

## مقایسه تأثیر اکسید کروم و اکسید منگنز بر خواص مکانیکی و ریز ساختار

## کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکینا

نوع مقاله: علمی پژوهشی

امید اکبری، هودسا مجیدیان\*، لیلا نیکزاد، اسمعیل صلاحی

البرز، کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک

\* h-majidian@merc.ac.ir

## چکیده:

کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکینا با استفاده از روش سینتر واکنشی میان پودرهای آلومینا و زیرکینا تهیه و تأثیر دو افزودنی اکسید کروم و اکسید منگنز بر خواص آنها بررسی شد. مقدار ۲ و ۴ درصد وزنی از هر اکسید به ترکیب مواد اولیه افزوده و پس از پرس، نمونه‌ها در دمای ۱۶۳۰ درجه سینتر شدند. نتایج نشان داد که اکسید کروم موجب کاهش چگالش، استحکام و سختی نمونه‌ها شده در حالی که اکسید منگنز موجب افزایش چگالش، استحکام و سختی می‌شود. همچنین ریزساختار کامپوزیت تهیه شده با اکسید کروم یکنواخت و همگن‌تر شده و اندازه دانه‌ها نسبتاً ریزتر شد؛ در حالی که برخلاف خواص مکانیکی بهبود یافته با اکسید منگنز، این افزودنی موجب رشد دانه‌های زمینه کامپوزیت شد. فاز مرز دانه‌ای تشکیل شده در نمونه دارای اکسید منگنز نیز مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر اکسید کروم و منگنز بر ترکیب فازهای نهایی کامپوزیت یعنی تشکیل مولایت و زیرکینای تتراگونال متفاوت از یکدیگر بود.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۳ مرداد ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۳ خرداد ۱۳۹۹

## کلید واژه:

کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکینا؛  
اکسید کروم؛ اکسید منگنز؛ مرز  
دانه.

## ۱- مقدمه

آلومینا به عنوان یکی از سرامیک‌های متداول و در دسترس، در بسیاری از صنایع مورد استفاده می‌باشد. کاربرد چشمگیر آلومینا در صنایع گوناگون به دیرگدازی، سختی، استحکام و قیمت مناسب آن نسبت داده می‌شود. با این حال تردی و چقرمگی شکست پایین آلومینا نسبت به دیگر کامپوزیت‌ها و عدم مقاومت به شوک حرارتی آن مشکلاتی را به وجود می‌آورد؛ به‌ویژه در صنایعی که به استحکام دما بالا نیاز

است، کاربرد آلومینا بسیار محدود می‌شود [۱، ۲]. از این رو پژوهشگران تلاش کرده‌اند تا با افزودن مواد مختلف و تهیه کامپوزیت‌های آلومینایی، ویژگی‌های آن را بهبود دهند. تحقیقات بسیار زیادی در این زمینه انجام شده است. با نگاهی به روند پیشرفت کامپوزیت‌های سرامیکی بر پایه آلومینا می‌توان دریافت که استفاده از مواد مختلفی چون زیرکینا، مولایت، کاربیدسیلیسیوم و غیره توانسته است ویژگی‌های مفیدی را مانند استحکام شکست، چقرمگی، مقاومت به خوردگی، مقاومت سایشی و غیره را بهبود



هزینه تولید این کامپوزیت است [۹]. مواد اولیه آلومینا و زیرکن انتخاب شد تا از روش سینتر واکنشی جهت تهیه کامپوزیت استفاده شود. زیرکن تا حدودی نسبت به زیرکنیا، در دسترس تر و ارزان قیمت تر است و پس از تجزیه در دمای حدود ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد، به زیرکنیا و سیلیس تبدیل می شود. سیلیس با آلومینای موجود در سیستم واکنش کرده و مولایت را تشکیل می دهد. در صورتی که نسبت میان آلومینا و زیرکن، استوکیومتری انتخاب شود، تمام آلومینا مصرف شده و کامپوزیت مولایت-زیرکنیا برجای می ماند [۱۰].

هدف از انجام این مطالعه بررسی تأثیر دو افزودنی اکسید کروم و اکسید منگنز بر ویژگی های نهایی کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکنیا است. در مورد تأثیر افزودنی های مختلف مانند منیزیا، سریا، ایتریا و غیره در سیستم مولایت-زیرکنیا بسیار مطالعه شده و نشان داده شده است که برخی از افزودنی ها می توانند موجب کاهش دمای سینتر، افزایش تشکیل مولایت و در نتیجه کاهش ضریب انبساط حرارتی کامپوزیت، بهبود سینتر و ... شوند [۱۱-۱۳]. گرچه مطالعاتی در مورد خواص سایشی، مقاومت به شوک حرارتی، مقاومت به خوردگی و روش های مختلف سینتر این کامپوزیت ها دیده می شود ولی مطالعات و بررسی تأثیر افزودنی ها بیشتر در ترکیب استوکیومتری مولایت-زیرکنیا محدود شده است؛ در حالی که در ترکیب کامپوزیت مورد نظر این مطالعه، فاز غالب آلومینا و به همراه ذرات مولایت و زیرکنیا است که کاربرد و ترکیب این دو کامپوزیت، متفاوت است. در خصوص ترکیب انتخاب شده ی فعلی، مقالات بسیار کمی دیده می شود. پژوهشگران نشان دادند که

بخشد؛ به طوری که همچنان پژوهشگران به دنبال طراحی های گوناگون و استفاده از مواد سرامیکی مختلف می باشند [۳، ۴]. در میان کامپوزیت های سرامیکی، می توان به کامپوزیت های آلومینا-زیرکنیا، آلومینا-مولایت، آلومینا-مولایت-زیرکونیا و کامپوزیت های آلومینا-کاربید سیلیسیم اشاره کرد. یکی از بهترین سیستم ها از نظر پژوهشگران، کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکنیا یا AMZ است که ویژگی مکانیکی مطلوبی دارد. این کامپوزیت در دیواره کوره ذوب شیشه، نازل ها، بلانچرها و غیره کاربرد دارند [۵، ۶]. کامپوزیت های AMZ شامل ذرات مولایت و زیرکنیا در زمینه آلومینا می باشند که ویژگی های مکانیکی و مقاومت به شوک حرارتی بهتری نسبت به کامپوزیت های آلومینا-مولایتی و آلومینا-زیرکنیایی دارند. مقاومت خوردگی این کامپوزیت بسیار بالا است و در محدوده وسیعی از دما ویژگی های مکانیکی عالی دارند. نتایج مطالعات پژوهشگران نشان داده که کامپوزیت تهیه شده با ۱۵٪ زیرکن و ۸۵٪ آلومینا، بهترین استحکام و چقرمگی شکست را دارد [۷، ۸]. از اینرو در این مطالعه تلاش می شود تا در مورد کامپوزیت تهیه شده با این نسبت وزنی، بررسی های بیشتری انجام شود.

