

بررسی اثر افزودن منیزیا بر خواص، تحولات فازی و ریزساختاری بدنه‌های ریخته‌گری ژلی زیرکونیایی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

آریا نیاززاده، حسین سرپولکی*

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، گرایش سرامیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

* hsarpoolaky@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۶ آبان ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۵ اردیبهشت ۱۳۹۹

کلید واژه:

زیرکونیای جزئی پایدار شده با منیزیا (Mg-PSZ); ریخته‌گری ژلی؛ استحاله‌ی فازی زیرکونیا.

چکیده:

زیرکونیای جزئی پایدار شده با منیزیا به سبب نقطه ذوب، استحکام مکانیکی، چقرمگی، مقاومت به شوک حرارتی و پایداری بالای شیمیایی بهترین گزینه برای نازل‌های ریخته‌گری مورد استفاده در صنعت فولادسازی است. برای ساخت این نازل‌ها از روش پرس ایزواستاتیک سرد استفاده می‌گردد؛ اما به کارگیری روش‌های فرآوری تر، به ساخت ارزان قیمت و دستیابی به خواص مشابه با نازل‌های ساخته شده با پرس ایزواستاتیک سرد، کمک می‌نماید. هدف از این پژوهش بررسی اثر منیزیا بر خواص، ساختار و ریزساختار بدنه‌های زیرکونیای جزئی پایدار شده با منیزیا به روش ریخته‌گری ژلی با استفاده از زیرکونیا مونوکلینیک و منیزیا ذوبی به عنوان مواد اولیه و آگار به عنوان عامل ژل‌کننده است. به منظور مشخصه‌یابی بدنه‌های ساخته شده از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و استحکام فشاری سرد (CCS) استفاده شد. براساس نتایج، بهترین نمونه با چگالی 4.91 g/cm^3 ، استحکام فشاری 363 MPa و کسر حجمی $18/77$ فاز مونوکلینیک ساخته شد که با خواص نازل‌های زیرکونیایی مورد استفاده در صنعت فولادسازی همخوانی دارد. با افزایش درصد منیزیا علاوه بر افزایش پایداری زیرکونیا، ایجاد شرایط زینتر در حضور فاز مایع، منجر به بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی می‌شود.

۱- مقدمه

در بین اکسیدهای سرامیکی، زیرکونیا به دلیل دارا بودن استحاله‌ی فازی، یکی از بهترین گزینه‌ها در زمینه‌ی خواص مکانیکی از جمله استحکام و چقرمگی است [۱]. بدنه‌ی زیرکونیایی بسته به نوع و مقدار پایدارکننده، خواص ویژه‌ای مانند چقرمگی بالا، مقاومت به سایش و مقاومت به

خوردگی برای کاربرد مورد نظر از خود به نمایش می‌گذارد [۲]. در سرامیک‌های پایه زیرکونیایی، سه نوع بدنه شامل زیرکونیای جزئی پایدار شده (مانند پایدار شده با منیزیا - Mg-PSZ^۱)، زیرکونیای تتراگونال چند بلور (مانند پایدار شده با ایتریا - Y-TZP^۲) و سرامیک‌های چقرمه شده با

¹ Magnesia Partially Stabilized Zirconia

² Yttria-Tetragonal Zirconia Polycrystal



زیرکونیا (آلومینا-¹ZTA) برای کاربردهای متفاوت عرضه شده‌اند [۳].

زیرکونیای پایدار شده با ایتریا به سبب ساختار یکنواخت و ریزدانه‌ی فاز تتراگونال، دارای استحکام مکانیکی فوق‌العاده بالایی است، اما به سبب لغزش مرزدانه‌ها در دمای بالا، دارای محدودیت دمایی کارکرد تا حداکثر 500°C می‌باشد [۴و۵]. در مقابل، زیرکونیای پایدار شده با منیزیا برای کاربردهای دما بالا طراحی شده و از لغزش مرزدانه‌ها در دمای بالا به دلیل ریزساختار غیریکنواخت جلوگیری شده است. همچنین به دلیل وجود استحاله‌ی فازی تتراگونال به مونوکلینیک، چقرمگی بالایی از خود نشان می‌دهد. آلومینای چقرمه شده با زیرکونیا، نسبت به آلومینا خواص مکانیکی بالاتر و نسبت به زیرکونیای پایدار شده قیمت تمام شده‌ی کمتری دارد که موجب مناسب بودن آن برای کاربردهای مقاومت به سایش و نیازمند چقرمگی می‌شود [۳و۶]. هنگام اعمال تنش و ایجاد ترک در زیرکونیای جزئی پایدار شده با منیزیا، استحاله فازی رسوب‌های تتراگونال به دوقلویی‌های مونوکلینیک با انبساط $3-5\%$ منجر به بسته شدن نوک ترک و توقف رشد آن می‌شود [۷]. مقدار منیزیا در این نوع زیرکونیا در محدوده $7-10\%$ درصد مولی و ریزساختار آن دارای زمینه‌ای مکعبی با پایداری در دماهای بالا است. زمینه‌ی مکعبی از فرآیند زینتر در دمای 1700°C (انحلال منیزیا درون شبکه زیرکونیا) حاصل می‌گردد و رسوب‌های درون‌دانه‌ای تتراگونال با عملیات حرارتی در دماهای پایین‌تر (فرآیند پیرسازی) ایجاد می‌شوند. البته با انجام عملیات حرارتی در شرایط کنترل شده امکان

دستیابی به سه فاز دیگر زیرکونیا شامل مونوکلینیک، اورتوگونال و فاز دلتا (ترکیب میانی با فرمول شیمیایی $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$) به صورت رسوب و دوقلویی فراهم می‌شود [۸و۹].

