

## تأثیر فرآیند فعال سازی مکانیکی در مخلوط آلومینا-زیرکن بر واکنش تشکیل

### مولیت-زیرکونیا

نادر ستوده<sup>۱</sup>

#### چکیده

مخلوط‌هایی از زیرکن و آلومینا با نسبت‌های استوکیومتری در یک آسیای سیاره ای در زمان‌های ۱ تا ۱۰ ساعت تحت تاثیر فرآیند فعال سازی مکانیکی قرار گرفتند. مخلوط‌های بدست آمده پس از پایان فرآیند فعال سازی مکانیکی و انجام آهن زدایی در شرایط هم‌دما در یک کوره تیوپی در دماهای گوناگون به مدت یک ساعت گرم شدند. نتایج پراش اشعه ایکس نشان دادند که با انجام یک ساعت فعال سازی مکانیکی بر مواد اولیه، دمای تجزیه زیرکن به نزدیکی ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد کاهش می یابد. در نمونه‌هایی که به مدت یک ساعت مورد فرآیند فعال سازی مکانیکی قرار گرفته بودند، مقدار فاز زیرکونیای تتراگونال باقی مانده پس از عملیات گرمایش هم‌دما، به مراتب بیش تر از نمونه‌های بدون فعال سازی مکانیکی بود. با افزایش دما به ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار فاز تتراگونال زیرکونیا تا حدودی کاهش نشان داد در حالی که در نمونه های بدون انجام فرآیند فعال سازی مکانیکی مقدماتی این روند برعکس بود.

واژه های کلیدی : آلومینا، زیرکونیا، زیرکن، فعال سازی مکانیکی، مولیت.

## پیشگفتار

مولیت یکی از مواد سرامیکی بسیار مهم است که به صورت منفرد و یا مخلوط در مواد کامپوزیتی برای کاربردهای دمای بالا استفاده می‌شود. یکی از نقاط ضعف نسوزهای مولیتی ویژگی‌های مکانیکی ضعیف، بویژه چقرمگی شکست کم آن در دمای اتاق است [۱]. افزون بر این، مشکلات زیادی در هنگام تف جوشی نمونه‌های مولیتی و رسیدن به حداکثر دانسیته نهایی وجود دارد. مهم‌ترین و متداول‌ترین روش برای غلبه بر این مشکلات، استفاده از ذرات ریز و پراکنده کردن ترکیباتی از جمله زیرکونیا، ذرات سیلیکون کاربید، نانوذرات و نانو تیوپ‌های کربنی و یا میکروذراتی از دیگر مواد سرامیکی به عنوان فاز استحکام بخش در زمینه مولیت است [۱، ۲]. از میان انواع ذرات استحکام بخش، پخش کردن ذرات شبه پایدار زیرکونیای تتراگونال روشی معروف، ارزان و نسبتاً آسان برای مستحکم کردن مولیت است. دلیل استفاده از زیرکونیا، سختی بالای آن، مقاومت به سایش خوب، مدول الاستیک بالا، پایداری حرارتی زیاد، چقرمگی شکست بسیار خوب و استحکام مکانیکی قابل توجه آن است. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که توزیع ذرات زیرکونیا در زمینه مواد سرامیکی از جمله مولیت، افزون بر بهبود چقرمگی شکست، بر توانایی تف جوشی آن نیز تأثیری بسزا دارد [۱-۶].

تاکنون روش‌های متعددی برای تولید کامپوزیت‌های مولیت-زیرکونیا ارایه شده است که یکی از متداول‌ترین آنها روش تف جوشی واکنشی مخلوط مواد اولیه، از جمله مخلوط زیرکن-آلومینا [۷-۱۱]، مولیت-زیرکونیا [۲، ۱۰] و مخلوط آلومینا-سیلیس-زیرکونیا است [۲، ۱۰]. روش‌های دیگری نیز برای تهیه این ترکیب پیشنهاد شده است که از میان آنها می‌توان به روش واکنش پیوندی بین مخلوط مواد اولیه آلومینیم-آلومینا-زیرکن [۱۰]، روش ریخته‌گری دوغابی [۱۲]، روش فلز خورانی [۱۳]، روش‌های رسوب شیمیایی و روش سل-ژل (روش کلوییدی) [۱۴]، روش اسپری کردن پلاسمایی با استفاده از قوس پلاσμα [۱۵] و یا استفاده از روش سنتر احتراقی [۱۶] اشاره کرد. در هر کدام از این روش‌ها بسته به

شرایط ویژه ای که دارند، از مواد اولیه مخصوص به خود استفاده می‌شود.

با وجود روش‌های گوناگونی که تاکنون ارایه شده است، هنوز متداول‌ترین روش، همان روش تف جوشی مخلوط مواد اولیه زیرکن و آلومیناست. در این روش، مواد اولیه زیرکن و آلومینا با نسبت استوکیومتری (واکنش ۱) با هم مخلوط شده سپس در اثر حرارت دهی در محدوده دمایی ۱۶۰۰-۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در زمان کافی و انجام واکنش شیمیایی (۱)، فرآیند تف جوشی نیز بین مواد محصول رخ می‌دهد [۷-۱۱]:



بر اساس واکنش (۱)، مکانیزم تشکیل کامپوزیت مولیت-زیرکونیا شامل دو مرحله اساسی تجزیه زیرکن و تشکیل فاز مولیت است. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که تجزیه فاز زیرکن در حضور ذرات آلومینا از دماهای حدود ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد آغاز شده و پس از آن با انحلال ذرات آلومینا در فاز سیلیس تشکیل شده و با افزایش دما، فاز مولیت بدست می‌آید [۷-۱۰]. با آنکه روش تف جوشی مخلوط مواد اولیه زیرکن-آلومینا روشی ساده و ارزان است، اما برای تجزیه زیرکن و رسیدن به ترکیب استوکیومتری مولیت نیاز به انجام فرآیند تف جوشی در دماهای بالا (حدود ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) دارد. بنابراین، هر روشی که بتواند دمای واکنش تجزیه زیرکن را کاهش دهد، می‌تواند در سرعت انجام واکنش (۱) و رسیدن به ترکیب نهایی تأثیر داشته باشد.

