بررسی اثر افزودن ایتریا بر خواص کامپوزیت‌های مولایت-زیرکونیای ساخته شده به روش ریخته‌گری دوغابی

مهسا رحمانی*، کمال جانقربان و ساسان اطرج

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه شیراز

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۰۴/۲۷– دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۰۹/۰۶)

چکیده- در این تحقیق کامپوزیت[1] مولایت-زیرکونیا[2] از طریق تف جوشي واکنشي[3] پودرهاي آلومینا[4] و زیرکن[5] به روش شکل‌دهي ریخته‌گري دوغابي ساخته شد و تاثیر افزودن مقادیر مختلف ایتریا[6] تا مقدار ۱ درصد وزني بر خواص آن مورد بررسي قرار گرفت. خواص فیزیکي و مکانیکي ، هم‌چنین تحلیل فازي به همراه ریزساختار این کامپوزیت پس از پخت در دماي ۱۶۰۰ °C بررسي گردید. نتایج نشان داد مقادیر کمتر از ۰/۵ درصد وزني ایتریا تاثیر چنداني بر روي خواص این نوع کامپوزیت ندارد. افزودن مقادیر بالاي ۰/۵ درصد وزني ایتریا به دلیل انحلال آن در داخل ذرات زیرکونیا باعث تثبیت و افزایش مقدار فاز تتراگونال[7] مي‌شود. به دلیل تثبیت فاز تتراگونال وکاهش میکروترک‌هاي ناشي از تبدیل فاز تتراگونال به مونوکلینیک سختي و استحکام خمشي این نوع کامپوزیت‌ها نیز افزایش مي‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده در این تحقیق مي‌توان دریافت که افزودن مقدار ۰/۷۵ درصد وزني ایتریا به کامپوزیت مولایت-زیرکونیا باعث افزایش قابل توجه استحکام مکانیکي این نوع کامپوزیت‌ها مي‌شود.

واژگان کلیدی : کامپوزیت، مولایت- زیرکونیا، تف جوشي- واکنشي، ریخته گري دوغابي، ایتریا

Evaluating the Effect of Yittria Addition on the Mullite-Zirconia Composites Manufactured by Slip Casting Method

M. Rahmani*, K. Janghorban and S. Otroj

Department of Materials Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran.

Abstract: : ***In this study, the effect of different amounts of Y_2O_3 on the properties of mullite-zirconia composites was investigated. For this purpose, these composites were fabricated by reaction-sintering of alumina and zircon as raw materials.***

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mahsa_rahmani_65@yahoo.com

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.1.5.1]

Besides, the slip casting method was used for forming these composites, and sintering process was carried out at 1600 °C. Then, the physical and mechanical properties, phase composition and the microstructure of these composites were investigated. The results showed that yittria addition up to 0.5 wt.% has no effect on the properties of these composites. Besides, addition of more than 0.5 wt.% yittria formed solid solution with zirconia grains and led to stabilization of tetragonal zirconia phase and increasing of its amount. Hence, yittria addition increases the hardness and bending strength of composite by stabilizing tetragonal zirconia phase and then, decreasing the micro-crack formation during zirconia phase transformation. As results show, addition of 0.75 wt.% yittria leads to a considerable increase in the bending strength.

Keywords: ***Composite, Mullite-zirconia, Reaction-sintering, Slip casting, Yittria.***

۱- مقدمه

مولایت از فازهای مهم سرامیکی است که به طور وسیعی در سرامیک‌های صنعتی استفاده می‌شود [۱]. در سال‌های اخیر مقالات زیادی در ارتباط با اهمیت مولایت و سرامیک‌های مولایتی توسط بسیاری از محققان به چاپ رسیده که نشانگر اهمیت این ماده در صنعت سرامیک است [۲]. مولایت دارای خواصی مانند ضریب انبساط حرارتی و هدایت گرمایی کم، مقاومت به خزش و خوردگی بسیار خوب، شفافیت در برابر اشعه مادون قرمز و ثابت دی‌الکتریک کوچک است که باعث شده تا مولایت به عنوان یک ماده‌ی مناسب برای بسیاری از کاربردها مطرح شود [۳ و ۴]. اما عیب اصلی مولایت چقرمگی[۸] پایین آن است. یکی از روش‌های موثر برای حل این مشکل تشکیل کامپوزیت‌های سرامیکی است [۵]. در دو دهه‌ی اخیر تلاش‌های بسیاری برای بهبود خواص مولایت با تقویت کننده‌های صفحه‌ای و ذرات به ویژه سیلیکون کاربید، زیرکونیا و آلومینا انجام شده است که از این میان بهبود چقرمگی مولایت به طور موفقیت آمیزی از طریق تشکیل کامپوزیت‌های مولایت با ذرات زیرکونیای یکنواخت توزیع شده، حاصل شده است [۶ و ۷]. علاوه بر زیرکونیا مشخص شده است که افزودن زیرکن نیز می‌تواند تاثیر مشابهی در ترکیب بدنه‌های سرامیکی داشته باشد [۸ و ۹]. روش‌های گوناگونی برای ساخت این کامپوزیت‌ها ابداع شده است که در این میان می‌توان به تف جوشی مخلوط مولایت و زیرکونیا، تف جوشی واکنشی آلومینا و زیرکن، تف جوشی واکنشی آلومینا، سیلیس[۹] و زیرکونیا و روش‌های شیمیایی اشاره نمود [۱۰]. در این ارتباط روش تف جوشی واکنشی مخلوط زیرکن و آلومینا از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر و توجه بسیاری از محققان را به خود جذب کرده است. شروع دمای تجزیه زیرکن در حدود ۱۶۷۵ °C است، اما وجود برخی از ناخالصی‌ها در مواد اولیه ممکن است دمای تجزیه را کاهش دهد. در طی این واکنش اتصالی، تجزیه زیرکن و تشکیل مولایت در حدود ۱۴۰۰ °C شروع شده، به طور ویژه تا ۱۶۰۰ °C کامل می‌گردد.