مورفولوژی رسوب‌های تتراگونال به دو شکل بیضوی یا عدسی مانند می‌باشد. در حالت عدسی مانند، جوانه‌زنی و رشد موازی با صفحات مکعبی رخ می‌دهد و در این حالت طول رسوب‌های تتراگونال نهایتاً به 250 نانومتر می‌رسد [۱۰]. در مقابل براساس مطالعات آنزیریس^۲ و همکارانش رسوب‌های بیضوی تتراگونال با اندازه کوچک‌تر از 1 میکرومتر روی دانه‌های نانومتخلخل مکعبی مشاهده می‌شود [۱۱]. مهم‌ترین ویژگی این رسوب‌های نیمه پایدار (علیرغم همدوس بودن با ذرات مکعبی تا پیش از رسیدن به اندازه بحرانی) توانایی استحاله مارتنزیتی تتراگونال به دوقلویی‌های مونوکلینیک است. این اتفاق می‌تواند ناشی از ناپایداری حرارتی (پیرسازی در شرایط زیریوتکتوئیدی و درشت شدن رسوب‌های تتراگونال)، ناپایداری مکانیکی (اعمال تنش و بار مکانیکی)، ناپایداری شیمیایی (وجود ناخالصی‌های موجود در مواد اولیه و یا وجود اکسیدهای ناپایدارکننده مانند SiO_2 و Al_2O_3) باشد که منجر به ناپایداری رسوب‌های تتراگونال و فاز مکعبی می‌شود [۱۵-۱۲]. همچنین ناپایداری سینتیکی در اثر رشد و رسیدن رسوب‌های تتراگونال به اندازه بحرانی، یکی دیگر از دلایل استحاله فازی زیرکونیا می‌باشد. این پدیده در هنگامی که قطعه به مدت طولانی در دمای بالاتر از استحاله یوتکتوئیدی (1100°C) تحت عملیات حرارتی قرار

² Aneziris

¹ Zirconia toughened Alumina



می‌گیرد، با رشد و افزایش اندازه رسوب‌های تتراگونال مشاهده می‌گردد [۱۶ و ۱۷]. استحاله تتراگونال به مونوکلینیک دارای ساختار نواری می‌باشد و نوار استحاله فازی دوقلوبی‌های تشکیل شده، موازی یا عمود بر جهت صفحات بلورین دانه‌های مکعبی می‌باشد [۱۸].

با توجه به نقطه ذوب بالای زیرکونیا (2680°C) و وجود استحاله فازی مارتنزیتی، این اکسید به یکی از کاندیدهای مناسب برای استفاده به عنوان نازل ریخته‌گری آلیاژهای فولاد و آلیاژهای مس تبدیل شده است [۱۹]. به طور معمول، برای ساخت این نوع نازل‌ها از زیرکونیای از پیش پایدار شده به عنوان ماده اولیه و به سبب نیاز به بدنه‌ای با توزیع یکنواخت چگالی، از روش پرس ایزواستاتیک سرد برای شکل‌دهی استفاده می‌گردد. به دلیل هزینه سرمایه‌گذاری بالا برای این نوع پرس، نگاه به روش‌های شکل‌دهی جایگزین برای یافتن روشی ارزان‌قیمت و با هزینه سرمایه‌گذاری کم اما با عملکرد و خواص مشابه، مورد توجه قرار گرفته است [۲۰].

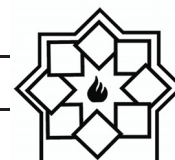
در مقابل روش‌های فرآوری خشک (مانند پرس پودر)، روش‌های فرآوری تر یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌های شکل‌دهی برای ساخت بدنه‌هایی با کیفیت بالا، یکنواختی چگالی و هندسه پیچیده می‌باشد [۲۱ و ۲۲]. در روش‌های فرآوری تر به دلیل کنترل بهتر بر فعل و انفعال ذره-ذره و افزایش یکنواختی فشردگی ذرات در حالت تر، ریزساختاری با عیوب کم‌تر و کوچک‌تر ایجاد می‌گردد. برخی از روش‌های شکل‌دهی تر شامل ریخته‌گری دوغابی، ریخته‌گری نواری، ریخته‌گری انعقادی مستقیم، قالب‌گیری تزریقی و ریخته‌گری ژلی می‌باشند. در این بین روش

ریخته‌گری ژلی به سبب ویژگی‌هایی مانند هزینه سرمایه‌گذاری ناچیز، قابلیت ساخت بدنه‌های متراکم و متخلخل با هندسه پیچیده، استحکام مکانیکی خام بالا و قابلیت ماشین‌کاری، می‌تواند روش مناسبی برای ساخت ارزان‌قیمت نازل‌های زیرکونیایی باشد [۲۳]. در روش ریخته‌گری ژلی از پلیمری شدن درجای دوغاب روان سرامیکی با بار جامد بالا و حاوی مونومر آلی یا عامل ژل‌کننده برای تثبیت ذرات استفاده می‌گردد [۲۴]. در ابتدای توسعه این روش، از اکریل‌آمید به عنوان مونومر آلی استفاده می‌شد، اما به سبب سمی بودن این مونومر، استفاده از سیستم‌های ژل‌کننده با سمیت کم یا فاقد سمیت پیشنهاد شد. در این بین، استفاده از عوامل ژل‌کننده فاقد سمیت مانند آلزینات‌ها، آگار و آگارز، نشاسته، پروتئین‌ها، کاراژینان و دیگر زیست پلیمرها مطرح شده است [۲۵ و ۲۶].

