

بررسی سنتز، ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت آلومینا / زیرکونیا-کبات

فاطمه مهرپور لایقی، رحیم نقی‌زاده^{*}، علیرضا خاوندی، حمیدرضا رضایی

دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

^{*} rnaghizadeh@iust.ac.ir

چکیده:

این تحقیق با هدف بررسی سنتز، خواص مکانیکی و ریزساختاری کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا-کبات صورت گرفته است. ترکیب‌های حاوی ۵، ۱۰، ۲۰ درصد حجمی از مجموع تقویت کننده‌های زیرکونیا و کبات مورد بررسی قرار گرفتند. برای تهیه پودر کامپوزیتی از آلومینا، زیرکونیایی پایدار شده جزئی و سوالفات کبات و پودر آلومینیوم استفاده شد و با کلسیناسیون در دمای ۱۱۰۰°C به مدت ۳ ساعت فاز اسپینل آلومینات کبات حاصل گردید. سپس جهت احیای کبات از اسپینل، پودر کلسینیه شده در بسترهای در در کوره الکتریکی با دمای ۹۵۰°C به مدت ۳ ساعت قرار گرفت. نتیجه آزمون پراش اشعه ایکس حضور فازهای $t\text{-ZrO}_2\text{-Co}$ Al_2O_3 $m\text{-ZrO}_2$ و مقدار کمی $t\text{-ZrO}_2\text{-Co}$ Al_2O_3 را تایید می‌کند. در مرحله بعد جهت تعیین و بررسی خواص کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/ZrO}_2\text{-Co}$ پودرهای کامپوزیتی با فشار ۵۰ MPa پرس تک محوره و سپس با فشار ۴۰۰ MPa پرس ایزوفاستاتیک سرد شدن و سپس زینتر آنها در بسترهای در روش بدون فشار و در دماهای ۱۵۵۰°C، ۱۶۰۰°C و ۱۶۵۰°C به مدت ۵ ساعت صورت گرفت. به منظور ایجاد امکان مقایسه خواص، نمونه آلومینیایی خالص نیز با شرایط مذکور تهیه شد. نتایج نشان داد که بیشترین مقدار چگالی نسبی برای نمونه کامپوزیتی حاوی ۵٪ حجمی زیرکونیا و ۵٪ حجمی کبات برابر ۱۳/۹٪ در دمای پخت ۱۶۵۰°C به دست آمد. استحکام خمثی و سختی این نمونه به ترتیب برابر $11/95 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ و 322 MPa می‌باشد که نسبت به آلومینیایی پخته شده در همان دما برای استحکام خمثی به میزان ۲۰/۱۵٪ افزایش و سختی به میزان ۱۵/۹۶٪ کاهش یافته بود. کاهش سختی به دلیل سختی پایین فاز فنزی می‌باشد و افزایش استحکام به دلیل جلوگیری زیرکونیا و کبات از رشد افراطی دانه‌های آلومینا رخ داده است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۳ شهریور ۱۳۹۵

پذیرش: ۳ اسفند ۱۳۹۵

کلید واژه:

کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Co}$

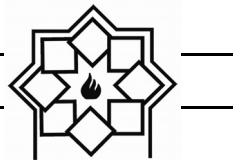
زینتر بدون فشار، احیای اسپینل،

ریزساختار، استحکام خمثی

سایش، مقاومت حرارتی و مقاومت شیمیایی، این ماده را به ماده‌ای ایده‌آل تبدیل کرده است که در بسیاری از محیط‌های خورنده از صنایع معدنی و پالایشگاه‌های نفتی، کارخانه‌های ساخت و تولید فلزات تا مهندسی شیمی و بایومتریال کاربرد دارد

۱- مقدمه

آلومینا یکی از پرکاربردترین مواد ساختاری در خانواده سرامیک‌های مهندسی است. سختی بالا، مقاومت در برابر



شرایط بینهای از خواص متفاوت با توجه به کاربرد کامپوزیت مورد نظر در نظر گرفته شود^[۶]. مطالعات اخیر نشان می‌دهند حضور هم‌مان ذرات زیرکونیا و فلز می‌تواند باعث بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌های زمینه آلمینایی می‌گردد. در این راستا، مطالعاتی پیرامون کامپوزیت‌های $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Ag}$ ^[۷] $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Mo}$ ^[۸] $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Ni}$ ^[۹] و $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ^[۱۰] صورت گرفته است. از جمله خواصی که در این مطالعات مورد بررسی قرار گرفته‌اند می‌توان استحکام، چقرمگی شکست، سختی و مقاومت به اکسیداسیون را نام برد. در مطالعات فوق، افزایش استحکام و چقرمگی کامپوزیت تقویت شده با ذرات زیرکونیا و فلز در مقایسه با آلمینایی تک فاز مشاهده شده است. سختی این کامپوزیت‌ها با توجه به پایین‌تر بودن سختی زیرکونیا و فلزات نسبت به آلمینا، کاهش یافته است و همچنین مقاومت به اکسیداسیون ذاتی آلمینا در اثر افزوده شدن ذرات فلزی و زیرکونیا کاهش می‌یابد.

تنظیم درصد بینهای زیرکونیا و کبالت، نحوه توزیع کبالت، نحوه ایجاد کبالت از روش اجای اسپینل مربوطه از نکات اساسی برای رسیدن به ریزساختار مطلوب و در نتیجه افزایش خواص مکانیکی همچون استحکام و چقرمگی و جلوگیری از کاهش شدید سختی می‌باشد. از طرف دیگر بیشتر مطالعات انجام شده بر روی پرس گرم یا زینتر پلاسمای حرارتی کامپوزیت‌های فوق مرکز می‌باشد و اطلاعات مناسبی برای زینتر بدون فشار این کامپوزیت وجود ندارد. هدف از این تحقیق تنظیم بینهای ریزساختار از طریق روش مناسب احیا و انتخاب درصد بینهای زیرکونیا و کبالت و زینتر بدون فشار آن‌ها می‌باشد.

[۱]. از کاربردهای آلمینا می‌توان به ابزارهای برش، کاشتنی‌های دندانپیشکی، عایق‌های حرارتی، عایق‌های الکتریکی و پوشش‌های ضد سایش و خودگی اشاره کرد^[۲]. با وجود تمامی این کاربردها، چقرمگی شکست پایین آلمینا از کاربردهای آن به عنوان یک ماده ساختاری کاسته است. برای بهبود و افزایش چقرمگی شکست این سرامیک از افزودن ذرات ثانویه مختلف از فلزات، ترکیبات بین فلزی تا خود سرامیک‌ها استفاده می‌شود^[۳].

