Available online: www.jnmr.ir/papers

نانومواد: ۱۲:۴ (۱۳۹۱) ۲۴۷-۲۳۹

بررسی تاثیر نانوذرات اکسید کروم بر خواص کامپوزیت‌های مولایت-زیرکونیا

سید حسین بدیعی[۱] و ساسان اطرج[*،۲]

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه فنی و مهندسی، شاهرود، ایران

۲- دانشکده فنی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۱/۰۶/۱۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۰۹/۱۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۲/۰۲

چکیده

در این تحقیق ساخت کامپوزیت مولایت-زیرکونیا با استفاده از روش سینترینگ- واکنشی و روش شکل‌دهی ریخته‌گری دوغابی مدنظر قرار گرفته و تاثیر افزودن نانوذرات اکسید کروم بر خواص این نوع کامپوزیت‌ها بررسی و با تاثیر میکرواکسید کروم مقایسه شده است. در این ارتباط خواصی همانند خواص فیزیکی و مکانیکی، آنالیز فازی و ریزساختار بدنه‌های کامپوزیتی حاوی نانو و میکروذرات اکسید کروم مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این تحقیق نشان داد که استفاده از اکسید کروم به دلیل ایجاد فاز مذاب باعث کاهش تخلخل و در نتیجه افزایش چگالی بدنه می‌گردد که تاثیر نانوذرات این اکسید در این ارتباط بیشتر می‌باشد. همچنین افزودن مقدار ۰/۵ درصد وزنی این اکسید باعث افزایش استحکام خمشی این نوع بدنه‌ها می‌شود که نانوذرات اکسید کروم بر افزایش استحکام موثرتر است. مقادیر بالای این اکسید به دلیل افزایش فاز آمورف باعث کاهش استحکام می‌گردد و اندازه ذرات زیرکونیا نیز به دلیل حضور فاز مایع کاهش می‌یابد. مطابق نتایج آنالیز فازی استفاده از اکسید کروم باعث کاهش مقدار فاز تتراگونال می‌شود که نانوذرات اکسید کروم تاثیر بیشتری بر این کاهش دارد.

***واژه‌های کلیدی*: زیرکونیا، مولایت، کامپوزیت، نانوذرات، اکسید کروم، ریخته‌گری دوغابی.**

۱- مقدمه

کامپوزیت‌های مولایت-زیرکونیا دارای خواص منحصربفردی همانند تافنس شکست بالا، نسوزندگی بالا، خنثی‌ای شیمیایی، انبساط حرارتی پایین، مقاومت به شوک حرارتی بالا و خواص مکانیکی مناسب می‌باشند که از این‌رو کاربردهای گسترده‌ای را در صنایع مختلف همانند صنایع شیشه و دیرگداز پیدا کرده‌اند. جهت اصلاح و بهبود خواص ترمومکانیکی بسیاری از محققین بر روی روش‌های مختلف سنتز و ساخت کامپوزیت‌های مولایت-زیرکونیا از طریق کنترل ریزساختار تحقیقات زیادی را انجام داده‌اند [۴-۱]. در این میان ساخت کامپوزیت‌های مولایت-زیرکونیا توسط روش سینترینگ واکنشی توجه بسیاری دانشمندان را به خود جذب کرده است. این روش از نظر اقتصادی بسیار مقرون به صرفه است و شامل واکنش بین زیرکن و آلومینا در دمای °C ۱۷۰۰-۱۶۰۰ به منظور تشکیل ZrO_2 و فاز مولایت ($3Al_2O_3.2SiO_2$) می‌باشد [۵-۲]. در این روش ابتدا زیرکن با افزایش دما تجزیه می‌شود و در واکنش با آلومینا باعث تشکیل مولایت به همراه ذرات ZrO_2 پراکنده شده

[*] **عهده‌دار مکاتبات:** ساسان اطرج

نشانی: شهرکرد، دروازه سامان، دانشگاه شهرکرد، دانشکده فنی

تلفن: ۷-۰۳۸۱-۴۴۲۴۴۰۱، **دورنگار:** ۰۳۸۱-۴۴۲۴۴۳۸، **پست‌الکترونیکی:** sasan.otroj@gmail.com

