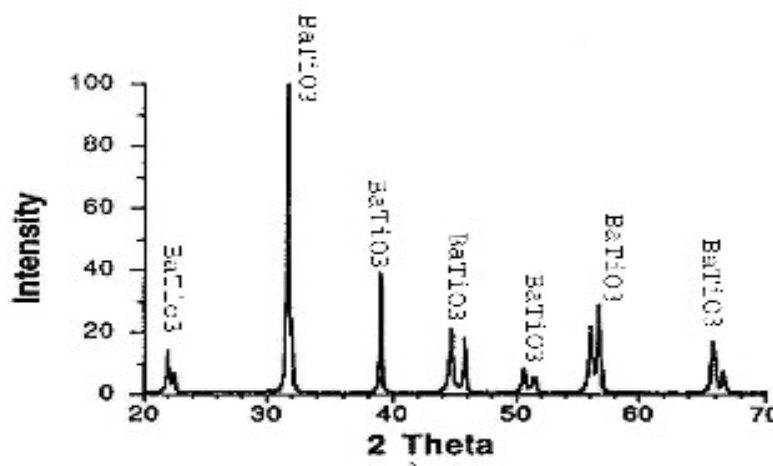
شکل ۶- آنالیز فازی سیستم پس از زینترینگ در دمای °C ۱۱۵۰

مسئله مهم دیگر در این سیستم، کنترل فرآیند ساخت در راستای رسیدن به سیستم تک فاز می باشد. در بررسی برخی از نمونه ها که اتفاقاً خوب زینتر نشده بودند متوجه تشکیل فاز پلی تیتانات باریم شدیم که در شکل (۹) نشان داده شده است. بررسی های تکمیلی محقق که در اینجا ارائه نشده است نشان داد که علت

وجود فاز پلی تیتانات، $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ (B6) که در دمای $1332^\circ C$ رخ می دهد (به شکل های ۳ و ۹ رجوع شود) و توسط محققان دیگر هم گزارش شده است احتمالاً وجود تیتان اضافی و عدم همگنی پودر اولیه و توزیع غیر یکنواخت TiO_2 در پودر اولیه می باشد. یکی از اثرات مشهود حضور این فاز به تعویق انداختن زینترینگ می باشد زیرا با تشکیل این فاز راه های نفوذ اتم ها بسته می شود و از انجام فرآیند زینترینگ ممانعت بعمل می آید. البته دلیل دیگر تشکیل این فاز می تواند (احتمالاً) وجود گرادیان دمایی در داخل کوره و نرسیدن به دمای مناسب زینترینگ باشد. الگوی تفرق اشعه ایکس (XRD) نمونه $0.4\% \text{ Ce}$ پس از عملیات حرارتی در $1350^\circ C$ وجود این فاز را تأیید می کند. لازم بتذکر است که تشکیل این فاز توسط دیگران نیز گزارش شده است [۱۷-۲۲].



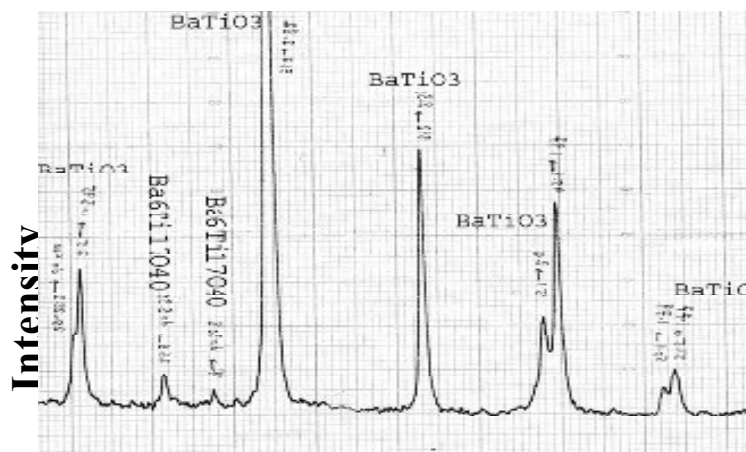
شکل ۷- آنالیز فازی سیستم پس از زینترینگ در دمای $1350^\circ C$



شکل ۸- الگوی تفرق اشعه X برای $BaTiO_3$ خالص [۱۲]

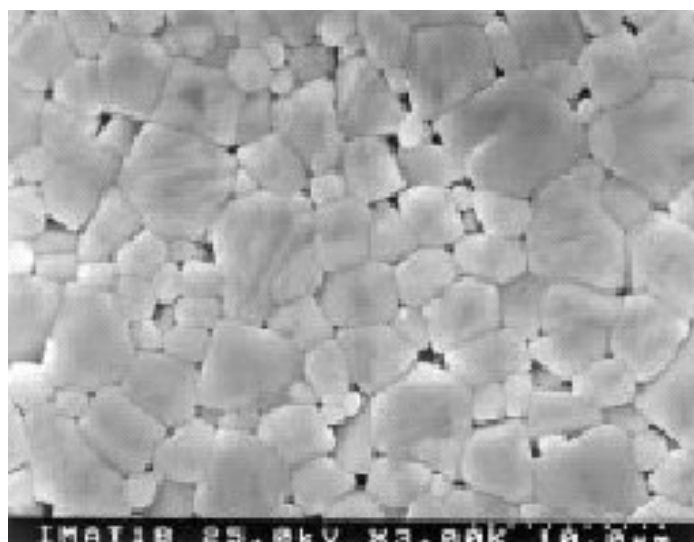
همچنین ریز ساختار یکی از نمونه های ساخته شده که بوسیله میکروسکوپ الکترونی بررسی شده در شکل (۱۰) ارائه گردیده است. بررسی های بیشتر که توسط محقق صورت گرفته نشان داده است که در ریز ساختار نمونه و در نواحی مرزدانه ای جدایش فازی رخ داده است و عناصر Ti و Ce در نواحی مرزدانه ای متمرکز شده و این ناحیه از Ba رقیق شده است. این مسئله در راستای مشاهدات محققین دیگر می باشد [۱۱ - ۱]. این مسئله منجر به تغییر خواص نواحی فصل مشترک و مرزدانه ای می گردد که این نیز به نوبه خود خواص الکتریکی سیستم را تحت تاثیر قرار می دهد. با توجه به این که پدیده PTCR یک پدیده مرز دانه ایست بنابراین هر چقدر مرز دانه بیشتری داشته باشیم کیفیت و رفتار نمونه های PTCR بهتر می شود. با توجه به

ابعاد دانه در نمونه های مورد مطالعه و فازهای مرز دانه ای تشکیل شده، می توان نتیجه گیری نمود که یکی از دلایل دست یافتن به شیب مناسب در منحنی مقاومت ویژه - دما به دلیل ماهیت فازهای مرز دانه ای است. زیرا این شیب بستگی به ابعاد دانه و ضخامت لایه سدی ایجاد شده در حین فرآیند زیتترینگ در مرز دانه دارد [۴].



2θ

شکل ۹- تشکیل فاز پلی تیتانات باریم در نمونه های خوب زیتتر نشده

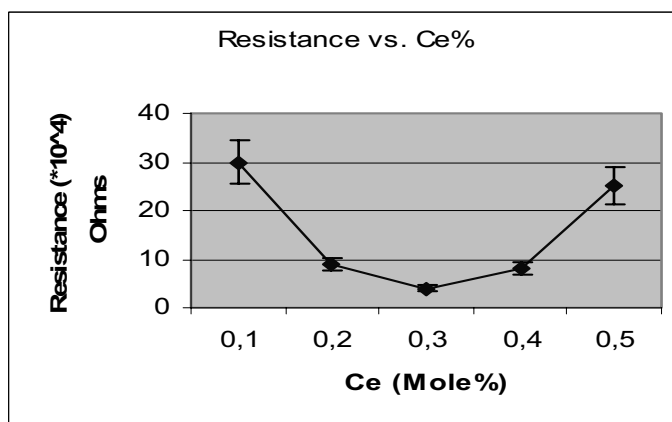


شکل ۱۰- ریز ساختار نمونه زیتتر شده در دمای 1350°C که بوسیله میکروسکوپ الکترونی گرفته شده است

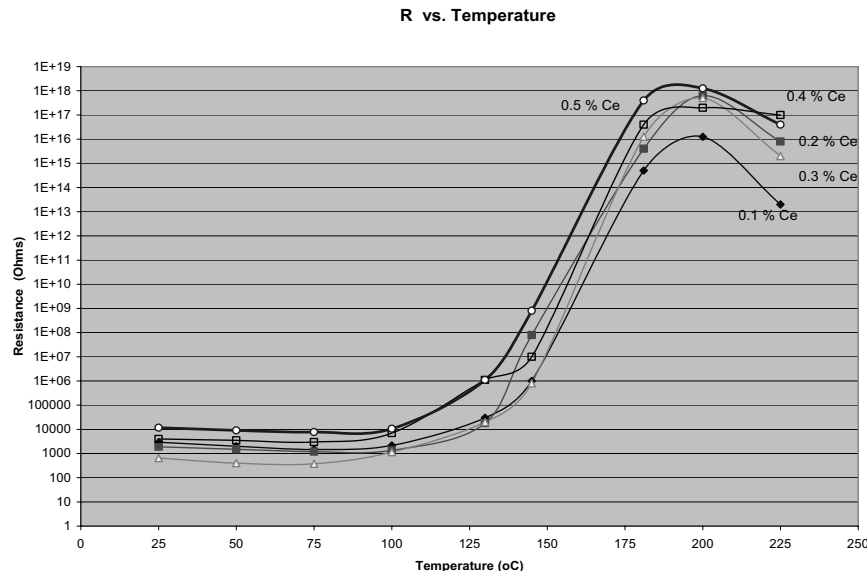
۳-۳- بحث و بررسی خواص الکتریکی

اندازه گیری های الکتریکی در نمونه هایی انجام گرفت که واکنش شیمیایی آنها کامل شده بود (بر اساس نتایج حاصل از مطالعات فازی توسط XRD). در شکل (۱۱) منحنی تغییرات مقاومت الکتریکی در دمای اتاق بر حسب درصد اکسید سریم در نمونه زیتتر شده در 1350°C نشان داده شده است. در خصوص ارزیابی اثر مقدار افزودنی، مقاومت دمای محیط (R-T) نمونه ها به عنوان تابعی از غلظت افزودنی، در شکل (۱۱) نشان داده شده است. این منحنی نشان می دهد که مقاومت R-T با افزایش میزان ماده افزودنی تقویت کننده در مقادیر کم ناخالصی کاهش می یابد و در میزان $3\text{mol}\% \text{ Ce}$ به یک مینیمم می رسد،

سپس با افزایش میزان افزودنی افزایش می یابد. از آنجا که مقاومت در دمای اتاق، عمدتاً بوسیله رفتار و خواص الکتریکی دانه ها (نیمه هادی بودن آنها) کنترل می شود میتوان استنتاج نمود که مقداری از ناخالصی دوپ شده به درون دانه های تیتانات باریم عایق نفوذ کرده و آنرا نیمه هادی نموده است. ظاهراً تغییر و کاهش مقاومت دمای اتاق تا ۰/۳ درصد مولی (شکل ۱۱) ادامه داشته و در مقادیر بیشتر، عمدتاً در نواحی مرز دانه ای متمرکز شده و مقاومت مرز دانه ای را افزایش داده است. به همین دلیل، مقاومت سیستم در دمای اتاق مجدداً افزایش می یابد. مشابه این رفتار توسط محققان دیگر نیز که از افزودنی های مختلف استفاده کرده اند نیز مشاهده شده است [۱۲-۱].



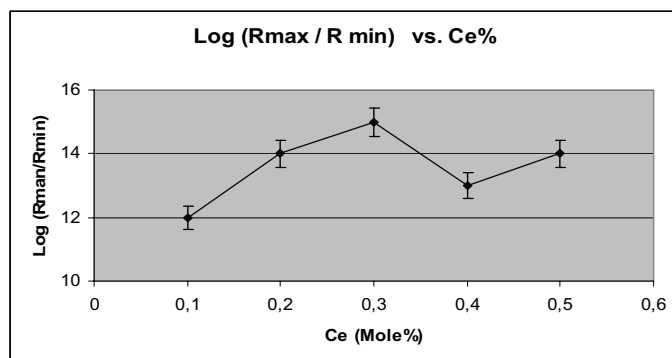
شکل ۱۱- نمودار مقاومت ویژه در دمای محیط برای درصد های مختلف Ce



شکل ۱۲- نمودار تغییرات مقاومت بر حسب دما برای درصد های مختلف اکسید سربیم

بررسی های میکروسکوپی و فازی به عمل آمده در این تحقیق و اندازه گیری های الکتریکی صورت گرفته و مطالعات مشابه که با استفاده از ناخالصی های دیگر انجام شده است [۵-۱۵] نشان داده است که مقداری از Ce به درون سیستم پروسکایت نفوذ کرده و آن را تبدیل به یک نیمه هادی می کند (به قسمت بحث شیمی عیوب رجوع شود) که ظاهراً ذرات نیمه هادی نوع n ایجاد می کند. باقیمانده Ce در نواحی مرزدانه ای

متمرکز می شوند که بررسی های دقیق تری می طلبد تا مشخص گردد که آیا مرزدانه ها خواص نیمه هادی دارند و یا رفتار عایق از خود بروز می دهد. در هر دو صورت، از مرکز یک دانه تا مرکز دانه مجاور می توانیم یکی از دو مدل را مد نظر قرار دهیم. یا به صورت اتصال دو نیمه هادی به نیمه هادی نوع سوم (اگر مرز دانه را نیمه هادی در نظر بگیریم) و یا به صورت اتصال دو نیمه هادی به فاز عایق (اگر مرز دانه را عایق در نظر بگیریم).