در این پژوهش تأثیر افزودنی های مختلف بر ویژگی های کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکنیای تهیه شده از مواد اولیه (آلومینا و زیرکن) بررسی شد. آلومینا و زیرکن مواد اولیه تهیه کامپوزیت های سرامیکی مورد استفاده در نازل ها و آجرهای دیرگداز دیواره کوره هستند که در چند سال اخیر مورد توجه قرار گرفته اند. آنچه مهم است کاربردی کردن این کامپوزیت در مصارف داخلی و کم کردن هرچه بیشتر



عنوان یکی از افزودنی‌هایی که بر بدنه‌های خالص زیرکینیا یا آلومینا [۲۰-۲۵] به تنهایی بررسی شده است، در نظر گرفته شد. استفاده از این اکسید موجب افزایش چگالی و کاهش تخلخل بدنه‌های آلومینایی و از سویی موجب رشد ناهمگن دانه‌های آلومینا خواهد شد [۲۶] ولی درصد بهینه اکسید منگنز برای رسیدن به خواص بهینه باید تعیین شود. بنابراین تأثیر دو افزودنی مذکور بر تخلخل، ترکیب فاز نهایی، استحکام، سختی و ریزساختار کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکینیا تهیه شده در این پژوهش بررسی شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

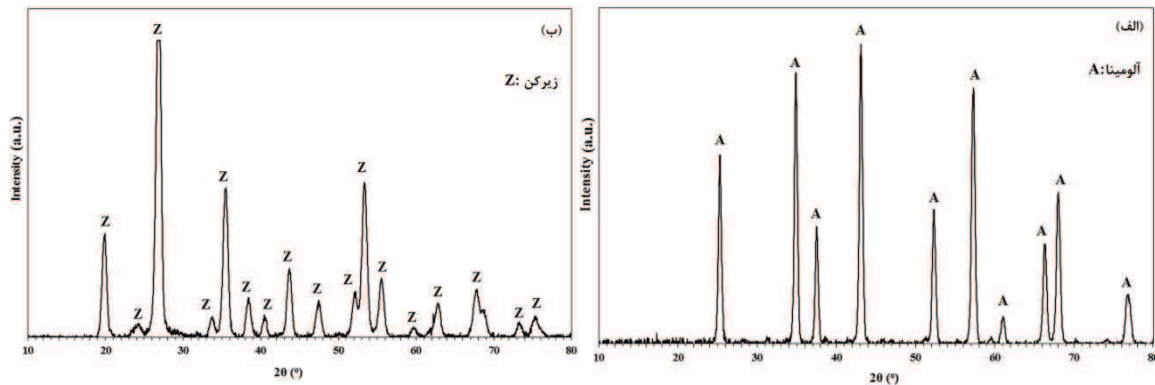
در این پژوهش اکسیدهای منگنز و کروم به عنوان افزودنی با پودر آلومینا و زیرکین (جدول ۱) مخلوط و در آسیاب ماهواره‌ای با گلوله‌های آلومینایی آسیاب تر شدند. الگوی پراش پرتو ایکس مواد اولیه در شکل ۱ آورده شده است.

ترکیب منیزیا و تیتانیا موجب افزایش مقدار زیرکینیا تترائگونال ولی کاهش خواص مکانیکی کامپوزیت AMZ می‌شود [۱۴]، کلسیا موجب تشویق سینتر واکنشی و افزایش چگالش می‌شود [۱۵]؛ کلسیا موجب جلوگیری از تشکیل مولایت و رشد دانه‌ها شده ولی منیزیا موجب بهبود چگالش، تجزیه‌ی سریع‌تر زیرکن و تشکیل بیشتر مولایت می‌شود [۱۶]، اکسیدکروم موجب بهبود خواص مکانیکی می‌شود [۱۷، ۱۸]. در پژوهش باکر و همکارانش [۱۹] آلومینا و زیرکن با نسبت‌های ۴۵/۵ به ۵۴/۵ تا ۱۷ به ۷۶/۵ به همراه منیزیا سینتر شد. با افزودن منیزیا تجزیه‌ی زیرکن به طور قابل توجهی افزایش یافت.

در این پژوهش، اکسیدکروم به عنوان یکی از افزودنی‌های متعارف و در دسترس، که توسط دیگر محققان بررسی شده و نتیجه‌ی مطلوبی را داده است، انتخاب شد. اکسید کروم در افزایش چگالی و بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت مولایت- زیرکینیا نقش دارد. اکسیدمنگنز نیز به

جدول ۱- ویژگی‌های مواد اولیه مورد استفاده

زیرکن	آلومینا	آنالیز و مشخصات ماده
۰/۵۰	۹۹/۸	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۳۴/۱۰	۰/۰۸	SiO <sub>2</sub>
۶۴/۴۰	-	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>
-	۰/۰۱	Na <sub>2</sub> O
-	۰/۰۲	CaO
۰/۳	۰/۰۳	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
-	۰/۰۶	MgO
۰/۷۰	-	TiO <sub>2</sub>
۱/۵	۰/۵-۰/۸	متوسط اندازه ذرات (میکرومتر)



