فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۹، شماره‌ی ۳، پاییز ۱۳۹۹

مقایسه تأثیر اکسیدکروم و اکسیدمنگنز بر خواص مکانیکی و ریزساختار کامپوزیت‌های آلومینا–مولایت–زیرکنیا

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

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۳ مرداد ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۳ خرداد ۱۳۹۹

کلید واژه:

کامپوزیت آلومینا–مولایت–زیرکنیا؛ اکسید کروم؛ اکسید منگنز؛ مرز دانه.

چکیده:

کامپوزیت‌های آلومینا–مولایت–زیرکنیا با استفاده از روش سینتر واکنشی میان پودرهای آلومینا و زیرکن تهیه و تأثیر دو افزودنی اکسیدکروم و اکسیدمنگنز 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 اکسیدکروم موجب کاهش چگالش، استحکام و سختی نمونه‌ها شده در حالی که اکسیدمنگنز موجب افزایش چگالش، استحکام و سختی می‌شود. همچنین ریزساختار کامپوزیت تهیه شده با اکسیدکروم یکنواخت و همگن‌تر شده و اندازه دانه‌ها نسبتاً ریزتر شد؛ در حالی که برخلاف خواص مکانیکی بهبود یافته با اکسیدمنگنز، این افزودنی موجب رشد دانه‌های زمینه کامپوزیت شد. فاز مرز دانه‌ای تشکیل شده در نمونه دارای اکسیدمنگنز نیز مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر اکسیدکروم و منگنز بر ترکیب فازهای نهایی کامپوزیت یعنی تشکیل مولایت و زیرکنیای تتراگونال متفاوت از یکدیگر بود.

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 به‌وجود 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 زیرکنیا، مولایت، کاربیدسیلیسیوم و غیره توانسته است ویژگی‌های مفیدی را مانند استحکام شکست، چقرمگی، مقاومت به خوردگی، مقاومت سایشی و غیره را بهبود

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-13]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.3.2.4]

بخشد؛ به‌طوری که همچنان پژوهشگران به دنبال طراحی‌های گوناگون و استفاده از مواد سرامیکی مختلف می‌باشند [۳، ۴]. در میان کامپوزیت‌های سرامیکی، می‌توان به کامپوزیت‌های آلومینا-زیرکنیا، آلومینا-مولایت، آلومینا-مولایت-زیرکونیا و کامپوزیت‌های آلومینا-کاربیدسیلیسیم اشاره کرد. یکی از بهترین سیستم‌ها از نظر پژوهشگران، کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکنیا یا AMZ است که ویژگی مکانیکی مطلوبی دارد. این کامپوزیت در دیواره کوره ذوب شیشه، نازل‌ها، بلانجرها و غیره کاربرد دارند [۵، ۶]. کامپوزیت‌های AMZ شامل ذرات مولایت و زیرکنیا در زمینه آلومینا می‌باشند که ویژگی‌های مکانیکی و مقاومت به شوک حرارتی بهتری نسبت به کامپوزیت‌های آلومینا-مولایتی و آلومینا-زیرکنیایی دارند. مقاومت خوردگی این کامپوزیت بسیار بالا است و در محدوده وسیعی از دما ویژگی‌های 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 می‌شود تا در مورد کامپوزیت تهیه شده با این نسبت وزنی، بررسی‌های بیشتری انجام شود.

در این پژوهش تأثیر افزودنی‌های مختلف بر ویژگی‌های کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکنیای تهیه شده از مواد اولیه (آلومینا و زیرکن) بررسی شد. آلومینا و زیرکن مواد اولیه تهیه کامپوزیت‌های سرامیکی مورد استفاده در نازل‌ها و آجرهای دیرگداز دیواره کوره هستند که در چند سال اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند. آنچه مهم است کاربردی کردن این کامپوزیت در مصارف داخلی و کم کردن هرچه بیشتر هزینه تولید این کامپوزیت است [۹]. مواد اولیه آلومینا و زیرکن انتخاب شد تا از روش سینتر واکنشی جهت تهیه کامپوزیت استفاده شود. زیرکن تاحدودی نسبت به زیرکنیا، در دسترس‌تر و ارزان قیمت‌تر است و پس از تجزیه در دمای حدود ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد، به زیرکنیا و سیلیس تبدیل می‌شود. سیلیس با آلومینای موجود در سیستم واکنش کرده و مولایت را تشکیل می‌دهد. در صورتی که نسبت میان آلومینا و زیرکن، استوکیومتری انتخاب شود، تمام آلومینا مصرف شده و کامپوزیت مولایت-زیرکنیا برجای می‌ماند [۱۰].

