

## افزایش سختی و بهبود مقاومت به اشاعه ترک در قطعات زیرکونیا با نانومتری نمودن اندازه دانه‌ها به روش تف‌جوشی دومرحله‌ای

سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد<sup>\*</sup>، زهره رضوی حسابی و مهدی مظاهری

دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

<sup>\*</sup> نویسنده مسئول مکاتبات: سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد (E-mail: [sadrnezh@sharif.edu](mailto:sadrnezh@sharif.edu))

### چکیده

در این مقاله، پودر نانوبلورین زیرکونیای پایدار شده با ۸ درصد مولی ایتریا با رژیم‌های حرارتی مختلف تف‌جوشی گردید. نتایج نشان داد که با به کارگیری روش تف‌جوشی دو مرحله‌ای از رشد دانه‌ها در مرحله نهایی تف‌جوشی جلوگیری شد و ساختاری با اندازه دانه متوسط در مقیاس نانو بدست آمد. آزمون سختی سنجی و اندازه‌گیری چقرمگی شکست نشان داد که با کاهش اندازه دانه‌ها هم سختی و هم مقاومت به اشاعه ترک به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت.

**واژه‌های کلیدی:** پودر نانوبلورین، زیرکونیا، تف‌جوشی دو مرحله‌ای.

### Abstract

In this paper, nanocrystalline stabilized zirconia with 8% yttria sintered in different heat treatment conditions. The results showed the using of two stages sintering method prevented grain growth and construct a structure with nanometer scale. Hardness and toughness tests revealed, decreasing of grains size increased hardness and resistance to growing of cracks.

این عیوب (مانند تخلخل‌ها، ترک‌های قطعه‌ای (bulk) و سطحی) خواص مکانیکی آنها به ویژه پارامترهایی مانند استحکام، سختی و چقرمگی مواد سرامیکی را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۵،۶]. Garvie و همکارانش [۷] نشان دادند که امکان افزایش استحکام و چقرمگی مواد سرامیکی وجود دارد. زیرکونیای خالص دارای پلی مرف‌های شامل مونوکلینیک (m)، تتراگونال (t) و مکعبی (c) می‌باشد. که m و c فازهای پایداری هستند اما t فازی نیمه‌پایدار است. این پدیده موجب انبساط حجمی ۳-۵٪ و کرنش برشی ۷٪ می‌گردد و هنگامی که زیرکونیا تبدیل به فاز مونوکلینیک می‌شود توسعه می‌یابد.

### ۱- مقدمه

زیرکونیای پایدار شده با ۸ درصد مولی ایتریا یکی از جذاب‌ترین سرامیک‌های مهندسی است که در پیل‌های سوختی جامد برای تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی به کار برده می‌شود. هدایت بالای یون اکسیژن در ساختار مکعبی زیرکونیا آن را به انتخابی مناسب برای کاربردهایی مانند پیل سوختی و حسگر اکسیژن مبدل کرده است [۴-۱]. دوام یک ساختار سرامیکی به شکنندگی آن محدود می‌گردد، زیرا سرامیک‌ها تمایل به رشد ترک‌هایی دارند که از عیوب بسیار کوچک ساختاری آنها نشأت می‌گیرد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

پودر نانوبلورین زیرکونیای پایدار شده با ۸ درصد مولی ایتریا تحت فشار ۶۰۰ مگاپاسکال در قالب فلزی با قطر ۱۰ میلی‌متر به صورت تک محوری فشرده شد. خسته‌های خام با نرخ  $1/12 \text{ } ^\circ\text{C/s}$  در دماهای مختلف تا  $1500 \text{ } ^\circ\text{C}$  تفجوشی شدند. در رژیم تفجوشی دو مرحله‌ای ابتدا خسته‌های خام با نرخ  $1/12 \text{ } ^\circ\text{C/s}$  تا دمای  $1250 \text{ } ^\circ\text{C}$  حرارت داده شدند و سپس با سرعت  $5/6 \text{ } ^\circ\text{C/s}$  تا دمای  $950 \text{ } ^\circ\text{C}$  سرد شدند و تا ۲۰ ساعت در آن دما نگهداری شدند. چگالی نمونه‌های تفجوشی شده به روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. برای تعیین اندازه دانه نمونه‌ها پس از پولیش مکانیکی و اچ حرارتی سطح آماده‌سازی شده نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. سختی و چقرمگی شکست نمونه‌های چگال به روش سختی ویکرز با اعمال بار ۵ کیلوگرم با استفاده از روابط ۱ و ۲ اندازه‌گیری شد. به طوری که P نیروی اعمالی، d متوسط قطر لوزی اثر، E مدول الاستیک، C طول ترک ایجاد شده در رئوس لوزی اثر است.

$$H_V = \frac{1.854 P}{d^2} \quad (1)$$

$$K_{IC} = 0.0016 \left( \frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{C^{3/2}} \right) \quad (2)$$

## ۳- نتایج و بحث

شکل (۱) تغییرات چگالی نسبی و اندازه دانه نمونه‌ها را بر حسب دمای تفجوشی نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود افزایش چگالی در دماهای کمتر از  $1250 \text{ } ^\circ\text{C}$  ناچیز است اما نرخ چگالش در دمای  $1250 \text{ } ^\circ\text{C}$  به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. نتایج نشان می‌دهد با افزایش دما از  $1150 \text{ } ^\circ\text{C}$  تا  $1300 \text{ } ^\circ\text{C}$  چگالی نسبی نمونه‌ها بیش از ۲۷ درصد افزایش یافته است و به ۹۲٪ مقدار تئوری رسیده است.