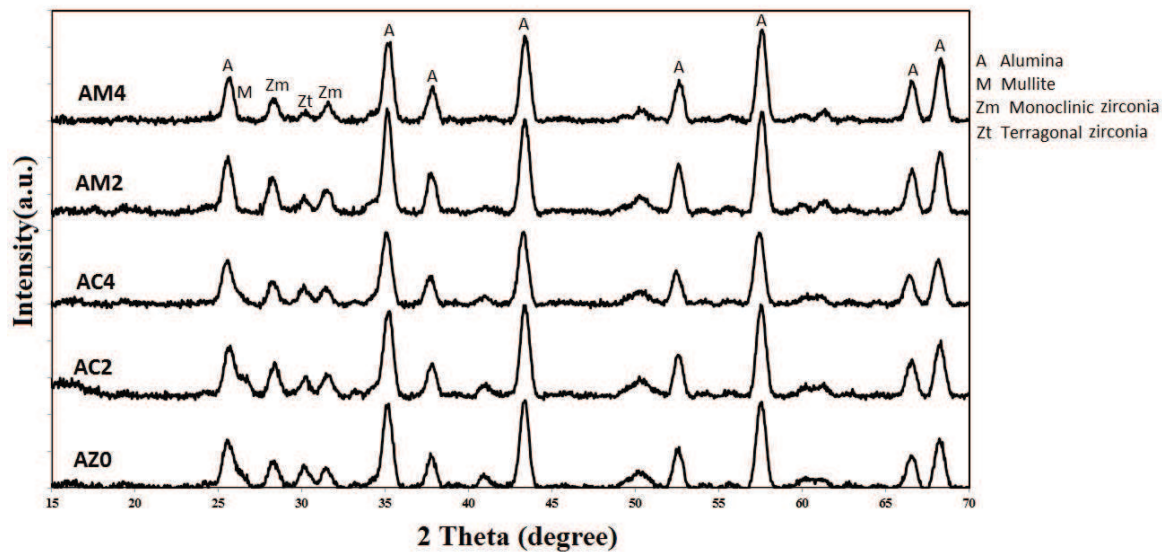
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس (الف) آلومینا و (ب) زیرکن

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- XRD

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده در شکل ۲ آورده شده است. فازهای آلومینا، مولایت و زیرکنیا در این نمونه‌ها دیده شد. تفاوت چندانی میان فازهای این کامپوزیت‌ها وجود نداشت. زیرکن کاملاً تجزیه شده بود و پیک آن در نمونه‌ها دیده نشد. پس از تجزیه‌ی زیرکن، فازهای زیرکنیا و سیلیس حاصل شده که از واکنش آلومینا با سیلیس، مولایت تشکیل می‌شود. از آنجا که مقدار آلومینا در ترکیب اولیه بسیار زیاد است، آلومینای اضافی در سیستم باقی می‌ماند و ترکیب نهایی، کامپوزیتی از زمینه آلومینا با ذرات پراکنده‌ی زیرکنیا و مولایت خواهد بود. مقداری زیرکنیای تتراگونال نیز علاوه بر زیرکنیای منوکلینیک در نمونه‌ها دیده شد. در نمونه‌ی AC2 مقدار تشکیل مولایت بیشتر است. تأثیر اکسید کروم بر کاهش فاز زیرکنیای منوکلینیک و افزایش زیرکنیای تتراگونال گزارش شده است [۲۷]. گزارش شده است که اکسید کروم مانع از تشکیل مولایت می‌شود زیرا ساختار شبکه‌ای آلومینا و اکسید کروم مشابه است و اکسید کروم به راحتی وارد ساختار آلومینا شده و از واکنش آن با سیلیس و تشکیل مولایت جلوگیری می‌کند [۱۸].

افزودنی‌ها در مقادیر مختلف (۲، ۰ و ۴٪ وزنی) به پودرهای آلومینا و زیرکن با نسبت ۸۵ به ۱۵ درصد وزنی افزوده شد. برای همگنی بهتر از ۰/۵٪ پراکنده‌ساز دولاپیکس CE64 استفاده و نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت آسیاب شدند. این درصدها و اعداد، با توجه به مطالعات انجام شده انتخاب شدند. سپس مواد آسیاب شده، خشک و با استفاده از دو الک، گرانول شد؛ سپس با فشار ۴۰۰ مگاپاسکال پرس شد. پس از شکل‌دهی، نمونه‌ها در کوره معمولی در دمای ۱۶۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت سینتر شده و ویژگی‌های آنها از جمله تخلخل (با روش ارشمیدس، حداقل ۳ نمونه)، آنالیز XRD، استحکام خمشی سه نقطه‌ای (ASTM-C1161، ۵ نمونه با ابعاد ۵×۵×۲۵ میلی‌متر مکعب و سرعت اعمال بار ۱ میلی‌متر بر دقیقه)، سختی (بار ۱۵ کیلوگرم، ۱۵ ثانیه) بررسی شد. برای بررسی ریزساختار، نمونه‌ها در ابتدا تا سنباده ۲۰۰۰ پولیش شدند، سپس فرایند اچ حرارتی برای آنها در دمای ۱۴۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. برای شناسه گذاری نمونه‌ها از شناسه‌های A0 برای نمونه اولیه، AM2 و AM4 برای نمونه‌های با ۲ و ۴ درصد اکسید منگنز، AC2 و AC4 برای نمونه‌های با ۲ و ۴٪ اکسید کروم استفاده شد.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های AM4 و AM2، AC4، AC2، A0

نفوذ کم در مرز دانه و درون شبکه مولایت، تشکیل مولایت به دما و زمان نسبتاً بالایی نیاز دارد. همچنین، قابلیت سینتر پودر زیرکن از آلومینا کمتر است و در نتیجه افزودن زیرکن به آلومینا موجب کاهش سینترپذیری آن می‌شود. در جدول ۲ دیده می‌شود که با استفاده از اکسید کروم، تخلخل ظاهری افزایش می‌یابد در حالی که با استفاده از اکسید منگنز تخلخل نمونه‌ها کم می‌شود. در مطالعات دیگران نیز گزارش شده است که حضور افزودنی اکسید کروم [۱۸] و اکسید منگنز [۲۰] موجب بهبود سینترپذیری و چگالی آلومینا می‌شود؛ زیرا اکسید منگنز موجب افزایش سرعت سینتر و رشد دانه‌ها شده و مکانیزم نفوذ را از مرز دانه‌ای به نفوذ درون دانه‌ای تغییر می‌دهد. علاوه بر این، افزودنی‌ها موجب تشکیل فاز مایع سیلیسی می‌شوند که ممکن است سینترپذیری را بهبود دهند. گزارشی نیز مبنی بر افزایش تخلخل و در نتیجه کاهش خواص مکانیکی آلومینا با حضور اکسید کروم وجود دارد [۲۸] که در آن علت افزایش تخلخل، افزایش زاویه دی هدرال از ۲۵ به ۳۰ درجه (زاویه میان