در زمینه، توسط یک فرآیند واکنشی درجا می‌شود [۸-۳]. شروع دمای تجزیه زیرکن در حدود ۱۶۷۵ °C است اما وجود برخی از ناخالصی‌ها در مواد اولیه ممکن است دمای تجزیه را کاهش دهد. در طی این واکنش اتصالی، تجزیه زیرکن و تشکیل مولایت در حدود ۱۴۰۰ °C شروع می‌شود و بطور ویژه تا ۱۶۰۰ °C کامل می‌شود. هنگام سرد شدن در دمای تغییر فاز زیرکونیا یعنی ۱۱۰۰ °C، کریستال‌های ZrO_2 از فاز تتراگونال به مونوکلینیک تغییر فاز می‌دهند که منجر به افزایش حجم و در نتیجه توسعه ترک‌های ریز در زمینه می‌گردد. نتیجه این امر افزایش تافنس شکست این نوع کامپوزیت‌ها می‌باشد. حفظ فاز زیرکونیای تتراگونال در دمای اتاق در زمینه مولایتی مزیتی برای افزایش استحکام و تافنس شکست این نوع کامپوزیت‌ها محسوب می‌شود. مشخص شده است که مواد افزودنی می‌تواند به تثبیت فاز تتراگونال کمک کند. در این ارتباط محققان زیادی نقش افزودنی‌های مختلف را با اندازه ذرات میکرونی بر روی رفتار سینترینگ و خواص مکانیکی این نوع کامپوزیت‌ها مورد بررسی قرار داده‌اند [۱۳-۹]. نتایج نشان داده است که کامپوزیت‌های مولایت-زیرکونیای حاوی MgO مقاومت بهتری را به خاطر دانه‌های مولایت اتصال یافته بهم بخاطر رشد بیشتر در ریزساختار نشان می‌دهند. منیزیا فاز مایع گذرایی را ایجاد می‌کند که نظم‌گیری مجدد ذرات را باعث می‌شود و همچنین باعث فشردگی موثرتر ذرات می‌شود. رفتار مشابه‌ای نیز در میکروذرات اکسید کروم گزارش شده است [۹،۱۰]. همچنین استفاده از TiO_2 افزایش چگالی را از طریق تشکیل مایعی گذرا که باعث تشویق سینترینگ و افزایش چگالی می‌گردد باعث می‌شود. اکسیدهای پایدارکننده اثر مهمی را روی مقدار و توزیع فاز آمورف (شیشه‌ای) دارند. مشخص شده است که تقویت زمینه در این حالت برای TiO_2 نسبت به MgO موثرتر است. این اثر به خاطر ویسکوزیته بالاتر فاز شیشه‌ای ایجاد شده توسط TiO_2 می‌باشد [۱۰،۱۱]. ایتریا نیز به عنوان افزودنی تثبیت‌کننده جهت افزایش فاز زیرکونیای تتراگونال و در نتیجه بهبود خواص ترمومکانیکی کامپوزیت حاصل استفاده شده است [۱۲]. در تحقیقاتی دیگر، خواص مکانیکی کامپوزیت فرآوری شده از مخلوط آلومینا و زیرکن توسط افزودنی دیسپروسیا (Dy_2O_3) بهبود داده شده است. این اکسید نیز به افزایش چگالی از طریق فرآیند سینترینگ فاز مایع کمک می‌کند [۱۳]. بطور کلی نوع ریزساختار کامپوزیت‌ها از جمله عوامل مهم در تعیین خواص نهایی‌شان محسوب می‌شود. به منظور اطمینان از کسب ریزساختارهای یکنواخت و در نتیجه اطمینان از خواص مکانیکی مناسب، از روش ریخته‌گری دوغابی نیز برای ساخت این نوع کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. روش ریخته‌گری دوغابی از جمله روش‌های مناسب و مطلوب برای ساخت بدنه‌های کامپوزیتی به شمار می‌رود. زیرا می‌توان از ذراتی با اندازه‌های کوچک استفاده نمود و مخلوط‌سازی اجزاء نیز در حد بسیار خوبی می‌تواند صورت گیرد [۱۷-۱۴]. در این ارتباط استفاده از افزودنی‌ها با اندازه ذرات نانو نیز می‌تواند علاوه بر پراکنده شدن بهتر در سیستم تاثیر بیشتری نیز بر خواص این نوع کامپوزیت‌ها داشته باشند. در این تحقیق استفاده از زیرکن و آلومینا و بهره‌گیری از روش سینترینگ واکنشی برای ساخت بدنه کامپوزیت آلومینا- مولایت مد نظر قرار گرفته است. سپس به بررسی تاثیر افزودن نانوذرات اکسید کروم بر خواص و ویژگی‌های این نوع بدنه‌های کامپوزیتی پرداخته شده است. برای بررسی تاثیر نانوذرات اکسید کروم بر خواص و ویژگی‌های این نوع کامپوزیت‌ها در ابتدا به بررسی تاثیر میکروذرات اکسید کروم پرداخته شد و سپس اثرات آن با نانوذرات مقایسه گردیده تا اثر میکرو و نانوذرات اکسید کروم در کنار یکدیگر بهتر مشخص شود.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه و ترکیب مورد استفاده