ذرات زیرکونیا به عنوان یک عامل چقرمه کننده برای سرامیک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند و سرامیک‌های چقرمه شده با زیرکونیا (ZTCS)^۱ بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند که از مهمترین آنها آلمینایی تقویت شده با زیرکونیا (ZTA)^۲ می‌باشد که به زمینه آلمینایی ذرات زیرکونیایی فاز تراگونال یا مونوکلینیک افزوده می‌شود^[۴]. در ZTA ها این موضوع ثابت شده است که افزودن فاز دوم باعث بهبود خواص مکانیکی اصلی مثل استحکام خمشی و چقرمگی شکست می‌گردد. لذا چنین پیشرفت‌هایی این ماده را کاندید مناسبی جهت کاربردهای مهندسی که نیاز به سختی بالا، مقاومت به سایش بالا و چقرمگی شکست متوسط دارند، کرده است^[۵]. از طرف دیگر، فلزات به طور ذاتی از قابلیت تغییر فرم پلاستیک بالایی برخوردارند و در مناطق باز شدن ترک دچار تغییر فرم پلاستیک می‌شوند. در نتیجه باعث افزایش چقرمگی شکست می‌گردند هرچند ممکن است ویژگی دیگر این کامپوزیت‌ها مانند سختی به علت نرم‌تر بودن ماهیت فلزات نسبت به آلمینا، در مقایسه با آلمینایی یکپارچه کاهش یابد. به هر حال لازم است

^۱ Zirconia Toughened Ceramics

^۲ Zirconia Toughened Alumina



بج ۱۰۰ گرمی با توجه به درصد حجمی مطلوب ارائه شده است. لازم به ذکر است که در مرحله‌ی احیای کبالت از ساختار اسپینل، به منظور تسهیل فرایند احیا از پودر آلومینیوم استفاده شد که در محاسبات لازم، مقادیر وزنی آن نیز گزارش شده است.

جهت کد گذاری نمونه‌ها به ترتیب از حروف C، Z، A به ترتیب به عنوان نشان دهنده حضور آلومینا، زیرکونیا و کبالت در ترکیب کامپوزیت مورد نظر استفاده شده است. برای مثال کد ACZ5 نماینده کامپوزیت حاوی ۹۰ vol.% Al_2O_3 / ۵ vol.% ZrO_2 - ۵ vol.%Co عدد انتهایی مقدار درصد حجمی هر یک از تقویت کننده‌ها را نشان می‌دهد. در ضمن جهت ایجاد تمایز بین نمونه‌های با ترکیب مشابه زیتر شده در دماهای متفاوت، در قسمت انتهایی کد مربوط به هر نمونه، دمای زیتر آن نوشته شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۱-۲- سنتز پودر کامپوزیتی $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Co}$

به منظور بررسی سنتز و خواص کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Co}$ ، درصدهای مختلفی از تقویت کننده‌های مذکور در نمونه‌های مورد آزمایش در نظر گرفته شد. مقادیر مواد اولیه مورد نیاز با توجه به درصدهای حجمی مطلوب و دانسیته‌های مواد مورد استفاده محاسبه گردید. مواد اولیه مورد استفاده آلومینا راکتیو (اندازه دانه ۲ μm ، خلوص ۹۹/۸٪، شرکت alteo، کشور فرانسه)، زیرکونیای پایدار (اندازه دانه ۵ μm ، خلوص ۹۷/۵٪، کشور ژاپن)، سولفات کبالت (اندازه دانه ۵ μm ، خلوص ۹۹/۵٪) و کالیم (اندازه دانه ۳/۹۸ gr/cm^3 ، زیرکونیا ۵/۶۸ gr/cm^3 و کبالت ۸/۹ gr/cm^3) می‌باشند. جهت محاسبات لازم، دانسیته آلومینا درنظر گرفته شد. در جدول ۱ مقادیر مواد اولیه مصرفی در

جدول ۱- مقادیر مواد اولیه مصرفی در بج ۱۰۰ گرمی ترکیب‌های کامپوزیتی مورد مطالعه

کد ترکیب	درصد حجمی						کمالت (g)	آلومینیوم (g)	کبالت (g)	---	---	---	۱۰۰	مقدار آلومینا	مقدار زیرکونیا	مقدار سولفات کمالت
	Al_2O_3	ZrO_2	Co	Al_2O_3	ZrO_2	Co										
A	۱۰۰	۰	۰	۱۰۰	۰	۰	---	---	---	۱۰۰	---	---	---	---	---	---
ACZ2.5	۹۱/۲۱	۳/۴۲	۵/۳۷	۹۵	۲/۵	۲/۵	۲/۱۹	۲۵/۶۳	۳/۴۲	۸۷/۰۷	۹۱/۲۱	۳/۴۲	۵/۳۷	۹۵	۲/۵	۲/۵
ACZ5	۸۳/۰۹	۶/۵۹	۱۰/۳۲	۹۰	۵	۵	۴/۲	۴۹/۲۴	۶/۵۹	۷۵/۱۴	۸۳/۰۹	۶/۵۹	۱۰/۳۲	۹۰	۵	۵
ACZ10	۶۸/۵۹	۱۲/۲۴	۱۹/۱۷	۸۰	۱۰	۱۰	۷/۸۱	۹۱/۴۷	۱۲/۲۳	۵۸/۸۳	۶۸/۵۹	۱۲/۲۴	۱۹/۱۷	۸۰	۱۰	۱۰

مغناطیسی قرار داده شدند تا در نهایت به مخلوطی هموژن از پودرهای اولیه دست یافته شد که بعد از عبور از الک مناسب جهت مرحله کلسیناسیون آماده گردید. در ادامه ترکیبات آماده شده در کوره الکتریکی آذر و اتمسفر هوا در دمای ۱۱۰۰°C به مدت ۳ ساعت به منظور تشکیل فاز

بعد از توزین مواد اولیه (به جز پودر Al) با توجه به محاسبات صورت گرفته، مخلوطسازی تر پودرها در اتانول با استفاده از جارمیل پلاستیکی و گلوله‌های آلومینایی به مدت ۴ ساعت صورت گرفت. سپس جهت مخلوط سازی بیشتر و همچنین تبخیر اتانول موجود، نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت روی همزن



اعمالی 50 MPa قرص‌هایی با ضخامت حدود 5 mm آماده گردید. سپس قرص‌های حاصل تحت پرس ایزوفاستاتیک سرد (CIP^1) با فشار 400 MPa قرار گرفتند.

عملیات حرارتی زینتر بدون فشار، همانند مرحله احیا در بستر کربن صورت گرفت. به این منظور قرص‌های آماده شده از کلیه ترکیبات در بوته آلمینیایی با حجم 100 ml درون بستر کک دفن شده و در کوره الکتریکی قرار داده شدند. جهت بررسی تأثیر دما روی زینترینگ نمونه‌ها، تمامی قرص‌ها در سه دمای 1550°C ، 1600°C ، 1650°C با نرخ گرمایش $5^\circ\text{C}/\text{min}$ به مدت ۵ ساعت زینتر شدند. در ادامه با اندازه‌گیری چگالی قرص‌ها با استفاده از روش ارشمیدس، نمونه‌های با بالاترین چگالی از هر ترکیب جهت مشاهدات فازی و میکروساختاری و همچنین اندازه‌گیری و بررسی خواص دیگر همچون استحکام خمشی و میکروسختی در نظر گرفته شدند. مشاهدات فازی با استفاده از دستگاه پراش TESCAN مدل JDX.8030 ساخت شرکت JEOL با اشعه ایکس مدل Cuk α ، بررسی‌های میکروساختاری با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی VEGA\| و استحکام خمشی با استفاده از دستگاه استحکام خمشی سه نقطه‌ای ساخت شرکت صنتام و میکروسختی ویکرز نمونه‌ها با استفاده از دستگاه میکروسختی سنجی bareiss-Germany تحت بار 10 Kg بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازی نمونه‌ها