در نمونه‌های دارای اکسید منگنز تغییری در مقدار مولایت دیده نشد ولی مقدار زیرکنیای تتراگونال کمتر شده است. همان طور که در ادامه دیده می‌شود، اکسید منگنز موجب رشد دانه‌ها می‌شود؛ زیرکنیای حاصل از تجزیه‌ی زیرکن، از نوع تتراگونال است که ممکن است در حین فرایند سرد کردن به منوکلینیک استحاله یابد. با بزرگ شدن دانه‌های زیرکنیا، نیز احتمال استحاله آنها به فاز منوکلینیک بیشتر می‌شود در نتیجه از شدت پیک زیرکنیای تتراگونال کاسته شده است.

### ۳-۲- سینترپذیری

درصد تخلخل ظاهری کامپوزیت‌های تهیه شده در جدول ۲ آورده شده است. استفاده از افزودنی‌ها جایگاه مطالعاتی ویژه‌ای در سینتر سرامیک‌ها دارد. گرچه از سینتر واکنشی آلومینا و زیرکن به‌عنوان روشی ساده با استفاده از موادی ارزان و در دسترس یاد می‌شود، ولی رسیدن به چگالی بالا در کامپوزیت حاصل از آن مشکل است؛ زیرا به علت ضریب



قابلیت نفوذ مرز دانه آلومینای دوپ شده با منگنز افزایش می‌یابد. در مقالات ارکالفا [۲۹، ۳۰] گزارش شده است که یون منگنز اندازه کوچکتری از آلومینیم دارد و می‌تواند مسیرهای نفوذ را سریع‌تر کند، در نتیجه چگالش آلومینا بهبود یافته و حرکت یون‌ها و نفوذ آنها بیشتر می‌شود.

### ۳-۳- خواص مکانیکی

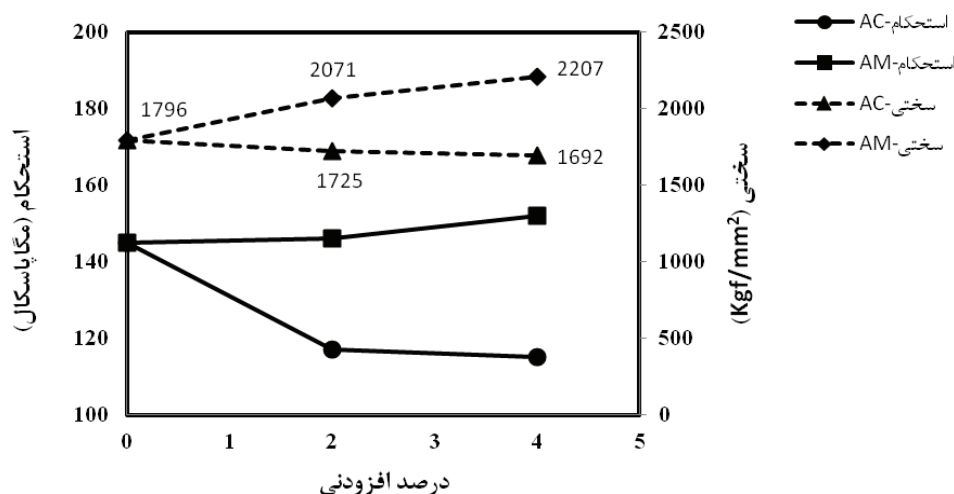
نتایج حاصل از ارزیابی خواص مکانیکی در شکل ۳ آورده شده است. استحکام نمونه‌های تهیه شده با افزودنی اکسید کروم، کاهش یافته ولی استحکام نمونه‌های تهیه شده با اکسید منگنز افزایش یافته است. در جدول ۲ دیده شد که با حضور اکسید کروم، تخلخل نمونه‌ها افزایش یافت؛ از آنجا که استحکام رابطه مستقیمی با تخلخل دارد، کاهش استحکام نمونه‌های AC به تخلخل بیشتر آنها ارتباط دارد. در جایی گزارش شده است که اکسید کروم موجب افزایش اندازه دانه زمینه و در نتیجه کاهش استحکام می‌شود [۱۳، ۳۰]؛ این مورد را باید بر اساس مشاهدات ریزساختاری بررسی کرد. در بخش ریزساختاری دیده می‌شود که اکسید کروم موجب کاهش اندازه دانه شده است؛ اگر سینتر شدن این نمونه‌ها کامل انجام می‌شد، استحکام نمونه‌ها افزایش خوبی را نشان می‌داد. در خصوص حضور اکسید منگنز می‌توان با توجه به جدول ۲ بیان داشت که کاهش نسبی تخلخل، موجب افزایش استحکام نمونه‌ها شده است. با توجه به ریزساختار درشت این نمونه‌ها، اگر چگالش بهتر نمی‌شد، استحکام کمتری به دست می‌آمد. به نظر می‌رسد دو عامل اندازه دانه و چگالش نقش مهمی در خواص کامپوزیت تهیه شده دارد.

دانه‌ها و فاز مایع سیلیسی) با حضور اکسید کروم بیان شده است؛ هرچه زاویه دی هدرال بیشتر باشد، نفوذ فاز مایع سیلیسی به مرز دانه‌ها محدودتر و در نتیجه چگالش کمتر می‌شود. اکسید کروم سینترپذیری آلومینا را کم می‌کند؛ زیرا مقادیر کمی کروم حین عملیات پخت تبخیر شده که این امر را دلیلی بر افزایش تخلخل زمینه دانسته‌اند [۱۳]. از سویی، اکسید منگنز موجب تشکیل فاز مایع سیلیسی و افزایش نفوذپذیری می‌شود (این موضوع در بخش ریزساختاری تأیید می‌شود). به نظر می‌رسد که افزایش سرعت سینتر با حضور اکسید منگنز، علاوه بر تشکیل فاز شیشه سیلیسی، به خاطر یون‌های منگنز با دو بار مثبت است که مکان کاتیونی را اشغال می‌کنند و در نتیجه غلظت جای خالی یون اکسیژن را می‌افزایند.