در این تحقیق از پودر زیرکن ($ZrSiO_4$) با متوسط اندازه ذرات ۲/۶۳ میکرومتر (محصول شرکت Kreutzonit آلمان) و آلومینا (Al_2O_3) با متوسط اندازه ذرات ۵/۴۴ میکرومتر (محصول شرکت Pechiney فرانسه) استفاده شد که آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی در جدول ۱ ارائه شده است. میکرواکسید کروم محصول شرکت Tianjin RuiLin Chemicals و نانوذرات اکسید کروم مصرفی ساخت شرکت Tecnan می‌باشد که خواص و

ویژگی‌های آنها در جدول ۲ ارائه شده است. جهت بررسی اثر میکرو و نانوذرات اکسید کروم مقادیر آنها بصورت مثبت به ترکیب مواد اولیه اضافه گردید.

جدول ۱: آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی در کامپوزیت مولایت-زیرکونیا.

آلومینا	زیرکن	اکسید (wt.%)
	۶۴	ZrO_2
۰/۲	۳۴	SiO_2
۹۹/۶		Al_2O_3
۰/۱۵		Na_2O
۰/۲	۰/۱	Fe_2O_3
	۰/۱۵	TiO_2

جدول ۲: خواص و ویژگی‌های میکرو و نانوذرات اکسید کروم مصرفی.

نوع اکسید کروم	متوسط اندازه ذرات	سطح ویژه (m^2/g)	Cr_2O_3 (wt.%)
میکرو	۱ µm	۰/۸	۹۸
نانو	۲۰ nm	۵۰	۹۹