شکل ۱۳- لگاریتم مقاومت ماکزیمم به مقاومت مینیمم به ازاء مقادیر مختلف افزودنی

تغییرات مقاومت نمونه های زیتتر شده در دیگر درصدهای مختلف اکسید سربیم بر حسب دما اندازه گیری شد که نتایج حاصل در شکل (۱۲) ارائه شده است. بر این اساس، دمای کوری T_c حدود 125°C تعیین گردید.

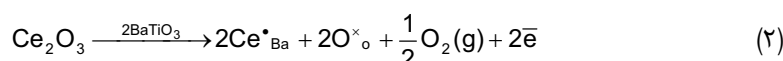
با استفاده از مدل های تئوریک که قبلاً به آنها اشاره شد [۵-۱]، تغییرات $\text{Log} (R_{\text{max}} / R_{\text{min}})$ بر حسب درصد اکسید سربیم محاسبه و رسم گردید که در شکل (۱۳) ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود حداکثر افزایش مربوط به نمونه حاوی ۰/۳ درصد می باشد.

۳-۴- بررسی مکانیزم و نحوه عملکرد یونهای سربیم

جهت بررسی مکانیزم و نحوه عملکرد سربیم، ناگزیر از ارزیابی شیمی عیوب در سیستم و ارائه مدلی برای توجیه رفتار آن می باشیم. بنظر می رسد که یا تمامی کاتیونهای سربیم بصورت سه ظرفیتی هستند و اگر هم درصدی از آن چهار ظرفیتی باشد طی واکنش ذیل ابتداء به سربیم سه ظرفیتی تبدیل می شود.



سپس، باتوجه به واکنش های پیش بینی شده در مبحث شیمی عیوب، در مقادیر کم ناخالصی کاتیونهای سربیم در مکانهای باریم می نشینند.



برای حفظ خنثائی الکتریکی و تعادل جرمی در ساختار و با محاسبه ثابت تعادل از دو معادله بالا چنین خواهیم داشت:

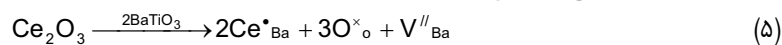
$$[\text{Ce}^*_{\text{Ba}}] = [\bar{\text{e}}] \quad (3)$$

از آنجا که هدایت الکتریکی ذرات توسط معادله زیر به غلظت الکترونها مربوط می شود:

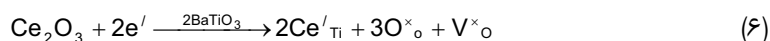
$$\sigma = ne\mu \quad (4)$$

که در آن σ هدایت ماده، n غلظت ناقله های الکتریکی و μ قابلیت تحرک آنهاست. بنابراین مقاومت دمای محیط با افزایش میزان سربیم (افزودنی دونه و یا دهنده الکترون) کاهش می یابد. وقتی میزان سربیم از یک حد بیشتر می شود دو حالت می تواند اتفاق بیفتد. کاتیونهای Ce یا می توانند جای خالی باریم در سیستم

تولید نماید که رابطه مربوطه بشرح ذیل می باشد[۶]:



و یا می توانند مکانهای Ti را اشغال کرده و نقش افزودنی پذیرنده را ایفا کند:

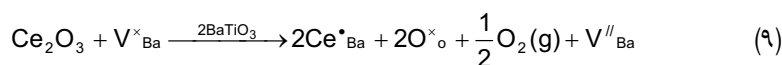


بنابراین غلظت الکترون های آزاد در هر دو حالت کاهش می یابد. زیرا در حالت اول الکترون ها توسط جاهای خالی باریم به دام می افتند و در حالت دوم نیز الکترون ها به دلیل جانشینی سریم در مکانهای Ti کاهش می یابند.

در همین رابطه، اثر اتمسفر زینترینگ و سرعت سرمایش نمونه ها نیز حائز اهمیت می باشد. بررسی ها نشان داده است که وقتی BaTiO₃ خالص در هوا زینتر می شود واکنش زیر اتفاق می افتد [۷-۱]:



به دلیل فشار بالای اکسیژن در مرز دانه ها، وقتی نمونه در هوا زینتر می شود این واکنش ترجیحاً در مرز دانه به جای داخل شبکه به وقوع می پیوندد. لذا جای خالی باریم خنثی میتواند توسط الکترون های فراهم شده توسط افزودنی دهنده (سریم Ce) مطابق رابطه (۷) یونیزه شود:



بر طبق نظریه های مطرح شده در تئوری رفتار PTCR در سرامیکهای BaTiO₃ دوپ شده توسط افزودنی دهنده الکترون (Donor)، به دام افتادن الکترون آزاد توسط جاهای خالی باریم در مرز دانه ها در حین تحول فازی فرو الکتریک علت اصلی خاصیت PTCR است [۷-۱]. در این شرایط، اثر PTCR توسط غلظت جاهای خالی خنثی باریم نمونه ها در دمای پایین مشخص می شود. از معادلات (۸) و (۹) می توان دریافت که با افزایش میزان ناخالصی سریم، غلظت جای خالی باریم خنثی در مقادیر زیاد افزودنی کاهش می یابد. جای خالی باریمی که توسط مقادیر بیش از حد Ce تولید می شود نمی تواند خاصیت PTCR را تقویت کند (مقاومت دمای محیط را نمی تواند کاهش دهد و یا افزایش مقاومت در ناحیه PTCR را زیاد کند)، زیرا به صورت یونیزه می باشد (معادله ۴). بنا براین این جای خالی نمی تواند به عنوان دام برای گیر انداختن الکترون های آزاد عمل کند. فشار اکسیژن بالا میتواند از یونیزه شدن جاهای باریم خنثی جلوگیری نموده (معادله ۹)، همچنین می تواند جاهای خالی باریم خنثی بیشتری در مرز دانه ها تولید نماید (معادله ۷). بنابر بحث فوق می توان نتیجه گرفت که علت کاهش و سپس افزایش مقاومت دمای محیط نمونه ها دلایل فوق است. بر اساس منابع موجود مقاومت دمای اتاق اساساً به عواملی چون میزان و نحوه توزیع افزودنی تقویت کننده (سریم)، دمای زینترینگ و میزان تخلخل بستگی دارد. علاوه بر این، شیب منحنی PTCR نیز بستگی به سرعت سرمایش (عبور از ناحیه اکسیداسیون) و سایر عوامل همچون میزان تیتانیوم اضافی ارتباط خواهد داشت.

۴- نتیجه گیریها

- در این تحقیق سرامیک های الکتریکی PTCR از تیتانات باریم همراه با مواد افزودنی زینتر گردید که در فرمولاسیون طراحی شده دمای زینترینگ ۱۳۵۰°C بود.
- با توجه به نمودار تغییرات دانسیته بر حسب فشار پرس میتوان گفت با افزایش فشار، دانسیته به یک اپتیمم می رسد.
- وجود فازهای مزاحم مانند فاز پلی تیتانات با جلوگیری از انجام فرآیند زینترینگ موجب کاهش خواص

الکتریکی می شود. این فاز غنی از تیتانیوم است و علت اصلی تشکیل آن عدم توزیع مناسب Ti و غیر همگنی پودر است.

- با توجه به نتایج و بحث شیمی عیوب نتیجه گیری شد که احتمالاً در مرز دانه، عنصر سربیم به جای باریم نشسته است (تشکیل جای خالی باریم) و این منطقه از باریم فقیر شده است.
- مقاومت ویژه دمای محیط نمونه ها با افزایش میزان ناخالصی تقویت کننده در مقادیر کم ناخالصی تقویت کننده سربیم کاهش یافته و به یک مینیمم می رسد. با افزایش بیشتر سربیم، مقاومت دوباره افزایش می یابد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت های قطب علمی فرآیندهای نوین ساخت و شکل دهی مواد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف و کلیه کسانی که در انجام این پروژه مرا یاری نمودند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

منابع و مراجع

1. W. Heywang "Resistivity Anomaly in Doped Barium titanate" J. American Ceram. Soc., 47[10], 484-490, 1965.
2. J. Daniels, K.H. Hardtle & R. wernike "The PTC Effect of Barium titanate", Philips, Technical Research report. 38, 73-82-1978.
3. A. Aldob and B. vernonl "Grain Boundary oxidation in PTCR Barium titanate thermistors" J. Am. Ceram. Soc. 76[2], 401-408. 1993.
4. B. Huyvrechts, k. Oshizaki and M. Takata, "The positive temperature coefficient of Resistivity in Barium Titanate". J. mater. Sc, 30, 2463, 2474, 1995.
5. A.J. Moulson & S. Herbert. "Electro ceramic materials. Properties, application", Chapman Hall, 1990.
6. A. Amin, "Piezoresistivity in semiconducting positive Temperature Coefficient ceramics". Am. Ceram. Soc, 72[3] 364-376, 1984.
7. G. H. Jonker, "Equilibrium Barriers in PTC thermistors", Grain Boundary phenomena in Electronic ceramic, 1, 155-166-1981.
8. J. G. Fagan and V. R. W. Amorakon, Bullet. Am. Ceram. Soc. 72 [2] 69 (1993)
9. B.M. Kulwicki, Grain boundary Phenomena in Electronic Ceramics, Adv. Ceram., 1, 138 (1981)
10. Z.Ali nemati, Grain boundary and dopany segregation in PTCR CEramics Unpublished works, Sharif University of Technilogy, 2000-2005
11. Y. Gomez, C. Benitez and R.H. Balmori – Ramirez "mechanical activation of the synthesis reaction of BatiO₃ from a mixture of Baco₃ and TiO₂ powders" Ceramic International, vol. 26(3), 271 (2000)
12. Z. Ali Nemati, M. Tabib –Azar and M.R. DeGuire, Brit. Ceram., Trans., 92 (3) –109 (1993)
13. K. Hayashi, T. Yamamoto and T. Sakuma, J. Am. Ceram. Soc. 79, 1669 (1996).
14. M. Kuwabara, K. I. Morimo and T. Matsunaga, J. Am. Ceram. Soc. 79, 997 (1996).
15. A.G. Belous, O.I. V'yunov and V.V. Kovylyaev, Effect of the dopants SiO₂ and Si₃N₄ on the phase composition and electrophysical properties of semiconducting BaTiO₃. Ukr. Khim. Zhurn. 62 (1996), pp. 75–78.
16. G. H. Jonker, "Equilibrium Barriers in PTC thermistors", Grain Boundary phenomena in Electronic ceramic, 1, 155-166-1981.
17. J. Qi, Z. Gui, Y. Wang, Q. Zhu, Y. Wu and L. Li "The PTCR effect in BaTiO₃ ceramics modified by donor dopant", Ceramics International, 28 (2002) 141–143
18. M. Kuwabara, K. Morimo and T. Matsvnaga, "Single-Grain Boundaries in PTC resistors", J. Am. Ceram. Soc, 79[4] 997-1001 (1996)
19. P. Supancic" Mechanical stability of BaTiO₃-based PTC thermistor components: experimental investigation and theoretical modeling", Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 2009±2024
20. S. Chatterjeea, B. D. Stojanovic and H. S. Maitib "Effect of additives and powder preparation techniques on PTCR properties of barium titanate", Materials Chemistry and Physics, Volume 78, Issue 3, 28 February 2003, Pages 702-710.
21. M.H Lin and H.Y Lu "Densification retardation in the sintering of La₂O₃doped barium titanate ceramic" Materials Science and Engineering A323 (2002) 167–176.

بررسی و ساخت بتون های دیرگداز کم سیمان پایه آندالوزیت ملایر

علیرضا سوری^۱، بهزاد میرهادی^۲، مریم عزیزی^۳

^۱دانشگاه بوعلی سینا همدان، دانشگاه ملایر، ^۲دانشگاه علم و صنعت ایران

arsouri@gmail.com

چکیده: آندالوزیت یک مینرال طبیعی آلومینوسیلیکاتی (Al_2SiO_5) است. ماده اولیه آندالوزیت شامل مقادیر اندکی مواد گدازآور (MgO , CaO , K_2O , Na_2O) می باشد و پس از پخت تا $1300^\circ C$ بدون هیچ تغییری در دانسیته و شکل باقی می ماند. آندالوزیت در دمای بالا (بیش از $1300^\circ C$) به علت فرایند مولایتی شدن مینرالی فعال می گردد. در این پژوهش یک بتون دیرگداز کم سیمان (LCC) مرجع خارجی و یک بتون دیرگداز کم سیمان آندالوزیتی ملایر به منظور مقایسه خواص فیزیکی، مکانیکی و ... طراحی و مورد بررسی قرار گرفتند. تمرکز ویژه بر خواصی همچون کارپذیری، دانسیته کلی، تخلخل ظاهری، تغییرات طولی پایدار، استحکام مکانیکی و بررسی ساختاری بوده است.

۱- مقدمه

آندالوزیت به همراه کیانیت و سیلیمانیت، بخشی از گروه آلومینا سیلیکای مینرال های صنعتی سیلیمانیت را تشکیل می دهد [۱].

آندالوزیت بصورت تئوری دارای $62/9\%$ درصد Al_2O_3 و $37/1\%$ درصد SiO_2 است و دارای سختی $7-7/5$ موهس و وزن مخصوص حدود $3/15 \text{ g/cm}^3$ می باشد.