پژوهش‌هایی در سال‌های اخیر در رابطه با تأثیر فرآیند فعال‌سازی مکانیکی و آسیاکاری مقدماتی روی مخلوط مواد اولیه در رابطه با کینیتیک واکنش تشکیل مولیت [۱۷-۱۹] و تهیه کامپوزیت مولیت-زیرکونیا از مخلوط مواد اولیه زیرکن-آلومینیم-آلومینا انجام شده است [۲۰]. پژوهش‌ها در رابطه با مولیت نشان داده‌اند که با انجام فعال‌سازی مکانیکی در یک آسیای سیاره ای روی مخلوط سیلیس و آلومینا به مدت ۴۰ ساعت، دمای فرآیند تشکیل مولیت نزدیک به ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد [۱۸]. پژوهش کاملی در داخل کشور در رابطه با اثر فعال‌سازی مکانیکی به وسیله آسیای سیاره ای بر مخلوط مواد اولیه زیرکن-آلومینا، بمنظور مشخص کردن

فرآیند گرمایش، کوره خاموش و نمونه‌ها درون کوره تا دمای اتاق در اتمسفر هوا سرد شدند.

بمنظور از بین بردن ناخالصی‌های آهن از محلول اسید کلریدریک ۲ نرمال استفاده شد. مقدار ناخالصی‌های آهن موجود در مخلوط مواد پیش و پس از فرآیند آهن زدایی، به وسیله دستگاه جذب اتمی موجود در آزمایشگاه شرکت زاگرس آب شناس فارس مشخص گردید.

برای تهیه مخلوط مواد در شرایط بدون فرآیند فعال‌سازی مکانیکی، مخلوطی از مواد اولیه با نسبت استوکیومتری تهیه و پودر بدست آمده درون یک دستگاه آسیای بالمیل با گلوله‌هایی به قطر ۱۰ میلی‌متر ریخته و به مدت ۵ دقیقه آسیاکاری شدند. سپس مخلوط بدست آمده برای آزمایش‌های مورد نظر استفاده شد.

### نتایج و بحث

آنالیز پراش اشعه ایکس روی مواد اولیه نشان داد که آلومینا با ساختار رومبوهدرال و زیرکن با ساختار تتراگونال فازهای اصلی مواد اولیه هستند. جدول (۲) ویژگی‌های دقیق مواد اولیه مصرفی را نشان می‌دهد. در شکل (۱) نتایج پراش اشعه ایکس مخلوط مواد اولیه پس از انجام فرآیند فعال‌سازی مکانیکی در زمان‌های یک تا ۱۰ ساعت آمده است. با توجه به شکل (۱) مشخص می‌شود با افزایش زمان آسیاکاری از یک به ده ساعت، از شدت نسبی پیک‌های اصلی آلومینا و زیرکن کاسته می‌شود به گونه‌ای که پس از ده ساعت، بیش‌تر پیک‌های زیرکن و آلومینا پهن شده و تقریباً از بین رفته است. کاهش شدت نسبی پیک‌ها به همراه پهن شدگی آنها، نشانه‌هایی از مکانیزم آمرف شدن مواد اولیه است. روشن است که ضربات گلوله‌های آسیا به ذرات پودر و ساییده شدن آنها بین گلوله‌ها و محفظه آسیا منجر به خرد شدن و ریز شدن اندازه ذرات می‌شود که با تکرار این پدیده و ریز شدن بیش از حد اندازه ذرات، مکانیزم آمرف شدن رخ می‌دهد. مشابه این حالت برای فعال‌سازی مکانیکی بیش‌تر مواد و ترکیبات در پژوهش‌های سایر افراد دیده شده است [۲۱-۲۳]. تنها تفاوت در پژوهش‌های افراد گوناگون، در زمان لازم برای آمرف شدن ذرات بلوری است که خود تابع موارد متعددی از جمله نوع مواد اولیه، جنس

اثر این عامل بر دمای تجزیه زیرکن و هم‌چنین تاثیر فرآیند آسیاکاری بر دمای تشکیل مولیت و تغییر دمای تف جوشی ترکیب مولیت- زیرکونیا انجام نشده است. بنابراین، در گام نخست باید اثر فرآیند آسیاکاری بر دمای تجزیه زیرکن در حضور آلومینا بررسی شود. هدف اصلی از این پژوهش بررسی تاثیر عملیات فعال‌سازی مکانیکی در مخلوط زیرکن- آلومینا بر دمای تجزیه فاز زیرکن و دمای تشکیل مولیت بوده است.

### مواد و روش‌های آزمایش

مواد اولیه، پودر آلومینا با خلوص ۹۹٪ و پودر زیرکن با خلوص ۹۸٪، با نسبت‌های استوکیومتری بر اساس واکنش (۱) با یکدیگر مخلوط شدند. آزمایش‌های فعال‌سازی مکانیکی به وسیله آسیای سیاره‌ای ساخت شرکت فرایزهوش زاینده رود- اصفهان (مدل FP2) در دانشگاه یاسوج انجام گرفت. مخلوطی از مواد اولیه (واکنش ۱) به همراه شش عدد گلوله به قطر ۲۰ میلی‌متر درون محفظه آسیا قرار داده شد تا نسبت وزنی گلوله به پودر ۴۰ به یک بدست آید. سرعت چرخش بهینه دستگاه بر اساس آزمایش‌های مقدماتی ۶۰۰ دور در دقیقه انتخاب شد. جدول (۱) مشخصات گلوله‌ها و محفظه آسیای استفاده شده را نشان می‌دهد. آزمایش‌های فعال‌سازی مکانیکی روی مخلوط مواد اولیه به مدت ۱، ۳، ۵ و ۱۰ ساعت انجام شد و پودرهای بدست آمده برای انجام آزمایش‌های بعدی در ظروف مخصوص جمع‌آوری شدند. آزمایش‌های پراش اشعه ایکس کلیه نمونه‌ها به وسیله دستگاه (Philips Xpert pro) با تابش پرتو  $Co - k\alpha$  در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران (تهران) در محدوده زاویه  $(2\theta)$  ۱۵ تا ۶۵ درجه انجام شد. برای انجام آزمایش‌های گرمایش در شرایط هم‌دمای کوره تیویی (Lenton, LTF, 16-180) موجود در آزمایشگاه متالوگرافی گروه مهندسی مواد دانشگاه یاسوج استفاده شد. نمونه‌های مورد نظر درون بوتله‌های آلومینایی (با خلوص بالا) قرار گرفته و سپس درون کوره تیویی قرار داده شد. نرخ گرمایش کوره ۱۰ درجه در دقیقه، زمان نگهداری در دماهای مورد نظر یک ساعت و اتمسفر درون کوره هوا انتخاب شد. پس از پایان