۲-۲- روش ساخت نمونه‌ها

ابتدا آلومینا و زیرکن به نسبت وزنی ۴۵/۵ به ۵۴/۵ (نسبت استوکیومتری) مخلوط و سپس دوغاب‌هایی با ۶۵ درصد وزنی جامد، ۳۵ درصد وزنی آب و مقدار مناسب (نسبت به جامد) افزودنی پراکنده‌ساز آلی (دلاپیکس پی سی ۶۷) تهیه گردید. به دلیل تاثیری که نانوذرات اکسید کروم بر رفتار جریان‌یابی دوغاب دارد بنابراین مقدار پراکنده‌ساز آلی نیز بایستی تغییر یابد تا جریان‌یابی مناسب برای دوغاب حاصل گردد. با توجه به بررسی‌های اولیه، دوغابی با زمان عبور ۱۰۰ ثانیه از شرایط مناسبی برای ریخته‌گری برخوردار بود. بنابراین در تمامی دوغاب‌های تهیه شده با ترکیبات مختلف میزان افزودنی پراکنده‌ساز طوری تغییر داده شد تا زمان عبور ۱۰۰ ثانیه بدست آید. جهت مخلوط‌سازی مناسب مواد اولیه مصرفی و کاهش اندازه ذرات از آسیاب گلوله‌ای سریع با بدنه و گلوله‌هایی آلومینایی و زمان ۳ ساعت استفاده گردید. متوسط اندازه ذرات دوغاب پس از انجام آسیاب توسط LPSA اندازه‌گیری شد که متوسط ۱/۱ میکرومتر بدست آمد. جهت شکل‌دهی قطعات از روش ریخته‌گری دوغابی استفاده گردید. بدین منظور از قالب گچی برای شکل‌دهی نمونه‌ها بصورت استوانه‌ای شکل استفاده شد که پس از خشک شدن در خشک‌کن با دمای ۱۱۰ °C در کوره الکتریکی با دمای ۱۶۰۰ °C و در زمان ۵ ساعت پخت نمونه‌ها انجام شد [۷-۳].

۲-۳- روش‌های ارزیابی خواص

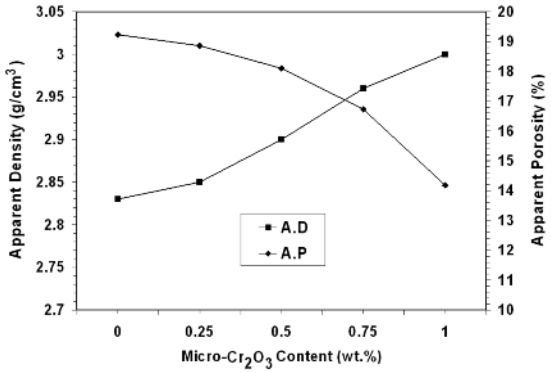
پس از سینترینگ، خواص فیزیکی نمونه‌ها شامل چگالی، تخلخل و میزان تغییرات طولی پایدار طبق روش‌های استاندارد (ASTM C373) اندازه‌گیری شد. استحکام خمشی نمونه‌ها نیز توسط روش‌های استاندارد (ASTM C1161) ارزیابی شد. استحکام خمشی سرد نمونه‌ها مطابق با بارگذاری سه نقطه‌ای تعیین گردید اما به دلیل مشکل بودن ساخت قطعات بزرگ با ابعاد استاندارد (۱۶×۲/۵×۲/۵cm) از نمونه‌هایی با ابعاد کوچکتر و قابل ساخت (۴×۴×۳۰mm) استفاده گردید. پس از پخت، ترکیب فازی نمونه‌ها توسط دستگاه XRD (ساخت شرکت Bruker Axs آلمان، مدل D8 Advance) شناسایی گردید. همچنین بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Stereo Scan 360-Leica Cambridge انجام شد.

۳- نتایج و بحث

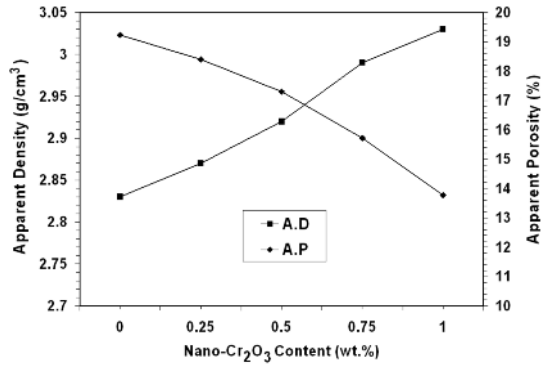
۳-۱- بررسی تاثیر میکرو و نانوذرات اکسید کروم بر خواص فیزیکی