۱-۱- علل کاربرد آندالوزیت در بتون های دیرگداز

۱- خلوص بالا

بخاطر مقادیر کم گدازورها (Na_2O , TiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , CaO , MgO) در آندالوزیت مقدار کمی فاز شیشه ایجاد می شود که در نتیجه باعث بهتر شدن خواص شوک پذیری حرارتی، دیرگدازی تحت بار (RUL) [۲]، مقاومت خزشی (خیلی بیشتر از دیرگدازهای بوکسیتی $90-85\% Al_2O_3$) و مقاومت در برابر CO به دلیل میزان پایین آهن و نحوه توزیع خاص آن می گردد.

۲- پایداری حجمی مناسب

عمل تبدیل به مولایت در آندالوزیت در حین کاربرد انجام می شود و بنابراین محصولات شامل آندالوزیت در دمای بالا افزایش حجمی در نتیجه مولایتی شدن نشان می دهند، که می تواند باعث خنثی شدن انقباض حاصل از زیتتر گردد و همچنین موجب پر کردن درزهای میان آجرها و بسته شدن ترک های موجود در بتون ها گردد و مقاومت مناسبی را در برابر سرباره فراهم سازد. این انبساط برگشت پذیر نیست چرا که با یک تغییر در ساختار کریستالی ایجاد می شود.

۳- تخلخل کم

تخلخل کم دیرگداز باعث نفوذ بسیار اندک سرباره و مذاب فلز به درون آن می شود و در نتیجه چرخه فرسایش دیرگداز را کاهش می دهد. تخلخل پائین در این دسته از محصولات هم از ساختار کریستالی دانه های آندالوزیت و هم از زمینه فاز شیشه که با شبکه ای از مولایت ثانویه محکم نگه داشته شده اند، سرچشمه می گیرد. در حقیقت تخلخل کم در اثر فاز شیشه یا ناخالصی های ذوب شده و یا مایع یوتکتیکی

مانند آجرهای آلومینو سیلیکاتی یا آلومینایی نیست، بلکه در اثر تبدیل دانه های آندالوزیت به کریستال های مولایت می باشد، بنابراین، محصولات آندالوزیتی مقاومت بالاتری نسبت به دیگر محصولات آلومینایی در برابر حملات شیمیایی نشان می دهند.

۴- سهولت تبدیل به مولایت

در طی فرایند مولایتی شدن، هر دانه آندالوزیت به کامپوزیت کریستال های مولایت و یک شبکه کاپیلاری (موئین) که با شیشه غنی از سیلیس پر شده اند تبدیل می شود. کریستال های مولایت ساختاری ایجاد می کند که به نظر می رسد ساختار مونولیتیکی (یکپارچه) حاصل شده است. بر اساس مطالعات انجام شده انواع مولایت در بتون های آندالوزیتی از طریق زیر حاصل می شود:

- مقداری مولایت اولیه حاصل از استحاله آندالوزیت
- مقداری مولایت ثانویه حاصل از واکنش سیلیس خارج شده از دانه های آندالوزیت استحاله یافته با آلومیناهای موجود در بتون
- مقداری مولایت ثالثیه از سایر منابع سیلیس مانند میکروسیلیس و ناخالصی ها [۴].

۲- روش پژوهش

مهم ترین اجزاء سازنده بتون های دیر گداز مورد بررسی اگریگیت ها شامل آندالوزیت ملایر (ASACO) و آندالوزیت تجاری خارجی (Damrec)، سیمان آلومینات کلسیم (سکار ۷۱ لافارژ) و اجزاء پرکننده شامل میکروسیلیس (فروآلیاز ایران)، آلومینای راکتیو و آلومینای کلسینه (Alcan) بودند. از Castament FS20 [۵] به عنوان روانساز استفاده شد (Degussa). آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی مواد اولیه بتون های دیرگداز آندالوزیتی کم سیمان

آنالیز شیمیایی، %	آندالوزیت Damrec	آندالوزیت ملایر >1mm	آندالوزیت ملایر <1mm	راکتیو آلومینا	آلومینای کلسینه	سیمان سکار ۷۱	میکروسیلیس
SiO ₂	۳۸/۳	۴۰-۴۱	۴۵/۰	۰/۰۴	<۰/۱	<۰/۶	۹۳/۵
Al ₂ O ₃	۶۰/۹	۵۷	۴۷/۵	۹۹/۸	۹۹/۵	>۶۹	۱/۳
CaO	۰/۰۵	۰/۱۲	۰/۶	۰/۰۳	۰/۰۵	<۳۰	۰/۵
Fe ₂ O ₃	۰/۴۶	۰/۷	۰/۹	۰/۰۲	<۰/۱	<۰/۳	۱/۸
MgO	۰/۰۵	۰/۲۲	۰/۳	-	۰/۰۵	<۰/۵	۰/۹
Na ₂ O	۰/۱۸		۲/۳	۰/۰۶	۰/۱۴	<۰/۵	۰/۳۱
K ₂ O				-			۱/۰

۲-۱- ترکیب بتون ها

از توزیع دانه بندی مدل Dinger-Funck با مقدار $n = ۰/۲۱$ برای طراحی فرمولاسیون بتون ها استفاده شد. فرمولاسیون پایه بتون ها دیرگداز کم سیمان آندالوزیتی مورد مطالعه در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- فرمولاسیون بتون های ساخته شده

ماده	اگریگیت (۰-۵mm)	آلومینای کلسینه	راکتیو آلومینا	میکروسیلیس	سیمان	آب	روانساز
ملایر	۸۰	۵	۵	۵	۵	۴/۶	۰/۱۲
خارجی	۸۰	۵	۵	۵	۵	۵	۰/۱۲

۲-۲- آماده سازی بتون ها

مواد اولیه طبق فرمولاسیون جدول ۲ با دقت ۰/۱ گرم توزین شده و ابتدا به مدت ۴ دقیقه بصورت خشک با سرعت پائین و سپس با افزودن آب و روانساز به مدت ۴ دقیقه به صورت تر با سرعت بالا در یک مخلوط کن هوبارت ۵ لیتری (Hobart Mixer) مخلوط شدند.

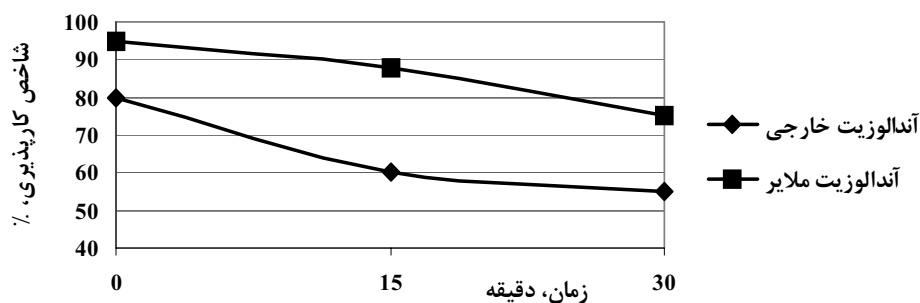
۲-۳- عمل آوری بتون ها

پس از اندازه گیری شاخص کارپذیری (Flow)، منشورهایی سه تایی از بتون ها به ابعاد $40 \times 40 \times 160$ mm در دمای محیط ($22-28^{\circ}\text{C}$) و رطوبت نسبی ۶۰-۴۵ درصد تهیه گردید. برای متراکم کردن نمونه بتون ها از میز ویبره استفاده شد. قالب حاوی منشورها در رطوبت نسبی بالای ۹۵ درصد بمدت ۲۴ ساعت جهت عمل آوری قرار داده شدند. سپس منشورها از قالب ها خارج شده و بمدت ۲۴ ساعت در خشک کن در دمای 110°C خشک شدند. نمونه ها در دماهای $1200, 1000$ و 1450 درجه سانتی گراد پخته شدند و با سرعت 300°C بر ساعت به دمای مورد نظر رسیده و سپس به مدت ۳ ساعت در آن دما پخت شده، آنگاه به آرامی در کوره سرد شدند. آزمایشات مورد نیاز مطابق با استاندارد EN 1402-6 روی نمونه ها انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شاخص کارپذیری

یکی از خواص مهم بتون های دیرگداز، ویژگی سیالیت و جریان یابی آنهاست. اندازه گیری رئولوژی جزء پیوسته ای از تحقیقات پیرامون بتون ها می باشد و تعیین خواص رئولوژیکی جهت رفتار نصب و ثبت تغییرات آن با زمان حائز اهمیت است، به این معنی که هر چه بتون مصرفی دارای کارپذیری بیشتری باشد و این مقدار را در طول زمان نصب حفظ کند مخلوط نیازی به افزایش آب در حین نصب نخواهد داشت. در شکل ۱ منحنی شاخص کارپذیری نسبت به زمان برای بتون های آندالوزیتی ملایر و خارجی نشان داده شده است.



شکل ۱- مقادیر شاخص کارپذیری نسبت به زمان برای بتون های آندالوزیتی ملایر و خارجی

بطور کلی شاخص کارپذیری به پارامترهای بسیاری از جمله توزیع اگریگیت، نوع و میزان پودرهای خیلی ریز، افزودنی ها و دمای محیط بستگی دارد.

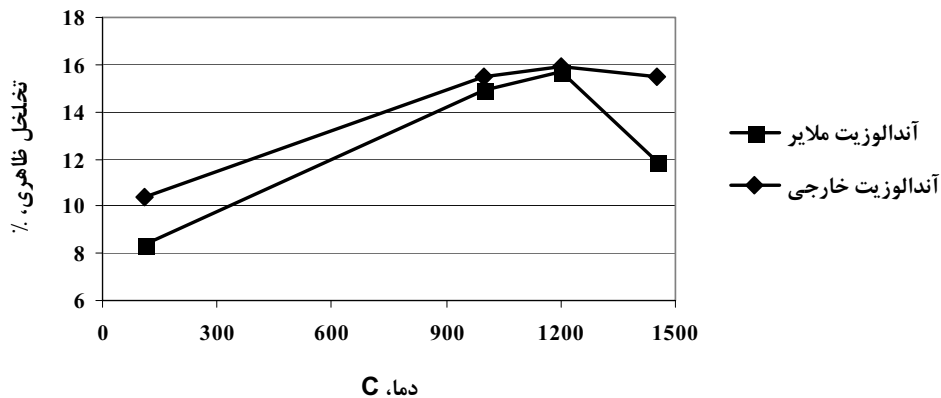
با توجه به شکل ۱ در زمان ۳۰ دقیقه افت قابل توجهی در شاخص کارپذیری برای هر دو بتون مشاهده می شود که این موضوع مربوط به گیرش و هیدراتاسیون سیمان می باشد. هر دو بتون تا زمان ۳۰ دقیقه دارای حد مطلوبی از لحاظ شاخص کارپذیری می باشند. مقادیر بالاتر شاخص کارپذیری بتون آندالوزیتی ملایر تصور می شود بخاطر توزیع اندازه ذرات ریزترین جزء اگریگیت آندالوزیت ملایر به سمت صفر باشد.

۳-۲- دانسیته و تخلخل

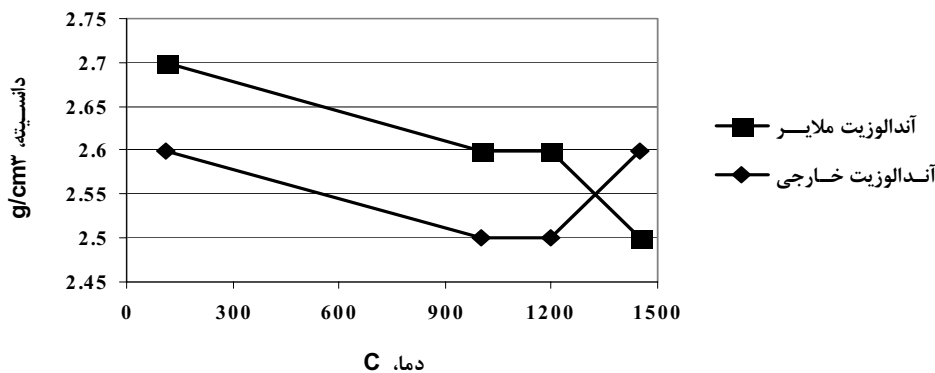
دانسیته کلی و تخلخل ظاهری با میزان آب مورد نیاز و شاخص کارپذیری ارتباط تنگاتنگی دارند. دانسیته کلی حاوی اطلاعاتی پیرامون فشردگی و تراکم بتون می باشد. درحالی که تخلخل ظاهری اطلاعاتی پیرامون مقاومت در مقابل خوردگی می دهد.

قسمتی از آبی که به بتون افزوده می شود بوسیله تخلخل ذرات دیرگداز جذب می شود و در اتصال هیدرولیک شرکت ندارد و قسمتی دیگر با سیمان واکنش می دهد و اتصال هیدرولیکی را ایجاد می کند. باقی مانده آب به شکل گیری و تراکم بتون کمک می کند.

در شکل های ۲ و ۳ تخلخل ظاهری و دانسیته کلی به صورت تابعی از دما برای بتون های مورد بحث نشان داده شده است.



