فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۸، شماره‌ی ۱، بهار ۱۳۹۸

افزایش تشکیل زیرکونیای تتراگونال در سینتر واکنشی آلومینا و زیرکن

هودسا مجیدیان*، لیلا نیکزاد

استادیار، هیأت علمی پژوهشگاه مواد و انرژی

* h-majidian@merc.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳ بهمن ۱۳۹۷

پذیرش: ۳۰ تیر ۱۳۹۸

کلید واژه:

زیرکونیای تتراگونال، سینتر واکنشی، آلومینا-زیرکن، مایکروویو

چکیده:

در این پژوهش تلاش شد تا عوامل موثر بر تشکیل و افزایش فاز زیرکونیای تتراگونال در سینتر واکنشی میان آلومینا و زیرکن بررسی شود. از این رو مخلوط پودرهای آلومینا و زیرکن با نسبت ۸۵ به ۱۵ درصد وزنی مخلوط و در شرایط مختلف سینتر شد. دمای سینتر (۱۵۰۰ تا ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد)، نوع کوره (معمولی و مایکروویو) و زمان آسیاب کردن مواد اولیه (۰/۲۵، ۱ و ۳ ساعت) در این پژوهش بررسی شد. فاز زیرکونیای تتراگونال با استفاده از روش آنالیز شبه کمی از روی الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت‌ها اندازه‌گیری و در نمونه‌ها مقایسه شد. همچنین تخلخل، ریزساختار و استحکام کامپوزیت‌های تهیه شده با یکدیگر مقایسه شد. نتایج نشان داد که افزایش زمان آسیاب مواد اولیه و یا استفاده از مایکروویو موجب افزایش تشکیل زیرکونیای تتراگونال می‌شود ولی افزایش دمای سینتر تأثیری بر تشکیل این فاز ندارد.

۱- مقدمه

یکی از مباحث مهم در سرامیک‌های دارای زیرکنیا، بحث پایدارسازی زیرکنیای تتراگونال است. در هنگام سرد کردن در حوالی دمای ۱۱۰۰°C، اگر بلورهای زیرکنیای تتراگونال در زمینه محبوس باشند، به زیرکنیای منوکلینیک استحاله نکرده و تحت تنش، در ساختار تتراگونال باقی خواهند ماند. هنگامی که ترکی به این ذرات برخورد کند، تنش آزاد شده و انرژی ترک را جذب می‌کند. این امر موجب بهبود ویژگی‌های آلومینا به‌ویژه افزایش چقرمگی کامپوزیت طی سازوکار استحاله فازی خواهد شد [۱].

بسیاری از سرامیک‌های زیرکونیایی، از فرایند سینتر واکنشی میان آلومینا و زیرکن تهیه می‌شوند. عوامل مختلفی بر تثبیت فاز زیرکونیای تتراگونال در این فرایند دخیل هستند. به عنوان مثال، اگر اندازه ذرات زیرکن بزرگ باشد یا کسر حجمی زیرکونیا زیاد باشد به‌طوری که ذرات آن به یکدیگر بچسبند و دانه‌های درشتی را تشکیل دهند، مقدار زیرکنیای تتراگونال در محصول کم می‌شود [۲]. همچنین کامپوزیتی که چگالی بیشتری داشته باشد، احتمال باقیماندن زیرکونیا به فرم تتراگونال در آن بیشتر است [۳]. زیرا هرچه چگالی ساختار بیشتر

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-08-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.4.5]

باشد، دانه‌های زیرکنیای تتراگونال بیشتر در میان آنها محبوس شده و فشار بیشتری بر آنها وجود دارد؛ بنابراین امکان استحاله آنها به زیرکنیای منوکلینیک کمتر می‌شود [۴]. از سویی هرچه دمای سینتر کامپوزیت کمتر باشد احتمال حضور زیرکنیای تتراگونال نیز در آن بیشتر می‌شود [۵].