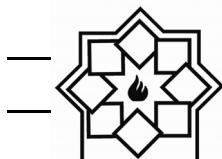
به منظور دستیابی به ریزساختاری هموژن و یکنواخت لازم

¹ Cold Isostatic Press

اسپینل قرار داده شدند و در نهایت با انجام آزمون پراش اشعه ایکس از کلیه نمونه‌ها تشکیل این فاز اثبات گردید. برای تهیه پودر کامپوزیتی، پودر کلسینه شده حاوی آلمینیوم اسپینل آلمینات کبالت و زیرکونیا با کمک احیای آلمینیوم مخلوط شد و سپس تحت احیای بستر کربنی قرار گرفت. شیوه انجام کار بدین صورت بود که پودر کلسینه شده حاوی Al درون بوته آلمینیایی با حجم 20 ml ریخته شد و دربوته با استفاده از کائولن کاملاً بسته شد. سپس بوته کوچک در بوته بزرگتر با حجم 100 ml حاوی کربن اکتیو قرار داده در بستر کربن دفن شد و در انتهای لایه‌ای از آلمینیای کلسینه شده روی بستر کربن ریخته و درب بوته یا ساگار مورد استفاده با استفاده از کائولن بسته و به اینصورت ایزوله گردید. نمونه‌های قرار داده شده در بستر کک درون کوره الکتریکی با دمای 950°C و نرخ گرمایش $5^\circ\text{C}/\text{min}$ به مدت ۶ ساعت قرار داده شدند. پس از انجام عملیات احیا، جهت حصول اطمینان از احیای کامل پودرهای از کلیه نمونه‌ها آزمون پراش اشعه ایکس گرفته شد.

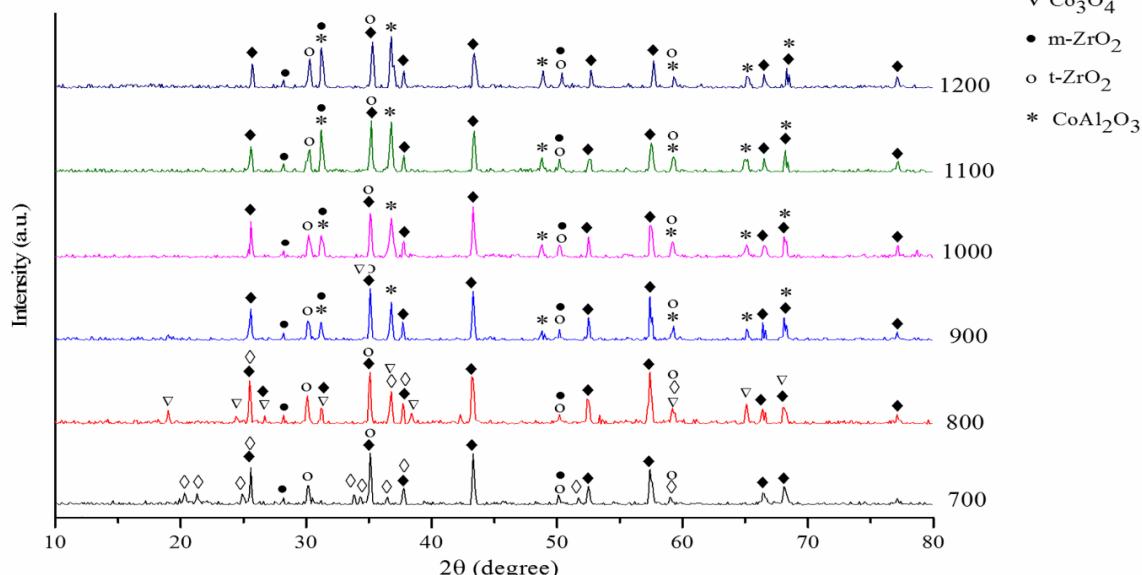
۳-۲- ساخت بدن کامپوزیتی

به منظور آماده سازی نمونه‌ها جهت زینتر بدون فشار، از پودر کامپوزیتی $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Co}$ تهیه شده از مرحله احیا قرص‌هایی تهیه شد. بدین صورت که به پودر کامپوزیتی تهیه شده، 5% محلول چسب $(95\% \text{H}_2\text{O}, 5\% \text{PVA})$ افزوده و به خوبی مخلوط شدند. سپس مخلوط آماده شده به مدت ۲۴ ساعت درون کیسه نایلونی نگهداری شد تا فرایند پیرسازی (aging) به خوبی صورت گیرد. در نهایت برای تهیه هر قرص 15 g از مخلوط آماده شده درون قالب فلزی با قطر 35 mm ریخته شد و با استفاده از دستگاه پرس یکطرفه با فشار



یافتن دمای بهینه برای تشکیل این فاز، نمونه‌هایی با ترکیب 90vol.% Al_2O_3 /5vol.% Co -5vol.% ZrO_2 بعد از انجام عملیات هموزن سازی، در کوره الکتریکی با دماهای ۷۰۰°C، ۸۰۰°C، ۹۰۰°C، ۱۰۰۰°C، ۱۱۰۰°C، ۱۲۰۰°C به مدت ۳ ساعت قرار داده شدند و سپس برای کلیه نمونه‌ها آزمون پراش اشعه ایکس صورت گرفت که نتایج آنها در شکل ۱ آرائه شده است.

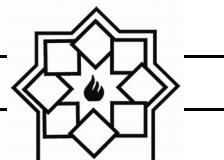
است کیالت از فاز پایداری همچون اسپینل احیا گردد. در این راستا پیدا کردن بهترین دما برای تشکیل فاز اسپینل آلومینات کیالت از اولویت‌های این پژوهش بود. اسپینل آلومینات کیالت با استفاده از روش‌های سنتی شامل بال میل کردن مواد و واکنش حالت جامد مخلوط‌های متفاوت از ترکیبات کیالت و آلومینیوم در دماهای حدود ۱۱۰۰°C به دست می‌آید [۱۲]. جهت در نظر گرفتن شرایط کوره و سایر پارامترهای مؤثر،



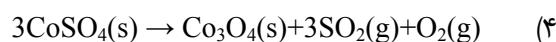
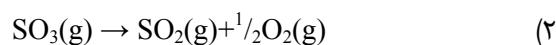
شکل ۱ - مقایسه الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به ترکیب 90vol. % Al_2O_3 /5vol.% ZrO_2 -5vol. % Co پس از حرارت دادن در دماهای متفاوت به مدت ۳ ساعت در اتمسفر معمولی

در واقع در شرایطی که سولفات کیالت تجزیه حرارتی می‌شود، محصول جامد واکنش می‌تواند CoO و Co_3O_4 باشد. اکسید اول در شرایط دماهای بالاتر و فشار اکسیژن کمتر و اکسید دوم در شرایط دماهای پایین‌تر و فشار اکسیژن بیشتر به وجود می‌آید. واکنش‌های صورت گرفته به صورت زیر خواهد بود [۱۳]:

طبق نتایج آنالیز XRD صورت گرفته، در دمای ۷۰۰°C پیک‌های مربوط به سولفات کیالت (CoSO_4) مشاهده می‌شود که با افزایش دما تا دمای ۸۰۰°C فاز مذکور از بین رفته و اکسید کیالت (Co_3O_4) حاصل می‌گردد. در ادامه در دماهای بالاتر از ۹۰۰°C اکسید کیالت مشاهده نشده و حضور اسپینل آلومینات کیالت (CoAl_2O_4) تأیید می‌گردد.