نتایج آزمایش‌های فعال‌سازی مکانیکی نشان می‌دهند که با وجود آمرف شدن مواد اولیه پس از ۱۰ ساعت فعال‌سازی مکانیکی، وجود ناخالصی آهن در لابه‌لای ذرات مواد اولیه که جداسازی کامل آنها تقریباً ناممکن است، می‌تواند مشکل ساز باشد. از این رو، برای بررسی تاثیر فرآیند فعال‌سازی مکانیکی بر دمای تجزیه زیرکن و تشکیل فازهای محصول از نمونه‌هایی که به مدت یک ساعت تحت تاثیر فرآیند فعال‌سازی مکانیکی قرار گرفته بودند، استفاده شد.

شکل (۲) نتایج پراش اشعه ایکس را برای مخلوط مواد اولیه (زیرکن-آلومینا) که در دماهای ۱۳۰۰، ۱۳۵۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت گرم شده اند را نشان می‌دهد. در این نمونه‌ها هیچ‌گونه فرآیند فعال‌سازی مکانیکی مقدماتی روی پودر مواد اولیه انجام نشده است. شدت پیک‌های اصلی زیرکن و آلومینا (شکل ۱) در نمونه‌ای که در دمای ۱۳۰۰ درجه به مدت یک ساعت گرم شده، بسیار زیاد است. البته، پیک‌های جدیدی در زوایه‌های حدود ۳۳ و ۳۶ درجه و نشانه‌های بسیار ضعیفی در زوایای حدود ۵۸ و ۵۹ درجه در این نمونه دیده می‌شود. این نشانه‌ها با توجه به داده‌های آنالیز پراش اشعه ایکس مربوط به فاز زیرکونیای مونوکلینیک (JCPDS card No.007-0343) است. این مورد نشان می‌دهد که تجزیه فاز زیرکن در نمونه بدون فعال‌سازی مکانیکی پس از انجام گرمایش در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در حال آغاز است. بر اساس داده‌های ترمودینامیکی، تجزیه فاز زیرکن در حضور فاز آلومینا (انجام واکنش ۱) در دماهای بالاتر از ۱۲۷۵ درجه سانتی‌گراد امکان پذیر است [۲۵]. افزایش دما به ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۲) منجر به کاهش شدت نسبی پیک اصلی زیرکن (زوایه ۳۱/۴ درجه) و به موازات آن افزایش چشمگیر شدت نسبی پیک‌های اصلی فاز مونوکلینیک (زوایای ۳۳ و ۳۶ درجه) می‌شود. نکته قابل توجه در این حالت، آشکار شدن نشانه‌هایی از فاز مولیت (انجام واکنش ۲) در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد است. بنابراین، با افزایش دما و همزمان با تجزیه فاز زیرکن، سیلیس بدست آمده از تجزیه فاز زیرکن با فاز آلومینای موجود در مخلوط مواد اولیه ترکیب شده و

محفظه و گلوله‌های آسیا، نوع اتمسفر محیط آسیا و سرعت آسیا می‌باشد [۲۴]. در این پژوهش با استفاده از آسیای سیاره‌ای و شرایط فعال‌سازی که در آزمایش‌ها استفاده شد، زمان فرآیند آمرف شدن مواد اولیه نزدیک به ۱۰ ساعت کاهش یافت.

با توجه به نتایج شکل (۱) نشانه‌هایی از یک پیک در زاویه حدود ۵۲ درجه مشاهده می‌شود که با افزایش زمان آسیاکاری به ده ساعت، شدت نسبی آن زیاد می‌شود. داده‌های فازبندی آنالیز اشعه ایکس نشان داد که این پیک متعلق به فاز آهن است که به دلیل سایش جداره محفظه و گلوله‌های آسیا به صورت ناخالصی وارد مواد اولیه شده است. آهن‌زدایی در نمونه‌ها با استفاده از محلول اسید کلریدریک ۲ نرمال انجام شد و مقدار دقیق آنها به روش جذب اتمی تعیین گردید.

جدول (۳) مقادیر آهن را در نمونه‌ها بلافاصله پس از فعال‌سازی مکانیکی (بدون فرآیند آهن زدایی) و پس از انجام فرآیند آهن زدایی، نشان می‌دهد. داده‌های این جدول نشان می‌دهند که مقدار آهن به شدت با افزایش زمان فعال‌سازی مکانیکی افزایش می‌یابد به گونه‌ای که در نمونه‌ای که به مدت ۱۰ ساعت آسیاکاری شده، مقدار آهن نزدیک به ۲۳/۵۸٪ می‌رسد. بنابراین، با آنکه نمونه‌ها در محفظه فولادی پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری آمرف می‌شوند، اما مقدار ناخالصی آهن آنها بسیار زیاد است. پس از انجام آهن زدایی از نمونه‌ها به وسیله محلول اسید کلریدریک ۲ نرمال، باقی مانده‌های جامد در یک آون در دمای ۱۲۰<sup>0</sup>C خشک شدند. نتایج آنالیز اتمی باقی مانده‌های جامد (جدول ۳) نشان می‌دهند که فرآیند آهن‌زدایی با اسید کلریدریک موثر بوده است به گونه‌ای که مقدار آهن در نمونه‌ها کاهش چشمگیری یافته است. البته، هنوز مقدار آهن در نمونه‌هایی که به مدت پنج و ده ساعت آسیاکاری شده اند، زیاد است. با وجود تکرار فرآیند اسید شویی و حتی افزایش غلظت اسید و یا زمان نگه داری در اسید، مقدار آهن موجود در این نمونه‌ها تغییر زیادی نکرد. دلیل آن می‌تواند ناشی از قرار گرفتن ذرات ریز آهن در لابلای ذرات بسیار ریز زیرکن و آلومینا باشد که جداسازی کامل آنها را دشوار می‌سازد.

