

بررسی و مطالعه تاثیر پارامترهای فرآیند بر ترکیب فازی، قابلیت تراکم پذیری و خواص مکانیکی سرمتهای آلومینا-کروم ساخته شده به روش سنتز احتراقی

لی لا فاضلی، مهدی کلانتر، مسعود مشرفی فر

دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

Mkalantar@yazd.ac.ir

چکیده: سرمتهای به عنوان یک سازه سرامیکی مقاوم در دماهای بالا بواسطه حضور فاز ثانویه فلزی چکش خوار، تردی و شکنندگی آنها به طور قابل توجهی کمتر از سرامیکهای منولیتیک یا کامپوزیتهای سرامیک-سرامیک می باشد. بدین ترتیب می توانند در بسیاری موارد که مقاومت به سایش، مقاومت به خزش و مقاومت ترمومکانیکی بالا نیاز باشد جایگزین آلیاژهای فلزی شوند. در این مطالعه ساخت و خواص سرمتهای بر پایه آلومینا و فاز فلزی کروم به روش سنتز احتراقی در نسبت های مختلف از مواد Al_2O_3 ، Cr_2O_3 و Al ، زمان های مختلف آسیا کاری و دماهای مختلف عملیات حرارتی مورد بررسی قرار گرفته است. برای انتخاب مناسب پارامترهای ساخت (زمان آسیا کاری، دمای پخت، اتمسفر، ترکیب مواد اولیه) نمونه هایی با نسبت های مختلف از مواد اولیه که در زمان های مختلف آسیا کاری شده بودند مورد آنالیز DTA و TGA قرار گرفتند. همچنین از SEM برای مشاهدات ریز ساختاری، از XRD برای آنالیز فازی، از آزمون خمش سه نقطه ای برای اندازه گیری استحکام و تافنس و از روش ویکرز برای اندازه گیری سختی استفاده گردید. نتایج نشان می دهد که برای زمان های آسیا کاری بالاتر از ۲ ساعت به دلیل فعال سازی پودر دمای شروع واکنش های گرمازا کاهش می یابد. با افزایش نسبت x در مخلوط اولیه $\{3xAl, xCr_2O_3, (1-x)Al_2O_3\}$ یعنی استفاده کمتر از Al_2O_3 اضافی تا $x=0.5$ دانسیته، استحکام و تا $x=0.7$ تافنس نمونه های زینتر شده افزایش می یابد. اما سختی همواره با افزایش نسبت x کاهش می یابد. در ضمن برای مخلوط با $x=0.5$ با افزایش دمای زینتر تا $1550^\circ C$ تافنس افزایش یافته هرچند به میزان جزئی استحکام از $1500^\circ C$ به $1550^\circ C$ کاهش می یابد. در ضمن مسئله اکسیداسیون فاز کرم خیلی مهم بوده به طوری که فقط در اتمسفر آرگون با خلوص بالا می توان به بالاترین خواص رسید.

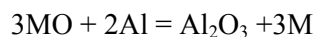
کلید واژه: سرمته، آلومینا، کروم، اکسید کروم، آسیا کاری، زینترینگ، خواص مکانیکی، ریزساختار.

۱- مقدمه

کاربرد سرامیک ها به عنوان یک جزء سازه ای دما پایین یا دما بالا بواسطه تردی و شکنندگی آنها محدود شده است. برای غلبه بر تردی سرامیک ها لازم است فاز ثانویه ای وارد نموده تا به عنوان موانع در برابر رشد ترک عمل نموده و استحکام کششی کامپوزیت را افزایش دهد [۱]. مهمترین مکانیزم افزایش تافنس در سرمتهای سرامیک-فلز پل زدگی ترک بوسیله تغییر فرم پلاستیکی و برش خوردن فاز فلزی چکش خوار بوسیله ترک بوده که بواسطه استهلاک انرژی می تواند سبب مهار شدن رشد ترک شود. البته شرط رخ دادن چنین مکانیزمی بالاتر بودن استحکام پیوند بین فلز و سرامیک از استحکام تسلیم فلز می باشد.

هر اندازه اندازه دانه‌های فاز فلزی ریزتر باشد عدم تطابق حرارتی بین فاز فلزی و سرامیک کمتر بوده و احتمال شکل‌گیری ریز ترک‌ها در فصل مشترک کمتر خواهد بود. اگر فاز ثانویه فلزی به صورت شبکه پیوسته‌ای از ذرات باشد به دلیل ارائه تافنس و رسانایی بالاتر برای سرمت قابلیت کاربردی آن در دماهای بالا افزایش یافته اما در هر صورت در جه عایقی سرمت کاهش می‌یابد. در سرمت فاز سرامیکی با ضریب انبساط حرارتی کم به عنوان فاز غالب نقش مقاومت حرارتی و سایشی را داشته و فاز فلزی نقش بهبود رسانایی حرارتی و الکتریکی و خواص مکانیکی چون مقاومت به ضربه و تافنس را دارد. آلومینا به دلیل دیرگدازی، مقاومت به سایش و پایداری شیمیایی خوب استفاده وسیعی می‌تواند داشته باشد اما تردی و شکنندگی آن باعث شده تا پتانسیل کاربردی آن محدود شود. برای افزایش قابلیت کاربردی آن بخصوص در موارد دینامیکی فازهای فلزی چون کروم [۲-۸]، آلومینیوم [۹-۱۵]، آهن [۸، ۱۶، ۱۷]، تیتانیوم [۱۸]، نیکل [۱۹-۲۳]، مولیبدن [۱]، تنگستن [۲۳]، سرب [۲۴] و مس [۲۵] به عنوان فاز ثانویه به آن اضافه شده و کارهای تحقیقاتی خوبی در این زمینه انجام گرفته است.

فرایندهای مختلفی چون متالورژی پودر [۴، ۶، ۷]، سنتز احتراقی [۲، ۳، ۱۶، ۱۸] یا زینتر واکنشی [۸]، پرس گرم [۲، ۲۰]، نفوذ دهی محلول‌های نمکی شامل جزء فلزی یا نفوذ دهی مذاب فلزی به داخل نمونه پیش ساخته سرامیکی [۹، ۱۰-۱۲]، CVD [۲۳]، سل-ژل [۲۴] و درجا [۹] برای ساخت سرمت‌ها وجود دارد. در مواردی می‌توان برای ساخت سرمت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ یا $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ مخلوط دو اکسید آلومینیوم و اکسید نیکل یا اکسید آلومینیوم و اکسید آهن را در یک اتمسفر هیدروژنی مورد احیاء قرار داده و فازهای فلزی نیکل و آهن را ایجاد نمود [۲۱]. برای ایجاد یک مخلوط همگن پودری در روش متالورژی پودر علاوه بر روش‌های مکانیکی از روش‌های شیمیایی نیز کمک گرفته می‌شود بطوریکه پودر آلومینا را در داخل محلول‌های نیترات فلز مورد نظر (آهن یا نیکل) وارد نموده تا پوششی از اکسید یا هیدرواکسید فلزات مورد نظر بر روی سطح ذرات آلومینا شکل بگیرد [۲۲]. برای ساخت سرمت‌های شامل دو جزء فلزی چون آهن و کروم که موضوع مخلوط کردن خیلی مهم می‌باشد می‌توان از روش‌های شیمیایی تر رسوب همزمانی استفاده نمود در این فرآیند مخلوطی از محلول‌های اگزالات آلومینیوم و فلزات مورد نظر تهیه بطوریکه رسوب همزمانی سه اکسید رخ می‌دهد. در روش سل-ژل با استفاده از آلکوکسیدهای آلومینیوم و فلز یا فلزات مورد نظر تهیه و سپس ژلی از مخلوط همگن اکسیدها حاصل می‌شود. در هر دو مورد با احیاء در محیط هیدروژنی نانو ذرات فلزی شکل می‌گیرد [۱۷]. در فرآیند سنتز احتراقی پودر آلومینیوم با پودر یک یا چند اکسید فلزی مخلوط شده و از تمایل بالای آلومینیوم برای اکسیداسیون برای شکل‌گیری آلومینا و احیاء شدن اکسید فلزی برای شکل‌گیری فاز فلزی استفاده می‌گردد. درجه آسیاکاری در ضمن مرحله مخلوط سازی می‌تواند دمای شروع واکنش زیر را در ضمن مرحله عملیات حرارتی کاهش دهد