در دماهای 1100°C و 1200°C افزایش چندانی مشاهده نمی‌گردد، دمای 1100°C به عنوان دمای بهینه برای تشکیل این فاز انتخاب گردید. در نتیجه کلیه نمونه‌های مورد آزمایش تحت عملیات کلسیناسیون در دمای 1100°C در اتمسفر هوا به مدت ۳ ساعت قرار گرفتند و سپس به منظور بررسی فازهای تشکیل شده، آزمون پراش اشعه ایکس صورت گرفت. در شکل ۲ نتایج این آزمون ارائه شده است. با توجه به شکل ۲ در کلیه نمونه‌ها پس از کلسیناسیون فاز کوراندوم، اسپینل آلومینات کبالت، زیرکونیای تتراگونال و مقدار کمی زیرکونیای مونوکلینیک وجود دارند و هیچگونه پیکی مربوط به اکسیدهای کبالت مشاهده نمی‌گردد. به علاوه همانگونه که انتظار می‌رود با افزایش درصد تقویت کننده‌های کبالت و زیرکونیا در ترکیب شیمیایی نمونه‌ها، شدت نسبی پیک‌های مربوط به فاز اسپینل کبالت و زیرکونیای تتراگونال و مونوکلینیک افزایش یافته است.

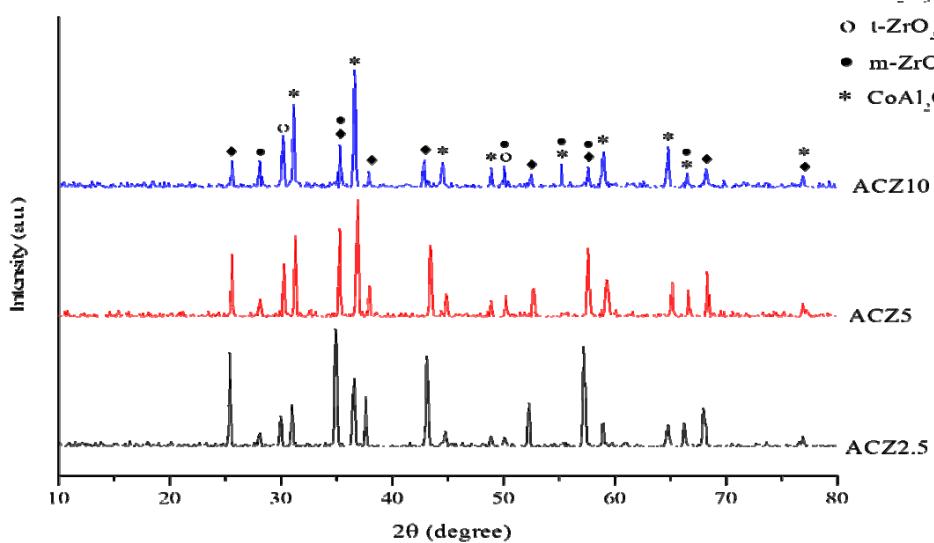


در نهایت Co_3O_4 محصول نهایی تجزیه CoSO_4 است که در اثر اکسیداسیون سریع CoO به Co_3O_4 در اتمسفر هوا بوجود می‌آید[۱۴]. در واقع در شرایط به وقوع پیوستن واکنش ۱، واکنش‌های ۲ و ۳ هم در ادامه رخ خواهند داد. با توجه به پایدار بودن اکسید CoO در دماهای بالاتر، با افزایش دما تا حدود 900°C Co_3O_4 به CoO تبدیل شده و شرایط ایجاد اسپینل آلومینات کبالت مهیا می‌گردد و در نهایت طبق واکنش (۵) فاز اسپینل تشکیل می‌شود[۱۵].

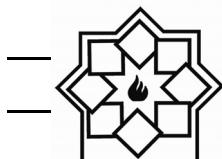


با توجه به اینکه در شدت پیک‌های اسپینل آلومینات کبالت

- ◆ Al_2O_3
- t-ZrO_2
- m-ZrO_2
- * CoAl_2O_4

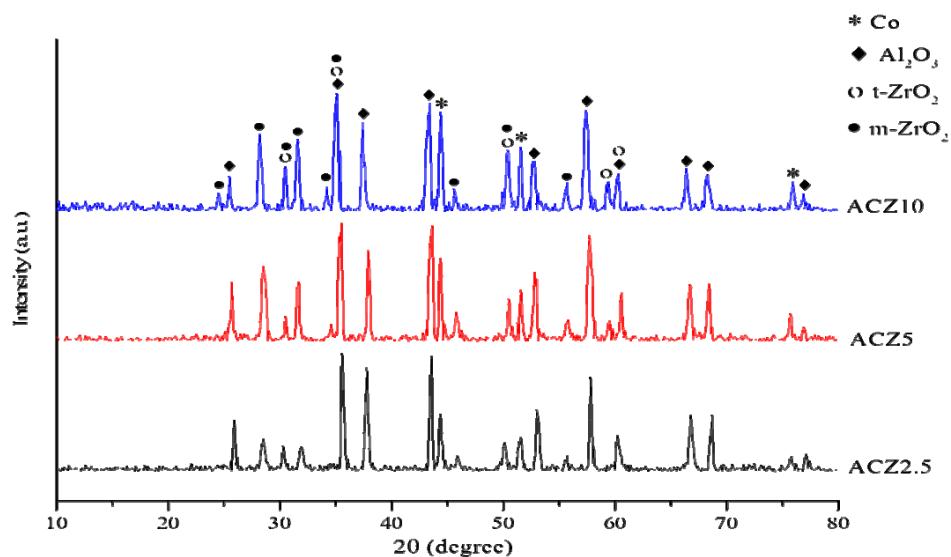


شکل ۲- الگوهای آزمون پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های کلسینه شده در دمای 1100°C به مدت ۳ ساعت در اتمسفر معمولی



منظور حصول اطمینان از وجود کبالت فلزی در ترکیب نمونه‌ها الزامی می‌باشد. در شکل ۳ نتایج آزمون پراش اشعه ایکس برای قرص‌های زینتر شده نهایی در دمای 165°C ارائه شده است.