استفاده از مواد هسته زا از جمله مواردی هستند که اثر زیادی در دمای تشکیل مولیت دارند. با توجه به نتایج این پژوهش مشخص می‌شود که فعال‌سازی مکانیکی روی مخلوط مواد اولیه نیز می‌تواند نقشی بسزا در کاهش دمای تشکیل مولیت داشته باشد.

نکته مهم دیگر در شکل (۳)، وجود پیک اصلی فاز زیرکونیای تتراگونال (زاویه حدود ۳۵ درجه) در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد است که شدت نسبی آن بسیار زیاد است. شدت نسبی این پیک در شکل (۲) در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بسیار ضعیف بود. با توجه به شکل (۳) بیش‌تر پیک‌های مواد اولیه (زیرکن و آلومینا) با افزایش دما به ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد از بین رفته و تنها پیک اصلی زیرکن در زاویه ۳۱/۴ در این حالت وجود دارد. در این نمونه، پیک‌های مربوط به فاز مولیت با شدت نسبی قابل‌توجهی وجود دارند. روشن است با کاهش شدت نسبی پیک‌های آلومینا، شدت نسبی پیک‌های مربوط به مولیت نیز افزایش می‌یابد. بیش‌ترین شدت نسبی در میان پیک‌های بدست آمده، مربوط به فاز تتراگونال زیرکونیا (زاویه ۳۵ درجه) است. با افزایش دما به ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۳) دیگر نشانه‌ای از مواد اولیه وجود ندارد و تنها فازهای مواد محصول (زیرکونیا و مولیت) دیده می‌شوند. البته، به نظر می‌رسد افزایش دما از ۱۳۵۰ به ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، منجر به کاهش در شدت نسبی پیک اصلی فاز تتراگونال زیرکونیا (زاویه ۳۵ درجه) شده است.

در هیچ‌کدام از آنالیزهای پراش اشعه ایکس موجود در شکل‌های ۲ و ۳، نشانه‌ای از وجود فاز سیلیس ( $\text{SiO}_2$ ) مشاهده نشد. پژوهش‌های پیشین [۲۰، ۱۱، ۸، ۷] نشان داده‌اند که سیلیس بدست آمده از تجزیه زیرکن (بر اساس واکنش ۱)، حالت بلوری ندارد (آمرف است) و فاز مولیت در اثر انحلال فاز آلومینا در سیلیس آمرف بدست می‌آید. بنابراین، نتایج این پژوهش نیز تایید کننده موارد پیشین است.

مقدار (درصد) فاز زیرکونیای تتراگونال باقی مانده ( $F_T$ ) در تمامی نمونه‌های مربوط به شکل‌های (۲) و (۳) با استفاده از رابطه (۱) محاسبه و نتایج در جدول (۴) ثبت شد. در این رابطه،  $I_m(111)$ ،  $I_m(11\bar{1})$  و  $I_m(11\bar{1})$  به

منجر به تشکیل مولیت می‌شود. کاهش شدت نسبی پیک‌های آلومینا در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به موازات افزایش شدت نسبی پیک‌های مولیت، تاییدی بر این ادعاست.

با افزایش دما به ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۲)، نشانه‌های بسیار ضعیفی از پیک اصلی فاز زیرکن به چشم می‌خورد و در مقابل، در این نمونه فازهای مونوکلینیک زیرکونیا و مولیت با شدت‌های قابل توجه دیده می‌شوند. نکته قابل توجه در این نمونه، وجود پیک آلتروپ تتراگونال زیرکونیا (JCPDS card No.017-0923) در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد با شدتی قابل توجه است. با مقایسه شدت نسبی این فاز در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد و دماهای پیشین، مشخص می‌ود که با افزایش دما، مقدار فاز زیرکونیای تتراگونال افزایش یافته است.

پس از انجام فرآیند فعال‌سازی مکانیکی به مدت یک ساعت روی مخلوط مواد اولیه (زیرکن - آلومینا) و انجام فرآیند آهن زدایی، نمونه‌های بدست آمده در دماهای ۱۳۰۰، ۱۳۵۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت گرم شدند. شکل (۳) نتایج آنالیزهای پراش اشعه ایکس روی پودرهای بدست آمده از عملیات حرارتی هم‌دما را نشان می‌دهد. در نمونه‌ای که در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم شده است (شکل ۳)، افزون بر پیک‌های فاز زیرکونیای مونوکلینیک (تجزیه زیرکن) نشانه‌های ضعیفی از فاز مولیت (انجام واکنش ۱) نیز به چشم می‌خورد. البته، هنوز پیک‌های آلومینا در این نمونه وجود دارد و پیک اصلی زیرکن (زاویه ۳۱/۴) نیز بیش‌ترین شدت را دارد. با توجه به شکل (۳) و مقایسه آن با شکل (۲) مشخص می‌شود که انجام فرآیند فعال‌سازی مکانیکی به مدت یک ساعت روی مخلوط مواد اولیه موثر بوده است به گونه‌ای که فقط با انجام یک ساعت فعال‌سازی مکانیکی دمای تشکیل مولیت به نزدیکی  $1300^{\circ}\text{C}$  کاهش یافته است. با توجه به داده‌های ترمودینامیکی مربوط به واکنش (۱)، تشکیل فاز مولیت در دماهای حدود  $1300^{\circ}\text{C}$  امکان پذیر است [۲۵]. در برخی از پژوهش‌ها [۱۶، ۲۶، ۷، ۸] دمای تشکیل فاز مولیت در محدوده ۱۳۰۰-۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است که نوع مواد اولیه، روش تولید، اندازه ذرات مواد اولیه و یا

ترتیب شدت نسبی پیک‌های اصلی فازهای زیرکونیای تتراگونال و مونوکلینیک هستند [۱۶].