گفته شده حتی درصدی از واکنش فوق در مرحله آسیاکاری انجام می‌گیرد. فرآیند سنتز احتراقی برای ساخت سرمت‌های زمینه آلومینا و فازهای فلزی کروم، آهن و نیکل بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. انتخاب روش ساخت سرمت بستگی به هزینه‌های مربوط به مواد اولیه و فرآیند، سهولت یا پیچیدگی فرآیند و تعداد مراحل آن دارد. در فرآیند سنتز احتراقی چون از مواد اولیه ارزان‌تر و در ثانی از گرمایی فعل و انفعالات شکل‌گیری اکسید آلومینیوم استفاده می‌گردد و دمای پایین‌تری برای پخت و زینترینگ سرمت مورد نیاز است مورد توجه می‌باشد. به عنوان مثال برای مخلوط آلومینیوم و اکسید کروم به ازای واکنش هر دو

مول آلومینیم و یک مول اکسید کروم ۵۳۵ کیلوژول گرما آزاد می‌شود:



فاز فلزی کروم و آلومینا ضریب انبساط نزدیک به هم داشته (6×10^{-6} برای آلومینا و $6/2 \times 10^{-6}$ برای کروم). از طرفی اکسیدهای آلومینیم و کروم ساختار کریستالی مشابهی داشته و در نتیجه قابلیت انحلال خوبی در یکدیگر دارند (دارای حلالیت متقابل کامل در حالت مذاب و جامد در تمام نسبت‌ها می‌باشند- دیاگرام تعادلی انحلال کامل در حالت مذاب و جامد). این موارد باعث شده تا یک اتصال خوبی بین فاز فلزی و فاز محلول اکسیدها برقرار شده و مقاومت به اکسیداسیون، سختی و همینطور خواص مکانیکی و پایداری شیمیایی خوبی برای سرمت حاصل شود. بطوریکه به عنوان قطعات سازه‌ای در موتورهای جت، ابزارها، مبدل‌های حرارتی و غیره مطرح می‌باشند. اما با وجود این این سرمت مقاومت به شوک حرارتی و تافنس پایینی دارد. هدف از این تحقیق ایجاد یک ترکیب فازی مناسب ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3$, Cr) با خواص بهینه از طریق کنترل زمان آسیاکاری، نسبت مخلوط مواد اولیه یعنی آلومینیم، اکسید کروم و آلومینا و شرایط عملیات حرارتی در فرآیند سنتز احتراقی می‌باشد.

۲- مواد و روش انجام آزمایشات

از پودر آلومینیم، اکسید کروم و اکسید آلومینیم با آنالیز و ویژگی‌های داده شده در جدول ۱ به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفت.

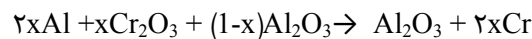
جدول ۱- مشخصات و ویژگی‌های انواع پودرهای مورد استفاده به عنوان مواد اولیه

نوع پودر	اندازه متوسط ذرات (μm)	درصد خلوص	دانسیته
اکسید کروم	≤ 300	٪۹۹	۴/۵
اکسید آلومینیم	≤ 63	٪۹۹	۳/۹۷
آلومینیم	≤ 315	٪۹۹	۲/۷

برای رسیدن به سرمت‌های با میزان مختلف کرم ۱۴/۵۴، ۲۲، ۲۸/۵ و ۳۶٪ نسبت‌های مختلفی از سه جزء $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3$ Al، مطابق واکنش زیر با هم مخلوط شدند (جدول ۲).

جدول ۲- نسبت وزنی آلومینیم، آلومینا و اکسید کرم در انواع مخلوط‌های پودری مورد استفاده

مقدار x	درصد حجمی Cr در سرمت	درصد وزنی Cr در سرمت	%wt Cr_2O_3 در مخلوط اولیه	%wt Al_2O_3 در مخلوط اولیه	%wt Al در مخلوط اولیه
۱	۳۶	۵۰	۷۳/۷۸	۰	۲۶/۲۲
۰/۷	۲۸/۵	۴۱/۷	۶۰/۸۶	۱۷/۵	۲۱/۶۲
۰/۵	۲۲	۳۳	۴۹/۳۵	۳۳/۱۱	۱۷/۵۳
۰/۳	۱۴/۵	۲۳	۳۴/۲۳	۵۳/۶	۱۲/۱۶



به عنوان مثال برای $x = 0/3$ داریم:



با در نظر گرفتن جرم مولی اجزاء واکنش، ۱۵۲، ۵۲، ۲۷ و ۱۰۲ به ترتیب برای اکسید کرم، کروم، آلومینیم و آلومینا، مخلوط پودری اولیه دارای نسبت جرمی ۱۶/۲ گرم آلومینیم + ۴۵/۶ گرم اکسید کروم + ۷۱/۴ گرم آلومینا خواهد بود که بعد از واکنش به میزان ۳۱/۲ گرم کروم می‌دهد که با توجه به میزان کلی مخلوط یعنی ۱۳۳/۲ گرم سرمت $Al_2O_3-23\%wtCr$ یا با توجه به دانسیته اجزاء، ۳/۹۷ و ۷/۱۹ گرم بر سانتی‌متر مکعب به ترتیب برای آلومینا و کروم سرمت $Al_2O_3-14.5\%volCr$ حاصل می‌شود.

برای تهیه یک مخلوط همگن از پودرهای فوق از یک آسیاب سریع^۱ استفاده گردید. برای اثر زمان آسیابکاری بر روی دمای شروع فعل و انفعالات در مرحله پخت نمونه‌ها آسیا کاری در زمان‌های مختلف از ۵ دقیقه تا ۴ ساعت انجام گرفت. نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰ به ۱ یا نسبت حجمی ۲/۲ و قطر گلوله‌ها ۳ mm در نظر گرفته شد. برای ایجاد استحکام خام کافی برای نمونه‌های پرس شده از کربوکسی متیل سلولز^۲ به عنوان چسب یا بایندر استفاده گردید. بطوریکه محلول ۱۰٪ کربوکسی متیل سلولز به میزان ۵٪ حجمی به مخلوط پودری اولیه اضافه و به مدت حداقل ۲۴ ساعت پیرسازی شد. با سرند نمودن دانه بندی مورد نظر حاصل می‌شود. مخلوط پودری مورد پرس سرد با فشار ۱۰۰MPa قرار گرفته تا نمونه‌های استوانه‌ای به ابعاد ۵۰ mm در قطر و ۷mm در ارتفاع حاصل شود. نمونه‌های پرس شده در یک بوته گرافیتی با لایه‌های محافظ از بستر پودر کک و سپس آلومینا جهت جلوگیری از اکسیداسیون کروم در یک اتمسفر معمولی در دماهای مختلف پخت شدند.