هدف از انجام این مطالعه بررسی تأثیر دو افزودنی اکسیدکروم و اکسیدمنگنز بر ویژگی‌های نهایی کامپوزیت آلومینا-مولایت-زیرکنیا است. در مورد تأثیر افزودنی‌های مختلف مانند منیزیا، سریا، ایتریا و غیره در سیستم مولایت-زیرکنیا بسیار مطالعه شده و نشان داده شده است که برخی از افزودنی‌ها می‌توانند 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 روش‌های مختلف سینتر این کامپوزیت‌ها دیده می‌شود ولی مطالعات و بررسی تأثیر افزودنی‌ها 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 شده‌ی فعلی، مقالات بسیار کمی دیده می شود. پژوهشگران نشان دادند که

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-13]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.3.2.4]

ترکیب منیزیا و تیتانیا موجب افزایش مقدار زیرکنیای تتراگونال 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- زیرکنیا نقش دارد. اکسیدمنگنز نیز به عنوان یکی از افزودنی‌هایی که بر بدنه‌های خالص زیرکنیا 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-زیرکنیای تهیه شده در این پژوهش بررسی شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

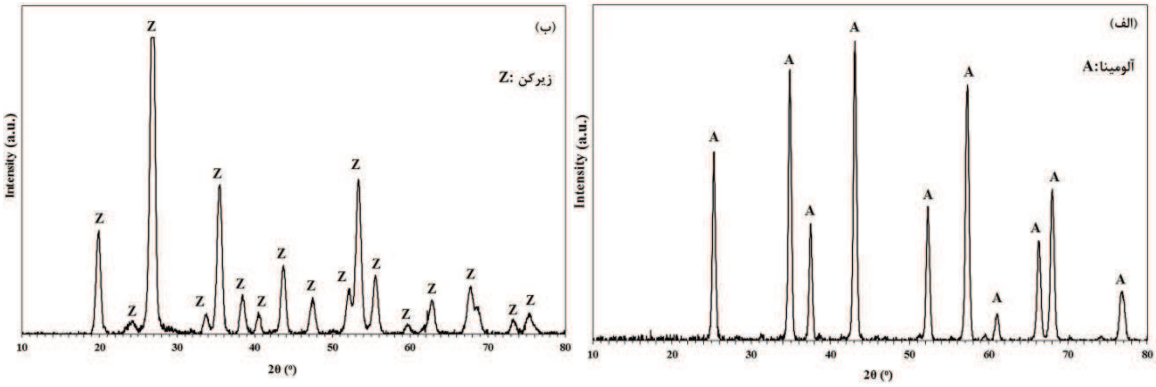
در این پژوهش اکسیدهای منگنز و کروم به عنوان افزودنی با پودر آلومینا و زیرکن (جدول ۱) مخلوط و در آسیاب ماهواره‌ای با گلوله‌های آلومینایی آسیاب تر شدند. الگوی پراش پرتو ایکس مواد اولیه در شکل ۱ آورده شده است.

جدول ۱- ویژگی‌های مواد اولیه مورد استفاده

آنالیز و مشخصات ماده	آلومینا	زیرکن
Al_2O_3	۹۹/۸	۰/۵۰
SiO_2	۰/۰۸	۳۴/۱۰
ZrO_2+HfO_2	-	۶۴/۴۰
Na_2O	۰/۰۱	-
CaO	۰/۰۲	-
Fe_2O_3	۰/۰۳	۰/۳
MgO	۰/۰۶	-
TiO_2	-	۰/۷۰
متوسط اندازه ذرات (میکرومتر)	۰/۵-۰/۸	۱/۵

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-13]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.3.2.4]



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

افزودنی‌ها در مقادیر مختلف (۰، ۲ 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٪ اکسیدکروم استفاده شد.