شکل ۲- تخلخل ظاهری به صورت تابعی از دما برای بتون های دیرگداز ملایر و خارجی

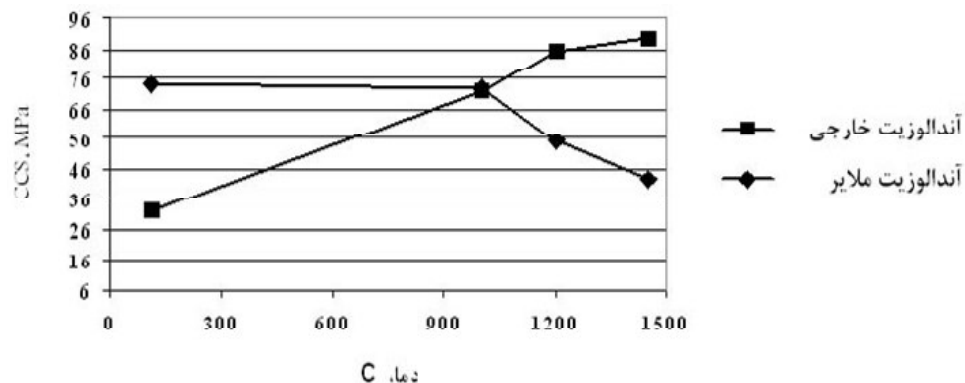


شکل ۳- دانسیته کلی به صورت تابعی از دما برای بتون های دیرگداز آندالوزیتی ملایر و خارجی

با توجه به شکل ۲ مشاهده می شود که تخلخل ظاهری هر دو نمونه تا دمای نزدیک به ۱۰۰۰ °C به دلیل خروج آب های پیوندی افزایش می یابد. در دماهای بالاتر مقدار تخلخل برای نمونه بتون خارجی تقریباً یکسان است ولی در دمای ۱۴۵۰ °C برای نمونه بتون ملایر تخلخل کاهش می یابد که به نظر می رسد بخاطر وجود ناخالصی های گدازآور در آندالوزیت ملایر و ایجاد فاز شیشه و بستن تخلخل باز باشد. در شکل ۳ مشاهده می گردد که مقدار دانسیته کلی نسبت به دما در دماهای ۱۰۰۰ °C و ۱۲۰۰ °C برای نمونه خارجی تقریباً ثابت و در ۱۴۵۰ °C افزایش می یابد. ولی برای آندالوزیت ملایر در دمای ۱۴۵۰ °C علی رغم کاهش تخلخل، دانسیته هم افت پیدا می کند که ممکن است ناشی از حضور فاز شیشه و وزن مخصوص کمتر آن نسبت به اگریگیت و افزایش حجم نمونه ها بر اثر ایجاد ترک باشد.

۳-۳- مقاومت مکانیکی سرد

برخی از عوامل مؤثر بر مقاومت مکانیکی بتون ها عبارتند از: فاز اتصال، درصد آب مصرفی، توزیع دانه بندی و نحوه تهیه نمونه ها. هرچه دانسیته بالاتر باشد استحکام بالاتر است و دانسیته خود تابعی از درصد آب افزوده شده و توزیع دانه بندی می باشد. هرچه مقدار آب زیادتر باشد تخلخل بیشتر و حفرات موجود در نمونه از لحاظ اندازه و مقدار بیشتر می باشد و سبب افت استحکام می گردد. استحکام فشاری سرد در دماهای مختلف برای بتون های مذکور در شکل ۴ نمایش داده شده است.

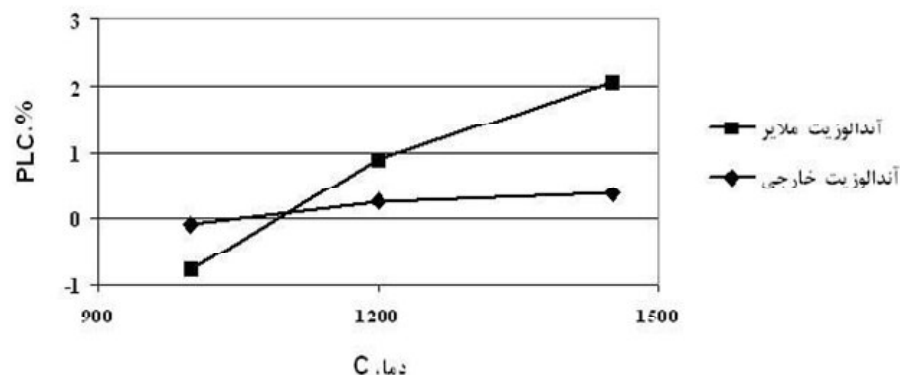


شکل ۴- استحکام فشاری سرد (CCS) به صورت تابعی از دما برای بتون های دیرگداز ملاير و خارجی

با توجه به شکل ۴ ملاحظه می گردد در نمونه بتون خارجی شبیه آنچه که در بتون های دیرگداز کم سیمان (LCC) دیده می شود با افزایش دما استحکام مکانیکی افزایش می یابد و افزایش استحکام فشاری در دماهای بالای ۱۲۰۰ °C ناشی از تشکیل مولایت در این بدنه می باشد. در نمونه بتون آندالوزیت ملاير در دماهای بالا ۱۲۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد استحکام فشاری کاهش می یابد که در اثر ناخالصی های فراوری و ناشی از گداز آورهای (اکسید های قلیایی) زیاد در ذرات ریز دانه (جدول ۱) ($< 1mm$) آن است که سبب تشکیل فاز شیشه ای زیاد و پس از سرد شدن بتون باعث ایجاد ترک در ساختار آن می گردد و تشکیل مولایت روی استحکام فشاری بی اثر می شود.

۳-۴- تغییرات طولی پایدار (PLC)

تغییرات طولی خطی پایدار به دمای پخت، به نوع اگریگیت ها و بویژه به واکنش میان اگریگیت های زیر ۰/۲ mm با باقی مانده فاز اتصال بستگی دارد. در شکل ۵ تغییرات طولی خطی پایدار نسبت به دما برای نمونه بتون های دیرگداز آندالوزیتی ملاير و خارجی نشان داده شده است.



شکل ۵- تغییرات طولی پایدار به صورت تابعی از دما برای بتون های دیرگداز ملاير و خارجی

همانطور که در شکل ملاحظه می گردد در بتون آندالوزیتی خارجی روند تغییرات طولی پایدار نسبت به دما یکنواخت است و انبساط ناشی از مولایتی شدن، انقباض حاصل از زینترینگ زمینه را جبران کرده است. در بتون آندالوزیت ملایر با بالا رفتن دما انبساط نمونه شدیداً افزایش یافته است که در اثر تشکیل فاز شیشه زیاد و باد کردگی موضعی ناشی از ناخالصی های فراوری آندالوزیت ملایر است. این انبساط شدید منجر به ظهور ترک های زیادی در ساختار دیرگداز شده است که در شکل ۶ مشاهده می شود.



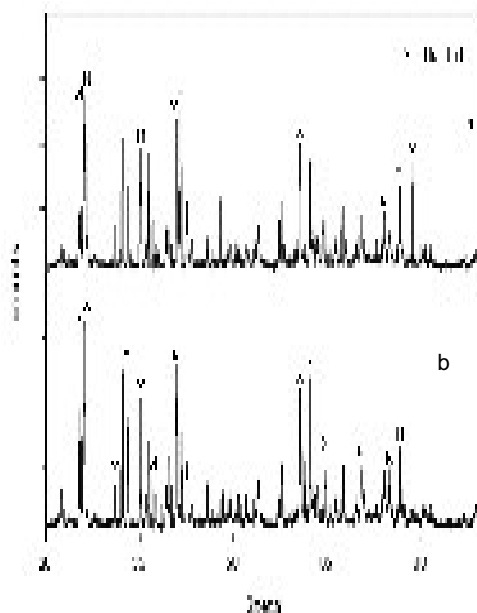
شکل ۶- بتون دیرگداز کم سیمان پایه آندالوزیت ملایر پخته شده در دمای 1450°C ، در این تصویر ترک های موجود در نمونه به وضوح قابل مشاهده می باشند

۳-۵- بررسی های ساختاری

اندازه گیری های استحکام مکانیکی، دانسیته و تخلخل تا حدودی می تواند تداعی کننده رفتار بتون های دیرگداز در دمای بالا باشد. لیکن اطلاعات خیلی دقیقی نمی دهد تا بتوان خواص مشاهده شده را تفسیر کرد. برای تعیین فازهای کریستالی بتون های دیرگداز کار حاضر از پراش اشعه X (XRD) استفاده شد. نمونه های برگزیده برای این بررسی از قطعات شکسته شده آزمایش CCS پخته شده در دمای 1450°C بمدت ۳ ساعت بودند.

الگوی پراش اشعه X برای نمونه بتون دیرگداز کم سیمان آندالوزیت ملایر و نمونه خارجی در شکل ۷ نشان داده شده است.

با مقایسه کمی این دو الگو می توان دریافت مقدار مولایت تشکیل شده در نمونه بتون آندالوزیت خارجی احتمالاً بیشتر از آندالوزیت ملایر می باشد، که استحکام بالای این بتون را در دماهای بالا توجیه می کند. همچنین با توجه به الگوی پراش اشعه X دو نوع بتون مشاهده می گردد که زمینه الگوی بتون دیرگداز آندالوزیت ملایر بالاتر از نمونه خارجی است. این مسئله می تواند نشان دهنده حضور مقدار فاز آمورف بالاتر در بتون دیرگداز آندالوزیت ملایر باشد. میزان فاز آمورف ناشی از درصد بالای اکسید های قلیایی در فراکسیون ریز دانه (جدول ۱) آندالوزیت ملایر است و وجود این ناخالصی ها باعث افت خواص آندالوزیت ملایر شده است.



شکل ۷- الگوی پراش اشعه X برای نمونه بتون دیرگداز کم سیمان آندالوزیت ملایر و نمونه خارجی (a) نمونه بتون دیرگداز آندالوزیت ملایر (b) نمونه خارجی

۴- نتیجه گیری

- ۱- آنالیز شیمیایی فراکسیون ریز دانه آندالوزیت ملایر نشان دهنده حضور بالای اکسیدهای قلیایی گدازآور می باشد که حاکی از فرآوری نامناسب ذرات ریز دانه این آندالوزیت است.
- ۲- هر دو بتون دیرگداز دارای شاخص کارپذیری قابل قبولی هستند اما بتون آندالوزیتی ملایر دارای شاخص کارپذیری بالاتری است.
- ۳- استحکام فشاری سرد بتون آندالوزیتی ملایر با افزایش دما کاهش یافته در حالی که این پارامتر در مورد بتون آندالوزیتی خارجی روند افزایشی دارد.
- ۴- روند تغییر طول خطی پایدار نسبت به دما در بتون آندالوزیتی خارجی یکنواخت است ولی در بتون آندالوزیتی ملایر با بالا رفتن دما انبساط نمونه ها شدیداً افزایش یافته است.
- ۵- مقدار مولایت تشکیل شده در بتون آندالوزیت خارجی بیشتر از آندالوزیت ملایر می باشد.
- ۶- با جایگزینی اگریگیت ریز دانه آندالوزیت ملایر با آندالوزیت خارجی امکان اصلاح و بهبود خواص بتون دیرگداز کم سیمان آندالوزیتی ملایر وجود دارد.

مراجع

1. L. Rebouilat, M. Rigaud, "Andalusite- based high alumina castable", Journal of AGRS, Sept.4, 2001.
2. P. Hubert, "Relation between microstructure and refractory properties in andalusite based low cement castables", Ceramics xx 2003, Polish Ceramic Bulletin.
3. H. S. Kang, "Development of self flowing castable", Unitcer 95.
4. H. B. Ramirez, E.T. Torres, "Decomposition and sintering of attrition- milled andalusite" Advances in Refractories for the Metallurgical Industries III, MET SOC.
5. G.Routschka " New plasticizer for ultra low cement andalusite and bauxite refractory castables", Interceram, vol 49, No5, 2000.

مطالعه و بررسی نمونه‌های فرسایش یافته سنگ مرمر بنای تاریخی مدرسه چهار باغ اصفهان

محمد حسن صرافی^۱، امیرعلی یوزباشی^۲ و اسماعیل صلاحی^۱

^۱ پژوهشکده سرامیک - پژوهشگاه مواد و انرژی

^۲ پژوهشکده نیمه هادی‌ها - پژوهشگاه مواد و انرژی

m-sarafi@merc.ac.ir

چکیده: با توجه به نقش بناهای تاریخی که یادگار با ارزش فرهنگ‌ستانی و تاریخی هر جامعه‌ای می‌باشند، مراقبت و نگهداری از آن‌ها بسیار ضروری است. مشاهده بناهای تاریخی، فرسایش سریع آن‌ها را نشان می‌دهد و چنانچه به‌طور جدی برای این مشکل، راه حلی پیدا نشود، در آینده‌ای نزدیک، خسارات مادی و معنوی جبران ناپذیری به‌بار خواهد آمد. در کشور ایران، از جمله بناهای تاریخی که سنگ‌های مرمر به‌کار رفته در ساخت آن در سالیان دراز، دستخوش فرسایش شده‌اند، مدرسه چهار باغ اصفهان می‌باشد. به همین منظور، فرسایش سنگ‌های مرمر در این بنای تاریخی با استفاده از روش‌های آنالیز دستگاهی، مثل میکروسکوپ نوری (OM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به‌همراه آنالیز EDX، طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF)، پراش پرتو ایکس (XRD) و پلاسمای جفت شده القایی (ICP) مطالعه شد. نتایج نشان داد که دو عامل در فرسایش سنگ‌های مرمر اثر گذارند. یکی نفوذ رطوبت به‌درون بافت سنگ و پدید آمدن فرایندهای انحلال و تبلور دوباره که در اثر تغییر دما پدید می‌آید و باعث پوکی و عدم پیوستگی بافت سنگ می‌شود و عامل دیگر، وجود محلول‌های اسیدی ناشی از آلودگی گازهای اسیدی که به باران‌های اسیدی موسومند که در اثر تماس آن‌ها با سطح سنگ، سبب انحلال سطحی و تغییر ساختار و فرسایش می‌شوند. آنالیز عنصری نمونه‌ها به همراه آنالیز فازی آن‌ها نشان داد که علاوه بر ترکیب اصلی سنگ یعنی کربنات کلسیم، ترکیبات جانبی دیگری چون سولفات کلسیم، هیدروکسید آهن و در مواردی کلرید سدیم نیز در ریزساختار وجود دارند.