نمونه‌هایی از مخلوط پودری با ترکیب مختلف قبل و بعد از آسیا کاری مورد مطالعات آنالیز حرارتی افتراقی (DTA:STA504)^۳ و وزن سنجی حرارتی^۴ قرار گرفتند تا دمای شروع و پایان فعل و انفعالات برآورد شود و در ضمن تاثیر زمان آسیابکاری بر دمای فوق مشخص شود. نمونه‌های سرمت قبل و بعد از زینتر شدن مورد اندازه‌گیری دانسیته با روش ارشمیدس قرار گرفتند. برای نمونه‌های آسیابکاری شده در زمان‌های مختلف و نمونه‌های زینتر شده در شرایط مختلف آنالیز XRD^۵ (مدل Philips 1500D) انجام گرفت. سختی نمونه‌های سرمت با استفاده از روش ویکرز (F=۱۰ Kg، سرعت اعمال نیرو ۱۰N/Sec و زمان اعمال ۳۰ ثانیه)، استحکام خمشی و تافنس با استفاده از تست خمش سه نقطه‌ای با فاصله تکیه گاهی ۳۵mm روی نمونه‌های سرمت به ابعاد ۴×۳×۵۰mm^۳ که سطوح بزرگ کششی و فشاری آنها تا یک میکرون پولیش شده و لبه و گوشه‌های آن را کورد خورده‌اند اندازه‌گیری گردید. جهت مطالعه ریزساختاری نمونه‌های زینتر شده بعد از اچ شیمیایی (Hf 10%, 30 Sec) و ایجاد پوشش رسانای طلا مورد مشاهدات میکروسکوپ الکترونی^۶ مدل Camscan MV2300 قرار گرفت.

¹ Fast mill

² Carboxy Methyl cellulose

³ Differential thermal analysis

⁴ Thermal Gravity Analysis

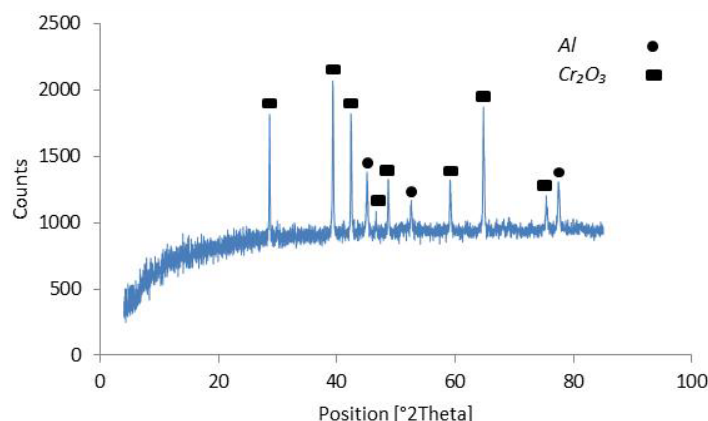
⁵ X-ray-Diffraction

⁶ Scanning Electron Microscope

۳- نتایج و بحث

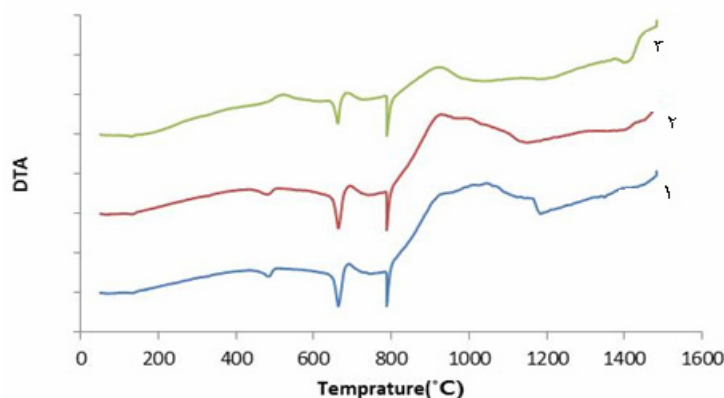
۳-۱- آسیاکاری

نمونه‌های پودری با x های مختلف در واکنش ترمیت مورد آسیاکاری در زمان‌های مختلف از ۰/۵ الی ۴/۵ ساعت قرار گرفتند. برای پودر با $x=1$ نتایج XRD نشان می‌دهد که آسیاکاری تا ۲ ساعت هیچ گونه تغییر فازی مشاهده نشده و به عبارتی هیچ گونه فعل و انفعالی بین آلومینیم و اکسید کروم رخ نمی‌دهد و فقط مخلوط شدن و فعالسازی پودر انجام می‌گیرد (شکل ۱).



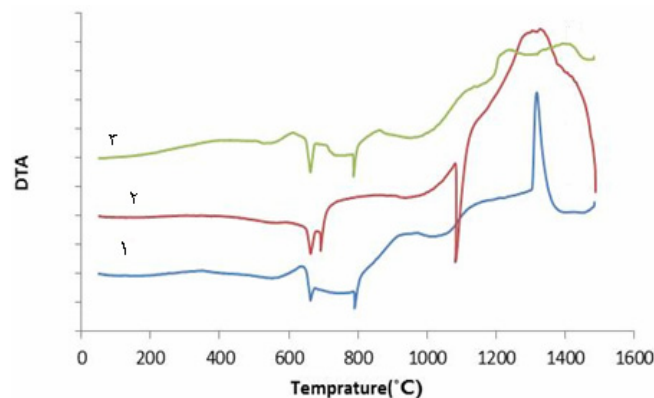
شکل ۱- الگوی تفرق اشعه X برای مخلوط پودری $x=1$ با یکساعت آسیاکاری

به همین دلیل منحنی DTA برای این نمونه به طور قوی یک پیک گرماگیر مربوط به ذوب آلومینیم در 660°C را نشان می‌دهد و پیک‌های گرمازا مربوط به واکنش ترمیت در حدود 1100°C مشاهده می‌شود (شکل ۲-۱). با افزایش زمان آسیاکاری پیک گرماگیر ذوب آلومینیم به تدریج شدت آن کاهش یافته، دما و شدت پیک گرمازا نیز کاهش می‌یابد. (شکل ۲-۲) که بیانگر افزایش میزان فعل و انفعالات در ضمن آسیاکاری با افزایش زمان آسیاکاری می‌باشد. از طرفی با افزایش زمان آسیاکاری اکتیویته پودر افزایش یافته و در نتیجه منحنی‌های DTA دمای پایین‌تری برای شروع واکنش ترمیت را نشان می‌دهد [۱۸]. بطوریکه برای نمونه با ۴/۵ ساعت آسیاکاری دمای شروع واکنش بین 550°C الی 600°C می‌باشد.