به هنگام سرد شدن در دمای تغییر فاز زیرکونیا یعنی ۱۱۰۰ °C کریستال‌های زیرکونیا از فاز تتراگونال به مونوکلینیک[۱۰] تغییر فاز می‌دهند که منجر به افزایش حجم و در نتیجه توسعه‌ی ترک‌های ریز در زمینه می‌شود که نتیجه‌ی این امر افزایش چقرمگی این نوع کامپوزیت‌ها است. حفظ فاز زیرکونیای تتراگونال در دمای اتاق در زمینه‌ی مولایتی مزیتی برای افزایش استحکام و چقرمگی این نوع کامپوزیت‌ها محسوب می‌شود. مشخص شده است که مواد افزودنی می‌تواند به تثبیت فاز تتراگونال کمک کند. در این ارتباط محققان زیادی نقش افزودنی‌های مختلف را با اندازه‌ی ذرات میکرونی بر روی رفتار تف جوشی و خواص مکانیکی این نوع کامپوزیت‌ها مورد بررسی قرار داده‌اند [۱۱-۱۴]. مشخص شده است که اکسیدهای پایدار کننده اثر مهمی روی مقدار فازها و توزیع فاز غیربلوری[۱۱] در این نوع کامپوزیت‌ها دارند. حضور کمک ذوب‌ها و عناصر پایدار کننده مانند کلسیا[۱۲] (CaO)، منیزیا[۱۳] (MgO)، تیتانیا[۱۴] (TiO_2) در ترکیب مواد اولیه می‌تواند باعث بهبود مکانیزم‌های افزایش چقرمگی شود [۱۵]. منیزیا با ایجاد فاز انتقالی شیشه‌ای باعث آرایش بهتر، فشردگی موثرتر ذرات و بهبود چگالی می‌شود. رفتار مشابهی در میکرو ذرات اکسید کروم[۱۵] (Cr_2O_3) گزارش شده است.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.1.5.1]

جدول ۱- ترکیب شیمیایی مواد اولیه مصرفی برای ساخت کامپوزیت مولایت-زیرکونیا

اکسید(wt. %)	زیرکن	آلومینا
ZrO_2	۶۴	–
SiO_2	۳۶	۰/۲
Al_2O_3	–	۹۹/۶
Na_2O	–	۰/۱۵
Fe_2O_3	۰/۱	۰/۰۲
TiO_2	۰/۱۵	–

جدول ۲- خواص و ویژگی‌های ایتریای مصرفی

خلوص (%)	متوسط اندازه ذرات (μm)	چگالی (gr/Cm^3)	نقطه ذوب (°C)
۹۹/۹۹	۳	۵/۰۳	۲۴۳۵

تیتانیا باعث بهبود تف‌جوشی و چگالی از طریق تشکیل فاز شیشه‌ای می‌شود [۱۱-۱۳]. به طور کلی نوع ریزساختار کامپوزیت‌ها از جمله عوامل مهم در تعیین خواص نهایی‌شان محسوب می‌شود. برای اطمینان از کسب ریزساختارهای یکنواخت، دارای ذرات ریزدانه و بدون ذرات تجمع یافته[۱۶] و در نتیجه اطمینان از خواص مکانیکی مناسب، از روش ریخته‌گری دوغابی برای ساخت این نوع کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. روش ریخته‌گری دوغابی از جمله روش‌های مناسب برای ساخت بدنه‌های کامپوزیتی به شمار می‌رود، زیرا می‌توان از ذراتی با اندازه‌های کوچک استفاده نمود و مخلوط‌سازی اجزاء نیز می‌تواند در حد بسیار مطلوبی صورت گیرد [۹و۱۶-۱۸]. بنابراین استفاده از روش ریخته‌گری دوغابی برای ترکیبات دارای افزودنی می‌تواند علاوه بر پراکنده شدن بهتر افزودنی‌ها در سیستم، تاثیر بیش‌تری نیز بر خواص این نوع کامپوزیت‌ها داشته باشد. در این تحقیق استفاده از زیرکن و آلومینا با بهره‌گیری از روش تف جوشی واکنشی برای ساخت بدنه کامپوزیت مولایت-زیرکونیا مدنظر قرار گرفته است. سپس به بررسی تاثیر افزودن ایتریا بر خواص و ویژگی‌های این نوع بدنه‌های کامپوزیتی پرداخته شده است. در این ارتباط خواصی همانند خواص فیزیکی، مکانیکی، ترکیب فازی و ریزساختار کامپوزیت‌های تف جوشی شده در دمای ۱۶۰۰ °C مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه مورد استفاده

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل پودر زیرکن ($ZrSiO_4$) با متوسط اندازه ذرات ۲/۶۳ میکرومتر (محصول شرکت کریوتزونیت[۱۷] آلمان) و آلومینا (Al_2O_3) با متوسط اندازه ذرات ۵/۴۴ میکرومتر (محصول شرکت پنچینی[۱۸] فرانسه) بود که تحلیل شیمیایی آن‌ها در جدول (۱) ارائه شده است.

خواص و ویژگی‌های ایتریای مصرفی (محصول شرکت گودفلو[۱۹] انگلستان) در جدول (۲) ارائه شده است. برای بررسی اثر ایتریا مقادیر آن‌ها به صورت مثبت تا مقدار یک درصد وزنی به ترکیب مواد اولیه اضافه شد.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.1.5.1]