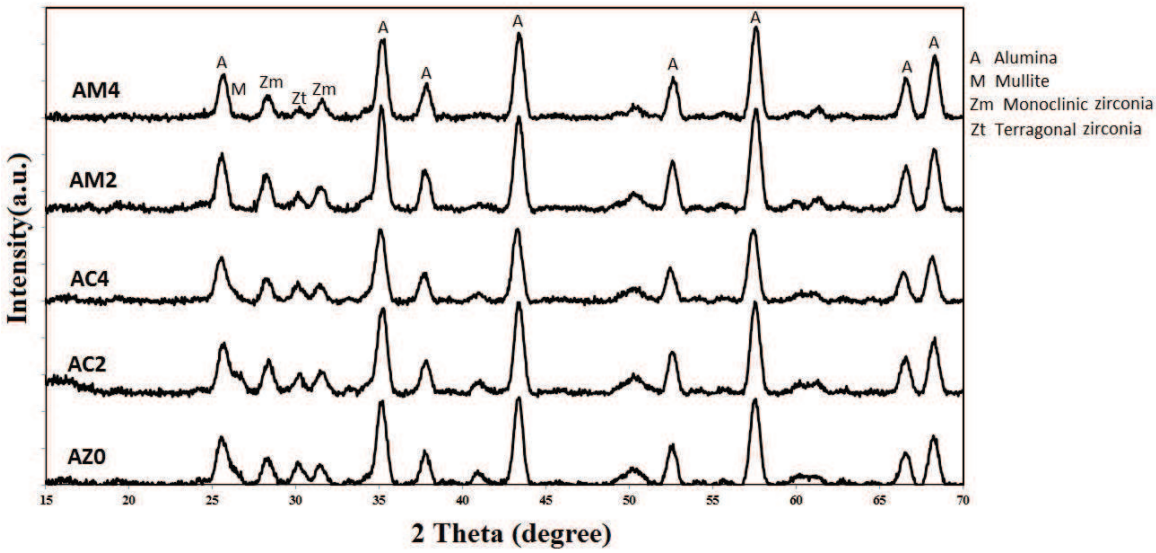
۳- نتایج و بحث

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 اکسیدکروم بر کاهش فاز زیرکنیای منوکلینیک و افزایش زیرکنیای تتراگونال گزارش شده است [۲۷]. گزارش شده است که اکسیدکروم مانع از تشکیل مولایت می‌شود زیرا ساختار شبکه‌ای آلومینا و اکسیدکروم مشابه است و اکسیدکروم به راحتی وارد ساختار آلومینا شده و از واکنش آن با سیلیس و تشکیل مولایت جلوگیری می‌کند [۱۸].

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-13]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.3.2.4]



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

در نمونه‌های دارای اکسیدمنگنز تغییری در مقدار مولایت دیده نشد ولی مقدار زیرکنیای تتراگونال کمتر شده است. همان طور که در ادامه دیده می‌شود، اکسیدمنگنز 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 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 اکسیدکروم، تخلخل ظاهری افزایش می‌یابد در حالی که با استفاده از اکسیدمنگنز تخلخل نمونه‌ها کم می‌شود. در مطالعات دیگران نیز گزارش شده است که حضور افزودنی اکسید کروم [۱۸] و اکسیدمنگنز [۲۰] موجب بهبود سینترپذیری و چگالی آلومینا می‌شود؛ زیرا اکسیدمنگنز 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 اکسیدکروم وجود دارد [۲۸] که در آن علت افزایش تخلخل، افزایش زاویه دی هدرال از ۲۵ به ۳۰ درجه (زاویه میان

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-13]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.3.2.4]

دانه‌ها و فاز مایع سیلیسی) با حضور اکسیدکروم بیان شده است؛ هرچه زاویه دی هدرال بیشتر باشد، نفوذ فاز مایع سیلیسی به مرز دانه‌ها محدودتر و در نتیجه چگالش کمتر می‌شود. اکسیدکروم 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، اکسیدمنگنز 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