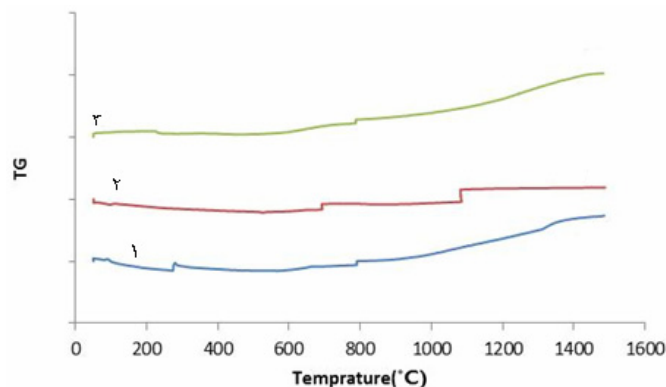
شکل ۲- منحنی‌های DTA برای مخلوط پودری $x=0.7$ در زمان‌های مختلف،

(۱) ۲ ساعت، (۲) ۳ ساعت و (۳) ۴/۵ ساعت آسیاکاری



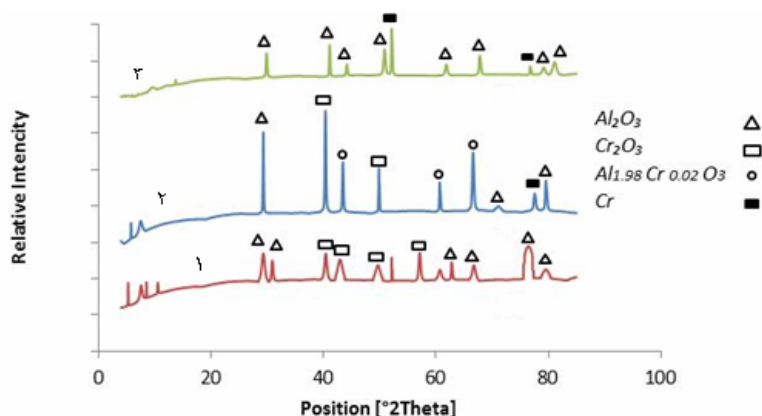
شکل ۳- منحنی‌های DTA برای ترکیبات مختلف، (۱) $x=0.3$ (۲) $x=0.5$ (۳) $x=0.7$ با دو ساعت آسیاکاری

شکل ۳ منحنی‌های DTA برای ترکیبات مختلف از $x=0.3$ تا $x=0.7$ برای ۲ ساعت آسیاکاری را نشان می‌دهد. مطابق آن برای نمونه‌های با x بالاتر به دلیل حضور بیشتر آلومینیم شدت پیک‌های مربوط به ذوب آلومینیم و واکنش گرمای ترمیت افزایش می‌یابد. وجود شیب مثبت برای مواد آسیاکاری شده در ابتدا $200-400^{\circ}\text{C}$ می‌تواند ناشی از سوختن ناخالصی‌های وارده از جداره پلی اتیلنی ظرف آسیا باشد. وجود پیک گرماگیر در حدود 800 و 1100°C می‌تواند مربوط به تغییر فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ یا تشکیل اسپینل باشد [۳] و اضافه وزن مشاهده شده در این دما (شکل ۴) می‌تواند به دلیل افزایش نفوذ اکسیژن و اکسیداسیون بیشتر آلومینیم در جهت تشکیل اسپینل باشد [۹]. به محض ذوب آلومینیم شیب افزایش وزن مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل شدت گرفتن اکسایش آن بعد از تغییر حالت باشد. نتایج DTA در کل نشان می‌دهد که واکنش ترمیت در عمل بعد از ذوب آلومینیم شروع شده و با افزایش دما شدت می‌گیرد بطوریکه در حدود 1350°C پیک اصلی ظاهر می‌شود. برای نسبت‌های x بالاتر اکسید آلومینیم اولیه کمتر بوده و درصد اکسید آلومینیم شکل گرفته بواسطه واکنش ترمیت بالاتر است به همین دلیل یک پیک قوی مربوط به تغییرات فاز این نوع اکسید در 1100°C برای $x=0.5$ ظاهر می‌شود. اما برای $x=0.7$ به دلیل افزایش شدت فعل و انفعالات مربوط به واکنش ترمیت این پیک ظاهر نمی‌شود. افزایش تدریجی وزن با افزایش دما می‌تواند مربوط به اکسیداسیون جزئی آلومینیم در ابتدا و کروم در مراحل بعدی باشد (شکل ۴). با مقایسه شکل‌های ۱-۴، ۲-۴ و ۳-۴ به خوبی مشخص می‌شود که با افزایش x روند افزایشی وزن نمونه‌ها با دما شدت می‌گیرد.



شکل ۴- منحنی‌های TG برای ترکیبات مختلف، (۱) $x=0.3$ (۲) $x=0.5$ (۳) $x=0.7$ با دو ساعت آسیاکاری

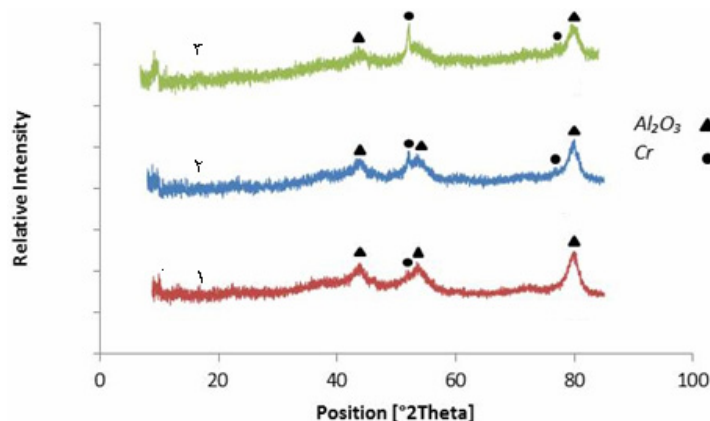
۳-۲- مرحله زینتر



شکل ۵- الگوی تفرق اشعه X برای نمونه‌های زینتر شده در

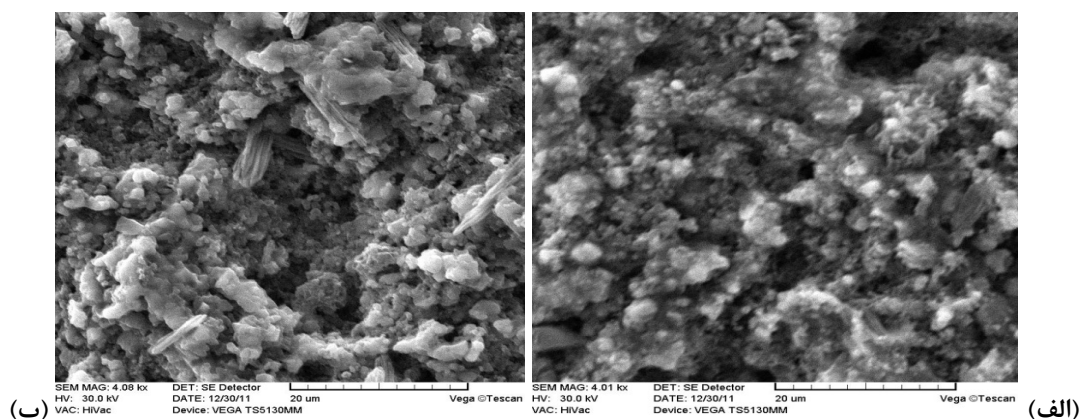
(۱) اتمسفر هوا بدون لایه محافظ، (۲) اتمسفر هوا با لایه محافظ، (۳) اتمسفر آرگون