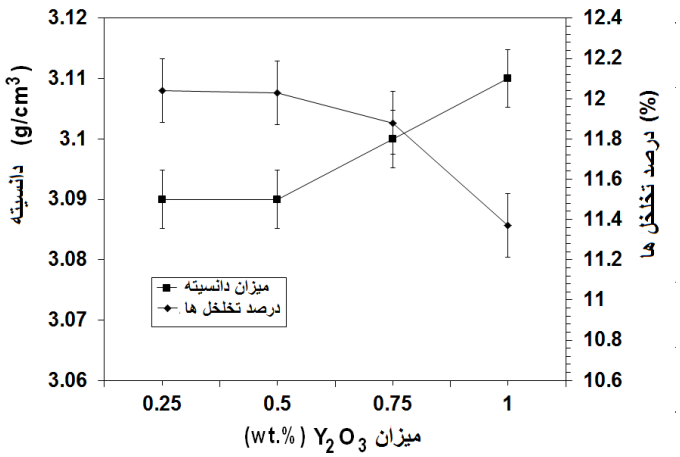
۲-۲- ترکیب و روش ساخت نمونه‌ها

ابتدا آلومینا و زیرکن به نسبت وزنی ۴۵/۵ به ۵۴/۵ (نسبت استوکیومتری[۲۰]) مخلوط و سپس برای خردایش بیش‌تر ذرات، مخلوط سازی مناسب مواد اولیه مصرفی و شکستن تجمع ذرات از آسیاب سریع[۲۱] گلوله‌ای با بدنه و گلوله‌های آلومینایی استفاده شد. با توجه به اندازه‌ی نسبتا درشت مواد اولیه مصرفی (مواد موجود در بازار) و با توجه به تحقیقات انجام شده مشخص شد که برای انجام مناسب و کامل واکنش‌ها در دمای بالا بایستی مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش به مدت ۲ ساعت توسط بالمیل ترساب شوند تا به اندازه‌ی ذرات مناسب جهت انجام واکنش ها برسند [۱۸]. متوسط اندازه‌ی ذرات دوغاب پس از انجام آسیاب توسط دستگاه لیزر[۲۲] اندازه‌گیری شد که متوسط ۱/۱ میکرومتر به‌دست آمد. به‌طورکلی اندازه‌ی ذرات از طریق سطح ویژه بر روی میزان روان‌ساز (پراکنده ساز) مورد نیاز تاثیر دارد، زیرا روان‌ساز بر روی سطح ذرات جامد قرار گرفته، اثر می‌گذارد. اما در طی انجام این پژوهش در ابتدا مواد اولیه ترساب و سپس روان‌سازی آن‌ها انجام شد. بدین ترتیب تاثیر کوچک کردن ذرات بر رفتار جریان‌یابی[۲۳] دوغاب حذف شد. نسبت آب به جامد بهینه و مقدار مناسب افزودنی پراکنده‌ساز از طریق آزمایش روان‌سازی برای این نوع دوغاب‌ها به‌دست آمد. بدین منظور در ابتدا با نسبت آب به جامد ثابت ۵۰ : ۵۰ دوغاب‌هایی (پس از ترساب کردن توسط آسیاب گلوله‌ای) با درصدهای مختلف روان‌ساز (پراکنده ساز- دلاپیکس پی سی۶۷[۲۴]) تهیه و پس از ارزیابی خواص رئولوژی دوغاب، همانند زمان عبور به‌عنوان معیاری از جریان‌یابی[۲۴] درصد روان‌ساز مناسب به‌دست آمد. سپس دوغاب‌هایی با درصد روان‌ساز ثابت و با نسبت آب به جامد متفاوت ساخته شد که پس از ساخت و بررسی خواص رئولوژی (زمان عبور) نسبت آب به جامد مناسب به‌دست آمد. با توجه به بررسی‌های اولیه، دوغابی با زمان عبور ۱۰۰ ثانیه در ویسکوزیمتر ریزشی استاندارد از شرایط مناسبی برای ریخته‌گری برخوردار بود. بنابراین در تمامی دوغاب‌های تهیه شده میزان افزودنی پراکنده ساز و نسبت آب به جامد به گونه‌ای تغییر داده شد تا زمان عبور ۱۰۰ ثانیه به‌دست آید. با انجام آزمون روان‌سازی، از طریق ارزیابی خواص جریان یابی دوغاب حاصل، مقدار مناسب افزودنی پراکنده ساز آلی (۰/۲۴ درصد وزنی دلاپیکس) و نسبت آب به جامد بهینه (۶۵ درصد وزنی جامد و ۳۵ درصد وزنی آب) تعیین شد که این نسبت به‌دست آمده با مقادیر گزارش شده در مقالات نیز هم‌خوانی دارد [۹-۱۲ و ۱۸]. از طرف دیگر با توجه به اینکه درصد روان‌ساز محاسبه شده بر اساس درصد جامد به‌کار رفته در دوغاب است، بنابراین با اضافه شدن ذرات میکرونی ایتریا مقدار روان‌ساز لازم کم‌تر از حد مورد نیاز شده، دوغاب سیالیت کافی را برای ریختن در قالب نخواهد داشت و با افزایش ویسکوزیته روبرو می‌شود. بنابراین متناسب با افزودن ذرات ایتریا به ترکیب مقدار روان‌ساز نیز افزایش داده شد که تعیین مقدار دقیق آن از طریق آزمایش و اندازه‌گیری زمان عبور دوغاب صورت گرفت. برای شکل‌دهی قطعات از روش ریخته‌گری دوغابی استفاده شد. بدین منظور از قالب گچی برای شکل‌دهی نمونه‌ها به صورت استوانه‌ای شکل استفاده شد که پس از خشک شدن نمونه ها در خشک کن با دمای ۱۱۰ °C در کوره الکتریکی با دمای ۱۶۰۰ °C و به مدت ۳ ساعت پخت نمونه‌ها انجام شد [۹-۱۲ و ۱۸].

۲-۳- روش‌های ارزیابی خواص

پس از تف جوشی، خواص فیزیکی نمونه‌ها شامل چگالی و تخلخل و میزان انقباض پس از پخت نیز به‌ترتیب طبق روش‌های استاندارد ASTM-C373-8 و ASTM- C326-09. اندازه‌گیری شد. استحکام خمشی بر طبق استاندارد ASTM-C1161-02 و سختی نمونه‌ها توسط استاندارد ASTM-C1327-08 ارزیابی شد. استحکام خمشی سرد نمونه‌ها مطابق با بارگذاری سه نقطه‌ای تعیین شد، اما به دلیل مشکل بودن

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.1.5.1]



شکل ۱- اثر افزودن ایتریا بر چگالی و درصدتخلخل کامپوزیت مولایت-زیرکونیا

ساخت قطعات بزرگ با ابعاد استاندارد (۲/۵×۲/۵×۱۶ سانتی متر مکعب) از نمونه‌هایی با ابعاد کوچک‌تر و قابل ساخت (۳۰×۴×۴ میلی متر مکعب) استفاده گردید [۹-۱۲]. برای تحلیل فازی از دستگاه پراش پرتو ایکس[۲۵] (ساخت شرکت بروکر آکس[۲۶] آلمان، مدل D8 Advance) استفاده شد. سپس برای شناسایی فازهای موجود و بررسی‌های نیمه کمی از نرم‌افزارX-pert Highscore استفاده شد. میزان سختی قطعات به کمک روش میکروسختی‌سنجی ویکرز[۲۷] تعیین شد. هم‌چنین بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی[۲۸](مدل Leica Cambridge ساخت انگلستان) انجام شد.

۳- نتایج و بحث

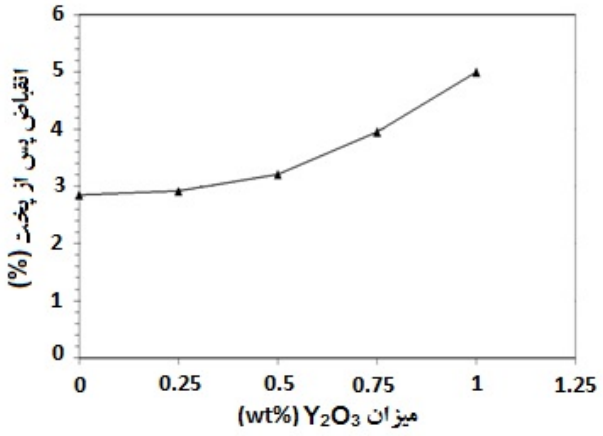
۳-۱- اثر افزودن ایتریا بر خواص فیزیکی

در شکل (۱) اثر مقدار ایتریا بر میزان چگالی و درصد تخلخل بدنه‌ی کامپوزیت مولایت-زیرکونیا ارائه شده است.