در این پژوهش تلاش شد تا تشکیل فاز زیرکونیای تتراگونال در سینتر واکنشی میان آلومینا و زیرکن بررسی شود تا عوامل موثر بر افزایش مقدار این فاز بدون استفاده از افزودنی‌ها شناخته گردد. سه عامل مهم مانند دمای سینتر، نوع حرارت‌دهی یا کوره و اندازه ذرات یا آسیاب کردن مواد اولیه بررسی شد. از آنجا که حضور زیرکونیای تتراگونال در افزایش چقرمگی کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکونیا نقش مهمی دارد، مقدار این فاز اندازه‌گیری و همچنین چگالش و استحکام کامپوزیت‌ها بررسی شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

از پودر آلومینا با شناسه MR70 از شرکت مارتینز ورک آلمان و زیرکن با شناسه Zircosil5 از شرکت جانسون‌ماتی ایتالیا با اندازه ذرات به ترتیب ۰/۶ و ۱/۵ میکرومتر استفاده شد. برای همگن سازی مواد اولیه از افزودنی دولاپیکس شرکت چیمر اند شوارتز آلمان با شناسه Dolapix CE-64 استفاده شد. آلومینا و زیرکن با نسبت وزنی ۸۵ به ۱۵ و ۰/۵٪ وزنی دولاپیکس در ماده خشک به صورت دستی مخلوط شدند. سپس مخلوط پودرها با یکدیگر در آسیاب ماهواره‌ای توسط گلوله‌های آلومینایی با دور ۲۵۰ به مدت زمان‌های ۲۰ دقیقه، ۱ و ۳ ساعت مخلوط شدند. مخلوط پودرها پس از آسیاب با استفاده از همزن مغناطیسی و حرارتی خشک و سپس با استفاده از دو الک گرانول شد. نمونه‌ها با فشار ۲۵۰ مگاپاسکال پرس شدند. سینتر نمونه‌ها در دماهای ۱۵۰۰ الی ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت در کوره سنتی معمولی و به مدت ۱ دقیقه در کوره مایکروویو با بسامد ۲/۴۵ گیگاهرتز و نرخ گرمایش ۶۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه، همراه با کمک جاذب کاربیدسیلیسیم و گرافیت انجام شد. جدول ۱ شناسه کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکنیای تهیه شده با روش‌های گوناگون را نشان می‌دهد. به طور احتمالی، آسیاب کردن مواد اولیه موجب کاهش اندازه ذرات و احتمال بیشتر تشکیل زیرکونیای تتراگونال خواهد شد که نوع و دمای سینتر نیز بر این مورد نقش دارد؛ یکی از مهم‌ترین سوالات در رابطه با سینتر توسط مایکروویو این است که آیا با این روش می‌توان به چگالی بالایی دست یافت یا خیر؛ و در صورت رسیدن به چگالی مطلوب، دیگر خواص محصول در مقایسه با کوره معمولی چگونه خواهد بود [۶]؟ از این رو، تخلخل ظاهری و استحکام کامپوزیت‌ها نیز اندازه‌گیری شد.

چگالی با روش ارشمیدس، شناسایی فازها با دستگاه پراش پرتو ایکس (زیمنس D500)، مقدار فازها بر اساس آنالیز شبه کمی و ریزساختار کامپوزیت‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM مدل TESCAN) بررسی شد. استحکام خمشی سه نقطه‌ای نمونه‌ها با سرعت اعمال نیروی ۱mm/min اندازه‌گیری شد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-08-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.4.5]

جدول ۱- شناسه کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکونیای تهیه شده با روش‌های گوناگون