هدف از انجام این پژوهش، ساخت بدنه‌ی متراکم زیرکونیای پایدار شده با منیزیا به روش ریخته‌گری ژلی با عامل ژل‌کننده آگار و بررسی اثر افزودن منیزیا بر ریزساختار و خواص نهایی این نوع بدنه‌ها است.

۲- فعالیت‌های تجربی

برای ساخت بدنه‌های زیرکونیای جزئی پایدار شده با منیزیا، از پودر زیرکونیای مونوکلینیک (Zirconia ef-3, ZIROX Technologies, India) با میانگین اندازه ذرات ۳ میکرومتر و خلوص ۹۸ درصد، پودر منیزیای ذوبی با خلوص ۹۷/۵ درصد (IRP FM 97.5T, IRREP Co., Iran) با دانه‌بندی کوچکتر از ۴۵ میکرومتر، پودر آگار خوراکی، روانساز بر پایه اسید کربوکسیلیک (Dolapix CE64،



ارتفاع ۱ سانتی‌متر، از دستگاه استحکام سنج (Controls, Pilot 3, model 65-L11G2/C) استفاده شد. برای بررسی‌های فازی و اندازه‌گیری کسر حجمی فاز مونوکلینیک از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Bourevestnik مدل Dron-8 ساخت کشور روسیه و با استفاده از تابش تک رنگ $\text{CuK}\alpha$ بدست آمد. از step size و time per step به ترتیب 0.04° و 0.5° ثانیه استفاده گردید و زاویه گانیومتر از $5-80^\circ$ درجه انتخاب شد. آنالیز ساختار بلوری براساس الگوهای پراش اشعه ایکس با استفاده از نرم‌افزار Xpert HighScore Plus انجام شد. همچنین کسر حجمی فاز مونوکلینیک با استفاده از رابطه‌ی ۱ پیشنهاد شده توسط پورتر^۱ و هوئر^۲ محاسبه شد [۸].

$$V_m = \frac{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m}{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m + I(111)_{c+t}} \quad (1)$$

در رابطه‌ی ۱، V_m کسر حجمی فاز مونوکلینیک، I_m شدت پیک‌های فاز مونوکلینیک در صفحات بلورین (111) و $I_{c,t}$ ($\bar{1}11$) و $I_{c,t}$ شدت پیک فاز تتراگونال و مکعبی در صفحه بلورین (111) است.

ریزساختار و مورفولوژی فازها توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه TESCAN Vega II با ولتاژ ۳۰ kV، ساخت چک مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

در جدول ۲ خواص فیزیکی نمونه‌های پخت شده در کوره‌ی

(Zschimmer & Schwarz, Germany) و آب مقطر استفاده شد.

در ابتدا با استفاده از آب مقطر، روانساز و پودر زیرکونیای مونوکلینیک، دوغابی با بار جامد ۴۵ درصد حجمی آماده شد. سپس از ۰ تا ۴ درصد وزنی منیزیا نسبت به مقدار زیرکونیا به دوغاب اضافه شد تا ۵ نمونه با درصد‌های مختلف منیزیا (از ۰ تا ۴ درصد) آماده گردد. پس از آن محلول آبی ۲ درصد وزنی آگار به دوغاب زیرکونیایی اضافه شد. پس از اختلاط کامل محلول آگار و دوغاب در 75°C ، تخلیه دوغاب در قالب‌های پلی اتیلنی انجام گرفت و نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در محفظه‌ای در دمای 5°C نگهداری شدند. پس از خروج نمونه‌ها از قالب، خشک شدن نمونه‌های در دمای محیط به مدت ۴۸ ساعت انجام گرفت. نمونه‌ها در کوره تونلی به مدت ۱۲ ساعت در دمای 1680°C پخت شدند. لازم به ذکر است که کل زمان فرآیند پخت نمونه‌ها در کوره تونلی ۶۰ ساعت بود. در جدول ۱ نمونه‌ها براساس درصد منیزیا و دمای پخت کدگذاری شده‌اند.