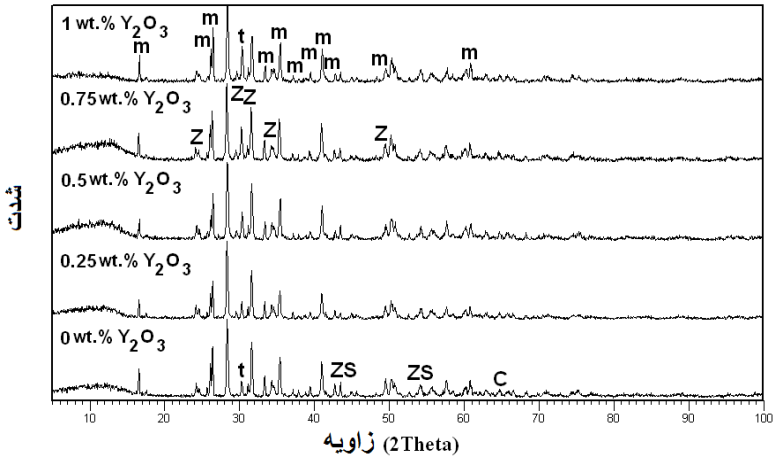
با توجه به نتایج به‌نظر می‌رسد که با افزودن ایتریا تا مقدار تقریبا ۰/۵ درصد وزنی به ترکیب، تغییری در مقدار تخلخل بدنه و در نتیجه چگالی آن ایجاد نمی‌شود. مقادیر بیش‌تر آن نیز باعث کاهش جزیی تخلخل و متناسب با آن باعث افزایش جزیی چگالی کامپوزیت می‌گردد که البته تغییرات حاصل جزیی و احتمالا به خطای اندازه‌گیری‌ها مربوط است. بنابراین نتیجه‌ی مشخصی از این نتایج نمی‌توان برداشت نمود. گزارش شده است که افزودن ایتریا به مولایت باعث تشکیل فاز مایع در دمای پایین و در نتیجه کاهش تخلخل‌ها و افزایش چگالی می‌شود [۱۹]. بنابراین ایجاد فاز مذاب باعث انجام تف جوشی در حضور فاز مایع شده، درصد تخلخل را کاهش می‌دهد. از طرف دیگر تغییر فاز تتراگونال به مونوکلینیک همراه با ۵-۴ درصد افزایش حجم است که نتیجه‌ی آن ایجاد میکروترک و تخلخل در ساختار بوده که این تغییر فاز موجب کاهش چگالی می‌شود [۹-۱۴]. افزودن ایتریا می‌تواند باعث تثبیت فاز تتراگونال شود و از این تغییر حجم و ایجاد تخلخل جلوگیری کند که این پدیده می‌تواند از طریق نتایج تحلیل فازی، بیشتر مورد بررسی قرار گیرد. به هرحال تثبیت فاز تتراگونال می‌تواند منجر به افزایش چگالی گردد.

در شکل (۲) تغییرات میزان انقباض پس از پخت بر حسب میزان افزودنی ایتریا ارائه شده است. مشاهده می‌شود

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.1.5.1]



شکل ۲- اثر افزودن ایتریا بر میزان انقباض پس از پخت کامپوزیت مولایت-زیرکونیا



شکل ۳- نتایج تحلیل فازی مربوط به اثر افزودن مقادیر مختلف ایتریا برکامپوزیت مولایت-زیرکونیا

(m: mullite, Z: m-ZrO_2, t: t-ZrO_2, C: Corundum, ZS: Zircon)

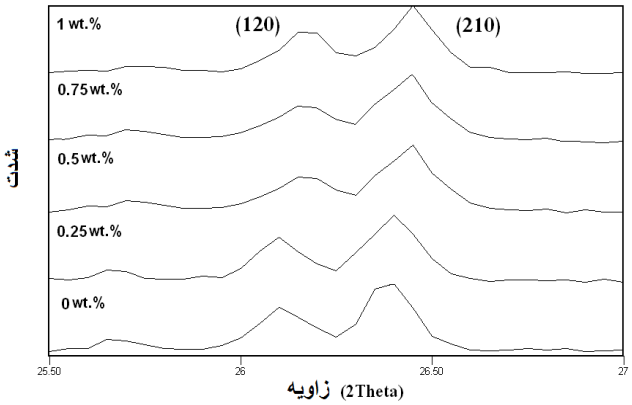
که در اثر افزایش ایتریا میزان انقباض پس از پخت نیز افزایش یافته است که این امر می‌تواند به دلیل نزدیک شدن دانه‌ها و کاهش تخلخل‌های بدنه باشد که نتیجه‌ی آن افزایش بیش‌تر فشردگی بدنه است. در این ارتباط تشکیل فاز مایع در بدنه می‌تواند تاثیر زیادی بر افزایش انقباض داشته باشد. نتایج شکل (۲) نشان می‌دهد که افزایش میزان انقباض در مقادیر بیشتر از ۰/۵ درصد وزنی این افزودنی اتفاق می‌افتد.

۳-۲- اثر افزودن ایتریا بر آنالیز فازی

نتایج مربوط به تاثیر افزودن مقادیر مختلف ایتریا بر تحلیل فازی کامپوزیت مولایت-زیرکونیا در شکل (۳) ارائه شده است.

نتایج تحلیل فازی مشخص می‌کند که پس از تف جوشی در دمای مورد استفاده، فازهای مولایت و زیرکونیای مونوکلینیک در تمام ترکیبات وجود دارند. هم‌چنین مقدار کمی از مواد اولیه به صورت فازهای کوراندوم[۲۹] و زیرکن در

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.1.5.1]



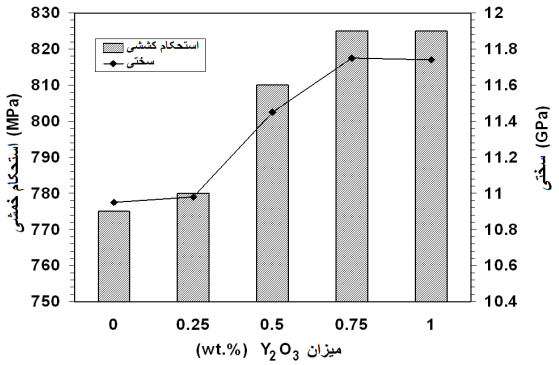
شکل ۴- اثر افزودن ایتریا بر جابه‌جایی پیک‌های مربوط به صفحات (۱۲۰) و (۲۱۰) مولایت

ترکیب باقی مانده و در واکنش شرکت نکرده‌اند. به طور کلی زیرکن مورد استفاده به عنوان ماده‌ی اولیه با افزایش دما شروع به تجزیه می‌کند و در نتیجه سیلیس و زیرکونیا تشکیل می‌شود. سپس سیلیس با آلومینا به عنوان یکی دیگر از مواد اولیه مورد استفاده وارد واکنش شده، تشکیل مولایت می‌دهند. به طور کلی زیرکن در اثر تجزیه در دمای بالا به فاز تتراگونال تبدیل می‌شود، اما با سرد شدن، تبدیل فازی تتراگونال به مونوکلینیک در دمای °C ۱۱۰۰ همراه با افزایش حجم اتفاق می‌افتد که باعث می‌شود تا در دمای اتاق در ریزساختار، فاز مونوکلینیک وجود داشته باشد که به دلیل افزایش حجم اطراف ذرات زیرکونیای مونوکلینیک ترک‌های ریزی ایجاد می‌شود.