شناسه	زمان آسیاب	نوع حرارت‌دهی	دمای سینتر (°C)	زمان سینتر	عامل مورد بررسی
۱	۲۰ دقیقه	کوره معمولی	۱۶۵۰	۳ ساعت	نمونه اولیه
۲	۳ ساعت		۱۵۵۰		تأثیر دمای سینتر کوره معمولی
۳			۱۶۰۰		
۴			۱۶۵۰		
۵		مایکروویو	۱۵۰۰	۱ دقیقه	تأثیر نوع حرارت‌دهی
۶			۱۵۵۰		
۷			۱۶۰۰		
۸	۲۰ دقیقه		۱۵۵۰	۱/۵ساعت	تأثیر زمان آسیاب کردن و مایکروویو
۹	۱ ساعت		۱۵۵۰		
۱۰	۳ ساعت		۱۵۵۰		

۳- نتایج و بحث

در این پژوهش، تأثیر زمان آسیاب کردن مواد اولیه، تأثیر دمای سینتر و تأثیر نحوه سینتر (حرارت‌دهی با مایکروویو) بررسی شده است. در جدول ۲ درصد زیرکونیای تتراگونال، تخلخل ظاهری و استحکام خمشی کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکنیای تهیه شده آورده شده است. شکل ۱ نیز الگوی پراش پرتو ایکس یکی از کامپوزیت‌های تهیه شده (نمونه شماره ۴) را به عنوان مثال نشان می‌دهد. الگوی XRD کامپوزیت‌های کاملاً شبیه هم بوده و تنها شدت پیک‌ها متفاوت بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از ریزساختار چند نمونه از کامپوزیت‌های تهیه شده نیز در شکل ۲ آورده شده است.

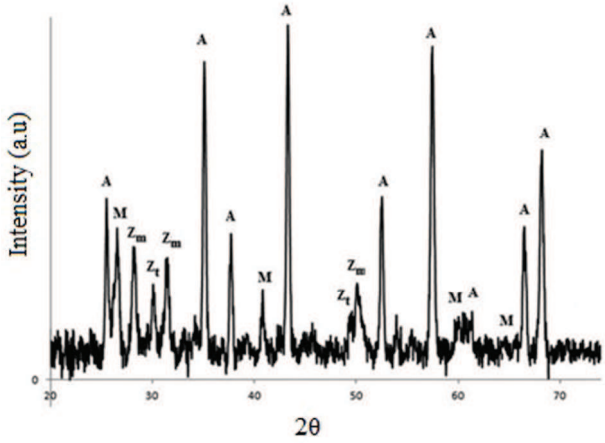
گزارش شده که تهیه کامپوزیت‌های چگال مولایت-زیرکونیا با مشکلاتی همراه است، زیرا سینتر شدن و تجزیه زیرکن به صورت همزمان انجام می‌شود؛ در نتیجه سینترپذیری مخلوط پودرهای آلومینا و زیرکن به سختی امکان پذیر است [۷]. کامپوزیت ۱، نمونه اولیه‌ای است که مقدار زیرکونیای تتراگونال کم (۶٪) و استحکام مناسبی دارد. در کامپوزیت ۲ که زمان آسیاب کردن مواد اولیه افزایش داده شده، بهبود خوبی در خواص مشاهده می‌شود. مقدار زیرکونیای تتراگونال دو برابر شده و استحکام بسیار افزایش یافته است. در ترکیب فازهای شناسایی شده در کامپوزیت ۲ (دمای ۱۵۵۰ درجه، کوره معمولی)، تنها فازهای آلومینا، مولایت و زیرکونیا وجود داشت و زیرکن دیده نشد. افزایش دمای سینتر در کوره معمولی موجب بهبود سینتر و استحکام مکانیکی شد ولی بر مقدار زیرکونیای تتراگونال تأثیری نداشته است.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-08-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.4.5]

جدول ۲- مقدار زیرکونیای تتراگونال، تخلخل ظاهری و استحکام خمشی کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکنیا

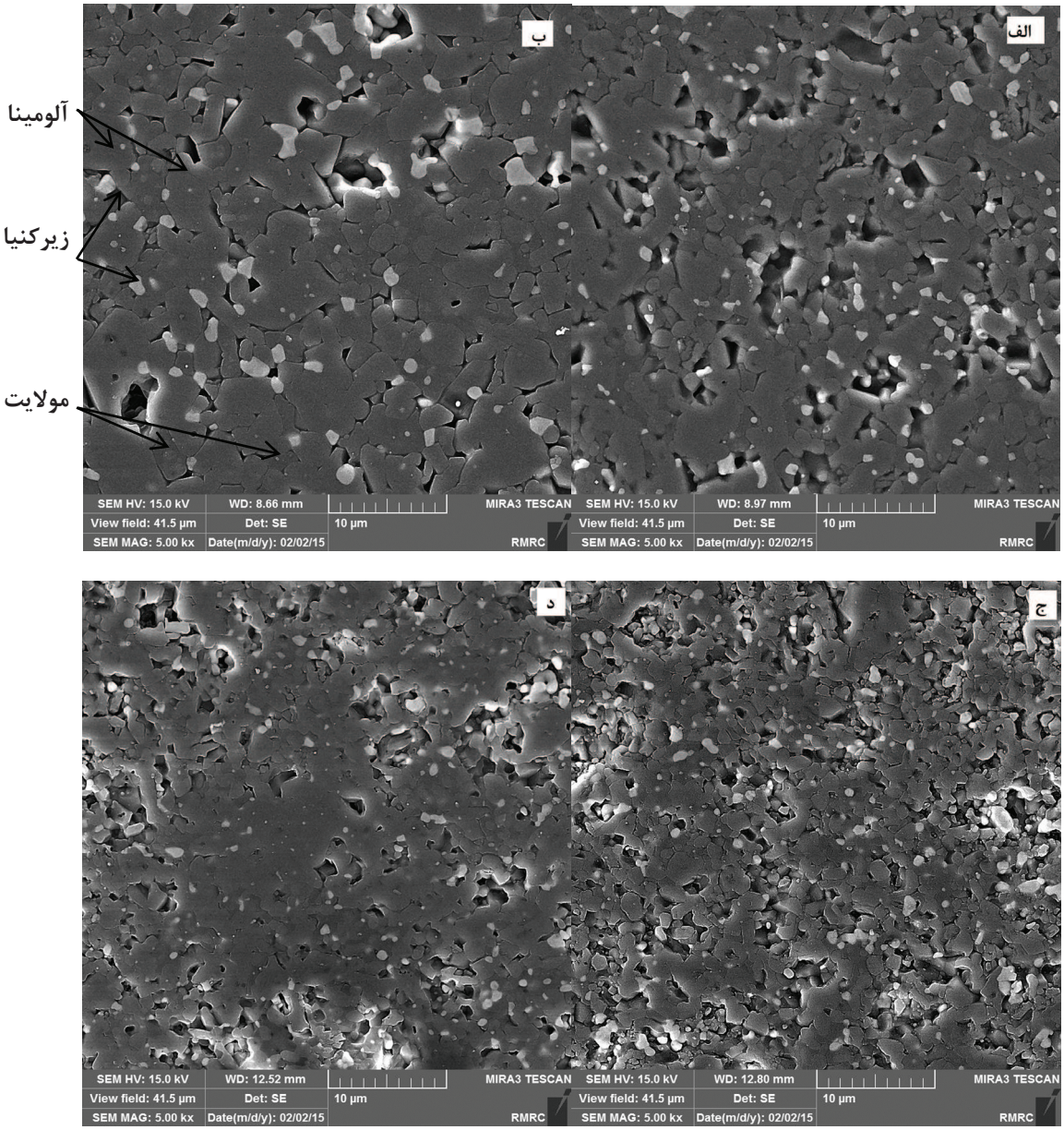
شناسه	زیرکونیای تتراگونال (٪)	تخلخل ظاهری (٪)	استحکام خمشی (MPa)
۱	۶	۰/۶	۱۷۸
۲	۱۲	۱۹/۸	۳۱۵
۳	۱۲	۱/۱	۳۸۶
۴	۱۳	۴/۶	۴۸۱
۵	۵	۱۹/۸	۲۰۵
۶	۲۱	۱۱/۳	۲۵۸
۷	۲۰	۴/۹	۳۸۳
۸	۶	۴/۲	۲۴۰
۹	۱۰	۱/۵	۴۲۴
۱۰	۱۹	۱/۲	۳۶۰