جدول ۱- کدگذاری نمونه‌ها براساس درصد منیزیا

کد نمونه	درصد منیزیا	نوع کوره	دمای پخت ($^\circ\text{C}$)
1680-ZM0	۰	تونلی	۱۶۸۰
1680-ZM1	۱	تونلی	۱۶۸۰
1680-ZM2	۲	تونلی	۱۶۸۰
1680-ZM3	۳	تونلی	۱۶۸۰
1680-ZM4	۴	تونلی	۱۶۸۰

خواص فیزیکی (چگالی، تخلخل باز و جذب آب) به روش ارشمیدس و براساس استاندارد ASTM-C20 اندازه‌گیری شد و برای اندازه‌گیری استحکام فشاری نمونه‌ها با قطر ۲ و

¹ Porter

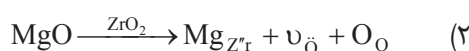
² Heuer



تونلی ارائه شده است. نمونه‌ی 1680-ZM0 به دلیل انبساط حجمی ناشی از استحاله فازي تتراگونال به مونوکلینیک در هنگام سرد شدن، پس از پخت تخریب شد. با توجه به مدت طولانی (۱۲ ساعت) و دمای پخت بالای این نمونه و مقدار کمتر تخلخل، در هنگام سرمایش، نمونه توانایی تحمل تنش ناشی از استحاله فازي را نداشته و دچار شکست شد.

در ابتدا با افزودن ۱ درصد منیزیا، چگالی نسبی بالا (۹۴٪) و تخلخل ظاهری و جذب آب کم مشاهده می‌گردد. اما با افزایش مقدار منیزیا به ۲ و ۳ درصد، افت چگالی و به دنبال آن تخلخل ظاهری و جذب آب افزایش می‌یابد. مجدداً با افزایش مقدار منیزیا به ۴ درصد افزایش چگالی و کاهش بسیار اندک در تخلخل ظاهری و جذب آب مشاهده می‌شود.

با توجه به نتایج و براساس رابطه ۲، در ابتدا با افزودن ۱ درصد منیزیا، به دلیل ایجاد عیب جای خالی اکسیژن در شبکه بلوری زیرکونیا بهبود زینتر و چگالش مشاهده می‌گردد [۱۹].



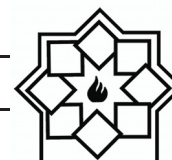
اما در مقابل، با افزایش مقدار منیزیا به ۲ درصد افت چگالی مشاهده می‌گردد. انتظار می‌رود با افزایش مقدار منیزیا، پایداری زیرکونیا و میزان فازهای تتراگونال و مکعبی (به ترتیب با چگالی ۶/۰۸ و ۶/۱ گرم بر سانتی‌مترمکعب) افزایش یابد. با توجه به چگالی پایین‌تر فاز مونوکلینیک (۵/۷ گرم بر سانتی‌مترمکعب) و مقدار کم فاز مایع ناشی از ناخالصی‌ها منیزیا (SiO₂ و CaO) در نمونه‌های ۲ و ۳ درصد منیزیا، انقباض حجمی ناشی از تشکیل فازهای

مکعبی و تتراگونال و همچنین مقدار کم فاز مایع که توانایی پر کردن فضای منقبض شده در ریزساختار را ندارد، دلیل کاهش چگالی و افزایش جذب آب و تخلخل ظاهری می‌باشد. اما با افزایش مقدار منیزیا و فاز مایع، بهبود زینتر [۲۷] و در نتیجه جبران انقباض حجمی ناشی از تشکیل فازهای تتراگونال و مکعبی در نمونه 1680-ZM4 مشاهده می‌گردد.

جدول ۲- خواص فیزیکی بدنه‌های زیرکونیایی پخت شده در کوره‌ی تونلی در دمای ۱۶۸۰°C

نمونه	چگالی (g.cm ⁻³)	تخلخل ظاهری (%)	جذب آب (%)
1680-ZM0	-	-	-
1680-ZM1	۵/۴۱±۰/۳۶	۳/۹۶±۰/۰۴	۰/۷۳±۰/۰۳
1680-ZM2	۵/۱۲±۰/۱۷	۶/۵۷±۰/۰۸	۱/۲۸±۰/۰۵
1680-ZM3	۴/۵۲±۰/۳۴	۱۷/۴۰±۰/۱۲	۳/۸۵±۰/۰۹
1680-ZM4	۴/۹۱±۰/۲۹	۱۷/۳۵±۰/۱۰	۳/۶۶±۰/۰۹