بررسی تغییرات اندازه دانه‌ها بر حسب دمای تفجوشی نشان می‌دهد که در دماهای کمتر از  $1300 \text{ } ^\circ\text{C}$  نرخ رشد دانه‌ها آهسته است به طوری که اندازه دانه‌ها از ۵۱ نانومتر به ۱۹۹ نانومتر افزایش یافته است. با افزایش بیشتر

لذا، می‌توان گفت که پایین بودن چقرمگی شکست و مقاومت به اشاعه ترک زیرکونیا کاربرد آن را محدود می‌سازد. پایداری فاز تتراگونال در شرایط محیطی اجازه تبدیل به ساختار مونوکلینیک را تحت تنش‌های بالا می‌دهد.

از آنجایی که در شرایط کاری این قطعات تحت تنش‌های مکانیکی و حرارتی قرار می‌گیرند لذا افزایش خواص مکانیکی به ویژه چقرمگی شکست آنها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. یکی از راه‌ها برای افزایش چقرمگی زیرکونیا، استفاده از ذرات ثانویه در ابعاد نانومتری در زمینه سرامیک و یا در مرزهای دانه است و تشکیل نانوکامپوزیت‌ها است [۸،۹].

روش دیگر برای بهبود خواص مکانیکی، کاهش اندازه دانه ساختار است. برای نمونه Tekeli [۱۰] نشان داد که با کاهش اندازه دانه زیرکونیا چقرمگی شکست تا ۶۰ درصد افزایش یافت. به منظور کاهش اندازه دانه‌ها و کنترل ریزساختار روش‌های گوناگونی وجود دارد. اضافه کردن فاز ثانویه [۱۰]، تفجوشی تحت فشار مانند پرس گرم [۱۱]، تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای (Spark Plasma Sintering) [۱۲] را می‌توان برای ساخت قطعات ریز دانه سرامیکی معرفی نمود. ولی افت خواص الکتریکی ناشی از حضور ذرات فاز ثانویه و گران بودن تجهیزات روش‌های تفجوشی تحت فشار امکان استفاده از این روش‌ها را محدود می‌سازد. در روش تفجوشی دو مرحله‌ای بدون نیاز به استفاده از فشار و یا اضافه کردن فاز ثانویه می‌توان ریزساختار را کنترل نمود و قطعات با اندازه دانه در محدوده زیر میکرون را تولید نمود. در مرحله اول نمونه از دمای اتاق تا دمای بالایی حرارت می‌بیند و تفجوشی می‌شود، اما در مرحله دوم که نگهداری در دمای ثابت است، دما کاهش می‌یابد و تفجوشی در دمای کمتری ادامه می‌یابد. Wang و Chen [۱۳] اولین بار از این روش برای ساخت قطعات چگال نانوساختار ایتریا استفاده کردند.

در این پژوهش با استفاده از پودرهای نانوبلورین زیرکونیا، قطعات نانوساختار به روش تفجوشی دو مرحله‌ای تولید شد و سختی و چقرمگی شکست ساختارهای تولید شده اندازه‌گیری شدند.

تحقیقات قبلی مطابقت دارد [۱۳, ۱۴]. Wang و Chen بیان کردند که چگالش نمونه‌ها در دماهای پایین‌تر در مرحله دوم تفجوشی سبب می‌شود تا حرکت مرزدانه‌ها متوقف شود در حالیکه نفوذ مرزدانه‌ای همچنان فعال است. لذا بدون رشد قابل ملاحظه دانه‌ها چگالی افزایش می‌یابد. جدول ۱ نتایج آزمون سختی سنجی و چقرمگی شکست را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که با کاهش اندازه دانه‌ها هم سختی و هم چقرمگی شکست افزایش یافته است. افزایش تعداد مرز دانه‌ها و کاهش قابلیت تغییر شکل به عنوان عامل اصلی افزایش مقاومت به شاعه ترک در ساختارهای ریز دانه بیان شده است [۸].

دما دانه‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای رشد کرده است. علت این امر را می‌توان به حذف حفرات بسته نسبت داد که در مراحل اولیه تفجوشی با قفل کردن مرزها مانع از رشد افراطی دانه‌های نانومتری می‌گشتند.