### جدول ۲- درصد تخلخل ظاهری کامپوزیت‌های تهیه شده

شناسه کامپوزیت	درصد تخلخل ظاهری
A0	۱/۵۷±۰/۴
AC2	۲/۱۶±۰/۷
AC4	۲/۴۹±۰/۴
AM2	۱/۴۱±۰/۵
AM4	۱/۰۸±۰/۳

رونک [۲۵] ۰/۵ تا ۰/۵٪ وزنی  $MnO_2$  را به آلومینا دوپ و گزارش کرد که چگالی بالک با افزایش اکسید منگنز تا حدود ۱/۵٪ افزایش و پس از آن کاهش یافت. علت کاهش چگالی پس از درصد خاص اکسید منگنز، افزایش تخلخل در ساختار است. نتایج وی نشان داده است که اکسید منگنز موجب افزایش چگالی آلومینا به ویژه در دماهای پایین می‌شود زیرا



شکل ۳- استحکام و سختی کامپوزیت‌های تهیه شده با افزودنی اکسید کروم و اکسید منگنز

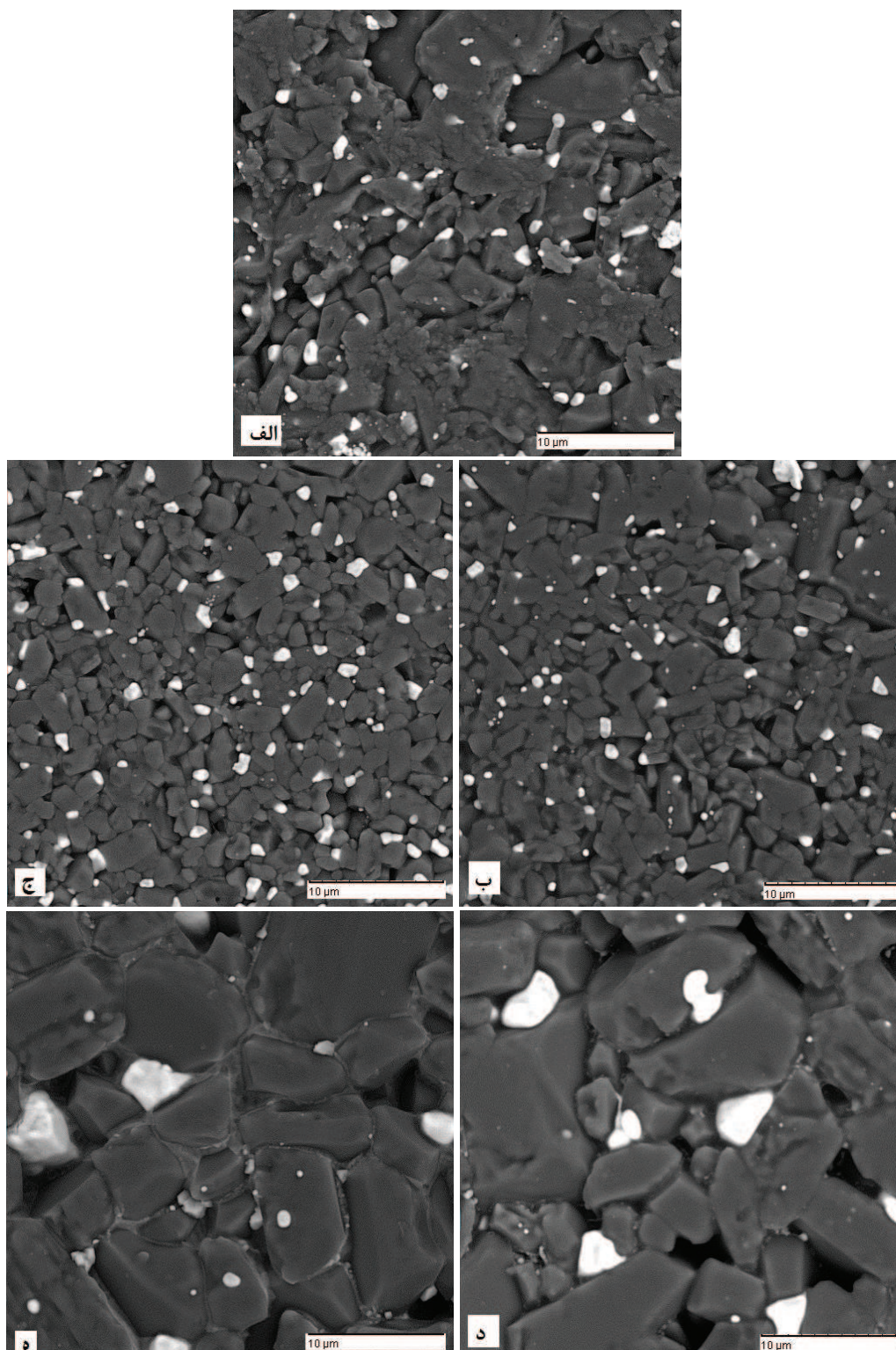
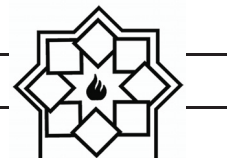
تشخیص نیستند. توزیع نسبتاً یکنواختی از زیرکینا در زمینه دیده می‌شود. تخلخل در نمونه‌های تهیه شده نیز وجود دارد.