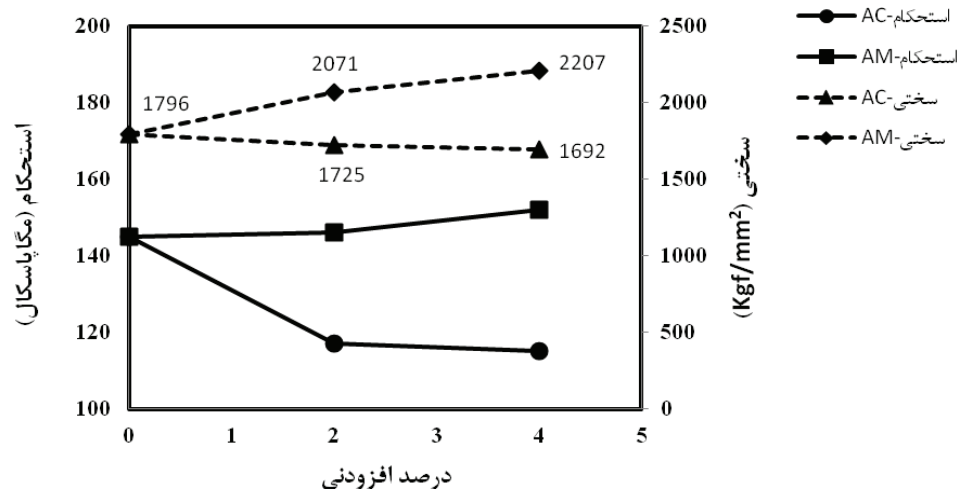
رونگ [۲۵] ۰/۵ تا ۵٪ وزنی MnO_2 را به آلومینا دوپ و گزارش کرد که چگالی بالک با افزایش اکسیدمنگنز تا حدود ۱/۵٪ افزایش و پس از آن کاهش یافت. علت کاهش چگالی پس از درصد خاص اکسید منگنز، افزایش تخلخل در ساختار است. نتایج وی نشان داده است که اکسیدمنگنز موجب افزایش چگالی آلومینا به ویژه در دماهای پایین می‌شود زیرا قابلیت نفوذ مرز دانه آلومینای دوپ شده با منگنز افزایش می‌یابد. در مقالات ارکالفا [۲۰، ۲۹] 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 اکسیدکروم، کاهش یافته ولی استحکام نمونه‌های تهیه شده با اکسیدمنگنز افزایش یافته است. در جدول ۲ دیده شد که با حضور اکسیدکروم، 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 اکسیدکروم 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 اکسیدمنگنز 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-13]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.3.2.4]