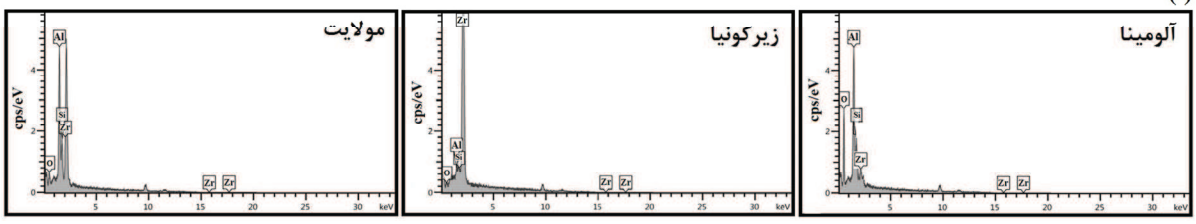
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت شماره ۴؛ A: آلومینا، M: مولایت، Zm: زیرکونیای منوکلینیک و Zt: زیرکونیای تتراگونال

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-08-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.4.5]



(ه)



شکل ۲- ریزساختار کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکونیای تهیه شده (الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۴، (ج) نمونه ۶ و (د) نمونه ۷ و (ه) آنالیز EDS فازها در تصویر ب

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-08-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.4.5]

نمونه ۵ مقدار بسیار کمی زیرکونیای تتراگونال (۵٪ وزنی) دارد و در این دما، زیرکن کاملاً تجزیه نشده است. در دمای سینتر ۱۵۰۰ درجه، تجزیه زیرکن و انجام واکنش میان آلومینا و سیلیس کامل نیست. در واقع سیستم مخلوطی از آلومینا، زیرکن، زیرکونیا، سیلیس و مولایت است. واکنش‌های سینتر واکنشی میان آلومینا و زیرکن شامل تجزیه زیرکن به زیرکنیا و سیلیس (رابطه ۱)، تشکیل مولایت (رابطه ۲) و در کل (رابطه ۳) به صورت زیر می‌باشد [۸]:

$$ZrSiO_4 = SiO_2 + ZrO_2 \quad (۱$$

$$3Al_2O_3 + 2SiO_2 = Mullite\ (3Al_2O_3.2SiO_2) \quad (۲$$

$$(3+x)\ Al_2O_3 + 2ZrSiO_4 = \quad (۳$$

$$xAl_2O_3 + Mullite\ (3Al_2O_3.2SiO_2) + 2ZrO_2$$

فاز زیرکن در کامپوزیت‌های ۶ و ۷ (دمای سینتر مایکروویو: ۱۵۵۰ و ۱۶۰۰ درجه) دیده نشد و زیرکونیای تتراگونال در آنها به روشنی قابل تشخیص بود. پیش‌بینی می‌شود که تجزیه زیرکن کامل باشد و واکنش‌ها نیز تکمیل شده باشند. در نمونه‌های تهیه شده با مایکروویو مقدار زیرکونیای تتراگونال بیشتری نسبت به کوره معمولی دیده شد. قابل توجه است که زمان سینتر در مایکروویو بسیار کم است (۱ دقیقه) و همین عامل موجب شد تا نمونه‌ها به چگالی کامل نرسند و استحکام کمتری نسبت به نمونه‌های سینتر شده در کوره معمولی داشته باشند. افزایش زمان سینتر تا حدامکان (۹۰ دقیقه) موجب بهبود سینتر و استحکام مکانیکی شد ولی نتوانست تشکیل فاز زیرکونیای تتراگونال را مانند نمونه‌های ۶ و ۷ افزایش دهد. از جمله عوامل موثر بر حضور زیرکونیای تتراگونال در سینتر واکنشی میان آلومینا و زیرکن، اندازه ذرات مواد اولیه، دمای سینتر کمتر و چگالی بیشتر کامپوزیت ذکر شد. لی و همکارش [۹] گزارش کردند که بخشی از فاز زیرکونیای دما بالا با حرارت‌دهی نمونه در کوره مایکروویو باقی می‌ماند.