در تصویر ۴ الف برخی از دانه‌ها رشد کرده و به هم پیوسته‌اند؛ سطح وسیعی از دانه‌های چسبیده با توزیع ناهمگن در این تصویر دیده می‌شود. اندازه دانه‌ها کمتر از ۵ میکرومتر گزارش می‌شود؛ در حالی که در تصویرهای ۴ ب و ج این وضعیت دیده نمی‌شود. به نظر می‌رسد ریزساختار نمونه‌های دارای اکسید کروم یکنواخت‌تر شده است و این نمونه‌ها از توزیع همگن و مناسب‌تری از فازها برخوردارند. در شکل ۴ ب و ج به روشنی قابل تشخیص است که اندازه دانه‌های زمینه نیز کمتر شده است. اندازه دانه‌های نمونه‌های تهیه شده با اکسید کروم، کمتر از ۳ میکرومتر گزارش می‌شود. به نظر می‌رسد با افزایش اکسید کروم تا ۴٪ وزنی، اندازه دانه‌ها کمتر نیز شده‌اند. همچنین در مرز دانه‌ها نیز فازی تشخیص داده نشد. این در حالی است که گزارش‌هایی مبنی بر رشد اندازه دانه‌های آلومینا با حضور اکسید کروم [۲۷] و کاهش اندازه دانه‌های آلومینا با حضور آن [۳۲] وجود دارد.

سختی رابطه مستقیمی با چگالی بدنه دارد. همانند روند مشاهده شده برای استحکام، مقدار سختی کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکینا با حضور اکسید کروم کاهش و با حضور اکسید منگنز افزایش یافته است. مقدار اندک کاهش سختی با حضور اکسید کروم توسط کانتز [۳۱] و سینگ [۳۲] گزارش و ناچیز شمرده شده است. گزارش شده است که [۲۵] اکسید منگنز موجب افزایش سختی آلومینا می‌شود و بیشترین مقدار سختی با ۵٪ وزنی افزودنی به دست آمده است. در مقاله دیگری [۲۶] تأثیر مثبت اکسید منگنز را بر استحکام و سختی آلومینا هنگامی ذکر کرده‌اند که مقدار افزودنی بیش از ۰/۵٪ باشد.

### ۳-۴- ریزساختار

ریزساختار کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکینای تهیه شده با افزودنی‌های مورد نظر در شکل ۴ آورده شده است. زمینه با رنگ خاکستری روشن نشانگر آلومینا، رنگ خاکستری تیره نشانگر مولایت و دانه‌های سفید زیرکینا هستند. مقدار دانه‌های مولایت کم است و به راحتی قابل

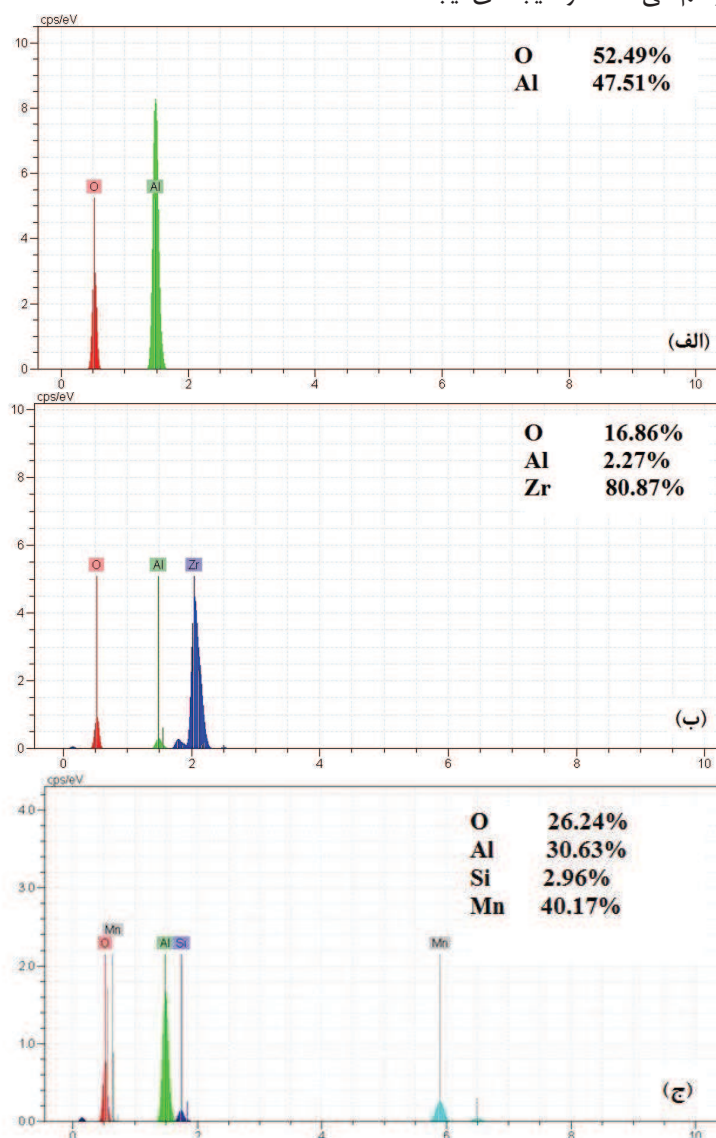


شکل ۴- ریزساختار کامپوزیت‌های AMZ تهیه شده (الف) A0، (ب) AC2، (ج) AC4، (د) AM2 و (ه) AM4



مسیر نفوذ سریع، فرایند رشد اضافی دانه تشویق می‌شود [۳۳]. رشد افراطی دانه‌ها با حضور حتی ۱٪ وزنی اکسید منگنز گزارش شده است که دانه‌هایی تا ۱۰۰ میکرومتر نیز ایجاد می‌شود [۲۶]. در مرز دانه‌های آلومینا در نمونه‌های دارای اکسید منگنز، فاز جدیدی قابل مشاهده است که آنالیز آن در شکل ۵ آورده شده است.