تمامی نمونه‌های آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف و یا با نسبت‌های مختلف از X مورد عملیات پخت در دماهای مختلف از ۱۴۰۰-۱۶۰۰°C، در زمان ثابت ۱/۵ ساعت و در شرایط اتمسفری ۱- اتمسفر هوا با لایه محافظ ۲- اتمسفر هوا بدون لایه محافظ و ۳- در اتمسفر خنثی قرار گرفتند. نتایج مطالعات XRD بر روی نمونه‌های پخت شده صرف نظر از دمای پخت و نسبت X نشان می‌دهد که فاز نهایی برای نمونه پخت شده در اتمسفر معمولی و بدون لایه محافظ آلومینا، اکسید کروم بوده (شکل ۵-۱) در حالیکه برای نمونه‌های پخت شده در اتمسفر هوا و با لایه‌های محافظ علاوه بر فازهای فوق پیک‌های ضعیفی از کروم نیز مشاهده می‌شود، لازم به ذکر است مقدار قابل توجهی از کروم وارد شبکه Al_2O_3 شده و یک محلول جامد اسپینلی کروم در Al_2O_3 ایجاد می‌کند به همین دلیل اکثریت پیک‌های آلومینا بشکل $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$ ظاهر می‌شود (شکل ۵-۲). در اتمسفر خنثی (آرگون) پیکی از اکسید کروم مشاهده نشده و پیک‌های قوی از کروم را داریم (شکل ۵-۳). نتایج فوق نشان دهنده اکسید شدن مجدد کروم پس از احیاء شدن اکسید کروم بوسیله آلومینیم در واکنش ترمیت برای اتمسفر هوا و حتی با لایه محافظ می‌باشد.



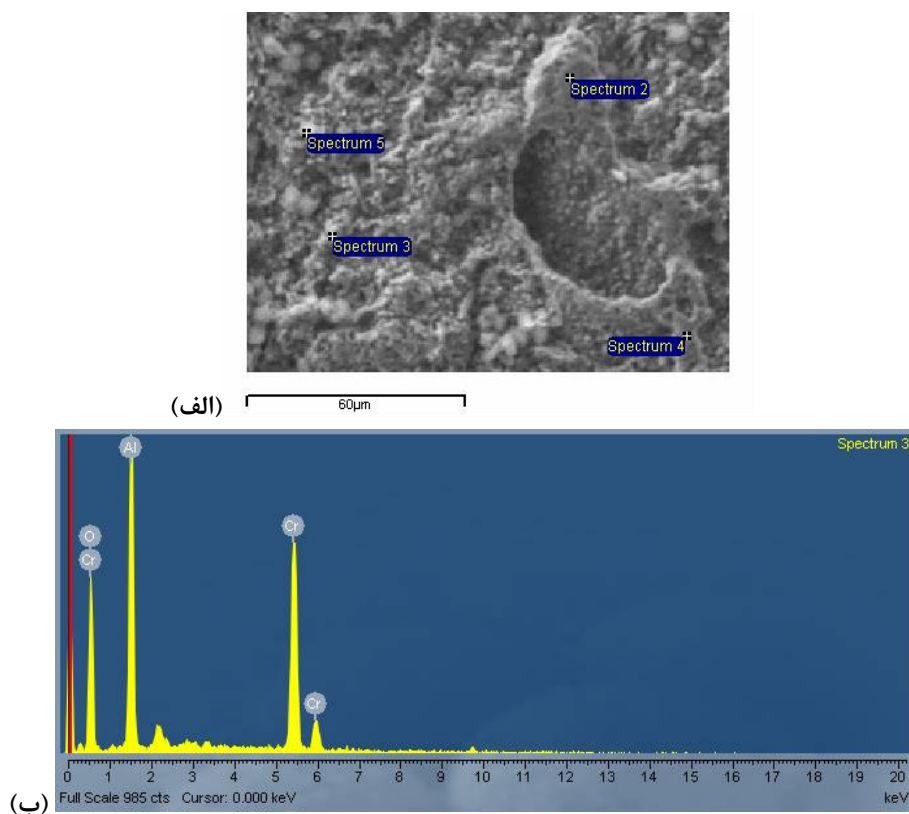
شکل ۶- الگوی تفرق اشعه X برای سرمتهای Al_2O_3 -Cr زینتر شده در ۱۵۵۰°C

در اتمسفر آرگون برای نسبت‌های مختلف (۱) $x=0.3$ ، (۲) $x=0.5$ ، (۳) $x=0.7$



شکل ۷- تصویر SEM سرمت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ زینتر شده در دمای ۱۵۵۰ و اتمسفر معمولی با لایه محافظ با نسبت
الف) $x=0/3$ ب) $x=0/5$

در ضمن برای نمونه‌های زینتر شده در اتمسفر آرگون و دمای ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش نسبت x شدت پیک کروم افزایش می‌یابد (شکل ۶). مطابق شکل ۷ که تصاویر SEM برای سرمت‌های زینتر شده در دمای ۱۵۵۰ و اتمسفر معمولی با لایه محافظ را نشان می‌دهد برای $x=0/5$ فازهای سوزنی شکل کروم به خوبی مشاهده شده (شکل ۸ ب) اما برای $x=0/3$ چنین کریستال‌های سوزنی شکل مشاهده نمی‌شود و این نتایج مطابقت خوبی با نتایج XRD در شکل ۶ دارد.



شکل ۸- الف: تصویر SEM و

ب: آنالیز EDS برای نمونه سرمت با نسبت $x=0/5$ زینتر شده در 1500°C ، اتمسفر با لایه محافظ

آنالیز EDX نیز تایید کننده شکل گیری فاز اسپینل در اکثریت نقاط می باشد بطوریکه آنالیز انجام گرفته در نقاط مختلف ترکیبی از عناصر آلومینیم، کرم و اکسیژن را نشان داده و می تواند دلیلی بر انحلال فاز کروم در فاز اسپینلی از اکسید آلومینیم و اکسید کروم باشد (شکل ۸ الف- ب و جدول ۳) همانطور که در مراجع دیگر به آن اشاره شده است [۱۲]. در ضمن نقاط روشن تر درصد کروم با لتری از خود نشان می دهد.