$$F_t = \frac{I_t(111)}{I_t(111) + I_m(111) + I_m(1\bar{1}\bar{1})} \quad (1)$$

داده‌های جدول ۴ به خوبی نشان می‌دهند که مقدار زیرکونیای تتراگونال در نمونه‌های بدون فعال‌سازی مکانیکی مقدماتی همواره کم‌تر از مقدار آن در نمونه‌هایی است که به مدت یک ساعت آسیاکاری شده‌اند. البته، در شرایط فعال‌سازی مقدماتی، مقدار فاز تتراگونال با افزایش دما از ۱۳۵۰ به ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد مقداری کاهش داشته است که این مورد نیز با مقایسه شدت نسبی پیک‌های این فاز در این دو دما، در شکل (۳) دیده می‌شود. در مقابل در نمونه‌های بدون فعال‌سازی مکانیکی با افزایش دما از ۱۳۰۰ به ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، همواره مقدار فاز تتراگونال افزایش می‌یابد.

داده‌های ترمودینامیکی نشان می‌دهند که فاز زیرکونیای تتراگونال در محدوده دمایی ۱۱۷۲-۲۳۴۷ درجه سانتی‌گراد پایدار بوده و در دماهای کمتر از ۱۱۷۲ درجه سانتی‌گراد، فاز مونوکلینیک پایدار است [۲۷]. بنابراین، انتظار می‌رود که در کلیه نمونه‌ها پس از سرد شدن تا دمای اتاق، فاز زیرکونیای بدست آمده ساختار مونوکلینیک را داشته باشد. نتایج شکل‌های (۲) و (۳) نشان می‌دهند که در کلیه نمونه‌ها مخلوطی از فازهای مونوکلینیک و تتراگونال موجود است، اما با توجه به جدول (۴)، مقدار فاز تتراگونال همواره در شرایط بدون فعال‌سازی مکانیکی کم‌تر است. برای مشخص شدن علت این مورد لازم است توجه شود که پایداری آلوتروپ‌های زیرکونیا افزون بر دما به عواملی از جمله مقدار ناخالصی‌های همراه مواد اولیه، نوع آنها و اندازه ذرات فاز زیرکونیا بدست آمده (تابعی از اندازه ذرات زیرکن اولیه) نیز بستگی دارد [۳۰-۲۷]. پژوهش‌های گذشته نشان داده است درشت شدن فاز زیرکونیا که ناشی از اندازه درشت نمونه اولیه زیرکن و یا انجام واکنش در دماهای بالاست، منجر به تسریع دگرگونی فاز تتراگونال به مونوکلینیک در هنگام سرمایش می‌شود [۲۸].

در این پژوهش اندازه اولیه ذرات زیرکن نسبتاً ریز بود (جدول ۲). افزون بر این، انتظار می‌رود با انجام فرآیند فعال‌سازی مکانیکی روی مواد اولیه، اندازه ذرات در

مخلوط نیز تا حدودی کاهش یابد. ریز شدن اندازه ذرات در اثر فرآیند فعال‌سازی مکانیکی با مقایسه نتایج شکل‌های (۲) و (۳) و کاهش دمای تجزیه زیرکن به کمتر از ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد ثابت می‌شود. با ریز شدن اندازه ذرات زیرکن و کاهش دمای تجزیه آن، انتظار می‌رود که زیرکونیای بدست آمده از تجزیه زیرکن نیز اندازه کوچک‌تری داشته باشد. بنابراین، ریز شدن اندازه زیرکونیا به عنوان عاملی برای پایداری فاز تتراگونال و افزایش مقدار آن در نمونه‌های فعال‌سازی شده بشمار می‌رود. همان‌گونه که نتایج شکل (۳) نشان می‌دهند، با افزایش دما به ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد از مقدار فاز تتراگونال کاسته می‌شود. بنابراین، افزایش دما در این حالت منجر به افزایش اندازه ذرات زیرکونیا شده است. افزایش اندازه ذرات زیرکونیای تتراگونال منجر به کاهش پایداری آن و تسریع دگرگونی تتراگونال به مونوکلینیک در اثر سرد شدن می‌شود.

این روند در نمونه‌های بدون آسیاکاری برعکس است. در این حالت با آنکه مقدار فاز تتراگونال همواره کم‌تر است، اما با افزایش دما از ۱۳۰۰ به ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار آن افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج شکل‌های (۲) و (۳) مشخص می‌شود در نمونه‌های بدون فعال‌سازی مکانیکی، تجزیه فاز زیرکن در دماهای بالاتری انجام شده و حتی در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد نیز این تجزیه کامل نشده است. در اثر تجزیه فاز زیرکن و تشکیل فاز زیرکونیا در دماهای بالاتر از ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و بر اساس داده‌های ترمودینامیکی، انتظار می‌رود ابتدا فاز زیرکونیای تتراگونال بدست آید. سپس در هنگام سرد شدن، این فاز به ساختار مونوکلینیک تبدیل می‌شود. در نمونه‌های بدون فعال‌سازی مکانیکی مقدماتی با افزایش دما مقدار فاز زیرکن بیش‌تری تجزیه می‌شود، بنابراین انتظار می‌رود مقدار فاز تتراگونال در این دسته از نمونه‌ها بیش‌تر شود، اما افزایش دما منجر به بزرگ‌تر شدن اندازه ذرات زیرکونیا می‌شود و این مورد، سرعت دگرگونی فاز تتراگونال به مونوکلینیک در هنگام سرد شدن را افزایش می‌دهد. بنابراین، افزایش نسبی مقدار فاز تتراگونال زیرکونیا با افزایش دما در نمونه‌های بدون آسیاکاری مکانیکی (شکل ۲ و جدول ۴)، به دلیل تجزیه

دماهای کمتر) است. شدت نسبی فاز تتراگونال زیرکونیا در دماهای کمتر از ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مراتب بیش‌تر از حالت مونوکلینیک آن است که با افزایش دما، شدت نسبی آن کاهش می‌یابد. این روند در نمونه‌های بدون فرآیند آسیاکاری مقدماتی برعکس بود که مربوط به تجزیه زیرکن در دمای بالاتر است.

### تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پژوهشی با عنوان "تدوین دانش فنی ماده مرکب مولیت- زیرکونیا به روش آسیاکاری مکانیکی و تهیه نمونه بالک از پودر حاصل" است که به سفارش و با حمایت مستقیم مالی و راهبری اداره طرح‌های صنایع نوین- وزارت صنایع و معادن انجام گردیده است. نویسنده مقاله از ریاست محترم اداره طرح‌های صنایع نوین و سایر مسئولین مربوط این اداره بمنظور فراهم کردن هزینه‌های این پژوهش سپاسگزاری می‌کند.

### منابع

- 1- H. Schneider, S. Komarneni (Eds.), Mullite, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- 2- Z.I. Zaki, E.M.M. Ewais, M.M. Rashad, "Novel route for combustion synthesis of zirconia mullite/TiB<sub>2</sub> composites", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 467, pp. 288-292 2009.
- 3- L. Shu-quan, ZH. Jie, T. Xiao-ping, T. Yan, "Mechanical properties and structure of zirconia-mullite ceramics prepared by in-situ controlled crystallization of Si-Al-Zr-O amorphous bulk", Transaction Nonferrous Metallurgy Society of China, Vol. 18, pp.799-803, 2008.
- 4- H.M. Jang, S.M. Cho, K.T. Kim, "Alumina-mullite-zirconia composites", Journal of Materials Science, Vol. 31, pp.5083-5092, 1996.
- 5- J.S. Moya, M.I. Osendi, "Microstructure and mechanical properties of mullite/ZrO<sub>2</sub>

بیش‌تر زیرکن در دماهای بالاتر است، اما به دلیل بزرگ‌تر شدن اندازه ذرات زیرکونیای بدست آمده در دماهای بالاتر، آنها پایدار نبوده و در هنگام سرد شدن عمدتاً به ساختار مونوکلینیک تبدیل می‌شوند.

گفتنی است تمرکز بیش‌تر این مقاله عمدتاً بر تاثیر فرآیند فعال‌سازی مکانیکی روی دمای تجزیه زیرکن و فازهای محصول بوده است. بررسی‌های میکروسکوپی فازهای بدست آمده هم‌چنین، تهیه نمونه‌های بالک از پودرهای تولیدی در شرایط فعال‌سازی مکانیکی از جمله کارهای آینده این پژوهش است.

### نتیجه‌گیری

نتایج نشان دادند که انجام فرآیند فعال‌سازی مکانیکی بر مخلوط مواد زیرکن- آلومینا به مدت یک ساعت بر کاهش دمای تجزیه زیرکن و تشکیل فاز مولیت تاثیری زیاد دارد. افزون بر این، در اثر فعال‌سازی مکانیکی مخلوط مواد اولیه، مقدار فاز تتراگونال زیرکونیا افزایش می‌یابد که علت این امر مربوط به ریز شدن اندازه ذرات و تشکیل این فاز در دماهای پایین‌تر (تجزیه زیرکن در

- composites", Journal of Materials Science, Vol. 19, pp.2909-2914, 1984.
- 6- K.A. Khor, L.G. Yu, Y. Li, Z.L. Dong, Z.A. Munir, "Spark plasma reaction sintering of ZrO<sub>2</sub>-mullite composites from plasma spheroidized zircon/alumina powders", Materials Science and Engineering A, Vol. A339, pp.286- 296, 2003.
  - 7- Sh.-ke Zhao, Y. Huang, Ch.-an Wang, Xi.-xian Huang, J.-kun Guo, "Mullite formation from reaction sintering of ZrSiO<sub>4</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures", Materials Letters, Vol. 57, pp.1716-1722, 2003.
  - 8- Sh.-Ke, Zhao, Y.Huang, Ch.-an Wang, Xi.-xian Huang, J.-Kun Guo, "Sinterability of ZrSiO<sub>4</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed powders", Ceramics International, Vol. 29, pp.49-53, 2003.
  - 9- E. Medvedovski, "Alumina-mullite ceramics for structural applications", Ceramics International, Vol. 32, pp.369-375, 2006.
  - 10- T. Koyama, Sh. hayashi, A. Yasumori, K.Okada, "Preparation and characterization of mullite-zirconia composite from various