در شکل ۴ و ۵ به روشنی رشد قابل توجه دانه‌های آلومینا و زیرکینا قابل مشاهده است؛ اندازه دانه‌های آلومینا به حدود ۱۰ میکرومتر رسیده است و دانه‌های زیرکینا نیز رشد قابل توجهی داشتند. گزارش شده است که کاتیون‌های منگنز دو ظرفیتی در مکان‌های آلومینیم سه ظرفیتی جانشین می‌شوند و با ایجاد جای خالی شبکه‌ای، مسیر نفوذ سریع را در دانه‌ها در حین سینتر فراهم می‌کنند. در نتیجه‌ی ایجاد



شکل ۵- آنالیز EDS (الف) آلومینا، (ب) زیرکینا و (ج) مرز دانه در نمونه AM4



نتایج کاملاً متفاوتی دیده شد؛ اکسید کروم چگالش، استحکام و سختی را کاهش داد ولی دانه‌های زمینه را ریزتر کرده و مقدار مولایت و زیرکنیای تشکیل شده در کامپوزیت نهایی بیشتر بود. فاز مرز دانه‌ای در کامپوزیت تهیه شده با اکسید منگنز وجود داشت و با افزایش مقدار افزودنی، ضخامت بیشتری از آن دیده شد. بنابراین برای افزایش چگالش زمینه از اکسید منگنز و برای افزایش چقرمگی باید از اکسید کروم استفاده کرد زیرا موجب تشکیل زیرکنیای تتراگونال بیشتری شده و ریزساختار دانه ریزتری را نتیجه می‌دهد.

## مراجع

- [1] Poowancum, S. Watcharamaisakul, "Effect of nano-oxide addition on mechanical properties of alumina-mullite-zirconia composites", *Advances in Materials Research*, Vol. 1102, pp. 87–90, 2015.
- [2] A. M. Abyzov, "Aluminum oxide and alumina ceramics (review). Part 1. Properties of  $Al_2O_3$  and commercial production of dispersed  $Al_2O_3$ ", *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 60, pp. 24–32, 2019.
- [3] M. M. S. Wahsh, R. M. Khattab, M. Awaad, "Thermo-mechanical properties of mullite/zirconia reinforced alumina ceramic composites", *Materials and Design*, Vol. 41, pp. 31–36, 2012.

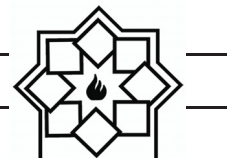
با ۴٪ اکسید منگنز مقدار این فاز و ضخامت آن بیشتر شده است. در مقالات گزارش شده است [۲۹] که این فاز می‌تواند اسپینل تشکیل شده میان آلومینا و اکسید منگنز ( $Al_2MnO_4$ ) باشد. اگر مقدار فاز مایع زیاد باشد، به بستن حفرات و افزایش چگالی بالک کمک می‌کند. تشکیل محلول جامد منگنز در آلومینا نیز گزارش شده که به صورت فاز مرز دانه‌ای بین دانه‌ها یا فاز دوم تنها در آلومینای دوپ شده با ۱/۵–۰/۵٪ وزنی اکسید منگنز که در دمای ۱۵۵۰ درجه به مدت ۲ ساعت سینتر شده باشند، دیده شده است [۲۵]. تصور بر این است که افزودن اکسید منگنز موجب تشکیل فاز دوم میان دانه‌ها می‌شود. یک ترکیب یوتکتیک در دمای ۱۵۲۰ درجه در ضلع غنی از اکسید منگنز سیستم دوتایی آلومینا-اکسید منگنز وجود دارد. این موضوع پیشنهاد می‌دهد که یک فاز مایع تکه تکه در حین فرایند سینتر در دمای بیش از ۱۵۵۰ درجه تشکیل می‌شود [۳۳]. همچنین حضور فاز دوم بین دانه‌ای به دو شکل لایه پیوسته و شکل‌های نامنظم، به این دلالت می‌کند که مکانیزم کنترل کننده، فرایند نفوذ مرز دانه است [۲۰، ۲۶].

## ۴- نتیجه‌گیری

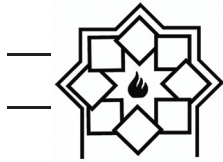
کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکنیا با استفاده از سینتر واکنشی میان آلومینا و زیرکن تهیه شد. تأثیر ۲ و ۴ درصد افزودنی اکسید کروم و اکسید منگنز بر چگالش، ریزساختار، ترکیب فاز، استحکام و سختی بررسی شد. اکسید منگنز موجب افزایش چگالش، استحکام و سختی شد ولی از سویی رشد دانه‌های زمینه را افزایش داد و مقدار زیرکنیای تتراگونال کمتری در نهایت در ترکیب کامپوزیت حاصل شد. در مورد اکسید کروم



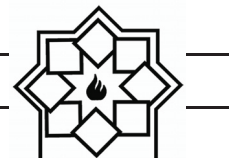
- composites obtained by reaction sintering Part II. R-Curve behavior", *Journal of Materials Science*, Vol. 35, pp. 2815–2824, 2000.
- ه. مجیدیان، ل. نیکزاد، ت. عبادزاده، ح. اسلامی شاهد، [۹] "همجوشی کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکنیا با استفاده از حرارت دهی مایکروویو"، مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، دوره ۱۰، ۱۳۹۳، ۷۱۱–۷۲۲.
- ه. مجیدیان، ل. نیکزاد، ح. اسلامی شاهد، ت. عبادزاده، [۱۰] "استفاده از آندالوزیت به منظور تهیه کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکنیا با حرارت دهی مایکروویو و کوره معمولی"، فصلنامه پدیده‌های نوین در علوم و مهندسی مواد، دوره ۱، ۱۳۹۵، ۱–۲۱.
- [11] S. Abdolazizi, R. Naghizadeh, S. Baghshahi, "The comparison of MgO and TiO<sub>2</sub> additives role on sintering behavior and microstructure of reaction-sintered alumina-zirconia-mullite composite", *Advanced Ceramic Progress*, Vol. 1, pp. 11–17, 2015.
- [12] P. Kumar, M. Nath, A. Ghosh, H.S. Tripathi, "Thermo-mechanical properties of mullite-zirconia composites derived from reaction sintering of zircon and sillimanite beach sand: Effect of CaO", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 26, pp. 2397–2403, 2016.
- [4] R. Nasrollahnezhad, H. Majidian, L. Nikzad, T. Ebadzadeh, "The effect of zircon on long-time corrosion resistance of alumina", *Advanced Ceramic Progress*, Vol. 3, pp. 41–48, 2017.
- [5] C. Aksel, "Mechanical properties of alumina-mullite-zircon refractories", *Key Engineering Materials*, Vol. 264-268, pp. 1791–1794, 2004.
- [6] H. Majidian, L. Nikzad, H. Eslami-Shahed, T. Ebadzadeh, "Effect of short milling time and microwave heating on phase evolution, microstructure and mechanical properties of alumina-mullite-zirconia composites", *International Journal of Materials Research*, Vol. 106, pp. 1269–1279, 2015.
- [7] H. Majidian, L. Nikzad, H. Eslami-Shahed, T. Ebadzadeh, "Phase evolution, microstructure, and mechanical properties of alumina-mullite-zirconia composites prepared by Iranian andalusite", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 13, pp. 1024–1032, 2016.
- [8] A. C. Mazzei, J. A. Rodrigues, V. C. Pandolfelli, "Alumina-mullite-zirconia