میکروترک‌های ایجاد شده با انحراف ترک بحرانی می‌توانند انرژی آن را جذب یا پراکنده کنند. بدین ترتیب چقرمگی شکست کامپوزیت افزایش می‌یابد [۹-۱۴]. با توجه به نتایج، افزودن مقادیر بالای ۰/۵ درصد وزنی ایتریا باعث افزایش مقدار فاز تتراگونال و در عوض کاهش مقدار فاز زیرکونیای مونوکلینیک می‌شود، بنابراین ایتریا می‌تواند باعث تثبیت جزیی زیرکونیا گردد. از دلایل این امر می‌توان به انحلال ایتریا در داخل ذرات زیرکونیا اشاره نمود که باعث پایداری فاز تتراگونال می‌شود. نتیجه‌ی این تثبیت، حضور فاز زیرکونیای تتراگونال در ریزساختار است که می‌تواند از طریق مکانیزم ایجاد تنش القایی باعث بسته شدن ترک‌ها و در نتیجه افزایش چقرمگی شکست شود.

وقتی یک ترک تحت تنش گسترش می‌یابد، تنش‌های کششی بزرگی در اطراف ترک به ویژه در منطقه نوک ترک به وجود می‌آید. این تنش‌ها، فشارهای شبکه بر روی ذرات زیرکونیای تتراگونال را آزاد می‌کند و اگر به حد کافی بزرگ باشند تنش کششی خالصی بر ذرات وارد می‌کند که در نتیجه تبدیل، فاز تتراگونال به مونوکلینیک اتفاق می‌افتد. در اثر این تبدیل انبساط حجمی در ذرات ایجاد می‌شود که نتیجه‌ی آن ایجاد کرنش فشاری در اطراف ذرات است. به دلیل ایجاد این تنش‌های فشاری به ویژه روی نوک ترک، ترک بسته شده یا احتیاج به انرژی بیش‌تری برای گسترش پیدا می‌کند. در هر صورت تغییرات فازی ذرات زیرکونیا باعث جذب انرژی ترک و در نتیجه افزایش چقرمگی بدنه می‌شود. ذرات زیرکونیای مونوکلینیک به دلیل ایجاد میکروترک باعث انحراف ترک‌های بحرانی در ساختار شده، به عنوان مکانیزم اولیه، چقرمگی شکست را افزایش می‌دهند. در صورت وجود ذرات تتراگونال مکانیزم دیگری می‌تواند باعث بسته شدن نوک ترک‌ها گردد و در نتیجه در کنار مکانیزم اول باعث افزایش بیش‌تر چقرمگی شود [۱۰-۱۵]. بنابراین پیش‌بینی

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.1.5.1]



شکل ۵- اثر افزودن ایتریا بر استحکام خمشی و سختی کامپوزیت مولایت-زیرکونیا

می‌گردد که افزودن مقادیر مناسب ایتریا باعث بهبود چقرمگی شکست این نوع کامپوزیت‌ها گردد.

جهت بررسی اثر ایتریا بر تشکیل محلول جامد با ذرات این نوع کامپوزیت‌ها تأثیر افزودن ایتریا بر جابه‌جایی پیک‌های مربوط به صفحات (۱۲۰) و (۲۱۰) مولایت مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۴) ارائه شده است.

با توجه به نتایج مشخص می‌شود که بیش‌ترین جابه‌جایی پیک‌های مربوط به صفحات اصلی مولایت در مقدار ۰/۵ درصد وزنی ایتریا اتفاق می‌افتد. بنابراین مقدار ۰/۵ درصد وزنی این افزودنی اثر زیادی در تشکیل محلول جامد با ذرات سیستم شامل زیرکونیا و مولایت دارد. به طورکلی یون Y^{3+} دارای شعاع یونی برابر با ۰/۱۰۴ نانومتر است که در اثر ورود به ساختار مولایت می‌تواند جایگزین یون Al^{3+} با شعاع یونی ۰/۰۵۴ نانومتر شده و در نتیجه باعث تشکیل محلول جامد گردد. این جانشینی می تواند باعث انبساط شبکه مولایت در جهت محور C آن شود. هم‌چنین باعث کرنش القایی در ریزساختار شده که می‌تواند به افزایش تافنس کمک کند. رفتار مشابهی نیز برای تأثیر اکسید کروم گزارش شده است [۱۲].

۳-۳- اثر افزودن ایتریا بر خواص مکانیکی

در شکل (۵) اثر افزودن ایتریا بر میزان استحکام خمشی و سختی کامپوزیت مولایت-زیرکونیا ارائه شده است.

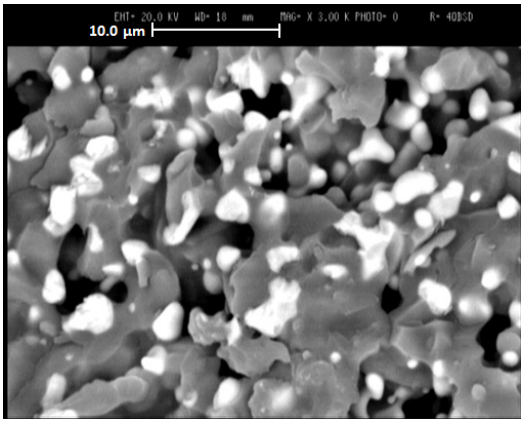
با توجه به نتایج ارائه شده مشخص می‌شود که افزودن ایتریا باعث افزایش سختی این نوع کامپوزیت‌ها می‌گردد. از جمله مهم‌ترین دلایل این امر می‌توان به تشکیل فاز زیرکونیای تتراگونال در ترکیب فازی بدنه با افزودن ایتریا اشاره نمود که در نتایج تحلیل فازی نیز این امر دیده می‌شود. این فاز سختی بیش‌تری نسبت به فاز مونوکلینیک داشته و در افزایش سختی ترکیب می‌تواند موثر باشد. از طرف دیگر با افزودن ایتریا مطابق نتایج خواص فیزیکی از مقدار تخلخل بدنه به دلیل تشکیل فاز مایع کاسته می‌شود که این کاهش تخلخل نیز در افزایش سختی موثر است. هم‌چنین با توجه به نتایج، با افزودن این اکسید، استحکام خمشی کامپوزیت افزایش می‌یابد. این افزایش استحکام را می‌توان به تشکیل فاز مایع و در نتیجه پر شدن تخلخل‌ها و هم‌چنین تثبیت فاز تتراگونال نسبت داد. فاز مونوکلینیک در هنگام سرد شدن در بدنه تشکیل و به دلیل افزایش حجم باعث ایجاد میکروترک‌هایی در اطراف ذرات زیرکونیا می‌شود که نتیجه‌ی آن کاهش استحکام مکانیکی است. بنابراین با تثبیت فاز تتراگونال توسط ایتریا از تبدیل فاز مورد نظر جلوگیری و به افزایش استحکام کمک می‌کند. با توجه به نتایج، افزودن مقدار ۰/۷۵ درصد وزنی ایتریا می‌تواند افزایش قابل توجهی برای استحکام مکانیکی این نوع کامپوزیت‌ها فراهم کند.