واژه‌های کلیدی: فرسایش شیمیایی، سنگ مرمر، بنای تاریخی، مدرسه چهار باغ اصفهان

۱- مقدمه

یکی از اصول مهم در حفظ و نگهداری آثار هنری و تاریخی، شناخت عوامل مختلفی است که باعث فرسایش و تخریب آن‌ها می‌شوند. با تحقیقاتی که تاکنون به‌عمل آمده، فرسایش مواد به‌کار رفته در آثار هنری، اعم از فلزی و یا غیر فلزی، به‌دلیل وجود عوامل محیطی و جوی است. در میان مواد غیر فلزی که از دیرباز برای خلق آثار تاریخی به‌کار رفته‌اند، می‌توان به انواع سنگ‌ها که از آن جمله سنگ‌های مرمر می‌باشند اشاره کرد. این نوع سنگ به‌خاطر زیبایی رنگ و نقش طبیعی، مورد توجه بسیاری از ملت‌های جهان قرار داشته و در کشور ما نیز در بسیاری از بناهای معروف تاریخی در طرح‌های متنوع به‌کار رفته است. با تحقیقاتی که تاکنون توسط محققان کشورهای مختلف صورت گرفته، عامل اصلی فرسایش سنگ‌های مرمر، به‌طور عمده گازهای مختلف، مانند دی اکسید سولفور، سولفور هیدروژن، دی اکسید کربن، کلر و غیره و نیز ذرات معلق ناشی از فعالیت صنعتی و سایر آلاینده‌های محیطی می‌باشد. واکنش این گازها و ذرات، با مولکول‌های آب موجود در محیط، سبب تشکیل ترکیبات اسیدی می‌شود. با ریزش این محلول‌ها به‌صورت باران‌های اسیدی و تماس با سنگ‌های مرمر، واکنش‌های سطحی، موجب فرسایش و خوردگی سنگ خواهد شد [۱و۲]. در مورد تاثیر باران‌های اسیدی، یکی از محققان ایتالیایی به‌نام F.Guidobaldi [۳] در

یک کار پژوهشی شبیه‌سازی دستگاهی^۱، شرایطی را برای بررسی ارتباط بین درجه اسیدی باران مصنوعی و شدت خوردگی در سنگ مرمر انجام داده است. در این آزمایش‌ها مشخص شد که بین درجه خوردگی سنگ مرمر و عواملی مانند pH، ترکیب شیمیایی باران، ترکیب شیمیایی سنگ و همچنین صافی و زبری سطح سنگ مرمر، رابطه مستقیم وجود دارد. علاوه بر تاثیر باران‌های اسیدی، درجه رطوبت موجود و نوسانات دمای حاکم بر محیط، وضعیت ساختاری سنگ از نظر چگالی بالک^۲، میزان تخلخل^۳، ضریب اشباع‌پذیری^۴ و برخی از عوامل دیگر می‌توانند در تخریب سنگ مرمر نقش موثری بازی کنند [۴]. در کشور ایران، از جمله بناهای تاریخی که سنگ مرمر به کار رفته در آن در سالیان دراز، دستخوش فرسایش شده‌اند، مدرسه چهار باغ اصفهان می‌باشد. به همین منظور، فرسایش سنگ مرمر به کار رفته در این بنای تاریخی به کمک روش‌های آنالیز دستگاهی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

برای مطالعه و بررسی فرسایش سنگ‌های مرمر مدرسه چهار باغ اصفهان، مراحل عملی و آزمایشگاهی به شرح زیر اجرا شدند:

الف) نمونه برداری از سنگ‌های مرمر از مکان‌های فرسایش یافته و آماده‌سازی آن‌ها متناسب با نوع روش آنالیز

ب) مطالعه نمونه‌ها با میکروسکوپ نوری (OM) مدل Nachtet-France-Stero

پ) اندازه‌گیری سختی به روش ویکرز و با استفاده از دستگاه سختی سنج مدل Akashi-MUK-H21

ت) مطالعه ترکیبی و ریزساختاری نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به سیستم

آنالیز EDX^۵ مدل Cambridge Stereo Scan 360

ث) بررسی فازی و ترکیبی توسط دستگاه پراش پرتو ایکس XRD مدل Philips 3710 و طیف سنجی

فلورسانس پرتو ایکس XRF^۶ مدل ARL Sequential 8410 و پلاسمای جفت شده القایی ICP^۷ مدل

ARL Minitorch 3410.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- وضعیت ظاهری سنگ‌های مرمر

رنگ ظاهری سنگ‌های مرمر مطالعه شده، صورتی تا قهوه‌ای روشن و مایل به زرد است که در آن‌ها نقش‌های مشجر و یا لایه‌های به هم پیوسته، بدون شکل هندسی خاصی به چشم می‌خورد. تصاویر این سنگ‌ها که در شکل‌های ۱ و ۲ دیده می‌شود چگونگی عمل فرسایش آن‌ها را به دو صورت زیر محتمل می‌کند:

الف) هوازدگی سطحی و عمقی به دلیل نفوذ رطوبت محیطی در بافت سنگ اولیه (شکل ۱)

ب) خوردگی سطحی سنگ‌ها، به دلیل تاثیر محلول‌های واکنش زای حاصل از باران‌های اسیدی

(شکل ۲)

با توجه بیشتر به مکان‌های فرسایش یافته، مشخص می‌شود که در قسمتی از سنگ که بافت اولیه آن دارای

¹ Simulation apparatus

² Bulk density

³ Porosity

⁴ Saturation index

⁵ Energy Dispersive X-Ray

⁶ X-Ray Fluorescence

⁷ Inductively Coupled Plasma

نقوش و رگه‌های نامتجانس تر می‌باشد، عملکرد فرسایش با شدت بیشتری پدید آمده است.



شکل ۱- نمایش هوازگی سطحی و عمقی سنگ مرمر به دلیل نفوذ رطوبت محیطی



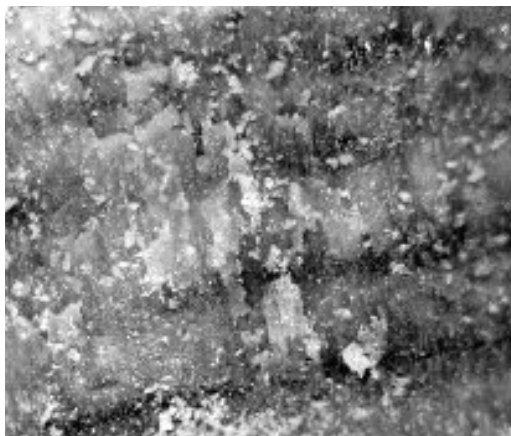
شکل ۲- نمایش خوردگی سطحی سنگ مرمر در اثر تاثیر محلول‌های واکنش‌زای موجود در رطوبت محیط

۳-۲- مشاهدات میکروسکوپ نوری

با استفاده از میکروسکپ نوری، سطح مقطع نمونه‌های بالک سنگ مرمر بررسی شدند. شکل‌های میکروسکوپی ۳ و ۴ نشان می‌دهند که:

الف) بافت اولیه سنگ‌ها دارای ساختار لایه‌ای و یا دانه شکری مخصوص به خود هستند. لایه‌ها، نشان دهنده نظم و توالی یکنواختی می‌باشند و در اثر جذب رطوبت محیطی و انحلال آهن موجود در بافت سنگ، به رنگ قهوه‌ای تیره تا روشن درآمده‌اند. نفوذ این محلول‌ها از سطح سنگ آغاز شده و به عمق آن‌ها گسترش یافته و موجب پیرشدگی و پوکی آن شده است.

ب) در اثر نفوذ محلول‌های خورنده اسیدی به بلورهای اولیه کلسیت که بافت دانه شکری و فشرده اولیه سنگ را تشکیل می‌دهند، فرایند Leaching باعث شده تا پیرامون دانه‌ها خالی شود. در بین مرز دانه‌ها، تجمعی از بلورهای ریز و سفید رنگ مشاهده می‌شود که محصول پدیده انحلال و تبلور دوباره می‌باشد (شکل ۵). عملکرد فرسایش شیمیایی در برخی از نمونه‌ها تا آنجا پیشرفت کرده که سطح سنگ و بافت اولیه به‌طور کلی دستخوش تغییر شده و توده‌های ریز بلور به رنگ‌های سفید و قهوه‌ای تا زرد روشن، جانشین بلورهای اولیه کلسیت شده‌اند.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ نوری بازتابی از ساختار لایه‌ای سنگ مرمر (بزرگنمایی ۶۴ برابر)



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ نوری بازتابی از یافت دانه شکری سنگ مرمر (بزرگنمایی ۶۴ برابر)

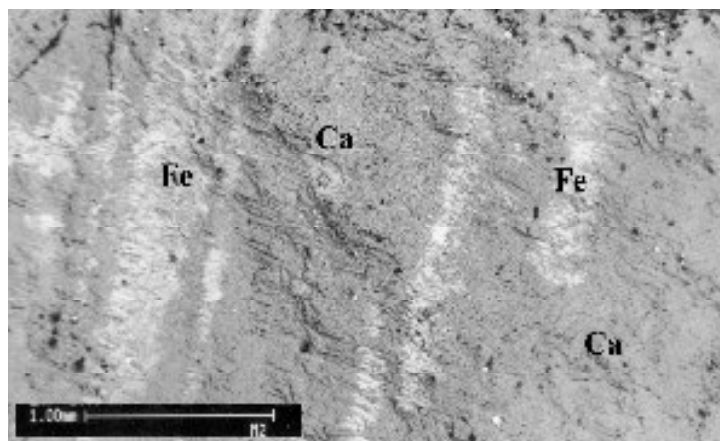


شکل ۵- تصویر میکروسکوپ نوری بازتابی از پدیده انحلال و تجمع بلورهای ریز و سفید رنگ پیرامون بلورهای اولیه کلسیت (بزرگنمایی ۶۴ برابر)

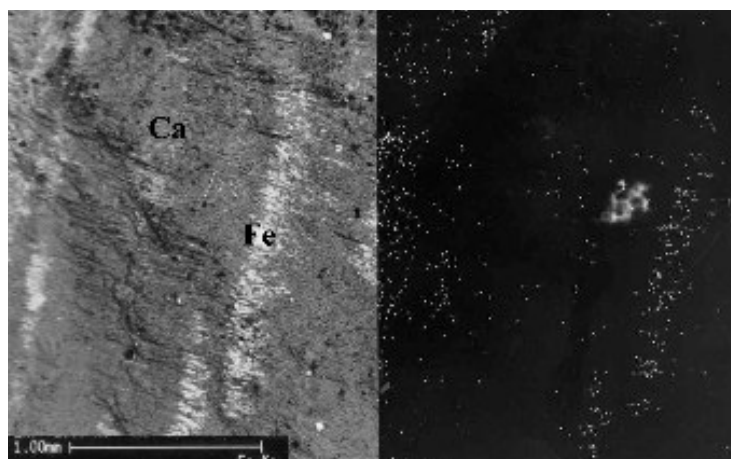
۳-۳- مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

از فرایند فرسایش سنگ‌ها، نتایج زیر به کمک SEM و آنالیز سطحی نمونه‌ها به دست آمد:

الف) نخستین تاثیر فرسایش، به دلیل نفوذ رطوبت محیط به درون بافت سنگ می باشد. در واقع با مشاهده تصاویر SEM که در شکل های ۶ و ۷ دیده می شوند می توان نتیجه گرفت که در پی انحلال و انتقال عناصر تشکیل دهنده که Ca و Fe جزو اصلی ترین آن ها می باشند، از طریق درزها و روزنه های پدید آمده در سنگ و گسترش آن از سطح به عمق و نیز توالی تبلور و انحلال دوباره، بافت سنگ دچار پوکی و سستی گشته است. از میان ترکیباتی که واضح ترین تبلور دوباره را نشان می دهند، بلورهای نمک طعام هستند که در سطح مقطع سنگ به خوبی دیده می شوند (شکل ۸).