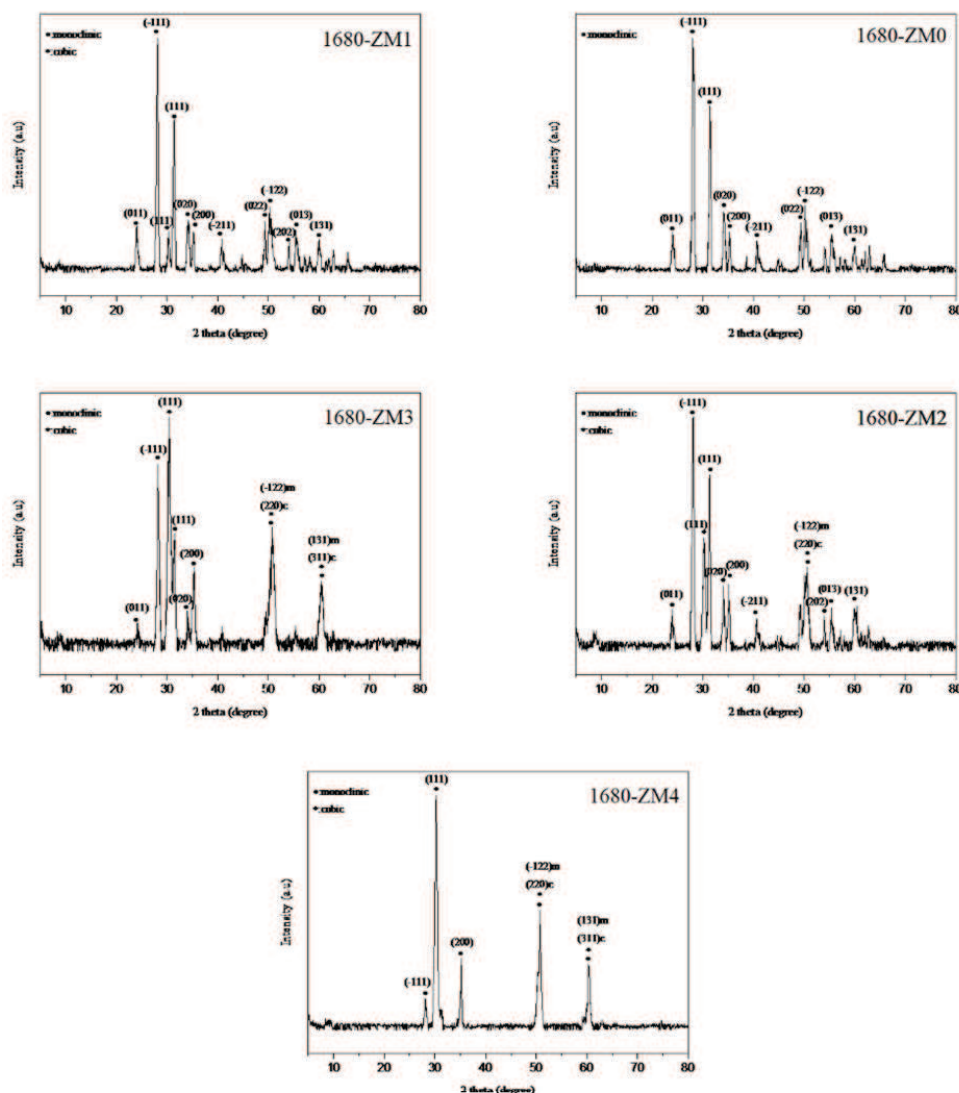
در جدول ۳ استحکام فشاری نمونه‌ها آورده شده است. روند تغییرات استحکام فشاری با روند تغییرات چگالی رابطه‌ی مستقیم دارد. در ابتدا با افزودن ۱ درصد منیزیا، استحکام فشاری قابل توجهی مشاهده می‌گردد که به دلیل اثر منیزیا به عنوان کمک زینتر می‌باشد. سپس با افزایش درصد منیزیا به ۲ درصد، استحکام تا ۱۰ درصد کاهش می‌یابد. با افزایش درصد منیزیا به ۳ و ۴ درصد، به دلیل افزایش پایداری زمینه با تشکیل فاز مکعبی و زینتر در حضور فاز مایع، بهبود چگالش و در نهایت استحکام فشاری حاصل می‌گردد [۲۰]. در بررسی آنالیز فازي (شکل ۱)، ابتدا تنها پیک فاز مونوکلینیک برای نمونه فاقد منیزیا مشاهده می‌گردد. با افزایش درصد منیزیا، شدت پیک (۱۱۱) مکعبی در زاویه ۳۰



جدول ۳- استحکام فشاری سرد نمونه‌های پخت شده

نمونه	استحکام فشاری سرد (MPa)
1680-ZM0	-
1680-ZM1	$324/83 \pm 2/53$
1680-ZM2	$290/37 \pm 1/97$
1680-ZM3	$319/45 \pm 5/22$
1680-ZM4	$362/24 \pm 3/72$

درجه افزایش یافته و شدت پیک‌های مونوکلینیک خصوصاً پیک‌های (۱۱۱) و (۱۱۱-) کاهش یافته که نشان‌دهنده افزایش درصد فاز مکعبی و پایداری زیرکونیا با افزایش مقدار منیزیا می‌باشد. همچنین در طیف XRD نمونه‌ها، اثری از فاز تتراگونال دیده نمی‌شود که به دلیل تبدیل فاز تتراگونال به مونوکلینیک در اثر استحاله فازی مارتنزیتی ناشی از تنش اعمال شده در هنگام خردایش و آماده سازی نمونه‌ها برای آنالیز فازی می‌باشد.



شکل ۱- طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ها



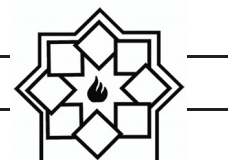
برای بررسی بهتر اثر مقدار منیزیا بر تحولات، با استفاده از رابطه ارائه شده [۸] کسر حجمی فاز مونوکلینیک محاسبه شد (جدول ۴). همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار منیزیا، کسر حجمی فاز مونوکلینیک کاهش می‌یابد که بیانگر پایداری زیرکونیا و افزایش کسر حجمی فاز مکعبی می‌باشد.