با توجه به اینکه پس از تشکیل فاز اسپینل، عملیات احیای کبالت در دمای 95°C در بستر کربن و سپس زینتر نمونه‌ها در دماهای متفاوت و مجدداً در بستر کربن صورت گرفت، انجام آزمون پراش اشعه ایکس در هر مرحله به

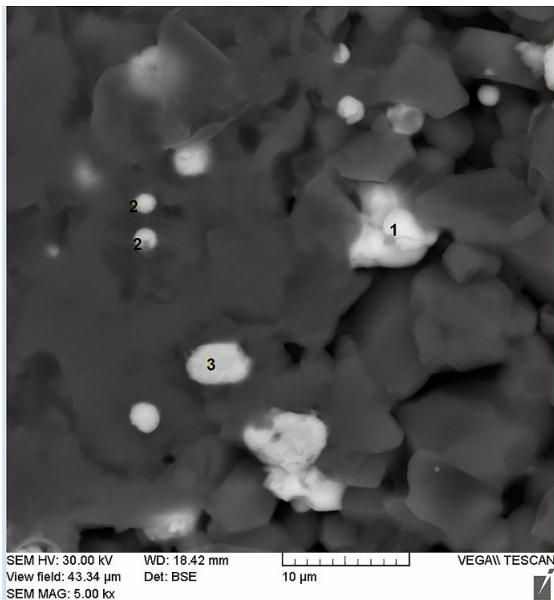
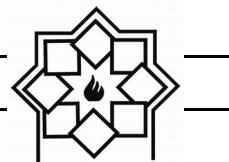


شکل ۳- الگوهای آزمون پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های زینتر شده در دمای 165°C در بستر کربن به مدت ۵ ساعت

آزمون پراش اشعه ایکس باشد، فراهم نبوده است. نکته حائز اهمیت دیگر افزایش شدت نسبی پیک‌های مربوط به زیرکونیای مونوکلینیک نسبت به مرحله کلسیناسیون می‌باشد. لازم به یادآوری است که زیرکونیای مورد استفاده در این تحقیق، زیرکونیای پایدار شده جزئی (PSZ)¹ بود که در واقع حاوی مقدار زیادی زیرکونیای تتراگونال و اندکی مونوکلینیک می‌باشد. در این نوع زیرکونیا وجود مقادیری از اکسیدپایدارکننده (Y_2O_3) می‌تواند باعث عدم بروز یا به تعویق انداختن استحاله تتراگونال به مونوکلینیک گردد. ولی

با توجه الگوی XRD ارائه شده، وجود کبالت فلزی، کوراندوم، زیرکونیای تتراگونال و مونوکلینیک مشاهده می‌گردد که نشان‌دهنده احیای موفق کبالت با استفاده از بستر کربن می‌باشد. افزایش شدت نسبی پیک مربوط به کبالت فلزی در نمونه ACZ10 نسبت به دو نمونه دیگر به علت بیشتر بودن مقدار تقویت کننده کبالت در ترکیب شیمیایی این نمونه قابل مشاهده است. ضمناً عدم شناسایی اکسیدهای کبالت نشان می‌دهد در مرحله زینتر نیز مقدار اکسیژن موجود در اتمسفر بستر کربن بسیار ناچیز بوده و امکان اکسیدشدن کبالت در حدی که قابل شناسایی با

¹ Partially Stabilized Zirconia



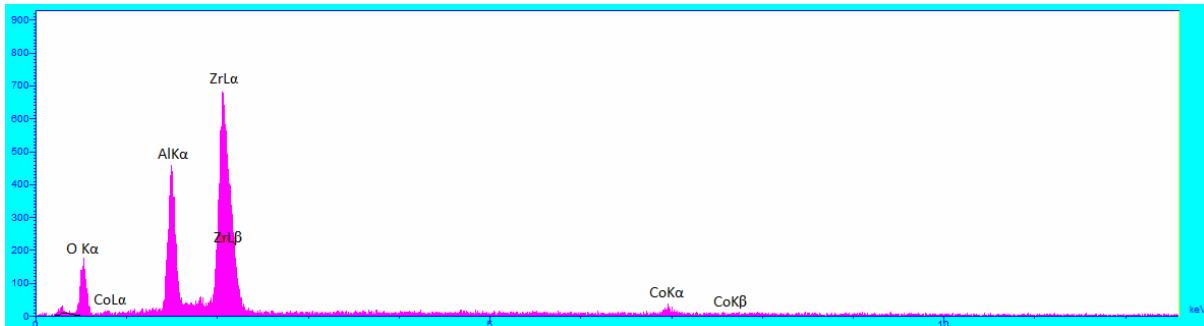
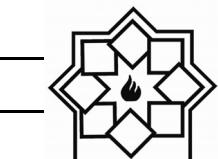
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از تهیه شده از ترکیب 90vol.% Al_2O_3 /5vol.% ZrO_2 -5vol.% Co زینتر شده در دمای ۱۶۵°C

برای اطمینان حاصل کردن از پایداری فاز تتراترونال در دمای اتاق، سایز ذرات زیرکونیا باید از یک مقدار بحرانی کوچکتر باشد[۱۶ و ۱۷]. با توجه به اینکه در زینتر بدون فشار، رشد دانه تقریباً امری اجتناب ناپذیر است، امکان درشت تر شدن برخی از ذرات زیرکونیا از اندازه بحرانی پایدار ماندن فاز تتراترونال وجود دارد. بنابراین شرایط وقوع استحاله تتراترونال به مونوکلینیک به وجود آمده و دلیل بیشتر شدن شدت پیک‌های فاز مونوکلینیک توجیه می‌گردد.

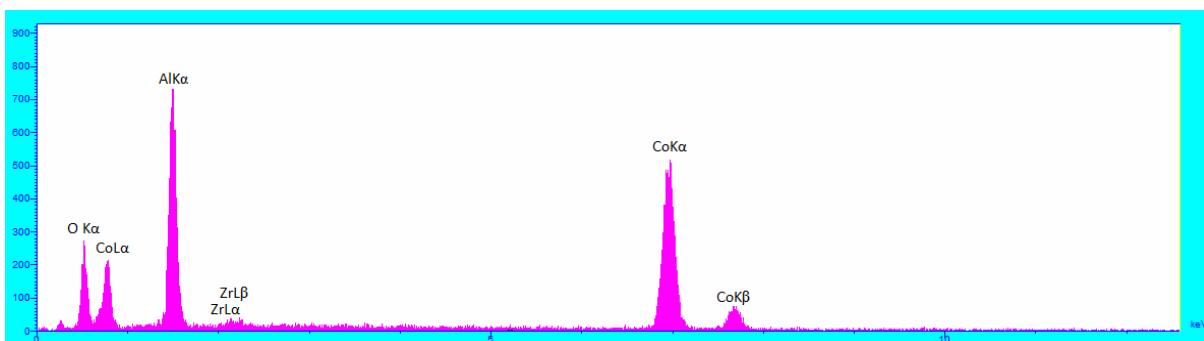
۲-۳- مشاهدات ریزساختاری

جهت مطالعات ریزساختاری نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۱ و طیف سنجی تفکیک انرژی (EDS)^۲ استفاده شد. در شکل ۴ تصویر SEM تهیه شده از نمونه ACZ5-P1650 نشان شده است. با توجه به اعداد اتمی عناصر Al، Co و Zr انتظار می‌رود که مناطق خاکستری رنگ مربوط به آلومینا و مناطق روشن مربوط به کبالت و زیرکونیا باشند، لذا جهت ایجاد تمایز بین این دو، از برخی از این مناطق طیف سنجی تفکیک انرژی تهیه شد که در ادامه ارائه می‌شود.