شکل ۳- استحکام و سختی کامپوزیت‌های تهیه شده با افزودنی اکسیدکروم و اکسیدمنگنز

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

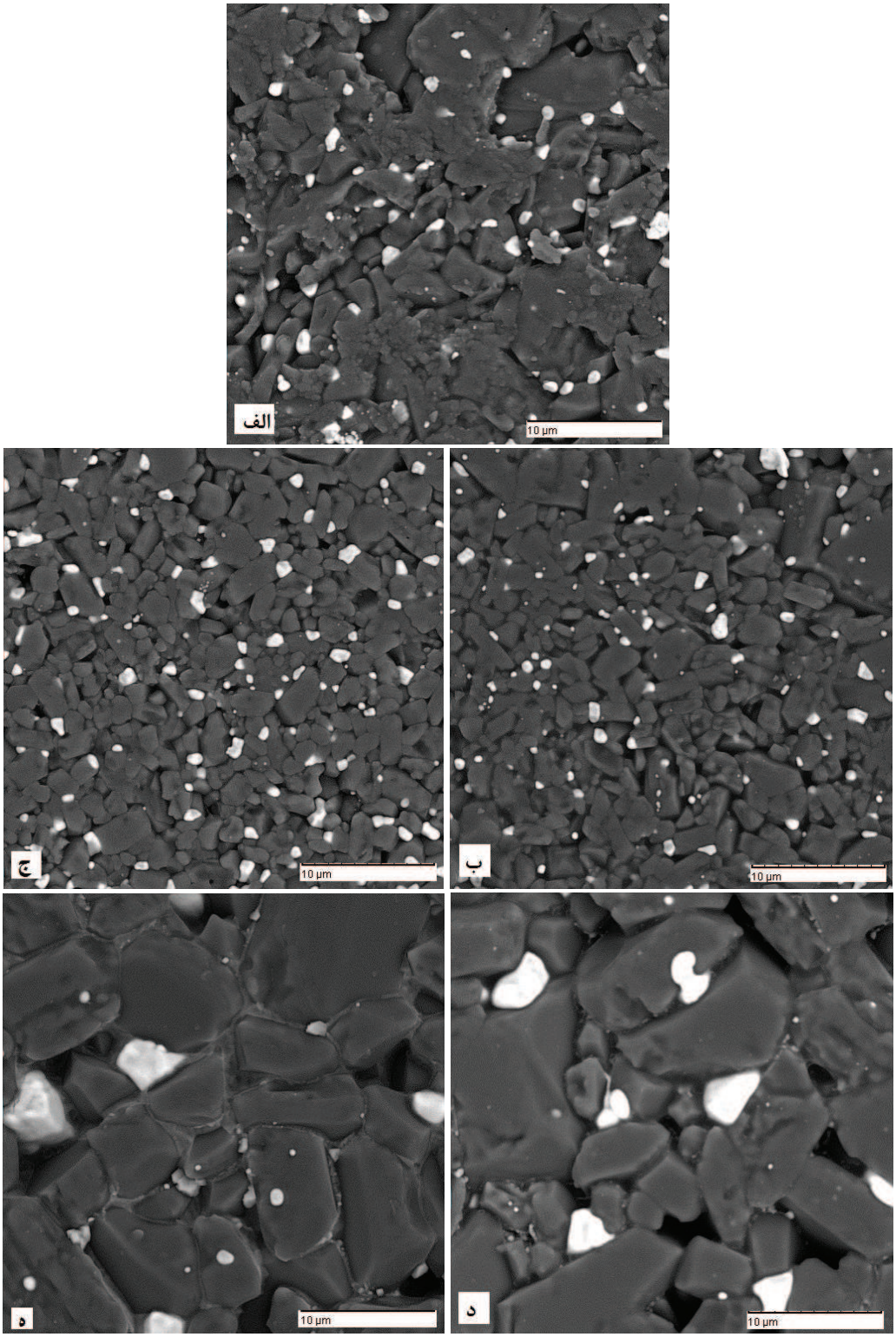
۳-۴- ریزساختار

ریزساختار کامپوزیت‌های آلومینا-مولایت-زیرکنیای 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 زیرکنیا هستند. مقدار دانه‌های مولایت کم است و به راحتی قابل تشخیص نیستند. توزیع نسبتاً یکنواختی از زیرکنیا در زمینه دیده می‌شود. تخلخل در نمونه‌های تهیه شده نیز وجود دارد.

در تصویر ۴الف 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 ۴ب و ج این وضعیت دیده نمی‌شود. به نظر می‌رسد ریزساختار نمونه‌های دارای اکسیدکروم یکنواخت‌تر شده است و این نمونه‌ها از توزیع همگن و مناسب‌تری از فازها برخوردارند. در شکل ۴ب و ج به روشنی قابل تشخیص است که اندازه دانه‌های زمینه نیز کمتر شده است. اندازه دانه‌های نمونه‌های تهیه شده با اکسیدکروم، کمتر از ۳ میکرومتر گزارش می‌شود. به نظر می‌رسد با افزایش اکسیدکروم 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 اکسیدکروم [۲۷] و کاهش اندازه دانه‌های آلومینا با حضور آن [۳۲] وجود دارد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-13]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.3.2.4]



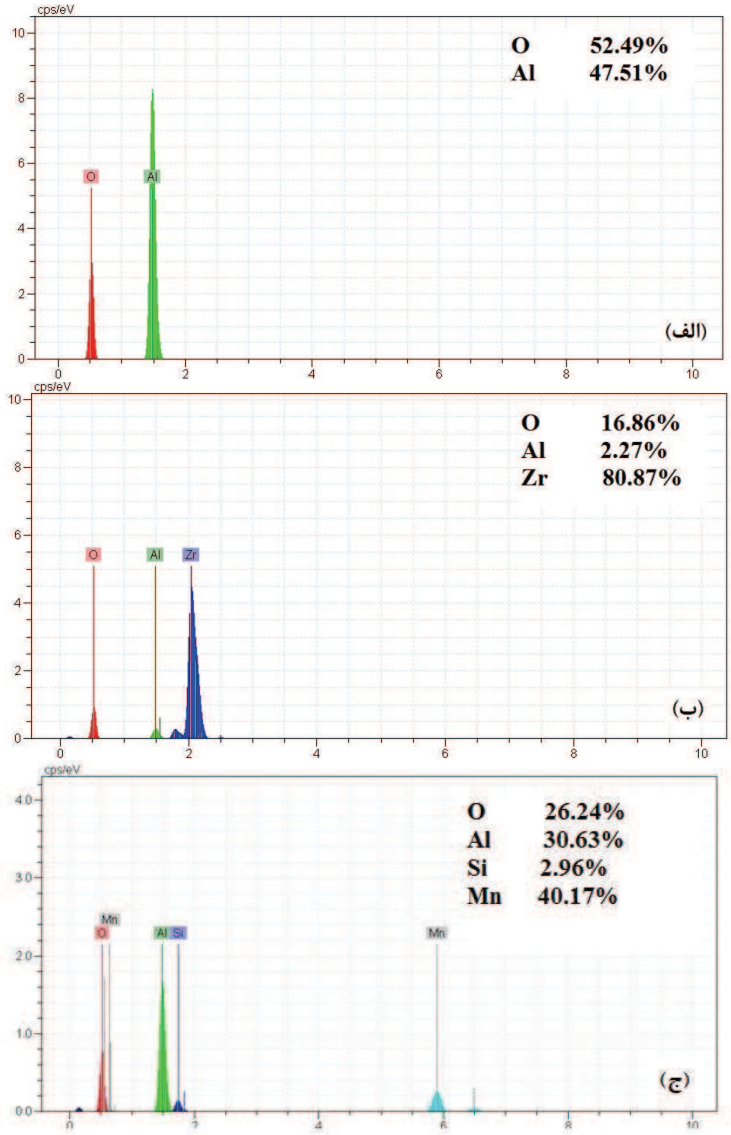
شکل ۴- ریزساختار کامپوزیت‌های AMZ تهیه شده (الف) A0، (ب) AC2، (ج) AC4، (د) AM2 و (ه) AM4