جدول ۳- آنالیز EDX برای نقاط مشخص شده بر روی شکل ۶ الف

موقعیت	%O	%Cr	%Al	%Na	%Ca	%Si	%Fe
۲	۳۹/۲	۳۰/۶	۳۰/۱	—	—	—	—
۳	۳۱/۴	۳۹/۵	۲۵/۹	۱/۷	—	۱/۳۰	۰/۳
۴	۴۲/۲	۲۵/۵	۳۱/۵	۰/۹	—	—	—
۵	۳۱/۴	۴۴/۵	۲۴/۰۳	—	—	—	—

جدول ۴ نشان می دهد که با افزایش x دانسیته نسبی و استحکام نمونه های پخت شده تا $x=0.5$ افزایش یافته و برای مقادیر بالاتر از آن کاهش می یابد. بطوریکه استحکام نمونه های سرمت با افزایش نسبت x تا $x=0.5$ افزایش یافته و از 260 MPa برای آلومینا به 345 MPa برای نسبت $x=0.5$ می رسد. کاهش خواص برای x های بالاتر از 0.5 می تواند به دلیل افزایش ریز ترک ها و تخلخل های باقیمانده بواسطه افزایش درصد فاز کرم در سرمت که اختلاف مهمی برای دانسیته آن در دمای محیط و در نقطه ذوب به ترتیب $7/6$ و $6/3$ گرم بر سانتی متر مکعب وجود دارد باشد. بطوریکه با افزایش کروم در سرمت این اختلاف دانسیته باعث شده تا در ضمن سرد شدن میزان انقباض قابل توجهی در نمونه رخ دهد که نتیجه آن ایجاد ریز ترک ها در نمونه باشد. از طرفی با افزایش نسبت x شدت انجام واکنش ترمیت افزایش یافته و افزایش دمای موضعی در سرمت را خواهیم داشت بطوریکه ذوب احتمالی کروم را داشته که به دلیل عدم ترشوندگی آن با فاز آلومینا یک حالت جمع شدگی و ایجاد دانه های درشت کروم بعد از انجماد را داریم [۲] که نتیجه آن ایجاد یک فصل مشترک ضعیف و کم فشرد و متخلخل و کاهش دانسیته سرمت می باشد. در ضمن با افزایش نسبت x اختلاف حجم مولی واکنش گر ها ($\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) و محصولات واکنش اکسیداسیون و احیاء ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$) افزایش می یابد و چون در x بالا شدت واکنش ترمیت نیز بالا می باشد اختلاف حجمی ناگهانی ایجاد شده برای نمونه سرمت قابل تحمل نمی باشد ($\Delta V = -13/55 x$).

جدول ۴- مقادیر خواص فیزیکی و مکانیکی انواع سرمت ها تهیه شده

به روش زینترینگ معمولی در بستری از لایه محافظ در دمای 1500°C

نسبت x	درصد دانسیته نسبی	سختی (GPa)	استحکام (MPa)	تافنس ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
۰	۸۲/۵	۱۲/۸	۲۶۰	۲/۸
۰/۳	۸۳/۷	۸/۷۸	۳۰۵	۳/۶
۰/۵	۸۵/۶	۷/۴۵	۳۴۵	۴/۲
۰/۷	۸۴/۳	۵/۵	۳۱۵	۴/۸۵
۱	۸۳/۳	۲/۶	۱۵۰	۲/۵

علاوه بر این اختلاف ضریب انبساط حرارتی قابل توجه بین فاز فلزی و فاز سرامیکی می‌تواند منشاء تشکیل ریزترک‌ها باشد. به‌طوریکه با افزایش نسبت x (افزایش میزان فاز کروم) انقباض فاز فلزی در ضمن سرد شدن نمونه از دمای زینترینگ افزایش یافته که باعث بروز تنش‌های کششی در فصل مشترک می‌باشد. چنانکه برای نمونه‌های پخت شده با نسبت $x=0/7$ و $x=1$ ترک خوردگی ماکروسکوپی بخوبی در نمونه‌ها مشاهده می‌شود (شکل ۹).



شکل ۹- تصویر نمونه زینتر شده در $x=1$ در دمای 1550°C

جدول ۵ تغییرات خواص فیزیکی و مکانیکی برای نمونه‌های سرمت پخت شده در اتمسفر هوا با لایه محافظت شد برحسب دمای پخت را نشان می‌دهد. مطابق جدول فوق با افزایش دمای پخت تا 1500°C دانسیته نسبی و استحکام نمونه‌های سرمت افزایش یافته که می‌تواند به دلیل افزایش انحلال اکسید کروم در فاز اکسید آلومینیم و تشکیل فاز اسپینل (شکل ۵) در مرز بین فازهای دو اکسید و در فصل مشترک دو اکسید با فاز کروم باشد که اتصال قوی‌تر، فشرده‌تر و با تخلخل کمتر را موجب می‌شود.

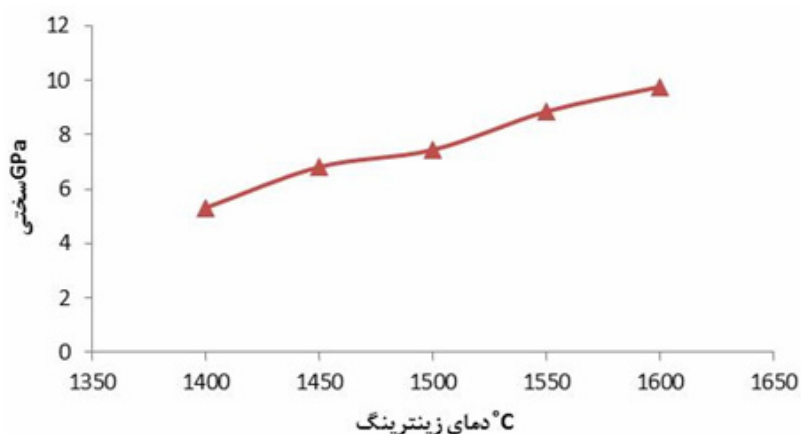
جدول ۵- مقادیر خواص فیزیکی و مکانیکی سرمت‌های تهیه شده از مخلوط اولیه با نسبت $X=0/5$

به روش زینترینگ معمولی در بستری از لایه محافظ در شرایط مختلف دمایی

دمای زینتر $^{\circ}\text{C}$	درصد دانسیته نسبی	سختی (GPa)	استحکام (MPa)	تافنس ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
۱۴۰۰	۷۹/۵	۵/۳۲	۲۲۳	۳/۵
۱۴۵۰	۸۲/۲	۶/۸۲	۲۹۳	۳/۹
۱۵۰۰	۸۵/۶	۷/۴۵	۳۴۵	۴/۲
۱۵۵۰	۸۲/۷	۸/۸۶	۳۳۰	۴/۵۶
۱۶۰۰	۷۸/۳	۹/۷۷	۲۹۰	۳/۶