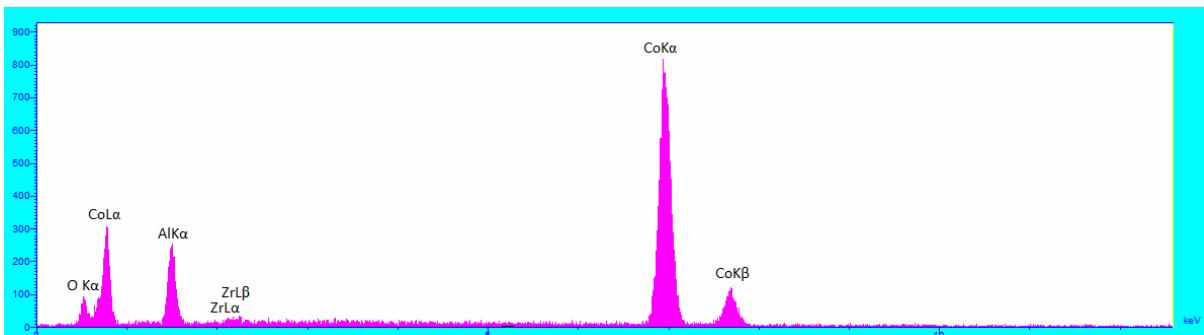
¹ Scanning Electron Microscopy
² Energy Dispersive Spectroscopy



شکل ۵- طیف سنجی تفکیک انرژی مربوط به نقطه شماره ۱ مشخص شده در تصویر ۴



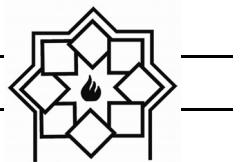
شکل ۶- طیف سنجی تفکیک انرژی مربوط به نقطه شماره ۲ مشخص شده در تصویر ۴



شکل ۷- طیف سنجی تفکیک انرژی مربوط به نقطه شماره ۳ مشخص شده در تصویر ۴

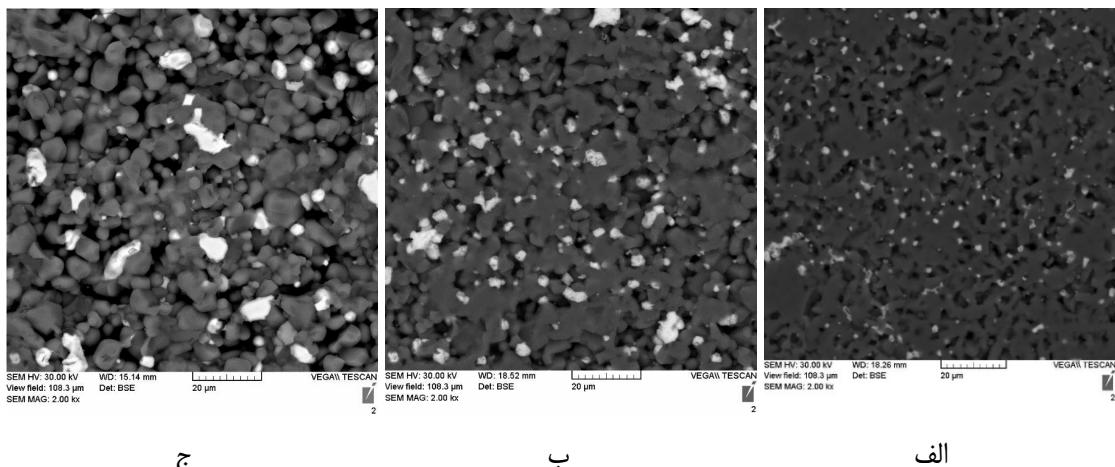
در شکل ۸ تصاویر SEM از ترکیب‌های مورد آزمایش از کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-Co}$ با بزرگ‌نمایی یکسان جهت مقایسه میکروساختارها ارائه شده است. همانگونه که در تصاویر مشخص است، در مقادیر پایین تقویت کننده‌ها، توزیع یکنواختی از ذرات کبالت و زیرکونیا در زمینه

طبق نتایج آزمون EDS منطقه شماره ۱ مربوط به زیرکونیا و مناطق شماره ۲ و ۳ مربوط به کبالت می‌باشند. همانگونه که در تصویر مشخص است ذرات کبالت مورفوЛОژی نسبتاً کروی شکل دارند که نشان دهنده قابلیت ترشوندگی ضعیف این ذرات در زمینه آلومینایی می‌باشد [۱۸].



پیوستن ذرات کبالت به هم تحت فشار ذرات دیگر و یا ذوب موضعی آنها می‌باشد [۱۸ و ۱۹]. که این موضوع با مقایسه تصاویر ارائه شده به وضوح مشخص می‌باشد. این تجمع ذرات کبالت که در مقادیر بالاتر کبالت رخ می‌دهد، برای زینتر شدن کامپوزیت مضر می‌باشد که چنین موضوعی در مورد کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ نیز گزارش شده است [۲۰].

آلومینایی مشاهده می‌گردد که ذرات زیرکونیایی با توجه به تایید وقوع استحاله تتراغونال به مونوکلینیک طبق آنالیز XRD ارائه شده در شکل شماره ۳، عمدتاً از نوع زیرکونیایی مونوکلینیک می‌باشند. با افزایش مقدار تقویت کننده‌های افزوده شده مشاهده می‌گردد که رشد و به هم آمیختگی ذرات کبالت رخ می‌دهد که به دلیل احتمال بیشتر به هم



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ از نمونه‌های (الف): ACZ5-1650 (ب): ACZ2.5-1650 (ج): ACZ10-1650

۳-۳- بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی

۱-۳-۳- چگالی

در جدول ۲ چگالی نسبی کلیه نمونه‌های کامپوزیتی ارائه شده است. همانگونه که مشخص است با افزایش دمای زینتر، چگالی نسبی نمونه‌ها افزایش می‌یابد و نمونه‌های زینتر شده در دمای 165°C از بالاترین چگالی برخوردار می‌باشند. از بین نمونه‌های کامپوزیتی ترکیب $90\text{vol.\%}\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{vol.\%}\text{ZrO}_2-5\text{vol.\%Co}$ می‌باشد. از بین نمونه‌های کامپوزیتی ترکیب $90\text{vol.\%}\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{vol.\%ZrO}_2-5\text{vol.\%Co}$ مقدار چگالی رسید که به عنوان ترکیب بهینه از نظر چگالی معرفی می‌شود. ولی از آنجایی که ترشوندگی آلومینا با کبالت مذاب کم است (زاویه ترشوندگی $128/20^{\circ}$ در دمای

همچنین از آنجاییکه ضریب انبساط حرارتی کبالت بیشتر از ضریب انبساط حرارتی آلومینا می‌باشد ($\text{Al}_2\text{O}_3\alpha=8/4\times 10^{-6}\text{C}^{-1}$ و $\text{Co}\alpha=13/36\times 10^{-6}\text{C}^{-1}$) [۲۱]، در حین سرد شدن از دمای زینتر، ذرات کبالت انقباض بیشتری نسبت به ذرات آلومینای زمینه دارند و در نتیجه در فصل مشترک آلومینا و نیکل تخلخل‌هایی ایجاد می‌شود [۲۰]. البته احتمال وجود لایه واسط بسیار نازکی از اسپینل آلومینات کبالت یا اکسیدهای کبالت مایبن آلومینا و کبالت فلزی نیز وجود دارد که برای آشکار شدن آن نیاز به میکروسکوپ‌های عبوری می‌باشد.