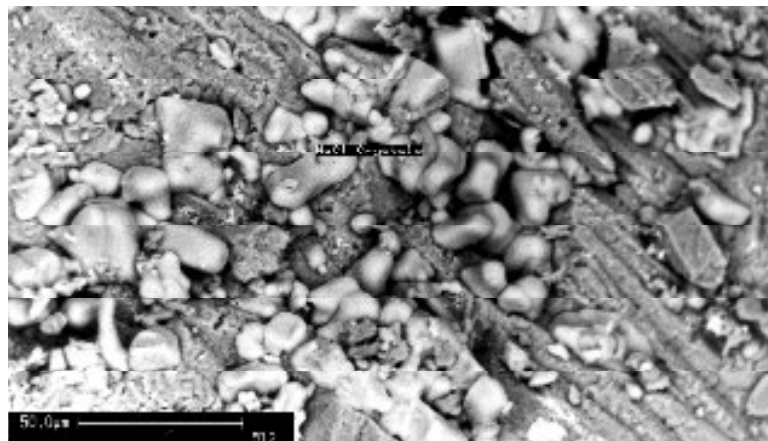
شکل ۶- تصویر SEM از نفوذ و انتقال ترکیبات آهن از سطح سنگ مرمر به عمق آن



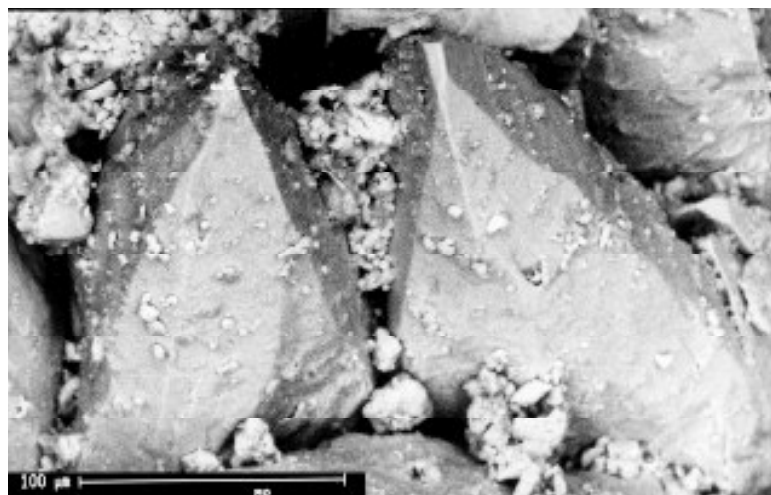
شکل ۷- تصویر SEM از آنالیز نقطه ای (Dot Map) شکل ۶

ب) نوع دیگر عملکرد فرسایشی همانطور که در بررسی های میکروسکوپ نوری مشخص شد، به طور عمده به دلیل واکنش محلول های اسیدی دارای اسید سولفوریک با کربنات کلسیم است. حاصل این واکنش ها به صورت تجزیه سنگ و به جا ماندن توده های ریز بلور در میان بلورهای درشت کلسیت مشاهده می شود که به طور عمده دارای عناصر Fe, Ca و S می باشند (شکل ۹).

پ) در بسیاری از نمونه ها، در میان ذرات بلورهای ریز به جا مانده از واکنش های فرسایشی، دانه های ریز و کروی شکل دیده می شوند. با مشاهده سطح کروی شکل این اجسام، تعداد زیادی حفره در آن ها به چشم می خورد که به نظر می رسد به دلیل خروج گاز از آن ها پدید آمده باشند. قطر متوسط این ذرات حدود ۱۰۰ میکرومتر است و از این نظر در رده آبروسل ها قرار می گیرند [۱۵].



شکل ۸- تصویر SEM نشان دهنده پراکندگی بلورهای نمک طعام در سطح سنگ مرمر



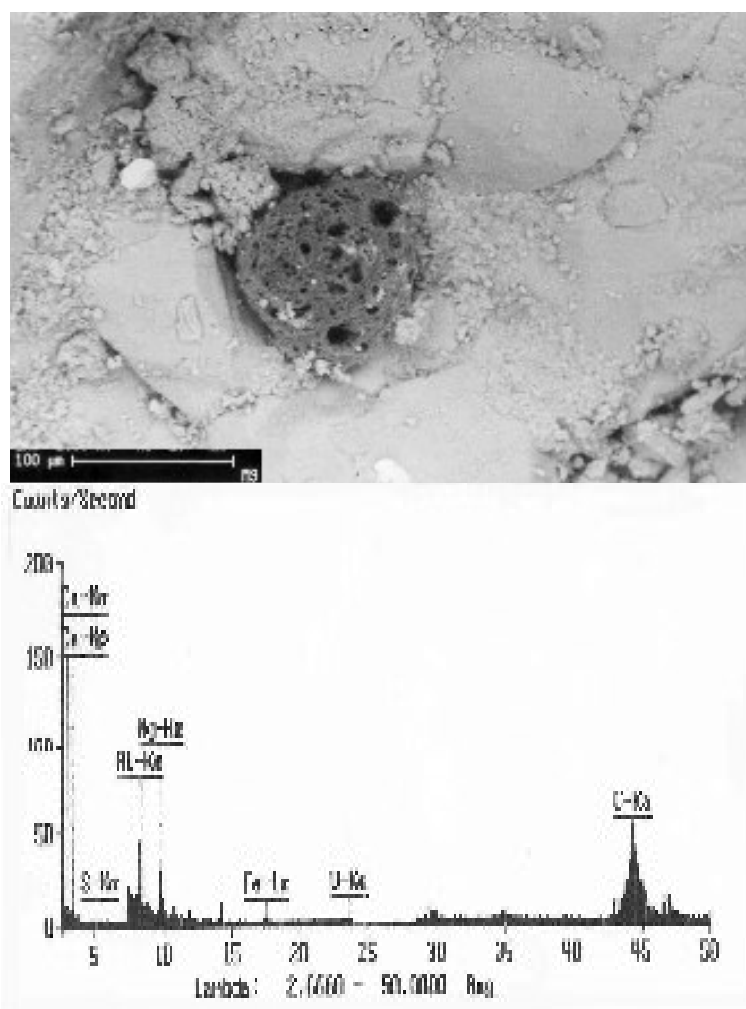
شکل ۹- تصویر SEM نشان دهنده تجزیه سنگ اولیه و به جای ماندن توده‌های ریز بلور در میان بلورهای درشت کلسیت اولیه

آنالیز سطحی این ذرات توسط دستگاه SEM نشان داد که ترکیب اصلی شامل عناصر C و S و در مقادیر ناچیزی Ca, K, Mg, Si, Al می‌باشد (شکل ۱۰). حضور فراوان این ذرات در اغلب نمونه‌ها، این نظریه را تقویت می‌کند که بخشی از علل فرسایش سنگ می‌تواند ناشی از واکنش‌هایی باشد که ترکیب این ذرات در آن دخالت داشته است.

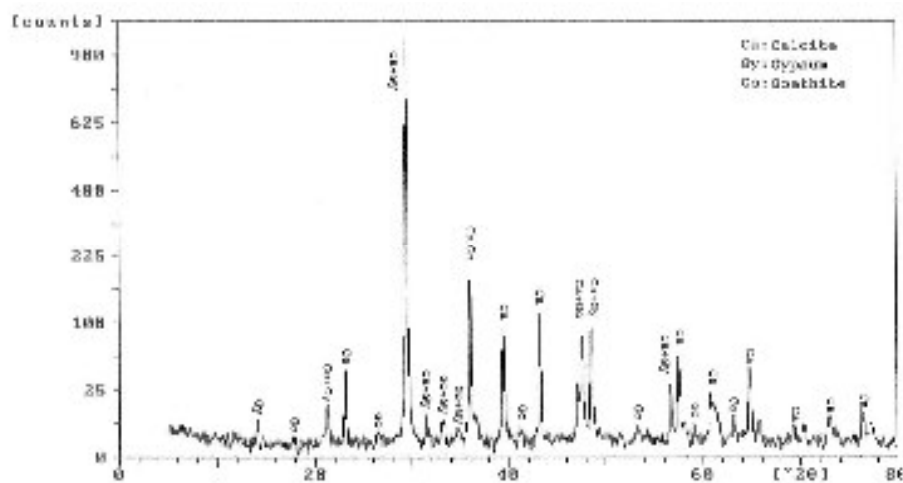
۳-۴- نتایج آنالیزهای کیفی و کمی سنگ مرمر

در این قسمت، ابتدا نمونه‌های سنگ مرمر جهت شناسایی فازهای موجود، توسط روش پراش پرتو ایکس (XRD) مطالعه شدند. سپس با انجام آنالیز عنصری به صورت نیمه کمی و با استفاده از دستگاه طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) و همچنین دستگاه آنالیز EDX، مقادیر تقریبی عناصر موجود در نمونه‌ها تعیین شد. در پایان، به کمک دستگاه طیف سنج پلاسمای جفت شده القایی (ICP) مقادیر دقیق عناصر موجود در نمونه‌های سنگ مرمر مشخص شد. بررسی نمونه‌ها توسط پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که فازهای تشکیل یافته پس از فرسایش، به طور عمده سولفات کلسیم (Gypsum) و هیدروکسید آهن (Goethite) می‌باشند. در مقادیر ناچیزتری نمک طعام (NaCl) نیز در برخی از الگوهای پراش پرتو ایکس

(XRD) مشاهده می شود (شکل های ۱۱ و ۱۲).

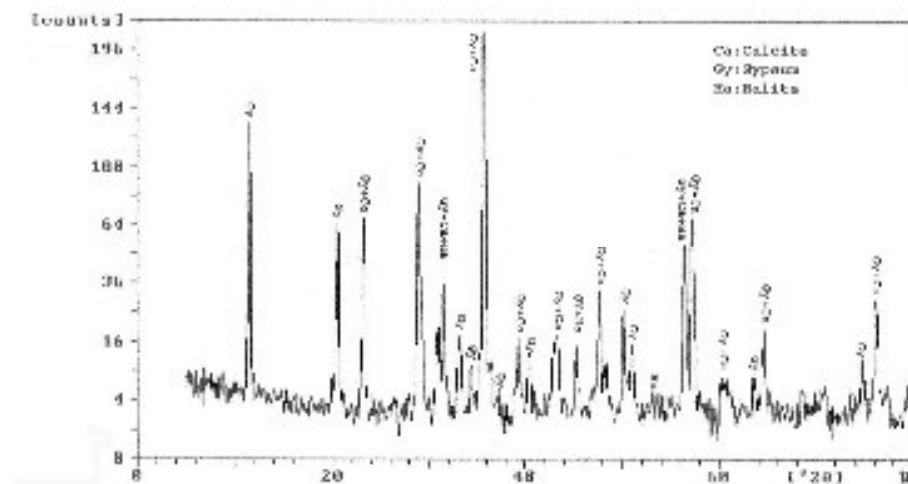


شکل ۱۰- تصویر SEM (بالا) و آنالیز EDX (پایین) از دانه آبروسل موجود در میان بلورهای کلسیت



شکل ۱۱- پراش پرتو ایکس سنگ های فرسایش یافته شامل فازهای کلسیت، سولفات کلسیم (ژیپس) و گوتیت
با بررسی های آنالیزی XRF و EDX مشخص شد که ترکیب عنصری نمونه ها، به ترتیب فراوانی، عناصر

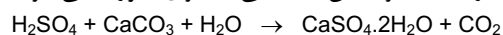
Al, K, Na, Mn, Si, Mg, S, Fe و Ca می باشد. شکل ۱۳ نتایج آنالیز کمی را به روش EDX نشان می دهد و نتایج به دست آمده از ICP تایید کننده آنالیز عنصری انجام شده بود.



شکل ۱۲- پراش پرتو ایکس سنگ های فرسایش یافته دارای فازهای کلسیت، سولفات کلسیم (ژیپس) و هالیت

۳-۵- بررسی فرسایش شیمیایی سنگ مرمر ناشی از انحلال اسیدی

بارش باران اسیدی بر روی این سنگ ها موجب انحلال سطحی آن ها به دلیل انجام واکنش زیر و تشکیل سولفات کلسیم می شود که در نتیجه، فرسایش با سادگی بیشتری صورت می گیرد:



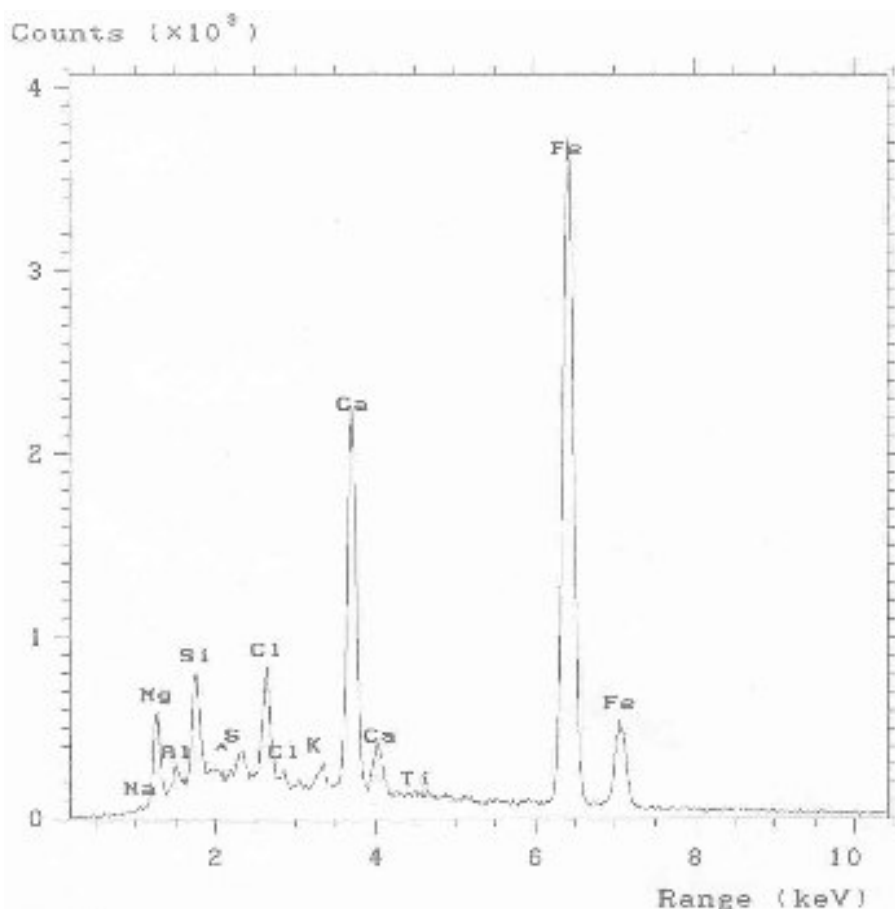
بنابراین برای بررسی میزان فرسایش ناشی از باران های اسیدی، حدود ۱۰۰ میلی گرم از نمونه های سنگ مرمر در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر، در یک بشر قرار داده شد تا میزان انحلال عنصری چون Ca, S و همچنین Fe (با توجه به احتمال تبدیل تدریجی Fe_2O_3 به نمک های سولفات آهن) در آب تعیین شود. نمونه های سنگ مرمر به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰-۶۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد و پس از عبور از صافی، جهت تعیین مقدار این عناصر (Ca, S, Fe) توسط دستگاه ICP، آنالیز شدند. نتایج آنالیز در جدول ۱ ارایه شده است.