- starting materials", *Journal of European ceramic Society*, Vol.14 (4), pp. 295-302, 1994.
- 11- S. Lathabai, D.G. Hay, F.Wagner, N. Claussen, "Reaction-bonded mullite/zirconia composite", *Journal of American Ceramic Society*, Vol 79, pp.248-256, 1996.
- 12- L.B. Garrido , E.F. Aglietti , L. Martorello , M.A. Camerucci, A.L. Cavalieri, "Hardness, fracture toughness of mullite-zirconia composites obtained by slip casting", *Materials Science and Engineering A*, Vol. A419, pp.290-296, 2006.
- 13- H.C. Park, T.Y. Yang, S.Y. Yoon, R. Stevens, "Preparation of zirconia-mullite composites by an infiltration route", *Materials Science and Engineering A*, Vol. A405, pp. 233-238, 2005.
- 14- M. Popa, J.M. Calderon-Moreno, L. Popescu, M. Kakihana, R. Tórecillas, "Crystallization of gel-derived and quenched glasses in the ternary oxide  $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$  system", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 297, pp.290-300, 2002.
- 15- S. Bhattacharjee, S.K. Singh, K.K. Galgali, "Preparation of zirconia toughened mullite by thermal plasma", *Materials Letters*, Vol.43 (1-2), pp.77-80, 2000.
- 16- R.Gopi Chandran, K. C. Patil, G. T. Chandrappa, "Combustion synthesis and properties of mullite-zirconia composites", *Journal of Materials Science*, Vol.31, pp.5773-5779, 1996.
- 17- L.B. Kong, T.S. Zhang, Y.Z. Chen, J. Ma, F. Boey and H. Huang, "Microstructural composite mullite derived from oxides via a high-energy ball milling process", *Ceramics International* Vol.30, pp.1313-1317, 2004.
- 18- N. Behmanesh, S. Heshmati-Manesh and A. Ataie, "Role of mechanical activation of precursors in solid state processing of nano-structured mullite phase", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 450, pp.421-425, 2008.
- 19- T. Ebadzadeh, "Effect of mechanical activation, microwave heating on synthesis and sintering of nano-structured mullite", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 489, pp.125-129, 2010.
- 20- E.R. Rangel and H.B. Ramírez, "Effects of the variations in milling time and sintering temperature on the production of mullite-ZrO<sub>2</sub> composites", *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 5, No. 1, pp. 58-63, 2004.
- 21- A.W. Weeber, H. Bakker, "Amorphisation by ball milling: a review", *Physica B*, Vol.153 (1-3), pp.93-122, 1988
- 22- N. Setoudeh, A. Saidi and N.J. Welham, "Carbothermic reduction of anatase and rutile", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 390, pp.138-143, 2005.
- 23- P. Balaz, "Mechanochemistry in Nanoscience, Minerals Engineering", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008
- 24- C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol.46, pp.1-184, 2001.
- 25- HSC Chemistry for Windows, version 5.1, Outokumpu, Oy, 1994.
- 26- H.M. Jang, S.M. Cho, K.T. Kim, "Alumina-mullite-zirconia composites, Part1: colloidal processing and phase-formation characteristics", *Journal of Materials Science*, Vol.31, pp.5083-5092, 1996.
- 27- P.N. Kuznetsov, L.I. Kuznetsova, A.M. Zhyzhaev, V.I. Kovalchuk, A.I. Sannikov, V.V. Boldyrev, "Investigation of mechanically stimulated solid phase polymorphic transition of zirconia", *Applied catalysis A: General*, Vol.298, pp.254-260, 2006.
- 28- R.C. Garvic, "Crystallization of the tetragonal structure in zirconia microcrystal", *Journal of the Physical Chemistry*, Vol. 82 (2), pp.218-224, 1978.
- 29- T. Ebadzadeh, E. Ghasemi, "Effect of TiO<sub>2</sub> addition on the stability of t-ZrO<sub>2</sub> in mullite-ZrO<sub>2</sub> composites prepared from various starting materials", *Ceramics International*, Vol.28, pp.447-450, 2002
- 30- J.R. Kelly, I. Denry, "Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview", *Dental Materials*, Vol. 24, pp.289-298, 2008.



## پیوست‌ها

جدول ۱- ویژگی‌های کلی محفظه آسیا و گلوله های بکار رفته در آسیای سیاره ای بر اساس مشخصات شرکت فراپژوهش زاینده رود-اصفهان (مدل FP2).

محفظه آسیا	گلوله های آسیا (۲۰ میلیمتر)	گلوله های آسیا (۱۰ میلیمتر)
فولاد کروم دار تمپر شده (11.5% Cr, 2.1% C, 0.7% W) X155CrVMo12-1 سختی : ۶۰-۶۳ HRC حجم کاپ ۱۲۵ میلی لیتر وزن کاپ با درپوش ۲۰۳۱/۳ گرم	فولاد زنگ نزن کروم دار (0.5% C, 1% Si, 1% Mn, ) (14.5% Cr, 1% Ni X45Cr13 سختی گلوله ها برابر مقدار سختی محفظه اسیا وزن هر گلوله ۳۲/۵ گرم	فولاد زنگ نزن (0.5% C, 1% Si, 1% Mn, ) (14.5% Cr, 1% Ni X45Cr13 سختی گلوله ها برابر با مقدار سختی آسیا

جدول ۲- ویژگی های مواد اولیه مصرفی در این پژوهش.

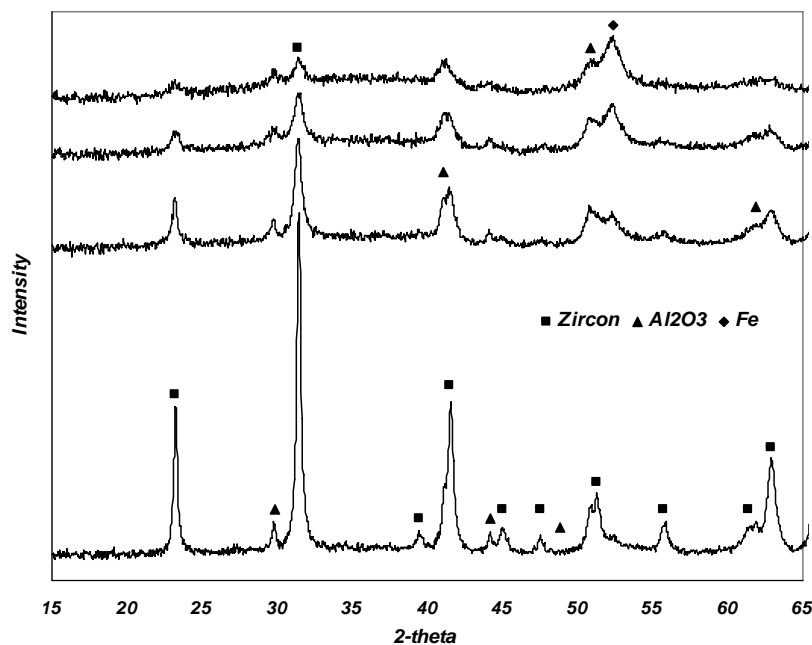
نوع ماده	شماره کارت JCPDS	$d_{/۹۰} (\mu m)$	$d_{/۵۰} (\mu m)$	$d_{/۱۰} (\mu m)$
پودر آلومینا	۰۰۵-۰۷۱۲	۲۵۰/۶	۳۲/۲۶۵	۲/۶۷۵
پودر زیرکن	۰۸۱-۰۵۸۸	۹/۸۶۲	۱/۸۷۶	۰/۵۴

جدول ۳- نتایج آنالیز آهن در نمونه‌های بدست آمده از آزمایش‌های فعال‌سازی مکانیکی در شرایط بدون آهن زدایی و پس از آهن زدایی.