۳-۴- اثر افزودن ایتریا بر ریزساختار

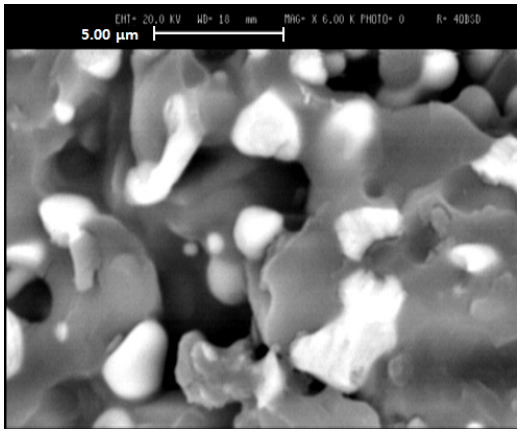
در شکل‌های (۶) و (۷) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به ریزساختار کامپوزیت زیرکونیا-مولایت بدون افزودنی ایتریا پس از تف جوشی در دو بزرگ نمایی مختلف ارائه شده است.

با توجه به بررسی‌های ریزساختاری و نتایج تحلیل

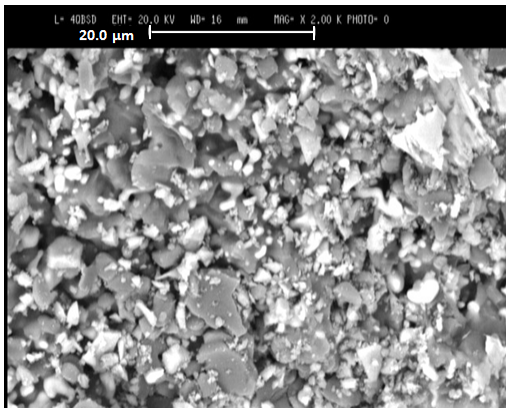
[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.1.5.1]



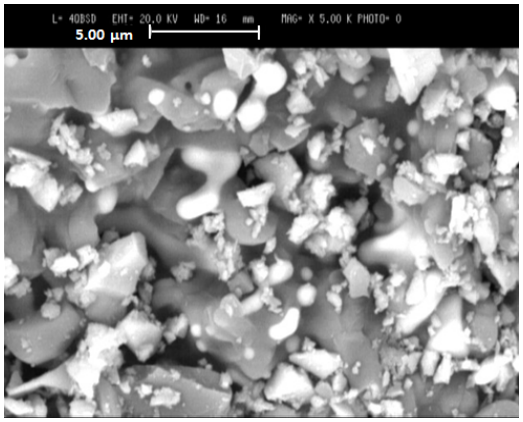
شکل ۶- تصویر ریزساختار مربوط به کامپوزیت مولایت- زیرکونیا بدون افزودنی ایتریا



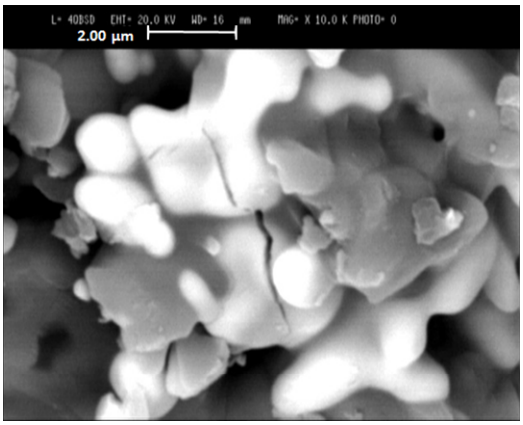
شکل ۷- تصویر ریزساختار مربوط به کامپوزیت مولایت- زیرکونیا بدون افزودنی ایتریا



شکل ۸- تصویر ریزساختار مربوط به کامپوزیت مولایت- زیرکونیا شامل ۰/۲۵ درصد وزنی ایتریا



شکل ۹- تصویر ریزساختار مربوط به کامپوزیت مولایت- زیرکونیا شامل ۰/۲۵ درصد وزنی ایتریا



شکل ۱۰- تصویر ریزساختار مربوط به کامپوزیت مولایت- زیرکونیا شامل ۰/۲۵ درصد وزنی ایتریا

فازی شکل (۳) ریزساختار این نوع کامپوزیت‌ها از فازهای مولایت به عنوان فاز زمینه (اتصالی) و زیرکونیا به صورت دانه‌های پراکنده شده در زمینه تشکیل شده است. به‌طورکلی تفاوت در عدد اتمی باعث می‌شود که فازهای حاوی عناصر سنگین تر در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشن تر دیده شوند. زیرکونیم عدد اتمی بالاتری نسبت به آلومینیم و سیلیسیم دارد. بنابراین زیرکونیا به‌صورت دانه‌های سفید رنگ از زمینه مولایت با رنگ خاکستری به خوبی قابل تشخیص است [۸-۱۲]. به طورکلی تجزیه شعاعی ذرات زیرکن از

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.1.5.1]

سطح به داخل و مرکز دانه شروع می‌شود که منجر به تبلور سریع زیرکونیا و تشکیل سیلیس آمورف می‌گردد با افزایش دما سیلیس آمورف شروع به نرم شدن می‌کند، سپس به داخل ذرات و آگلومره‌های آلومینا نفوذ کرده، باعث انحلال آلومینا در خود می‌گردد و تشکیل فاز آلومینوسیلیکات آمورف می‌دهد. وقتی که غلظت آلومینا در فاز آمورف به حد غلظت اشباع رسید فاز مولایت شروع به جوانه زنی می‌کند [۱۰-۱۴]. در تصاویر ارائه شده ترک‌های مویی بسیارکوچک (به صورت میکروترک) نیز در داخل فاز زمینه یعنی مولایت دیده می‌شوند. همان طور که اشاره شد، میکروترک‌های ایجاد شده ناشی از تغییر فاز زیرکونیای تتراگونال به مونوکلینیک و افزایش حجم ناشی از آن است. این عامل از طرفی می‌تواند باعث انحراف ترک‌های بحرانی در ساختار و در نتیجه افزایش چقرمگی شکست و از طرف دیگر باعث کاهش استحکام مکانیکی کامپوزیت شود. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی ارائه شده در شکل‌های (۸) تا (۱۶) ریزساختار کامپوزیت مولایت-زیرکونیا شامل درصدهای مختلفی ایتریا پس از تف جوشی نشان داده شده است.