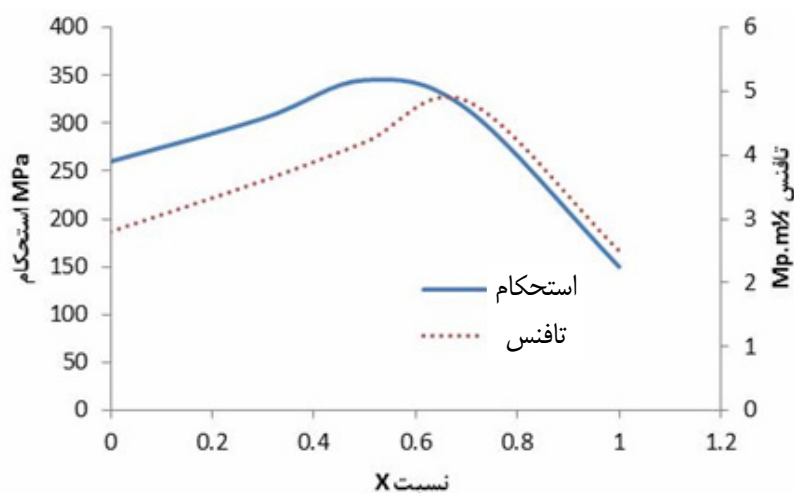
دلیل اصلی برای کاهش خواص فوق در بالاتر از دمای 1500°C می‌تواند مربوط به افزایش درجه اکسیداسیون کروم (دانسیته اکسید کروم کمتر از کروم می‌باشد) و شکل‌گیری یک ساختار دانه درشت‌تر باشد [۸] که افزایش تردی نمونه‌های سرمت را به دنبال دارد. با افزایش نسبت x برای نمونه‌های سرمت پخت شده در دمای ثابت 1500°C سختی نمونه معمولاً کاهش می‌یابد (جدول ۴) بطوریکه از $12/8\text{GPa}$ برای آلومینا به $2/6\text{GPa}$ برای سرمت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}36\%\text{vol.Cr}$ می‌رسد. دلیل اصلی افزایش حضور فاز

فلزی می‌باشد. با وجود این سرمتهای $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ در مقایسه با سرمتهای از گروه $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ با درصد فلزی مشابه دارای سختی بالاتر می‌باشند [۱۶] که می‌تواند به دلیل وجود فاز اسپینل در فصل مشترک $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ و ایجاد پیوندهای قوی‌تر این نوع سرمته باشد. لازم به ذکر است که دو اکسید کروم و آلومینا ساختار کریستالی مشابهی داشته و قابلیت انحلال خوبی در یکدیگر دارند. همواره با افزایش دمای پخت سختی سرمته افزایش می‌یابد و شدت این افزایش در دماهای بالاتر (جدول ۵) که می‌تواند به دلیل شکل‌گیری فاز اسپینل یا اکسیدی و کاهش فاز فلزی در بالاتر از دمای 1500°C باشد (شکل ۱۰).

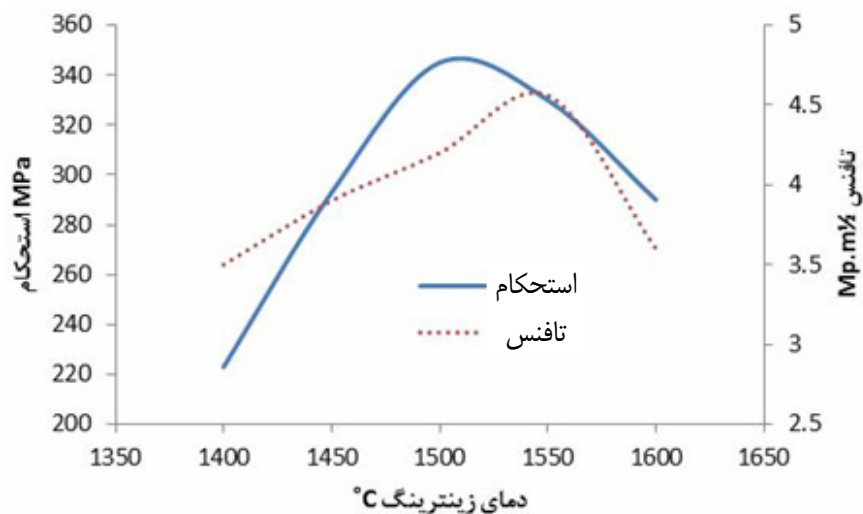


شکل ۱۰- اثر دما بر سختی در سرمته $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ با نسبت $x=0.5$

با افزایش درصد فاز فلزی یعنی افزایش x تافنس سرمته افزایش می‌یابد و از $2/8$ برای آلومینای منولیتیک به $4/85\text{MPam}^{1/2}$ برای سرمته با $x=0.7$ می‌رسد (شکل ۱۱). در حقیقت وجود فاز فلزی مکانیزم‌های مقاومت به رشد ترک در فصل مشترک چون تغییر فرم پلاستیک را فعال می‌نماید. برای مقادیر بالاتر از 0.7 برای x به دلیل افزایش ریزترک‌ها و بهم رسیدن آنها و شکل‌گیری ترک‌های بزرگتر تافنس کاهش می‌یابد. با افزایش دمای زینترینگ تا دمای 1550°C تافنس افزایش و بعد از آن کاهش می‌یابد (شکل ۱۲) که می‌تواند به دلیل کاهش درجه فلزی سرمته و سرامیکی شدن آن بواسطه اکسیداسیون کروم باشد.



شکل ۱۱- اثر افزایش نسبت x بروی تافنس و استحکام نمونه‌های سرمته $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ زینتر شده در دمای 1500°C



شکل ۱۲- اثر دما بروی تافنس و استحکام نمونه‌های سرامت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ با نسبت $x=0.5$

با مقایسه خواص نمونه‌های سرامت ($X=0.5$) پخت شده در دمای 1500°C اما در اتمسفرهای مختلف (جدول ۶) مشاهده می‌شود که در اتمسفر آرگون بالاترین دانسیته را داریم که البته نمی‌تواند به دلیل افزایش قابلیت زینترینگ در این اتمسفر باشد بلکه بیشتر مربوط به حضور بالاتر کروم به دلیل عدم اکسیداسیون آن در این شرایط باشد. بالاتر بودن درصد فاز فلزی در نمونه پخت شده در اتمسفر آرگون زمینه ساز بالاتر بودن استحکام و تافنس و پایین‌تر بودن مقدار سختی آن می‌باشد.

جدول ۶- مقادیر خواص فیزیکی و مکانیکی سرامت‌های تهیه شده از مخلوط اولیه با نسبت $X=0.5$

به روش زینترینگ معمولی در دمای 1500°C و اتمسفرهای مختلف

نوع اتمسفر	درصد دانسیته نسبی	سختی (GPa)	استحکام (MPa)	تافنس ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
اکسیدی	۸۳/۹	۷/۹۵	۲۷۸	۳/۲
اکسیدی + لایه محافظ	۸۵/۶	۷/۴۵	۳۴۵	۴/۲
آرگون	۹۸/۲	۶/۵۳	۳۵۷	۵/۵

۴- نتیجه‌گیری

- برای یک x معین با افزایش زمان آسیا کاری تا ۲ ساعت هیچگونه فعل و انفعالی مربوط به واکنش ترمیت مشاهده نمی‌شود اما در بالاتر از ۲ ساعت شدت پیک‌های گرماگیر ذوب آلومینیم و همینطور شدت پیک‌های گرمازا کاهش می‌یابد و دمای پیک اصلی گرمازا از ۱۱۰۰ تا ۵۵۰ کاهش می‌یابد که گویای فعال شدن پودر در ضمن آسیا کاری می‌باشد.
- با افزایش نسبت x در مخلوط اولیه $(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ ، $x\text{Cr}_2\text{O}_3$ ، $3x\text{Al}$ و کاهش درصد Al_2O_3 اضافی در مخلوط اولیه تا $x=0.5$ دانسیته، استحکام تا $x=0.7$ و تافنس نمونه‌های زینتر شده افزایش یافته اما همواره سختی کاهش می‌یابد.
- برای مخلوط با $x=0.5$ با افزایش دمای پخت سختی همواره افزایش یافته و این افزایش در دماهای بالاتر محسوس‌تر است. با افزایش دما تا ۱۵۰۰ دانسیته و استحکام و با افزایش دما تا ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد تافنس افزایش و بعد از آن کاهش