تحقیقات پیشین نیز ذکر شده است [۱۱]، حضور تقویت کننده‌های افزوده شده در مرزدانه‌های آلومینیمی زمینه مانع از رشد دانه آلومینا و بهبود ریزساختار می‌گردد. طبق تحقیق چن و همکارانش [۱۱] استحکام Al_2O_3 در اثر اضافه شدن ذرات ZrO_2 و Ni و یا هر دو آنها افزایش می‌یابد. در این مقاله چگالی نسبی و استحکام نمونه با ترکیب ۹۰vol.% Al_2O_3 /۵vol.% ZrO_2 -۵vol.% Ni و ۹۹/۷ گزارش شده‌اند که این افزایش استحکام به بهبود ریزساختار در اثر افزوده شدن تقویت کننده‌ها نسبت داده می‌شود. پایین تر بودم مقادیر استحکام به دست آمده از نمونه‌های مورد تحقیق ما را می‌توان به علت پایین تر بودن چگالی نسبی این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های مرجع شماره [۱۱] توجیه نمود.

جدول ۳- چگالی نسبی، استحکام خمشی و سختی نمونه‌های زینتر شده در دمای ۱۶۵°C

کد نمونه	سختی (%)TD)	استحکام (MPa)	چگالی نسبی (MPa.m ^{1/2})
ACZ2.5-1650	۸۰/۱	۲۳۰ ± ۱۷	۱۰/۲۸
ACZ5-1650	۸۳/۹	۳۲۲ ± ۳۱	۱۱/۹۵
ACZ10-1650	۷۱/۴	۲۲۳ ± ۲۷	۸/۷۲
A-1650	۹۰/۴	۲۶۸ ± ۲۷	۱۴/۲۲

۳-۳- سختی

نتایج حاصل از آزمون میکروسختی سنجی ویکرز برای نمونه‌های زینتر شده در دمای ۱۶۵°C در جدول شماره ۳ ارائه شده است. همانگونه که نتایج نشان می‌دهد، سختی آلومینیمی خالص در اثر افزوده شدن ذرات تقویت کننده کاهش می‌یابد که این امر در توافق با مطالعات پیشین است.

1615°C ، کمال مذاب، فاز مایع مناسبی به عنوان کمک زینتر محسوب نمی‌شود [۲۲]. ولی به هر حال با افزایش دمای زینتر نسبت به نقطه ذوب کمال، به دلیل سیالیت بیشتر کمال مذاب در مرزدانه‌ها، انتظار زینتر شدن بهتر در دمای 165°C می‌رود که مطابق با نتایج به دست آمده است.

جدول ۲- چگالی نسبی و تخلخل نمونه‌های زینتر شده در دماهای متفاوت

تخلخل باز (%)	چگالی نسبی (%)TD)	کد نمونه
۲۷/۶	۷۰/۶	ACZ2.5-1550
۱۸/۹	۷۵/۷	ACZ2.5-1600
۱۸/۲	۸۰/۱	ACZ2.5-1650
۲۰/۹	۷۲/۹	ACZ5-1550
۱۵/۲	۷۶/۸	ACZ5-1600
۱۳/۱	۸۳/۹	ACZ5-1650
۲۴/۰	۶۸/۸	ACZ10-1550
۲۳/۰	۶۹/۴	ACZ10-1600
۲۲/۱	۷۱/۴	ACZ10-1650
۱۸/۱	۸۱/۴	A-1550
۱۰/۷	۸۷/۴	A-1600
۶/۶	۹۰/۵	A-1650

۲-۳-۳- استحکام خمشی

با توجه به اینکه چگالی نسبی نمونه‌های زینتر شده در دمای 165°C نسبت به بقیه بالاتر بودند، تنها از این نمونه‌ها آزمون استحکام خمشی سه نقطه‌ای گرفته شد. نتایج حاصل از این آزمون در جدول ۳ ارائه شده است. طبق این نتایج، بین نمونه‌های کامپوزیتی مورد آزمایش، استحکام نمونه با ترکیب ۹۰vol.% Al_2O_3 /۵vol.% ZrO_2 -۵vol.% Co (کد نمونه ACZ5-1650) از استحکام نمونه آلومینیمی یکپارچه تهییه شده با روش مشابه بیشتر می‌باشد. همانگونه که در



کک در حین زینتر مانع از اکسیداسیون نمونه‌ها و ایجاد فازهای اکسید کبالت در حد دقت شناسایی آزمون پراش اشعه ایکس شده است. مشاهدات میکروساختاری نمونه‌های با درصدهای پایین تقویت کننده، توزیع نسبتاً یکنواخت ذرات تقویت کننده را در زمینه آلومینایی نشان داد که ذرات کبالت و زیرکونیا بیشتر در مرزدانه‌ها و مناطق سه‌گانه دانه‌ها قرارگرفته‌اند و با افزایش درصد کبالت، تجمع ذرات کبالت باعث توزیع غیریکنواخت ذرات تقویت کننده در زمینه گردیده است. بررسی چگالی نسبی نمونه‌های زینتر شده نشان داد با افزایش دما، چگالی نسبی نمونه‌ها افزایش می‌یابد، ولی امکان دستیابی به دانسیته بالای ۹۰٪ تا دمای ۱۶۵۰°C به وجود نیامد. اندازه‌گیری استحکام خمشی نمونه‌ها نشان داد که در بین ترکیب‌های مورد آزمایش، ۹۰vol.% Al₂O₃/5vol.% -5vol.% Co نمونه با ترکیب ZrO₂ نسبت به آلومینای یکپارچه افزایش استحکام داشته است. طبق نتایج حاصل از اندازه‌گیری میکروساختی نمونه‌ها، سختی آلومینای خالص در اثر اضافه شدن ذرات تقویت کننده کبالت و زیرکونیا کاهش می‌یابد. همچنین وابستگی شدید سختی به چگالی در مورد ارقام اندازه‌گیری شده برای سختی در نمونه‌های مورد آزمایش مشاهده شد.