- titania as additive", *Cerâmica*, Vol. 59, pp. 487–494, 2013.
- [18] D. Chandra, B. Mishra, G. C. Das, U. Sengupta, S. Maitra, "Role of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on formation of reaction sintered dense  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  based refractory materials", *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 52, pp. 370–379, 2013.
- [19] I. M. Bakr, M. M. S. Wahsh, "Fabrication and characterization of multiphase ceramic composites based on zircon–alumina–magnesia mixtures", *Materials and Design*, Vol. 35, pp. 99–105, 2012.
- [20] H. Erkalfa, Z. Misirli, T. Baykara. "The effect of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{MnO}_2$  on densification and microstructural development of alumina", *Ceramics International*, Vol. 24, pp. 81–90, 1998.
- [21] S. Ramesh, M. Amiriyan, S. Meenaloshini, R. Tolouei, M. Hamdi, J. Pruboloksono, W. D. Teng, "Densification behaviour and properties of manganese oxide doped Y-TZP ceramics", *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 3583–3590, 2011.
- [22] S. Ramesh, W. J. Kelvin Chew, C. Y. Tan, J. Purboloksono, A. M Noor, M. A. Hassan, U. Sutharsini, M. Satgunam, W. [13] S. Maitra, S. Pal, S. Nath, R. Londa, "Role of  $\text{MgO}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  additives on the properties of zirconia-mullite composites" *Ceramics International*, Vol. 28, pp. 819–826, 2002.
- [14] E. Rocha-Rangel, S. Díaz Torre, M. Umemoto, H. Miyamoto, H. Balmori-Ramírez, "Zirconia–mullite composites consolidated by spark plasma reaction sintering from zircon and alumina", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 88, pp. 1150–1157, 2005.
- [15] L. Tiwari, S. Mishra, D. Kumar, R. K. Sinha, "Reaction sintering behaviour of alumina-zircon system", *Transactions of Indian Ceramic Society*, Vol. 60, pp. 130–136, 2001.
- [16] D. Chandra, G. Das, S. Maitra, "Comparison of the role of  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$  additives on the microstructures of reaction-sintered zirconia-mullite composite", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 12, pp. 771–782, 2015.
- [17] D. Chandra, G. C. Das, U. Sengupta, S. Maitra, "Studies on the reaction sintered zirconia-mullite-alumina composites with



- International, Vol. 28, pp. 195–200, 2002.
- [27] A. Zahirani A. Azhara, H. Mohameda, M.M. Ratnamb, Z.A. Ahmad, "The effects of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  addition on microstructure and fracture toughness of ZTA ceramic composite", Journal of Nuclear Relation Technology, Vol. 10, pp. 9–15, 2013.
- [28] H. Tomaszewski, "Effects of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  additions on the sintering and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ", Ceramics International, Vol. 8, pp. 60–64, 1982.
- [29] H. Erkalfa, Z. Misirli, M. Demirci, C. Toy, T. Bayha, "The Densification and microstructural development of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with manganese oxide addition", Journal of European Ceramic Society, Vol. 15, pp. 165–171, 1995.
- [30] H. Bian, Y. Yang, Y. Wang, W. Tian, H. Jiang, Z. Hu, W. Yu, "Effect of microstructure of composite powders on microstructure and properties of microwave sintered alumina matrix ceramics." Journal of Materials Science and Technology, Vol. 29, pp. 429–433, 2013.
- D. Teng, "Influence of manganese on the sintering properties of tetragonal zirconia", Ceramic Silikáty, Vol. 57, pp. 28–32, 2013.
- [23] S. M. Kwa, S. Ramesh, L. T. Bang, Y. H. Wong, W. J. Kelvin Chew, C. Y. Tan, J. Purbolaksono, H. Misran, W. D. Teng, "Effect of sintering holding time on the properties and low temperature degradation behavior of manganese oxide doped Y-TZP ceramic", Journal of Ceramic Process Research, Vol. 16, pp. 193–198, 2015.
- [24] J. R. Keski, I. B. Cutler, "Effect of manganese oxide on sintering of alumina", Journal of American Ceramic Society-Discussions and Notes, Vol. 48, pp. 653–654, 1965.
- [25] C. Chuen Rong, "Effects of manganese (IV) oxide on the physical, mechanical and microstructural properties of alumina", B.S. Thesis, University Tunku Abdul Rahman, 2011.
- [26] M. Sathiyakumar, F.D. Gnanam, "Influence of  $\text{MnO}$  and  $\text{TiO}_2$  additives on density, microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ", Ceramics



- (Cr-ZTA) cutting insert in high speed machining of steel", *Ceramics International*, Vol. 42, pp. 3338–3350, 2016.
- [33] C. Toy, M. Demirci, S. Onurlu, M. Sadik Tasar, T. Baykara, "A colloidal method for manganese oxide addition to alumina powder and investigation of properties", *Journal of Materials Science*, Vol. 30, pp. 4183–4187, 1995.
- [31] M. Kuntz, R. Krüger, "The effect of microstructure and chromia content on the properties of zirconia toughened alumina", *Ceramics International*, Vol. 44, pp. 2011–2020, 2018.
- [32] B. K. Singh, B. Mondal, N. Mandal, "Machinability evaluation and desirability function optimization of turning parameters for Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped zirconia toughened alumina