جدول ۱- نتایج درصد انحلال نمونه های سنگ مرمر در آب مقطر

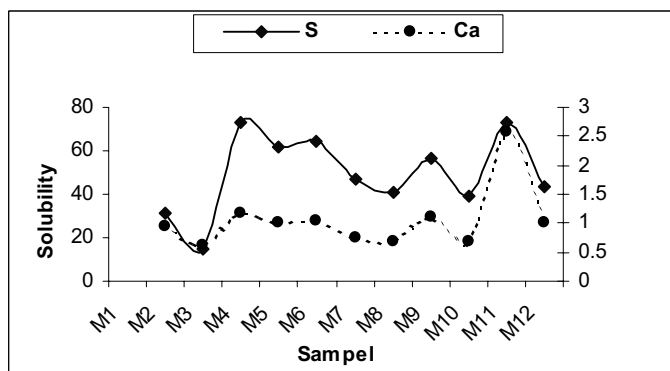
	Fe	S	Ca	S	Ca
M ₂	<۰/۰۰۱	۰/۰۶۰	۰/۳۴۰	۳۱/۴۱	۰/۹۶۰
M ₃	<۰/۰۰۱	۰/۰۳۲	۰/۲۱۳	۱۴/۸۸	۰/۶۱۸
M ₄	<۰/۰۰۱	۰/۲۵۳	۰/۴۲۰	۷۲/۹۱	۱/۱۶
M ₅	<۰/۰۰۱	۰/۲۰۹	۰/۳۴۷	۶۱/۸۳	۱/۰۰
M ₆	<۰/۰۰۱	۰/۱۹۳	۰/۳۶۰	۶۴/۱۲	۱/۰۴
M ₇	<۰/۰۰۱	۰/۱۴۷	۰/۲۸۵	۴۶/۸۱	۰/۷۵
M ₈	<۰/۰۰۱	۰/۱۲۳	۰/۲۵۳	۴۱/۱۴	۰/۶۸
M ₉	<۰/۰۰۱	۰/۲۲۷	۰/۴۲۱	۵۶/۸۹	۱/۱۱
M ₁₀	<۰/۰۰۱	۰/۱۰۲	۰/۲۵۸	۳۸/۹۳	۰/۶۷
M ₁₁	<۰/۰۰۱	۰/۵۱۴	۰/۹۲۶	۷۲/۹۱	۲/۵۶
M ₁₂	<۰/۰۰۱	۰/۱۰۸	۰/۳۵۵	۴۳/۷۲	۱/۰۰

همانطور که مشاهده می شود، بجز Fe که انحلال آن بسیار ناچیز است، مقادیر قابل توجهی از عناصر Ca و S در آب حل شده اند. این موضوع با محاسبه درصد انحلال این عناصر نسبت به مقدار واقعی آن ها در

نمونه‌های سنگ مرمر بیشتر مشخص می‌شود. با رسم نمودار مربوط به مقادیر انحلال یافته Ca و S در نمونه‌های مختلف سنگ مرمر (شکل ۱۴) میزان نسبی انحلال این دو عنصر به‌طور متناسب با هم تغییر می‌نماید که این امر ناشی از انحلال سولفات کلسیم تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌های سنگ مرمر در اثر باران اسیدی می‌باشد. البته باید اشاره کرد که مقدار Ca انحلال یافته نسبت به مقدار S، با توجه به مقادیر استوکیومتری آن‌ها در فرمول CaSO_4 ، بسیار بیشتر به نظر می‌آید که این نکته هم ناشی از انحلال جزئی فاز CaCO_3 در آب و هم به خاطر وجود نمک‌های دیگر Ca در مقادیر ناچیز است که در بافت سنگ مرمر می‌تواند وجود داشته باشد. ولی نکته مهم، انحلال فاز سولفات کلسیم در همه نمونه‌هاست که بسته به میزان فرسایش و مقدار سولفات کلسیم تشکیل شده، مقدار آن تغییر می‌کند. نکته قابل توجه دیگر، اختلاف مقادیر S و Ca انحلال یافته در هر نمونه می‌باشد که در بیشتر موارد به مقدار ثابتی می‌رسد، بجز دو نمونه که افزایش قابل توجهی در اختلاف مقادیر S و Ca آن‌ها مشاهده می‌شود. بنابراین اگر میزان فرسایش سنگ‌های مرمر با مقادیر انحلال یافته S و Ca مرتبط باشد، در مورد نمونه‌های M_{11} و M_2 طبق نتایج به‌دست آمده در جدول ۱، علاوه بر وجود فرسایش ناشی از باران اسیدی که منجر به تشکیل فاز سولفات کلسیم در سنگ‌های مرمر می‌شود، عوامل جوی دیگری نیز که منجر به تغییر شیمیایی کربنات کلسیم به نمک‌های قابل انحلال کلسیم می‌شوند نیز در فرسایش این سنگ‌ها موثر بوده‌اند.



شکل ۱۳- آنالیز EDX از سطح سنگ‌مرمر فرسایش یافته



شکل ۱۴- تغییرات انحلال پذیری عناصر کلسیم (محور عمودی سمت راست) و گوگرد (محور عمودی سمت چپ) موجود در سنگ‌های مرمر فرسایش یافته پس از انحلال در آب مقطر (مقادیر انحلال پذیری بر حسب درصد است)

۴- نتیجه گیری

مطالعات میکروسکوپی نوری و الکترونی نشان داد که به‌طور کلی دو عامل اصلی در روند فرسایش سنگ‌های مرمر اثر گذارند. یکی نفوذ رطوبت به‌درون بافت سنگ و ایجاد فرایند انحلال و تبلور دوباره در اثر تغییر دما که باعث پوکی و پدید آمدن ناپیوستگی در بافت سنگ می‌شود. عامل دیگر، محلول‌های اسیدی ناشی از آلودگی گازهای اسیدی موجود موسوم به باران‌های اسیدی در محیط که در اثر تماس آن با سطح سنگ، انحلال آن از سطح و تغییر ساختار و فرسایش سنگ دیده می‌شود. آنالیز عنصری نمونه‌های سنگ مرمر توسط روش‌های XRF و ICP و EDX به همراه آنالیز فازی نمونه‌ها توسط XRD نشان داد که علاوه بر ترکیب اصلی سنگ یعنی کربنات کلسیم، ترکیبات جانبی دیگری چون سولفات کلسیم، هیدروکسید آهن و در مواردی کلرید سدیم نیز وجود دارند. در واقع این ترکیبات حاصل واکنش‌های انجام شده در سنگ مرمر توسط عوامل محیطی اشاره شده می‌باشد که با گذشت زمان سبب فرسایش تدریجی آن‌ها می‌شود.

مراجع

۱. وطن دوست ر.؛ فرسودگی سنگ و حفاظت از آن؛ ناشر: سازمان میراث فرهنگی ۱۳۷۰.
۲. وطن دوست ر.؛ حفاظت، نگهداری و مرمت آثار هنری و تاریخی؛ ناشر: سازمان میراث فرهنگی ۱۳۷۶.
3. Guidobaldi F. "Acid Rain and Corrosion of Marble, The Conservation of Stone II," Bologna (1981).
4. Matteoli U. et.al., " Humidity and Temperature Determination in Various Litho types, The Conservation of Stone II," Bologna (1981).
5. Friedlander S. K., " Smoke, Dust, and Haze, Fundamental of Aerosol," John Wiley and Sons (1977).

مقاله حاضر تحت عنوان:

“Improved Performance of Alumina Ceramics with Carbon Nanotube Reinforcement”

در کتاب “Ceramic Armor Materials by Design” از انتشارات انجمن سرامیک آمریکا (Acers) به چاپ رسیده است که به دلیل اهمیت موضوع، ترجمه آن تقدیم می‌گردد.

بهبود کارایی سرامیکهای آلومینایی با تقویت‌کننده‌های نانو لوله‌های کربنی

چکیده: پودر نانوسایز آلومینا و نانولوله‌های کربنی در ابتدا مخلوط شده و سپس جهت ساخت کامپوزیت پایه سرامیکی با دانسیته بالا تحت فرآیند پرس داغ قرار گرفتند. تحت شرایط فوق استحکام و تافنس شکست آلفا آلومینا از نوع آلومینا پلی کریستال با اندازه دانه معمولی بسیار بالاتر می‌باشد. افزایش نانولوله‌های کربنی در آلومینا باعث ایجاد کامپوزیتی با تافنس شکست و استحکام بالاتر می‌شود. فرآیند پرس داغ تحت خلاء نسبت به فرآیند پرس داغ تحت گاز آرگون باعث بهبود خواص (استحکام و تافنس شکست) می‌شود. نتایج حاصل از این تحقیق، ساخت کامپوزیتهای سبک با استحکام و تافنس شکست بالا را از کامپوزیتهای پایه آلومینا نانو فاز یا دیگر سرامیکها، با نانولوله های کربنی بعنوان تقویت کننده را پیشنهاد می‌کند.

کلیدواژه‌ها: نانوکامپوزیت، سرامیکهای پایه آلومینا-MWNT. نانولوله‌های کربنی-Armor و کامپوزیتهای با تافنس بالا

۱- مقدمه

نانولوله‌های کربنی دارای مدول و نسبت طول به قطر^۱ بالایی هستند [۱-۳]. بنابراین می‌توانند تقویت کننده‌های بسیار مناسبی برای سرامیکها باشند. خواص مکانیکی این قبیل کامپوزیت‌ها بستگی زیادی به روش تولید و عملیات سطحی که روی نانولوله‌ها انجام می‌شود دارد. آلومینا زینتر شده استحکام، سختی و تافنس شکست بالایی دارد. بهبود این خواص با اضافه کردن نانولوله‌های کربنی در کامپوزیت زمینه آلومینایی یک فرصت هیجان انگیز و یک فرآیند قابل بحث می‌باشد. در این مقاله گزارشی از فرآیند و خواص مکانیکی کامپوزیت ساخته شده از ذرات آلومینا نانو سایز بعنوان ماتریس و نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWNT)^۲ بعنوان فاز تقویت کننده ارائه شده است؛ و روشهای بهینه شده توزیع و پراکنده سازی MWNT در پودر آلومینا قبل از پرس و زینتر کردن و خالص سازی و اکسیداسیون MWNT تاکید شده است.

۲- تجربیات

برای ساخت این کامپوزیت از ذرات پودر آلومینا فاز گاما^۳ با قطر متوسط ۲۳ نانومتر و MWNT سنتز شده بوسیله روش Arc-discharge استفاده گردید. پودر آلومینا فاز گاما قبل از زینتر تحت حرارت ۱۳۰۰°C برای مدت ۷ دقیقه به آلفا آلومینا تبدیل شد. اندازه متوسط ذرات پودر آلفا که با X-ray line broadening اندازه گیری گردید، ۶۲ نانومتر بود. کامپوزیت‌های پایه آلومینایی با ۲۰-۵ درصد حجمی MWNT ساخته شدند. MWNT بوسیله حرارت در دمای

¹ Aspect ratio

² Multi-wall carbon nanotubes

³ Technologies corporation, Romeoville, IL و MWNT Nano phase



۶۴۰°C در مقاطع زمانی مختلف تا نهایتاً ۱۵۰ دقیقه در هوا به صورت جزئی اکسید شدند. این عملیات مقداری از مواد کربنی را حذف می‌کند و پراکنده شدن نانولوله‌ها را ساده‌تر می‌سازد. پودر آلفا آلومینا و MWNT پراکنده‌شده در دی‌کلرومتان (متیلن کلراید، CH_2Cl_2) تحت فرآیند آلتراسونیک به مدت ۴ دقیقه مخلوط شدند. مخلوط آلومینا و MWNT در حمام آلتراسونیک تا زمان تبخیر بیشتر CH_2Cl_2 نگهداری شد، سپس مخلوط فوق به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۵°C خشک گردید. مقدار جزئی از مخلوط کلوخه شده که توسط هاون و دسته هاون از جنس عقیق مجدداً آسیاب و مخلوط شد و در دمای ۱۳۰°C برای مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. در نهایت مخلوط آلومینا - MWNT تحت فرآیند پرس داغ در قالب گرافیتی در دمای ۱۳۰۰°C و فشار ۶۰ مگا پاسکال برای مدت زمان ۱ ساعت در اتمسفر آرگون و یا خلاء زینتر شد.

کامپوزیت آلومینا با MWNT بدون فرآوری (به همان حالت دریافت شده) و بدون عملیات اکسیداسیون در شرایط مشابه تهیه گردید که در مرجع ۴ توضیح داده شده است. دانسیته کامپوزیتها با روش Archimedes اندازه‌گیری شد. آنالیز اشعه X نیز جهت تشخیص فاز جدیدی که بعلاوه وجود MWNT ممکن است تشکیل شود، انجام شد.