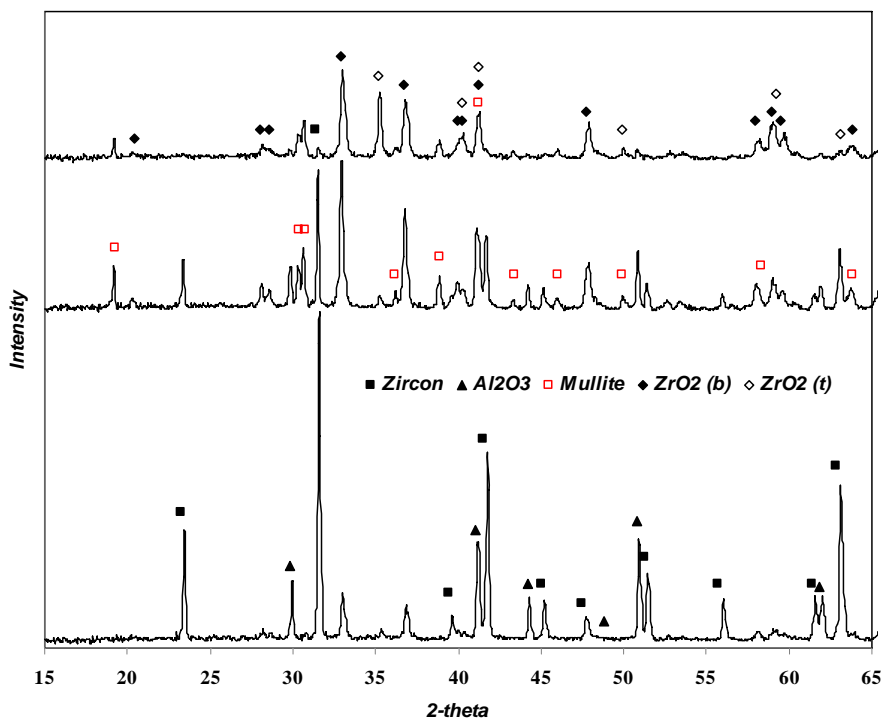
زمان فعال‌سازی مکانیکی	مقدار آهن (درصد) پیش از فرآیند آهن زدایی	مقدار آهن (درصد) پس از فرآیند آهن زدایی
یک ساعت	٪۱/۶۳۲	٪۰/۴
سه ساعت	٪۱۰/۲	٪۳/۵۸
پنج ساعت	٪۱۱/۹	٪۶/۳۸
ده ساعت	٪۲۳/۵۸	٪۹/۱۶

جدول ۴- مقادیر فاز زیرکونیای تتراگونال (بر حسب درصد) در نمونه های گوناگون

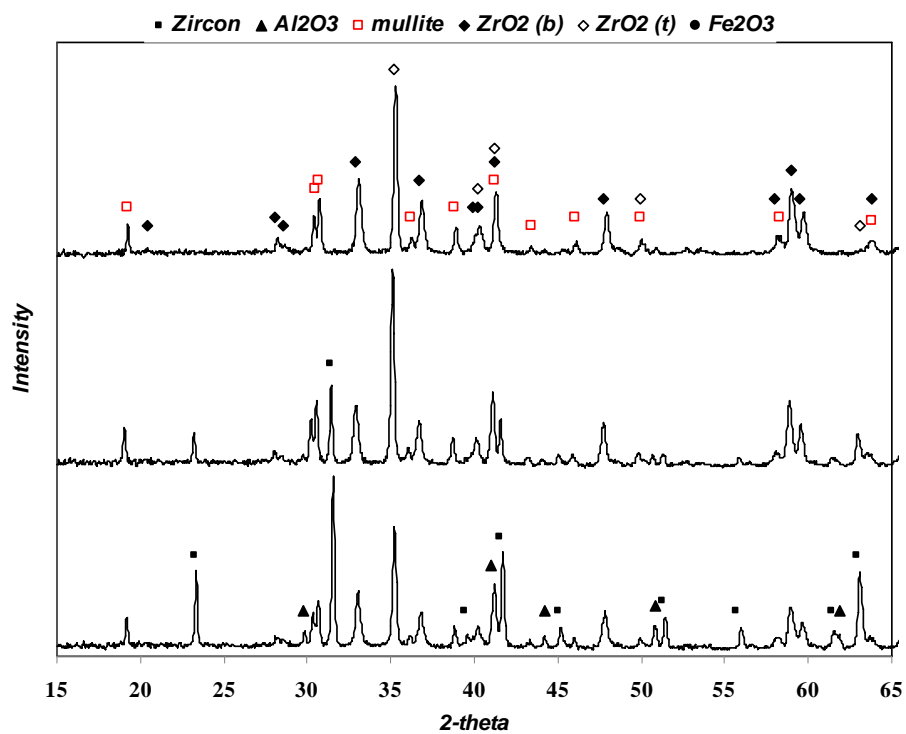
دما (سانتی‌گراد)	بدون فعال‌سازی مکانیکی	پس از یک ساعت فعال‌سازی مکانیکی
۱۳۰۰	(بسیار ناچیز)	٪۵۹/۲۷
۱۳۵۰	٪۵	٪۶۶/۵۶
۱۴۵۰	٪۳۰	٪۵۷/۱۵۶



شکل ۱- داده های آنالیز پراش اشعه ایکس مخلوط مواد اولیه پس از انجام فرآیند فعال‌سازی مکانیکی در زمان‌های گوناگون. یک ساعت (نمودار پایین)، سه ساعت، پنج ساعت و ۱۰ ساعت (نمودار بالایی).



شکل ۲- داده های پراش اشعه ایکس آزمایش گرمایش هم‌دما به مدت یک ساعت روی مخلوط مواد اولیه در شرایط بدون فعال‌سازی مکانیکی مقدماتی. گرمایش در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد (نمودار پایین)، گرمایش در دمای ۱۳۵۰ و گرمایش در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد (نمودار بالایی).



شکل ۳- داده های پراش اشعه ایکس آزمایش گرمایش هم‌دمابه مدت یک ساعت روی نمونه ها با انجام یک ساعت فرآیند فعال‌سازی مکانیکی مقدماتی روی مواد اولیه. گرمایش در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد (نمودار پایین)، گرمایش در دمای ۱۳۵۰ و گرمایش در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد (نمودار بالایی).