جدول ۴- کسر حجمی فاز مونوکلینیک در بدنه‌های پخت

شده	
نمونه	کسر حجمی فاز مونوکلینیک
1680-ZM0	$99/87 \pm 0/03$
1680-ZM1	$90/90 \pm 0/66$
1680-ZM2	$79/48 \pm 0/37$
1680-ZM3	$56/90 \pm 0/36$
1680-ZM4	$18/77 \pm 0/12$

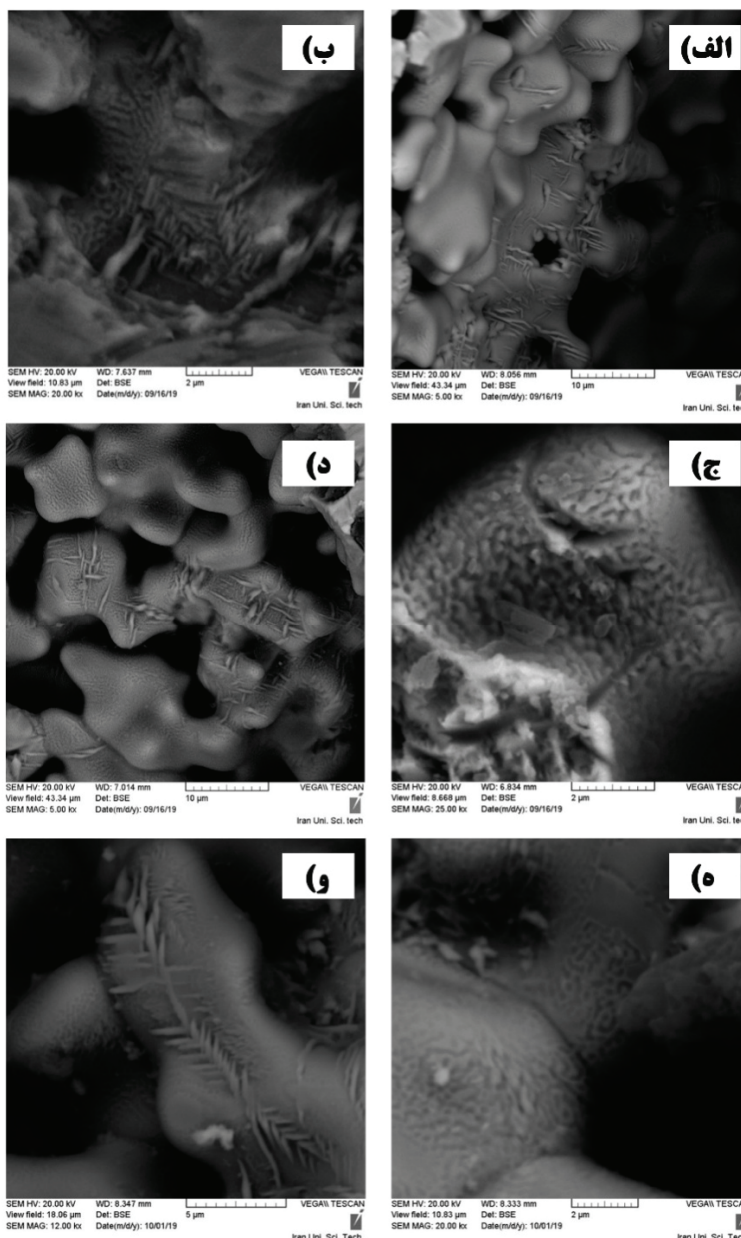
در شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های پخت شده در کوره‌ی تونلی آورده شده است. با توجه به تخریب نمونه 1680-ZM0 در هنگام سرمایش پس از فرآیند پخت، تصویری از ریزساختار این نمونه آورده نشده است. در تصویر (۲-الف) ریزساختار نمونه 1680-ZM1 دیده می‌شود که زمینه مکعبی به صورت دانه‌های نانومتخلخل به خوبی قابل مشاهده می‌باشد و همچنین وجود ذرات مدور و گرد شده بیانگر زینتر در حضور فاز مایع ناشی از ناخالصی‌ها می‌باشد. در ریزساختار این نمونه، دوقلویی‌های کشیده و در حال تبدیل از رسوب‌های تتراگونال به راحتی مشاهده می‌گردد. اندازه دوقلویی‌ها بالاتر از ۲ میکرومتر می‌باشد که با نتایج بررسی اثر آلومینا بر ناپایداری شیمیایی زیرکونیا توسط آنالیز و همکارانش همخوانی دارد [۱۱]. انتظار می‌رفت با افزودن منیزیا