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-13]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.3.2.4]

در شکل ۴د و ه به روشنی رشد قابل توجه دانه‌های آلومینا و زیرکنیا قابل مشاهده است؛ اندازه دانه‌های آلومینا به حدود ۱۰ میکرومتر رسیده است و دانه‌های زیرکنیا 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 مسیر نفوذ سریع، فرایند رشد اضافی دانه تشویق می‌شود [۳۳]. رشد افراطی دانه‌ها با حضور حتی ۰/۱٪ وزنی اکسیدمنگنز گزارش شده است که دانه‌هایی تا ۱۰۰ میکرومتر نیز ایجاد می‌شود [۲۶].

در مرز دانه‌های آلومینا در نمونه‌های دارای اکسیدمنگنز، فاز جدیدی قابل مشاهده است که آنالیز آن در شکل ۵ آورده شده است.



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

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-13]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.3.2.4]

با ۴٪ اکسیدمنگنز 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 اکسیدمنگنز (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 اکسیدمنگنز 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 اکسیدکروم و اکسیدمنگنز بر چگالش، ریزساختار، ترکیب فاز، استحکام و سختی بررسی شد. اکسیدمنگنز 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 اکسیدکروم نتایج کاملاً متفاوتی دیده شد؛ اکسیدکروم 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 اکسیدمنگنز وجود داشت و با افزایش مقدار افزودنی، ضخامت بیشتری از آن دیده شد. بنابراین برای افزایش چگالش زمینه از اکسیدمنگنز و برای افزایش چقرمگی باید از اکسیدکروم 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-13]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.3.2.4]

[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 composites obtained by reaction sintering Part II. R-Curve behavior", Journal of Materials Science, Vol. 35, pp. 2815–2824, 2000.

[۹] ه. مجیدیان، ل. نیکزاد، ت. عبادزاده، ح. اسلامی شاهد، "همجوشی کامپوزیت‌های آلومینا–مولایت–زیرکنیا با استفاده از حرارت دهی مایکروویو"، مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، دوره ۱۰، ۱۳۹۳، ۷۱۱–۷۲۲.

[۱۰] ه. مجیدیان، ل. نیکزاد، ح. اسلامی شاهد، ت. عبادزاده، "استفاده از آندالوزیت به منظور تهیه کامپوزیت آلومینا–مولایت–زیرکنیا با حرارت دهی مایکروویو و کوره معمولی"، فصلنامه پدیده های نوین در علوم و مهندسی مواد، دوره ۱، ۱۳۹۵، ۱–۲۱.

[11] S. Abdolazizi, R. Naghizadeh, S. Baghshahi, "The comparsion of MgO and TiO_2 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-13]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.3.2.4]

[13] S. Maitra, S. Pal, S. Nath, R. Londa, "Role of MgO and Cr_2O_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 MgO and 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 titania as additive", Cerâmica, Vol. 59, pp. 487–494, 2013.

[18] D. Chandra, B. Mishra, G. C. Das, U. Sengupta, S. Maitra, "Role of Cr_2O_3 on formation of reaction sintered dense ZrO_2–Al_2O_3–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 TiO_2 and 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. Purbolaksono, A. M Noor, M. A. Hassan, U. Sutharsini, M. Satgunam, W.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-13]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.3.2.4]

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 MnO and TiO_2 additives on density, microstructure and mechanical properties of Al_2O_3", Ceramics International, Vol. 28, pp. 195–200, 2002.

[27] A. Zahirani A. Azhara, H. Mohameda, M.M. Ratnamb, Z.A. Ahmad, "The effects of Cr_2O_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 Cr_2O_3 additions on the sintering and mechanical properties of Al_2O_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 $A1_2O_3$ 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-13]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.3.2.4]

[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_2O_3 doped zirconia toughened alumina (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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-13]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.3.2.4]