- می‌باید که می‌تواند به دلیل اکسیداسیون کروم افزایش تخلخل و درشت شدن ریز ساختار باشد.
- مقایسه نتایج عملیات حرارتی در اتمسفرهای مختلف معمولی با لایه محافظ و آرگون نشان می‌دهد که در اتمسفر آرگون کمترین اکسیداسیون را داشته و به همین دلیل بالاترین دانسیته و خواص مکانیکی بدست می‌آید.
- مشاهدات میکروسکوپی نشان می‌دهد که برای $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ در اتمسفر نرمال تراکم ریز ساختاری بالاتری وجود دارد که می‌تواند به دلیل قابلیت زیتترینگ واکنشی در اتمسفر هوا می‌باشد.
- برای سرمتهای با نسبت x بالا مشاهدات میکروسکوپی بخوبی فازهای سوزنی شکل کروم را نشان می‌دهند.
- نتایج XRD و آنالیز EDX بخوبی تأیید کننده شکل گیری فاز اسپینل و انحلال کروم در فاز Al_2O_3 و همینطور شکل گیری اسپینل بین دو فاز Al_2O_3 و Cr_2O_3 می‌باشد و فاز اسپینل بطور یکنواخت در زیر ساختار سرمت پراکنده می‌باشد.

مراجع

1. K. Katarzyna, C. M. Michal and J. K. C. Krzysztof, "Studies of the effect of metal particles on the fracture toughness of ceramic matrix composites", Materials Characterization, Vol. 51, pp.335-340, 2003
2. J. L. Guichard, O. Tillement and A. Mocellin, "Alumina-Chromium Cermets by Hot-Pressing of Nanocomposite Powders", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 18, pp. 1743- 1752, 1998.
3. Z. Xiaochun, S. Guoxiong and Z. Shuge, "Combustion synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Cr}_2\text{O}_3\text{)-Cr}$ cermets", Scripta mater, Vol. 42, pp. 1167–1172, 2000.
4. J. L. Guichard, A. Mocellin, M. O. Simonnot, J. F. Remy and M. Sardin, "Surface of mechanosynthesized $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ nanocomposite powders", Powder Technology, Vol. 99, pp.257-263, 1998.
5. W. Witold, B. Michał, C. Marcin and P. Katarzyna, "Modeling of thermally induced damage in the processing of $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ composites", Composites, Part B, (2011).
6. M. Chmielewski and K. Pietrzak, "Processing, microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ nano-composites", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, pp. 1273–1279, 2007.
7. Y. Ji and J. A. Yeomans, "Processing and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5 Vol.}\%$ Cr nanocomposites", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 22, pp.1927–1936, 2002.
8. C. Chang, Y. Jianfeng, C. Congyang, Q. Guanjun, and B. C. honggao, "Porous nano- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Fe-}$

- Cr–Ni composites fabricated by pressureless reactive sintering", *Materials Chemistry and Physics*, 2011.
9. H. L. N. Dickon, Z. Qing, Q. Caidong, W. H. Man and H. Yanrou, "Formation of aluminum/alumina ceramic matrix composite by oxidizing an Al-Si-Mg alloy", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, pp.1049-1053, 2001.
 10. G. H. Chang, G. Yeon and U. P. Jung, "Effect of microstructure on fracture behavior of Al_2O_3 /Al composite by reactive metal penetration", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 30 , pp.292–299, 2000.
 11. K. Konopka and M. Szafran, "Fabrication of Al_2O_3 –Al composites by infiltration method and their characteristic", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 175, pp.266–270, (2006)
 12. N. Nagendra, B. S. Rao and V. Jayaram" Microstructures and properties of Al_2O_3 /Al–AlN composites by pressureless infiltration of Al-alloys", *Materials Science and Engineering*, Vol. A269, pp.26–37, 1999.
 13. Y. Zhijian, T. Shunyan, Z. Xiaming and D. Chuanxian, "Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 -Al composite coating deposited by plasma spraying", *Applied Surface Science*, Vol. 25, pp.1636-1643, 2008.
 14. A. Sangghaleh, and M. Halali, "Effect of magnesium addition on the wetting of alumina by aluminum", *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp.8202–8206, 2009.
 15. A. Sangghaleh, and M. Halali, "An investigation on the wetting of polycrystalline alumina by aluminum", *journal of materials processing technology*, Vol. 197, pp.156–160, 2008.
 16. S. Schicker, T. Erny, D. E. Garcia, R. Janssen and N. Claussen, "Microstructure and Mechanical Properties of Al-assisted Sintered Fe/ Al_2O_3 Cermets", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, pp.2455-2463, 1999.
 17. X. Devaux, "Nanocomposites a matrice ceramique: system alumina-metiaux de transition (fer, chrome) et alumina-alliages (fer-chrome)", PhD. Thesis, universite paul Sabatier, Toulouse, France, 1991.
 18. M. J.M as-Guindal, E. Benko and M. A. Rodriguez, "Nano-structured metastable cermets of Ti– Al_2O_3 through activated SHS reaction", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 454, pp.352–358, 2008.

19. L. Guo-Jun, H. Xiao-Xian and G. Jing-Kun, "Fabrication, microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ nanocomposites by a chemical method", Materials Research Bulletin, Vol. 38, pp.1591–1600, 2003.
20. K. Konopka, J. J. Bucki, S. Gierlotka, W. Zielinski and K. J. Kurzyydowski, "Characterization of the metal particles fraction in ceramic matrix composites fabricated under high pressure", Materials Characterization, Vol. 56, pp.394–398, 2006.
21. W. H. Tuan and R. J. Brook, "The toughening of alumina with nickel inclusion", J. Eur. Cera. Soc., Vol. 6, pp. 31-37, 1990.
22. W. H. Tuan, H. H. Wu, and T. J. Yang, "The preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ composites by a powder coating technique", J. Mat. Sci., Vol. 30, pp. 855-859, 1990.
23. A. Berghaus, A. Djahanbakhsh and L. K. Thomas, "Characterisation of CVD-tungsten-alumina cermets for high-temperature selective absorbers", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 54, pp.19-26, 1998.
24. P. Bhattacharya and K. Chattopadhyay, "Nano $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pb}$ and $\text{SiO}_2\text{-Pb}$ cermets by Sol-gel technique and the phase transformation study of embedded Pb particles", Nano-Structured Materials, Vol. 12, pp.1077-1080, 1999.
25. W. Xianhui, L. Shuhua, Y. Ping and F. Zikang, "Effect of Al_2O_3 Content on Electrical Breakdown Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ Composite", JMEPEG, Vol. 19, pp.1330–1336, 2010.