مراجع

- [1] A. Amirsalari and S. F. Shayesteh, "Effects of pH and calcination temperature on structural and optical properties of alumina nanoparticles," *Superlattices Microstruct.*, vol. 82, pp. 507–524, 2015.
- [2] R. B. Heimann, *Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications*. John Wiley & Sons, 2010.
- [3] Y.-I. Lee, J.-T. Lee, and Y.-H. Choa,

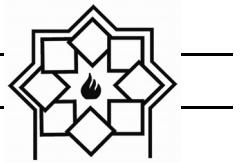
چرا که در مواد سرامیکی تقویت شده با فلزات، با افزایش مقدار فاز فلزی، سختی کامپوزیت کاهش می‌یابد که این امر با توجه به نرم‌تر بودن فاز فلزی توجیه می‌گردد [۲۳]. به علاوه با توجه به پایین تر بودن سختی زیرکونیای تراگونال نسبت به آلومینا، سختی زمینه آلومینایی در اثر کامپوزیت شدن با ذرات زیرکونیا و فلزات کاهش می‌یابد [۲۴]. از طرفی طبق تحقیقات پیشین مقدار سختی به صورت تابع نمایی با افزایش تخلخل کاهش می‌یابد و در نتیجه چگالی نسبی مهمترین پارامتر در کنترل سختی است و با دستیابی به چگالی‌های بالا، در کامپوزیت‌های آلومینا - فلز هم می‌توان تا حدود زیادی سختی آلومینا را حفظ نمود [۲۳]. این موضوع در نتایج حاصل از این پژوهه نیز مشاهده می‌گردد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش پودر کامپوزیتی Al₂O₃/ZrO₂-Co از طریق مخلوطسازی تر مواد اولیه و تشکیل فاز اسپینل در دمای ۱۱۰۰°C و در نهایت احیای کبالت از ساختار اسپینل به کمک آلومینیوم افزوده شده و در بستر کربن و دمای ۹۵۰°C ساعت سنتز شد. زینتر نمونه‌ها به روش بدون فشار در دماهای ۱۶۵۰°C، ۱۶۰۰°C، ۱۵۵۰°C، ۱۵۰۰°C صورت گرفت. طبق نتایج حاصل از این تحقیق، پس از کلسیناسیون پودرها در دمای ۱۱۰۰°C، وجود آلومینا، زیرکونیا و اسپینل آلومینات کبالت تأیید شد و با احیا در بستر کک در دمای ۹۵۰°C پودر حاوی آلومینا، زیرکونیا و اسپینل کبالت به پودر کامپوزیتی شامل آلومینا، زیرکونیا و کبالت تبدیل شد و در نهایت نتایج آزمون XRD از نمونه‌های احیا و زینتر شده در دماهای مختلف، نشان داد قرار داده شدن نمونه‌ها در بستر



- [12] W.-S. Cho and M. Kakihana, "Crystallization of ceramic pigment CoAl₂O₄ nanocrystals from Co-Al metal organic precursor," *J. Alloys Compd.*, vol. 287, no. 1, pp. 87–90, 1999.
- [13] T. R. Ingraham and P. Marier, "The kinetics of the thermal decomposition of CoSO₄ and Co₃O₄," *Thermochim. Acta*, vol. 1, no. 1, pp. 39–49, 1970.
- [14] G. A. Kolta and M. H. Askar, "Thermal decomposition of some metal sulphates," *Thermochim. Acta*, vol. 11, no. 1, pp. 65–72, 1975.
- [15] J. S. Armijo, "The kinetics and mechanism of solid-state spinel formation—A review and critique," *Oxid. Met.*, vol. 1, no. 2, pp. 171–198, 1969.
- [16] S. T. Aruna and K. S. Rajam, "Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of Al₂O₃–ZrO₂ nanocomposite," *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, no. 2, pp. 157–167, 2004.
- [17] C. Exare, J.-M. Kiat, N. Guiblin, F. Porcher, and V. Petricek, "Structural evolution of ZTA composites during synthesis and processing," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 4, pp. 1273–1283, 2015.
- [18] W.-P. Tai, Y.-S. Kim, and J.-G. Kim, "Fabrication and magnetic properties of Al₂O₃/Co nanocomposites," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 82, no. 2, pp. 396–400, 2003.
- [19] X. Shi, Y. Pan, and J. Guo, "Fabrication and magnetic properties of cobalt-dispersed-alumina composites," *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 8, pp. 1509–1513, 2007.
- [20] J. Lu, L. Gao, J. Sun, L. Gui, and J. Guo, "Effect of nickel content on the sintering behavior, mechanical and dielectric properties of Al₂O₃/Ni composites from coated powders," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 293, no. 1, pp. 223–228, 2000.
- [21] W. P. Tai and T. Watanabe, "Preparation and mechanical properties of Al₂O₃ reinforced by submicrometer Co particles," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 24, pp. 5795–5801, 1998.
- [22] "Effects of Fe–Ni alloy nanoparticles on the mechanical properties and microstructures of Al₂O₃/Fe–Ni nanocomposites prepared by rapid sintering," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 5, pp. 4305–4312, 2012.
- [23] W. H. Tuan, R. Z. Chen, T. C. Wang, C. H. Cheng, and P. S. Kuo, "Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, no. 16, pp. 2827–2833, 2002.
- [24] D. Casellas, I. Rafols, L. Llanes, and M. Anglada, "Fracture toughness of zirconia–alumina composites," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 17, no. 1, pp. 11–20, 1999.
- [25] T. C. Wang, R. Z. Chen, and W. H. Tuan, "Effect of zirconia addition on the oxidation resistance of Ni-toughened Al₂O₃," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 5, pp. 833–840, 2004.
- [26] O. Sbaizer, S. Roitti, and G. Pezzotti, "R-curve behavior of alumina toughened with molybdenum and zirconia particles," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 359, no. 1, pp. 297–302, 2003.
- [27] W. H. Tuan and W. R. Chen, "The interactions between silver and zirconia inclusions and their effects on the toughening behaviour of Al₂O₃ (Ag⁺ ZrO₂) Composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 14, no. 1, pp. 37–43, 1994.
- [28] R. Z. Chen and W. H. Tuan, "Toughening alumina with silver and zirconia inclusions," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 16, pp. 2887–2893, 2001.
- [29] W. H. Tuan, S. M. Liu, C. J. Ho, C. S. Lin, T. J. Yang, D. M. Zhang, Z. Y. Fu, and J. K. Guo, "Preparation of Al₂O₃–ZrO₂–Ni nanocomposite by pulse electric current and pressureless sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 13, pp. 3125–3133, 2005.
- [30] R. Z. Chen, Y. T. Chiu, and W. H. Tuan, "Toughening alumina with both nickel and zirconia inclusions," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 12, pp. 1901–1906, 2000.



- [22] P. Nikolopoulos, "Surface, Grain-boundary and interfacial energies in Al₂O₃ and Al₂O₃-Sn, Al₂O₃-Co systems," *J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 11, pp. 3993–4000, 1985.
- [23] B. Kafkashoğlu and Y. K. Tür, "Pressureless sintering of Al₂O₃/Ni nanocomposites produced by heterogeneous precipitation method with varying nickel contents," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 57, pp. 139–144, 2016.
- [24] D. Casellas, M. M. Nagl, L. Llanes, and M. Anglada, "Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 143, pp. 148–152, 2003.