شکل ۲ تغییرات اندازه دانه‌ها را بر حسب چگالی نسبی نمونه‌ها برای رژیم تفجوشی دو مرحله‌ای در مقایسه با تفجوشی تک مرحله‌ای نشان می‌دهد. مطابق شکل دیده می‌شود که در رژیم تفجوشی دو مرحله‌ای با وجود فعال بودن مکانیزم‌های چگالش از رشد دانه‌ها به شدت جلوگیری شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های تفجوشی شده با چگالی نسبی ۹۸ درصد در شکل ۳ نشان داده شده است. این نتایج با نتایج

#### ۴- نتیجه گیری

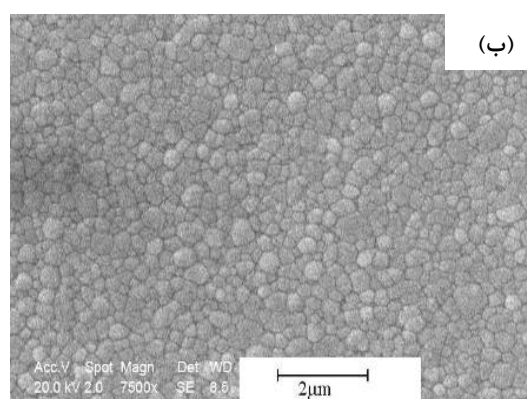
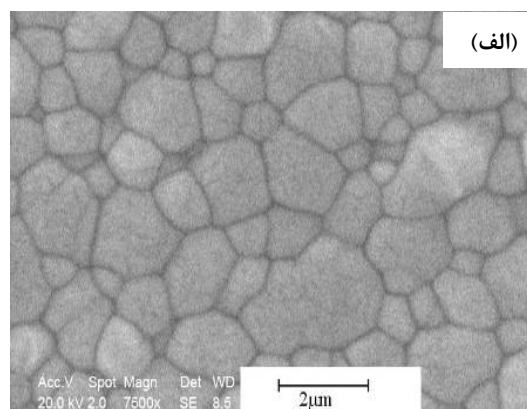
با اعمال روش تفجوشی دو مرحله ای از رشد دانه ها در مرحله نهایی تفجوشی به طور قابل ملاحظه ای جلوگیری شد و ساختار دانه ها در مقیاس نانو بدست آمد. این در حالی است که رشد افراطی دانه ها در مرحله نهایی تفجوشی تک مرحله ای منجر به بزرگ شدن دانه ها تا بیش از ۲ میکرومتر شد. نتایج آزمون سختی و چقرمگی شکست نشان داد که با کاهش اندازه دانه ساختار از ۲/۱۵ میکرومتر تا ۲۹۵ نانومتر منجر به افزایش چقرمگی شکست بیش از ۹۶ درصد شده است.

#### مراجع

- [1] X.M. Wang, G. Lorimer, P. Xiao, *Journal of the American Ceramic Society*, **88**, 2005, 809.
- [2] M. Han, X. Tang, H. Yin, S. Peng, *Journal of Power Sources*, **165**, 2007, 757.
- [3] C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, *Ceramics International*, **29**, 2003, 151.
- [4] Q. Zhu, B. Fan, *Solid State Ionics*, **176**, 2005, 889.
- [5] A.G. Evans, *Journal of the American Ceramic Society*, **65**, 1982, 127.
- [6] D.B. Marshal, *Journal of the American Ceramic Society*, **66**, 1987, 309.
- [7] R.C. Garvie; R.H. Hannink; R.T. Pascoe, **258**, 1975, 703.
- [8] K. Niihara, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **99**, 1991, 974.
- [9] J. Chevalier, S. Deville, G. Fantozzi, *Nano Letters*, **4**, 2005, 1297.
- [10] S. Tekeli, *Journal of Alloys and Compounds*, **391**, 2005, 217.
- [11] A. Weibel, R. Bouchet, R. Denoyel, P. Knauth, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 2007, 2641.
- [12] A. Angerer, L.G. Yu, K.A. Khor, G. Krumpel, *Materials Science and Engineering A*, **381**, 2004, 16.
- [13] I.W. Chen, X.H. Wang, *Nature*, **404**, 2000, 168.
- [14] X.H. Wang, P.L. Chen, I.W. Chen, *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 2006, 431.

جدول ۱: سختی و چقرمگی شکست نمونه های تفجوشی شده با رژیم های حرارتی تک مرحله ای و دو مرحله ای.

مرحله	درصد چگالی تئوری	اندازه دانه (نانومتر)	سختی ویکرز (GPa)	چقرمگی شکست (MPam <sup>1/2</sup> )
تک مرحله ای	۹۷/۵	۲۱۵۰	۱۲/۸۷	۱/۱۶
دومرحله ای	۹۷/۶	۲۹۵	۱۳/۵۱	۳/۱۶



شکل ۳: SEM پودر نانوبلورین زیرکونیای تفجوشی شده با رژیم حرارتی (الف) تک مرحله ای و (ب) دو مرحله ای.