برای اندازه‌گیری سختی و تافنس شکست، ابتدا سطح کامپوزیت با خمیر الماسه یک میکرونی و سپس پودر آلومینا ۰/۳ میکرونی پولیش شد. سختی کامپوزیت با دستگاه میکرو سختی‌سنج و اثرگذار^۱ ویکرز مدل (M-400, Leco Co) و با بار یک کیلوگرم که روی سطح آن به مدت زمان ۱۰ ثانیه اعمال گردید، اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری مقدار تافنس شکست کامپوزیت از یک سختی‌سنج ویکرز تحت بار ۵ کیلوگرم استفاده شد و تافنس شکست با اندازه‌گیری طول ترک ایجاد شده در گوشه‌های محل اثرگذارهای ویکرز طبق فرمول "Evans و Charles" محاسبه گردید. در این رابطه P برابر بار اعمالی بر حسب نیوتن و C معادل طول ترک بر حسب متر است.

$$(K_C = 0.00824 \times (P/C)^{1.5})$$

استحکام نمونه‌های کامپوزیتی توسط تستهای قطری^۲ دیسکهای زینتر شده اندازه‌گیری می‌شود. در این تستها نیروی فشاری P روی قطر d نمونه‌های دیسکی شکل اعمال می‌گردد. در نتیجه یک خط تنش کششی روی سطح نمونه وارد شده و از طریق حجم آن به سطح دیگر منتقل می‌شود [۵ و ۶]. حداکثر تنش S که روی صفحه قطری بین دو نقطه بارگذاری بوجود می‌آید، برابر $S=2P/dL$ می‌باشد. d قطر دیسک (در این تست ۱۶ میلی متر) و L ضخامت (۴ میلی متر) بود. یک لایه از مواد نرم (مانند مس) در بین صفحه‌های سخت بار گذارنده و نمونه قرار داده شده بود.

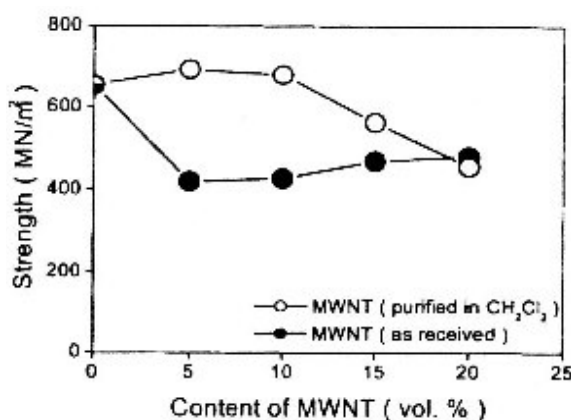
Finnie و Varder استحکام دو ماده "granodiorite" (احتمالاً $(\text{Mg, Fe})\text{Al}_3\text{BSiO}_9$) و سنگ آهک را به دو روش تست خمشی کششی و دیسکهای قطری اندازه‌گیری و در محدوده وسیعی از استحکام باهم مقایسه نمودند. آنها دریافتند که دوماه فوق‌الذکر در هر دو روش تست، توزیع weiball و استحکام متوسط بسیار مشابهی دارند. گرانیته سختی ۷/۵ دارد و سنگ آهک نرم بوده و سختی نداشته است. این نتایج نشان می‌دهد که نتایج روش تست قطری در محدوده وسیعی از سختی و استحکام با نتایج روش تست خمشی همخوانی دارد.

سطوح پولیش شده کامپوزیت و محل فرورفتگی تست سختی با میکروسکوپ نوری بررسی گردید. سطوح شکست ابتدا پوشش طلا داده شدند و سپس بوسیله میکروسکوپ الکترونی (SEM, JEOL - A40) مورد ارزیابی قرار گرفتند.

¹ Indenter
² diametric test

۳- نتایج

نمونه‌های توصیف شده در این بخش تحت فرآیند پرس داغ در گاز آرگون و دمای 1300°C و فشار ۶۰ مگا پاسکال برای مدت زمان ۱ ساعت تهیه شدند. طیفهای پراش اشعه x، نشان داد که کامپوزیتها فقط شامل آلفا آلومینا و کربن گرافیتی هستند. پهنای خطوط گرافیت نیز نشان داد که قطر متوسط MWNT در حدود ۱۲ نانومتر است [۴]. ساختارهای MWNT قبل و بعد از فرآیند شبیه هم بود. دانسیته کامپوزیت‌های زیرتر شده بالای ۹۷٪ دانسیته تئوری بود. استحکام قطری کامپوزیت آلومینا - MWNT با مقادیر مختلف درصد حجمی MWNT در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- استحکام قطری کامپوزیت‌های زمینه آلومینایی که تحت فرآیند پرس داغ در شرایط گاز آرگون در دمای 1300°C و ۶۰ مگا پاسکال برای ۱ ساعت شامل مقادیر مختلف از MWNT ساخته شده است.

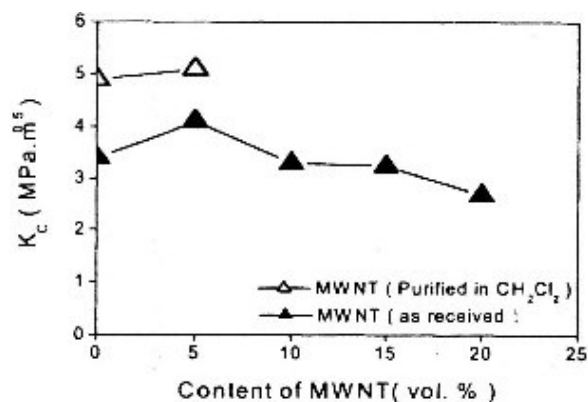
برای هریک از مقادیر MWNT، سه نمونه از MWNT بدون فرآوری (به همان حالت دریافت شده) تست شد و میانگین آنها ثبت گردید. یک نمونه هم با MWNT که در CH_2Cl_2 پراکنده شده باشد تست شد و تافنس آنها اندازه‌گیری شد.

قطعه‌ای ساخته شده از فقط نانو ذرات آلومینا، استحکام ۶۵۴ مگا پاسکال داشت که بیشتر از استحکام ۳۵۰-۲۰۰ مگا پاسکال ثبت شده برای آلومینای معمولی زیرتر شده است [۷] و حتی با استحکام گزارش شده برای آلومینای تک کریستال (sapphire) که ۱۰۰۰-۳۵۰ مگا پاسکال است قابل مقایسه می‌باشد. کامپوزیت‌های نانو آلومینا حاوی MWNT بدون فرآوری (به همان حالت دریافت شده)، استحکام مختصر پائین‌تری نسبت به قطعات فقط آلومینایی داشتند. هنگامی که نانولوله‌های کربنی پراکنده شده در CH_2Cl_2 برای تشکیل کامپوزیت به نانو آلومینا اضافه می‌شوند، استحکام در ابتدا در ۱۰ تا ۵ درصد حجمی MWNT افزایش می‌یابد و ۲۰ درصد حجمی تا حد کامپوزیت ساخته شده از MWNT بدون فرآوری (به همان حالت دریافت شده)، کاهش می‌یابد.

تافنس شکست قطعه فقط آلومینا و کامپوزیت آلومینا - MWNT در شکل ۲ نشان داده شده است. متوسط تافنس شکست قطعه فقط آلومینا و کامپوزیت‌های آلومینا با ۵ درصد حجمی MWNT که تحت فرآیند پرس داغ در خلأ ساخته شده‌اند به ترتیب در حدود $4.9\text{Mpa}\sqrt{\text{m}}$ و $5.1\text{Mpa}\sqrt{\text{m}}$ افزایش یافته است. این مقادیر تافنس بالاتر از مقادیر گزارش شده برای آلومینا تک کریستال (sapphire) و آلومینا پلی کریستال است [۸].

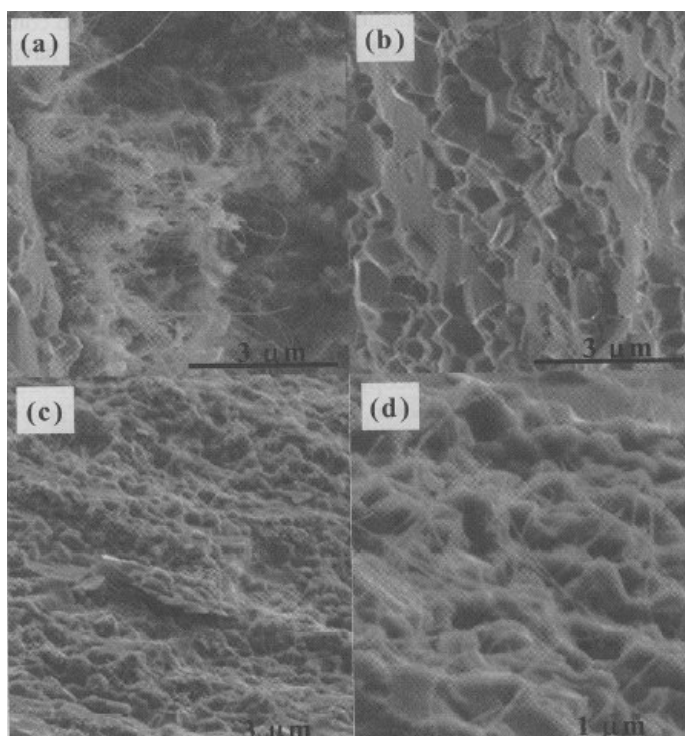
در کارهای قبلی [۴]، سختی ویکرز کامپوزیت‌های آلومینا حاوی MWNT بدون فرآوری (به همان حالت دریافت شده) به طور خطی از ۱۸/۴ GPa برای قطعه آلومینای خالص به ۱۳/۵ GPa برای آلومینای حاوی ۲۰ درصد حجمی MWNT، کاهش یافته است. در این کار سختی کامپوزیت آلومینای حاوی ۱۰ درصد حجمی MWNT از ۱۶/۲ GPa (MWNT اکسید نشده) تا ماکزیمم سختی ۲۰/۴ GPa بعد از ۹۰ دقیقه حرارت دادن

MWNT در هوا در دمای ۶۴۰ درجه سانتیگراد، افزایش یافته است.



شکل ۲- تافنس شکست نانوالومینای زینتر شده و کامپوزیت‌های آلومینا- MWNT. مثلث سیاه تحت فرایند پرس داغ و آرگون، مثلث سفید تحت فرایند پرس داغ و خلأ

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطوح شکست کامپوزیت‌های آلومینا- MWNT در شکل ۳ نشان داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهند که MWNT خالص شده در دی کلرو متان، بطور یکنواختی نسبت به MWNT بدون فرآوری (به همان حالت دریافت شده) در کامپوزیت پراکنده می‌گردند.



شکل ۳- میکروگرافهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطوح شکست کامپوزیت‌های نانو فاز آلومینا- ۵٪ حجمی MWNT. (a و b) MWNT بدون فرآوری (به همان حالت دریافت شده)، (c و d) MWNT خالص‌سازی شده در دی کلرو متان، تمام نمونه‌ها تحت شرایط پرس داغ و گاز آرگون زینتر شده‌اند.

۴- بحث و نتیجه‌گیری

استحکام و تافنس قطعه خالص آلومینا ساخته شده از پودر نانو سایز آلومینا تحت فرآیند پرس داغ و گاز آرگون از آلومینای پلی کریستال معمولی خیلی بیشتر است. افزایش ۵ درصد حجمی MWNT به آلومینای نانو فاز برای تشکیل یک کامپوزیت، باعث افزایش زیاد هر دو ویژگی استحکام قطری و تافنس شکست می گردد. خالص سازی MWNT در دی کلرومتان، پراکندگی MWNT را در کامپوزیت نهایی بهبود می بخشد این مرحله خالص سازی، کربن های اضافی را از MWNT حذف می کند و MWNT خالص تر را که بهتر در حلال دی کلرو متان پراکنده شده، باقی می گذارد. فرایند پرس داغ تحت خلاء باعث جداسازی گازهای درگیر شده در مخلوط پودری کامپوزیت می گردد، از باقیماندن تنش و کاهش استحکام جلوگیری می کند. بهبود این فرایندها آینده روشنی را برای کامپوزیت های آلومینا نانو فاز- MWNT جهت ساخت مواد مستحکم تر و سبک تر، متصور می نماید. در آینده بهبود بیشتر فرایند تولید این کامپوزیتها می تواند منجر به ساخت کامپوزیت های با مقادیر بیشتر MWNT و در نتیجه دانسیته پایین تر و استحکام و تافنس بالاتر شود.

مراجع

1. S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, 35 [7] Nov. 56-58 (1991).
2. O. Lourie and H. D. Wagner, "Evaluation of Young's Modulus of Carbon Nanotubes by Micro-Raman Spectroscopy," *J Mater. Res.*, 13[9] 2418-2422 (1988).
3. P. M. Ajayan and T. W. Ebbesen, "Nanometre-size Tubes of Carbon," *Rep. Prog. Phys.*, 60 1025-1062 (1999).
4. S. Chang, R. H. Doremus, P. M. Ajayan and R. W. Siegel, "Processing and Mechanical Properties of C-Nanotube Reinforced Alumina Composites, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 21[3] 653-658 (2000).
5. Vardar and I. Finnie, "An Analysis of the Brazilian Disk Fracture Test Using the Weibull Probabistic Treatment of Brittle Strength," *Int. J. Fracture*, 11 [3] 495-508 (1975).
6. M. B. Thomas, R. H. Doremus, M. Jarcho and R. L. Salsbury, "Dense Hydroxylapatite: Fatigue and Fracture Strength after Various Treatments, from Diametral Tests," *J Mat. Sci.*, 15 891-896 (1980).
7. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, John Wiley and Co., New York, 1976, p. 791.
8. Y.-M. Chiang, D. P. Birnie, and W. D. Kingery, *Physical Ceramics*. John Wiley and Co., New York, 1997, p. 484.

برگردان: فریما آگند^۱، سید مهرداد همایون نژاد^۲

^۱دانشگاه صنعتی مالک اشتر

^۲مؤسسه آموزشی و تحقیقاتی صنایع دفاعی

Far_agend@yahoo.com