با توجه به تصاویر دیده می‌شود که با اضافه شدن ایتریا تا مقدار ۰/۵ درصد وزنی تاحدی موجب رشد ذرات مولایت و افزایش تخلخل در ساختار شده است. اما در ترکیبات حاوی مقادیر بیش‌تر این افزودنی میزان تخلخل‌های کم‌تری در ریزساختار مشاهده می‌شود. تشکیل فاز مایع در دمای بالا بین ذرات باعث پر شدن و کاهش تخلخل‌ها و در نتیجه باعث بهبود شرایط تف جوشی این کامپوزیت‌ها به واسطه‌ی حضور فاز مایع می‌شود. این فاز مایع پس از سرد شدن به صورت فاز آمورف بین ذرات تشکیل می‌شود. در نمونه‌های شامل ایتریا ذرات زیرکونیای (فاز سفید رنگ) متفاوت با ذرات زیرکونیای قبلی نیز دیده می‌شوند که کروی شکل بوده و اندازه‌های کوچک‌تری نیز دارند. با توجه به نتایج تحلیل فازی شکل (۳) این ذرات می‌تواند مربوط به فاز زیرکونیای تتراگونال تثبیت شده باشند. هم‌چنین با توجه به بررسی‌های ریزساختاری، مقداری افزایش طول در دانه‌های مولایت ترکیبات حاوی ۰/۵ درصد وزنی ایتریا مشاهده می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی اثر افزودن ایتریا بر خواص و ویژگی‌های کامپوزیت‌های مولایت-زیرکونیای تهیه شده به روش تف جوشی واکنشی و روش شکل‌دهی ریخته‌گری دوغابی نتایج ذیل حاصل گردید:

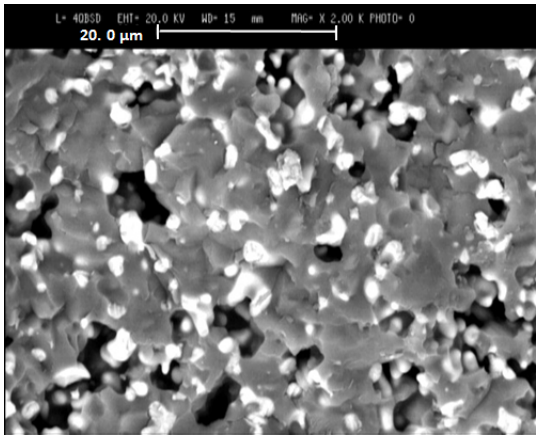
۱- افزودن کم‌تر از ۰/۵ درصد وزنی ایتریا بر روی خواص این نوع کامپوزیت‌ها تاثیری ندارد، اما مقادیر بیش‌تر آن تأثیر زیادی بر خواص این نوع کامپوزیت ها دارد.

۲- با توجه به نتایج مشخص شد که استفاده از ایتریا باعث افزایش زیرکونیای تتراگونال و در نتیجه کاهش زیرکونیای مونوکلینیک در ترکیب کامپوزیت می‌شود.

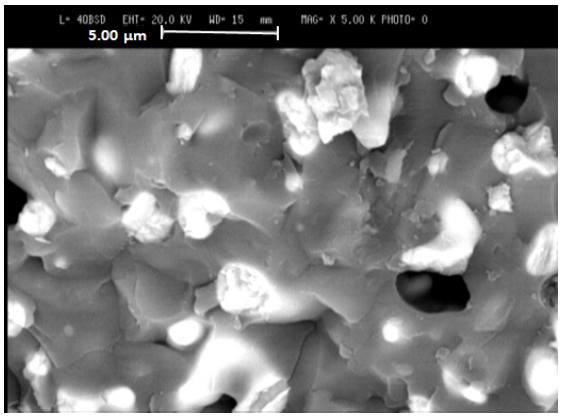
۳- ایجاد فاز زیرکونیای تتراگونال می‌تواند باعث کاهش میکروترک‌های ایجاد شده ناشی ازحضور فاز مونوکلینیک و در نتیجه افزایش سختی و استحکام این نوع بدنه‌ها گردد.

۴- تشکیل محلول جامد با مولایت و رشد ذرات مولایت نیز در مقدار ۰/۵ درصد وزنی این افزودنی مشاهده می‌شود و مقادیر بیشتر این افزودنی تاثیری بر این انحلال ندارد. با توجه به نتایج مقدار ۰/۷۵ درصد وزنی از این اکسید می‌تواند باعث بهبود خواص این نوع کامپوزیت‌ها شود.

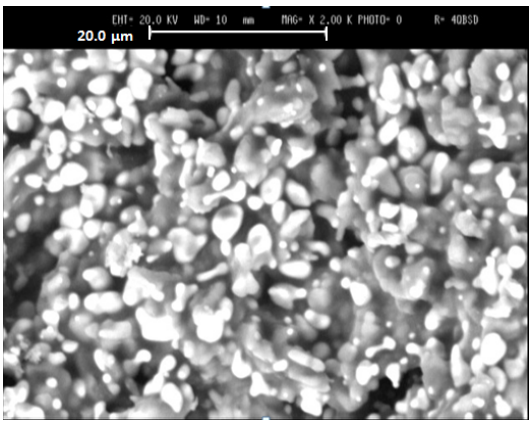
[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.1.5.1]



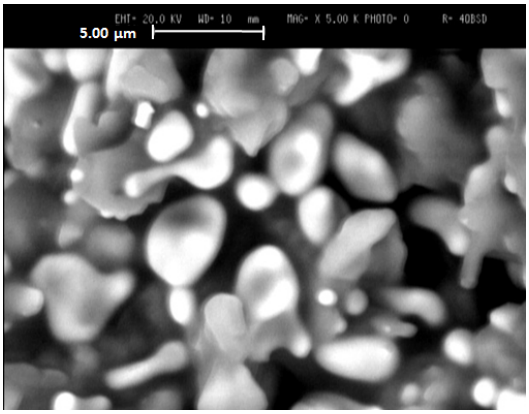
شکل ۱۱- تصویر ریزساختار مربوط به کامپوزیت مولایت-زیرکونیا شامل ۰/۵ درصد وزنی ایتریا



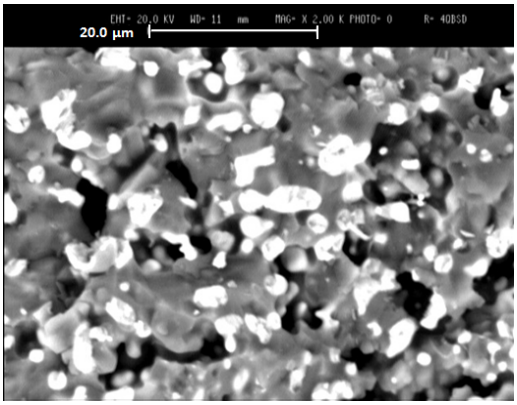
شکل ۱۲-تصویر ریزساختار مربوط به کامپوزیت مولایت-زیرکونیا شامل ۰/۵ درصد وزنی ایتریا