رسوب‌های تتراگونال روی دانه‌های مکعبی مشاهده گردد، اما همانگونه که پیش از این اثر سرعت سرد شدن و ماندگاری در دمای پایین‌تر از استحاله زیریوتکتوئیدی (1100°C) بر تغییرات فازی و تشکیل فاز مونوکلینیک مورد مطالعه قرار گرفته بود [۱۷]، با کاهش سرعت سرمایش احتمال انجام تجزیه یوتکتوئیدی و تبدیل فاز مکعبی و رسوب‌های تتراگونال به فاز مونوکلینیک وجود دارد. در نتیجه، دلیل حضور دوقلویی‌های مونوکلینیک، تبدیل رسوب‌های تتراگونال ناشی از ناپایداری حرارتی در اثر سرعت آهسته سرمایش در کوره تونلی در دماهای زیر 1100°C می‌باشد. تصویر ریزساختار نمونه 1680-ZM2 در شکل (۲-ب) آورده شده است. در این ریزساختار، دانه‌های گرد شده مکعبی همراه با دوقلویی‌های کشیده‌ی مونوکلینیک (با طول حدوداً ۲ میکرومتر) دیده می‌شود. زاویه ۹۰ درجه‌ای دوقلویی‌های شکل گرفته نشان دهنده استحاله فازی تتراگونال به مونوکلینیک در اثر سرعت آهسته سرمایش می‌باشد. در شکل (۲-ج و د) تصاویر ریزساختار نمونه 1680-ZM3 آورده شده است. حضور دانه‌های مکعبی گرد شده در شکل ۴-ج مشاهده می‌گردد و مشابه با نمونه‌های قبلی، در شکل ۴-د حضور دوقلویی‌های مونوکلینیک (با اندازه حدوداً ۲ میکرومتری) با ساختار نواری روی دانه‌های مکعبی مشاهده می‌گردد. با توجه به افزایش درصد منیزیا و افزایش میزان فاز مکعبی زمینه از مقدار حضور دوقلویی‌های مونوکلینیک کاسته شده است که نشانگر توزیع یکنواخت منیزیا در ریزساختار می‌باشد. در شکل (۲-ه و و) تصاویر ریزساختار نمونه 1680-ZM4 آورده شده است که در شکل ۲-ه تشکیل ذرات مکعبی و



به راحتی دیده می‌شود. در این نمونه‌ها با افزایش مقدار منیزیا، تشکیل دوقلویی‌های مونوکلینیک به تدریج کاهش یافت و در نمونه 1680-ZM4، دوقلویی‌ها به ندرت در زمینه یافت می‌شدند.

گردشگری ذرات بیانگر زینتر در حضور فاز مایع (ناشی از ناخالصی‌های منیزیا) مشاهده می‌شود. همچنین در شکل ۲- و تشکیل دوقلویی‌های مونوکلینیک با اندازه حدود ۲ میکرومتری و دارای ساختار نواری روی ذرات مکعبی زمینه



شکل ۲- ریزساختار نمونه‌ها پخت شده در کوره تونلی، الف) 1680-ZM1، ب) 1680-ZM2، ج و د) 1680-ZM3 و ه و و) 1680-ZM4. دانه‌های مدور مکعبی زمینه همراه با دوقلویی‌های مونوکلینیک با طول ۲ میکرومتر مشاهده می‌گردد. لازم به ذکر است با افزایش درصد منیزیا از شدت دوقلویی‌های مونوکلینیک کاسته شد.



مراجع

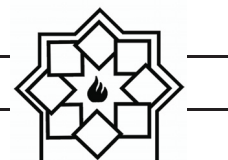
- [1] M. Marmach, D. Servent, R. Hannink, M. Murray, M. V. Swain, "Toughened PSZ ceramics-their role as advanced engine components ", SAE Technical Paper, No. 830318, 1983.
- [2] K. Narayanan, C. Sakthivel, I. Prabha, "MgO-ZrO₂ mixed nanocomposites: fabrication methods and applications ", Materials Today Sustainability, Vol. 25, pp. 137-141, 2019.
- [3] N. Claussen, "Microstructural design of zirconia-toughened ceramics (ZTC) ", Science and technology of zirconia, Vol. 2, pp. 258-266, 1983.
- [4] C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves, L. M. Moroney, "EXAFS study of yttria stabilized zirconia ", American Ceramic Society, Vol. 69.3, pp. 272-277, 1986.
- [5] J. R. Kelly, I. Denry, "Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview ", Dental materials, Vol. 24.3, pp. 289-298, 2008.
- [6] E. C. Subbarao, H. S. Maiti, K. K. Srivastava, "Martensitic transformation in zirconia ", Physica status solidi, Vol. 21.1, pp. 9-40, 1974.
- [7] S. J. Burns, M. Swain, "Fracture toughness of MgO-partially stabilized zirconia specimens with KR-curve behavior from transformation toughening ", American Ceramic Society, Vol. 69.3, pp. 226-230, 1986.
- [8] D. L. Porter, A. H. Heuer, "Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ) ", American Ceramic Society, Vol. 60, pp. 183-185, 1977.
- [9] Z. Liu, A. E. C. Spargo, "High-resolution transmission electron microscopy and electron-energy-loss spectroscopy study of the phase Mg₂Zr₅O₁₂ in MgO-partially stabilized zirconia ", Philosophical Magazine, Vol. 81, pp. 625-636, 2001.
- [10] S. C. Farmer, A. H. Heuer, R. H. J. Hannink, "Eutectoid decomposition of magnesia partially stabilized zirconia ",

با افزودن منیزیا حتی در مقادیر کم (۱ درصد)، اثری از ذرات زیرکونیای مونوکلینیک اولیه دیده نمی‌شود که به دلیل دمای بالا و زمان طولانی فرایند پخت می‌باشد که به انحلال بهتر منیزیا کمک کرده و شیب غلظت منیزیا در ریزساختار ایجاد نشده است. همچنین با افزایش مقدار منیزیا، میزان فاز مایع ناشی از ناخالصی‌های منیزیا (CaO و SiO₂) افزایش می‌یابد که به گرد شدگی دانه‌های مکعبی می‌انجامد. بهبود زیترینگ در کنار پایداری زیرکونیا دلایل اصلی بهبود خواص نمونه 1680-ZM4 نسبت به دیگر نمونه‌ها می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش ساخت بدنه‌ی زیرکونیایی متراکم به روش ریخته‌گری ژلی با استفاده از آگار به عنوان عامل ژل‌کننده با موفقیت انجام شد. براساس آزمایش‌های انجام شده نتایج زیر بدست آمد:

- منیزیا در مقادیر کم با ایجاد عیب جای خالی اکسیژن و در مقادیر بالا با ایجاد زینتر در حضور فاز مایع به متراکم شدن و بهبود خواص فیزیکی کمک می‌نماید.
- با افزایش درصد منیزیا، کسر حجمی فاز مونوکلینیک کاهش یافت و به طور همزمان در هنگام فرایند پخت، پایداری زیرکونیا نیز انجام گرفت.
- شرایط پخت و سرعت سرمایش نمونه‌های بر میزان مکعبی شدن زمینه و تشکیل دوقلوبی‌های مونوکلینیک اثر قابل توجهی دارد.
- بهترین نمونه با چگالی ۴/۹۱ g/cm³، استحکام فشاری ۳۶۳ مگاپاسکال و کسر حجمی ۱۸/۷۷ فاز مونوکلینیک ساخته شد که به خواص نازل‌های زیرکونیایی مورد استفاده در صنعت فولادسازی نزدیک می‌باشد.



- 27-34, 1987.
- [19] J. Lamon, A. Thorel, D. Broussaud, "Influence of long-term ageing upon the mechanical properties of partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) for heat-engine applications ", *Materials Science*, Vol. 21.7, pp. 2277-2282, 1986.
- [20] S. C. Farmer, L. H. Schoenlein, A. H. Heuer, "Precipitation of $Mg_2Zr_5O_{12}$ in MgO-Partially stabilized zirconia ", *American Ceramic Society*, Vol. 66.7, pp. 107-109, 1983.
- [21] S. Rak, E. Schuring, W. Tazelaar, "Advanced forming techniques in ceramics ", *European Ceramic Society*, Vol. 22.4, pp. 19-24, 2001.
- [22] R. Gilissen, J. P. Erauw, E. Luyten, "Gelcasting, a near net shape technique ", *Materials & Design*, Vol. 21.4, pp. 251-257, 2000.
- [23] J. Yang, J. Yu, Y. Huang, "Recent developments in gelcasting of ceramics ", *European Ceramic Society*, Vol. 31.14, pp. 2569-2591, 2011.
- [24] X. Wang, Z. Xie, Y. Huang, Y. B. Cheng, "Gelcasting of silicon carbide based on gelation of sodium alginate ", *Ceramic International*, Vol. 28, pp. 865-871, 2002.
- [25] I. Santacruz, M. I. Nieto, R. Moreno, "Alumina bodies with near-to-theoretical density by aqueous gelcasting using concentrated agarose solutions ", *Ceramics International*, Vol. 31.3, pp. 439-445, 2005.
- [26] M. Lombardi, V. Nagileri, J. M. Tulliani, L. Montanaro, "Gelcasting of dense and porous ceramics by using a natural gelatin ", *Porous Materials*, Vol. 16.4, pp. 393-400, 2009.
- [27] U. Dworak, W. Burger. "Dilatation behavior of two differently heat treated commercial magnesia partially stabilized zirconia ", *American Ceramic Society*, Vol. 69.7, pp. 578-579, 1986.
- American Ceramic Society, Vol. 70.6, pp. 431-440, 1987.
- [11] C. G. Aneziris, E. M. Pfaff, H. R. Maier, "Fine grained Mg-PSZ ceramics with titania and alumina or spinel additions for near net shape steel processing ", *European Ceramic Society*, Vol. 20.11, pp. 1729-1737, 2000.
- [12] A. I. B. Rondão, M. R. Soares, D. M. Tobaldi, A. Ferreira, J. A. Labrincha, "A combined structural, microstructural and dilatometric analysis of Mg-PSZ ", *European Ceramic Society*, Vol. 38.4, pp. 1769-1777, 2018.
- [13] C. Weigelt, S. Giersberg, C. Wnzel, C. G. Aneziris, "Screening of the interactions between Mg-PSZ and TRIP steel and its alloys during sintering ", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 12.6, pp. 486-492, 2010.
- [14] L. Jiang, S. Guo, Y. Bian, M. Zhang, W. Ding, "Effect of sintering temperature on mechanical properties of magnesia partially stabilized zirconia refractory ", *Ceramics International*, Vol. 42.9, pp. 10593-10598, 2016.
- [15] A. O. Zhigachev, V. Rodaev, A. Umrikhin, Y. Golovin, "The effect of silica content on microstructure and mechanical properties of calcia-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramic ", *Ceramics International*, Vol. 45.1, pp. 627-633, 2019.
- [16] R. H. J. Hannink, "Microstructural development of sub-eutectoid aged MgO- ZrO_2 alloys ", *Materials Science*, Vol. 18.2, pp. 457-470, 1983.
- [17] I. Nettleship, R. Stevens, "The effect of cooling rate on the phase transformations in Mg-PSZ " *British Ceramics Transactions*, Vol. 86.6, pp. 183-186, 1987.
- [18] A. H. Heuer, V. Lanteri, R. Chaim, "HREM of coherent precipitates in ZrO_2 alloys", *Ultramicroscopy*, Vol. 22, pp.