مقایسه مقدار فازهای نمونه تهیه شده در کوره معمولی و در کوره مایکروویو نشان می‌دهد که مقدار فاز زیرکنیای تتراگونال در نمونه‌های تهیه شده با کوره مایکروویو بیشتر است ولی در نمونه‌های تهیه شده با کوره معمولی مقدار مولایت بیشتری تشکیل شد. استحاله زیرکنیای تتراگونال به منوکلینیک وابسته به چگالی زمینه، دما و اندازه دانه است؛ هرچه چگالی زمینه کمتر باشد، دمای سینتر بالاتر باشد و یا اندازه دانه‌های زیرکنیا بیشتر باشد، استحاله آن به منوکلینیک سریع‌تر روی می‌دهد [۱۰]. از آنجا که در کوره مایکروویو دما کمتر است می‌توان انتظار زیرکنیای تتراگونال بیشتری را داشت. مطالعه در مورد ترکیب فاز این نوع کامپوزیت‌ها نشان داده است که مقدار زیرکنیا به توزیع اندازه ذرات مواد اولیه نیز بستگی دارد [۱۱]. علت تشکیل بیشتر فاز مولایت در کوره معمولی را می‌توان به طولانی‌تر بودن زمان سینتر آن نسبت داد؛ زیرا فرایند تشکیل مولایت زمان‌بر و با نفوذ یون‌ها همراه است و ممکن است کوره مایکروویو موجب واکنش ناکامل سیلیس و آلومینا شود. در صورت استفاده از کوره مایکروویو و کوتاه کردن زمان فرایند، باید از ذرات ریزتری استفاده کرد تا واکنش مولایت شدن کامل شود. با کاهش اندازه ذرات، سطح مخصوص و انرژی سطح ذرات افزایش یافته و در نتیجه استحاله‌های فازی و یا واکنش‌های شیمیایی در دمای کمتری انجام

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-08-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.4.5]

خواهد شد [۱۲] زیرا هنگامی که ذرات مواد اولیه ریزتر باشند، احتمال قرارگیری آلومینا و سیلیس آمورف ناشی از تجزیه زیرکن بیشتر بوده و مولایت بیشتری تشکیل خواهد شد. در نتیجه از مقدار آلومینا نیز در این نمونه‌ها کاسته می‌شود.

لیانگ و همکارانش [۵] گزارش کردند که تشکیل مولایت در سینتر واکنشی میان آلومینا و زیرکن مشکل بوده و به دماهای بالا و زمان مناسب نیاز دارد. شاید علت بیشتر بودن زیرکونیای تتراگونال این است که در زمان کمتر، دانه‌های زیرکنیای تتراگونال رشد نکرده و فرصت به هم پیوستن را نداشتند. در نتیجه استحاله زیرکنیای تتراگونال به منوکلینیک کمتر انجام شده است.

آنالیز EDS نشان داده است که در تصاویر ریزساختاری کامپوزیت‌های تهیه شده، دانه‌های روشن زیرکونیا، زمینه خاکستری رنگ آلومینا و دانه‌های تیره، مولایت هستند. توزیع نسبتاً مناسبی از دانه‌های مولایت و زیرکونیا در زمینه دیده می‌شود. تخلخل در تصاویر الف و ج بیشتر از نمونه‌های ب و د بوده و اتصال دانه‌ها که نشانی از سینتر و چگالش است، در تصاویر ب و د بیشتر دیده می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