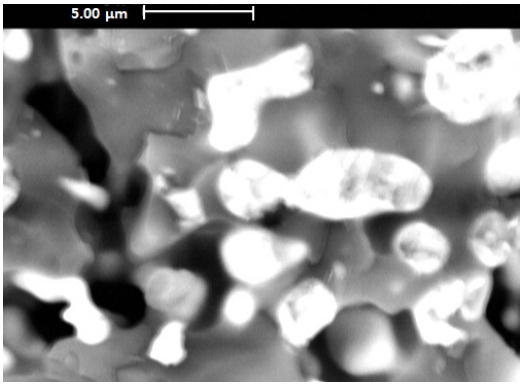
شکل ۱۳- تصویر ریزساختار مربوط به کامپوزیت مولایت-زیرکونیا شامل ۰/۷۵ درصد وزنی ایتریا



شکل ۱۴- تصویر ریزساختار مربوط به کامپوزیت مولایت-زیرکونیا شامل ۰/۷۵ درصد وزنی ایتریا



شکل ۱۵- تصویر ریزساختار مربوط به کامپوزیت مولایت-زیرکونیا شامل ۱ درصد وزنی ایتریا



شکل ۱۶- تصویر ریزساختار مربوط به کامپوزیت مولایت-زیرکونیا شامل ۱ درصد وزنی ایتریا

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.1.5.1]

واژه‌نامه

1. composites
2. Mullite-Zirconia
3. reaction sintering.
4. Alumina
5. Zircon
6. Yttrium oxide
7. tetragonal.
8. toughness
9. Silica
10. monoclinic
11. amorphous
12. Calcium oxide
13. Magnesium oxide
14. Titanium oxide
15. Chrome oxide
16. agglomerations
17. Kreutzonit
18. Penchiny
19. Goodfellow
20. stoichiometric
21. fast mill
22. LPSA
23. flow ability
24. Dolapix PC 67
25. XRD
26. Bruker Axs
27. Vickers
28. SEM
29. Corundum

مراجع

1. Ibarra Castro, M.N., Almanza Robles, J.M., Cortes Hernqndez, D.A., Escobedo Bocardo, J.C., and Torres, J., "Development of Mullite/Zirconia Composites from a Mixture of Aluminum Dross and Zircon", *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 921-924, 2009.
2. Schneider, H., Schreuer, J., and Hildmann, B., "Structure and Properties of Mullite-A Review", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 329-344, 2008.
3. Bouchetou, M.L., Iidefonse, J.P., Poirier, J., and Daniellou, P., "Mullite Grown from Fired Andalusite Grains: the Role of Impurities and of the High Temperature Liquid Phases on the Kinetics of Mullitization and Consequences on Thermal Shocks Resistance", *Ceramic International*, Vol. 31, pp. 999-1005, 2005.
4. Suriyanarayanan, N., Kannan nithin, V.K., and Bernardo, E., "Mullite Glass Cermics Production from Coal Ssh and Alumina by High Temperature Plasms," *Journal of Non-Oxide Glasses*, Vol. 1, pp. 247-260, 2009.
5. Wang, X., Tian Xuegang, J., Yan Shan, Y., Liu, Z., and Yi, Y., "Effect of Microstructure on the Fracture Behavior of Micro–Nano ZTA Composite", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, pp. 213-221, 2008.
6. Kanka, B., and Schneider, H., "Aluminosilicate Fiber/Mullite Matrix Composites with Favorable High-Temperature Properties", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, pp. 619-623, 1981.
7. Sarkar, D., Adak, S., Chu, M.C., Cho, S.J., and Mitra, N.K., "Influence of ZrO_2 on the Thermo-Mechanical Response of Nano-ZTA", *Ceramics International*, Vol. 33, pp. 255-261, 2007.
8. Rendtorff, N., Garrido, L., and Aglietti, E., "Mullite–Zirconia–Zircon Composites: Properties and Thermal Shock Resistance", *Ceramics International*, vol. 35, pp. 779-786, 2009.
9. Aksel, C., "The Influence of Zircon on the Mechanical Properties and Thermal Shock Behavior of Slip-Cast Alumina–Mullite Refractories", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 992-997, 2002.
10. Awaad, M., Zawrah, M.F., and Khalil, N.M., "In situ Formation of Zirconia–Alumina– Spinel–Mullite Ceramic Composites", *Ceramics International*, Vol. 34, pp. 429-434, 2008.
11. Haldar, M.K., "Effect of Magnesia Additions on the Properties of Zirconia–Mullite Composites Derived from Sillimanite Beach Sand", *Ceramics International*, Vol. 29, pp. 573-581, 2003.
12. Maitra, S., Pal, S., Nath, S., Pandey, A., and Lodha, R., "Role of MgO and Cr_2O_3 Additives on the Properties of Zirconia–Mullite Composites", *Ceramics International*, Vol. 34, pp. 819-826, 2002.
13. Ebadzadeh, T., and Ghasemi, E., "Effect of TiO_2 Addition on the Stability of t-ZrO_2 in Mullite–ZrO_2 Composites Prepared from Various Starting Materials", *Ceramics International*, Vol. 28, pp. 447–450, 2002.
14. Haldar, M.K., Pal, T.K., and Banerjee, G., "Preparation and Properties of Y_2O_3 Containing Zirconia-Mullite Composites Derived from Sillimanite Beach sand", *Ceramics* International, Vol, 28, pp. 3513-3520, 2002.
15. Garrido, L.B., Aglietti, E.F., "Reaction-Sintered Mullite–Zirconia Composites by Colloidal Processing of Alumina–zircon–CeO_2 Mixtures", *Materials Science and Engineering*, Vol. 369, pp. 250-257, 2004.
16. Galassi, C., Biasini, V., and Guicciardi, S., "Correlation Between Casting Parameters and Mechanical Properties of an Al_2O_3-ZrO_2 Composite", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 12, pp. 441-448, 1993.
17. Garrido, L.B., and Aglietti, E.F., "Pressure Filtration and Slip Casting of Mixed Alumina–Zircon Suspensions", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, pp. 2259-2266, 2001.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.1.5.1]

18. Rahmani, M., Jangorban, K., Otroj, S., "Relation Between Particles Size of Raw Materials and Properties of Mullite-ZrO_2 Composites Prepared by Reaction-Sintering", *Ceramics-Silikaty*, Vol. 56, pp. 215-221, 2012.

19. Chandran, R.G., Chandrashekar, B.K., Ganguly, C., Patil, K.C., "Sintering and Microstructural Investigations on Combustion Processed Mullite", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 16, pp. 843–849, 1996.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.1.5.1]