- افزایش زمان آسیاب کردن مواد اولیه در کوره معمولی موجب بهبود خواص مکانیکی و افزایش تشکیل فاز زیرکونیای تتراگونال می‌شود.
- افزایش دمای سینتر در کوره معمولی موجب بهبود سینتر و استحکام مکانیکی شد ولی بر مقدار زیرکونیای تتراگونال تأثیری نداشته است.
- در صورت استفاده از حرارت‌دهی مایکروویو برای سینتر کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکونیا، مقدار زیرکونیای تتراگونال بیشتری نسبت به کوره معمولی تشکیل خواهد شد ولی به علت زمان سینتر کمتر، چگالی و استحکام نمونه‌های تهیه شده در مایکروویو، از نمونه‌های تهیه شده در کوره معمولی کمتر گزارش می‌شود.
- جهت افزایش زیرکونیای تتراگونال، بهینه زمان آسیاب کردن مواد اولیه در سینتر واکنشی آلومینا-زیرکن، ۳ ساعت، بهینه‌ی دما و زمان سینتر با کوره معمولی، ۱۶۰۰ درجه به مدت ۳ ساعت و بهینه‌ی دما و زمان سینتر با مایکروویو، ۱۶۰۰ درجه به مدت ۱ ساعت گزارش می‌شود.

مراجع

[1] C. Aksel, "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.

[2] H. M. Jang, S. M. Cho, K. T. Kim, "Alumina–mullite–zirconia Composites, Part II- Microstructural Development and Toughening", Journal of Materials science, Vol. 32, pp. 503-511, 2000.

[3] S. H. Badiee, S. Otroj, M. Rahmani, "The Effect of Nano–TiO_2 Addition on the Properties of Mullite–Zirconia Composites Prepared by Slip Casting", Science of Sintering, Vol. 44, pp. 341-354, 2012.

[4] F. Belnou, D. Goeuriot, F. Valdivieso, F. Thevenot, "Elaboration of Ceramics Composites in the System Alumina-Mullite-Zirconia", Euromat Conference, pp. 229-234, 2000.

[5] S. Liang, X. Tan, S. li, Y. Tang, Y.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-08-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.4.5]

Zhang, "Preparation and Mechanical Properties of Si-Al-Zr-O Composite Ceramics with Ultrafine Grains", Nanoscience, Vol. 11, pp. 27-31, 2011.

[6] A. V. Sujith, N. Amar Kumar, N. Sharan, "Microwave Sintering of Zirconia and Alumina", International Journal of Recent Trends in Engineering, Vol. 1, pp. 320-323, 2009.

[7] A. Bradecki, S. Jonas, "Physical and Chemical Processes During Firing of $ZrSiO_4$-Al_2O_3 Powders", Ceramic Materials, Vol. 63, pp. 22-26, 2011.

[8] S. Zhao, Y. Huang, C. Wang, X. Huang, J. Guo, "Sinterability of $ZrSiO_4/Al_2O_3$ Mixed Powders", Ceramics International, Vol. 29, pp. 49 –53, 2003.

[9] K. Y. Lee, E. D. Case, "Microwave Sintering of Alumina Matrix Zirconia Composites Using a Single-mode Microwave Cavity", Journal of Materials Science letters, Vol. 18, pp. 201-203, 1999.

[10] S. Zhao, Y. Huang, C. Wang, X. Huang, J. Guo, "Mullite Formation from Reaction Sintering of $ZrSiO_4/\alpha$-Al_2O_3 Mixtures, Materials Letters, Vol. 57, pp. 1716–1722, 2003.

[11] C. Zanelli, M. Dondi, M. Raimondo, G. Guarini, "Phase Composition of Alumina–Mullite–Zirconia Refractory Materials", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 30, pp. 29–35, 2010.

[12] T. Puclin, W.A. Kaczmarek, B.W. Ninham, "Dissolution of $ZrSiO_4$ After Mechanical Milling with Al_2O_3", Materials Chemistry and Physics, Vol. 40, pp. 105-109, 1995.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-08-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.4.5]