در شکل ۱ تاثیر مقادیر مختلف میکروذرات اکسید کروم بر میزان چگالی و درصد تخلخل کامپوزیت مولایت-زیرکونیا پس از پخت ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند که افزودن میکروذرات اکسید کروم باعث کاهش میزان تخلخل‌های بدنه و افزایش چگالی آن شده است. در شکل ۲ نیز تاثیر مقادیر مختلف نانوذرات اکسید کروم بر میزان چگالی و درصد تخلخل کامپوزیت مولایت-زیرکونیا پس از پخت نشان داده شده است. افزودن نانوذرات اکسید کروم نیز باعث کاهش تخلخل و در نتیجه افزایش چگالی این نوع بدنه‌ها می‌گردد. با توجه به نتایج حاصل می‌توان نتیجه گرفت که افزودن ذرات اکسید کروم بطور کلی

باعث ایجاد فاز مایع در این سیستم در دمای بالا می‌شود که در نتیجه باعث پر شدن تخلخل‌ها و افزایش چگالی می‌گردد. در تحقیق انجام شده توسط Maitra [۱۰] و همکارانش نیز تاثیر مشابه‌ای در مورد اثر میکروذرات اکسید کروم گزارش شده است.



شکل ۱: تاثیر مقادیر مختلف میکروذرات اکسید کروم بر میزان چگالی و درصد تخلخل کامپوزیت مولایت-زیرکونیا.

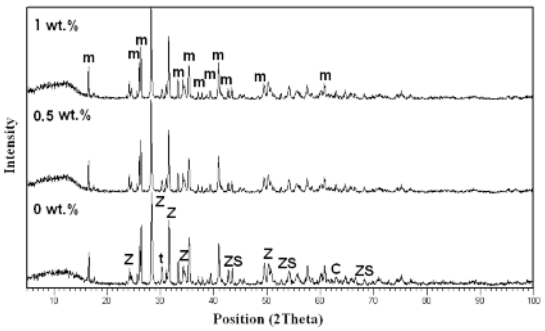


شکل ۲: تاثیر مقادیر مختلف نانوذرات اکسید کروم بر میزان چگالی و درصد تخلخل کامپوزیت مولایت-زیرکونیا.

اما تاثیر نانوذرات اکسید کروم کمی بیشتر از میکروذرات اکسید کروم در تشکیل فاز مذاب و در نتیجه پر شدن تخلخل‌ها می‌باشد. از دلایل این امر می‌توان به اندازه کمتر نانوذرات اکسید کروم و تمایل انجام واکنش با ذرات دیگر سیستم اشاره نمود.

۳-۲- بررسی تاثیر میکرو و نانوذرات اکسید کروم بر آنالیز فازی

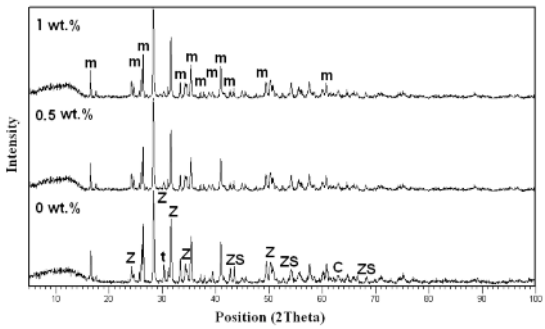
در شکل ۳ تاثیر افزودن میکروذرات اکسید کروم بر آنالیز فازی این نوع بدنه‌ها ارائه شده است. با توجه به نتایج آنالیز فازی نشان داده شده در شکل ۳ مشخص می‌شود که پس از پخت در دمای مورد استفاده فازهای مولایت و زیرکونیای مونوکلینیک و تتراگونال در ترکیب وجود دارند. همچنین مقدار کمی نیز از مواد اولیه بصورت فازهای کوراندوم و زیرکن در ترکیب باقیمانده و در واکنش شرکت نکرده‌اند.



شکل ۳: تاثیر افزودن میکروذرات اکسید کروم بر آنالیز فازی کامپوزیت مولایت-زیرکونیا پس از پخت.
m: mullite, Z: m-ZrO_2, t: t-ZrO_2,
.C: Corundum, ZS: Zircon

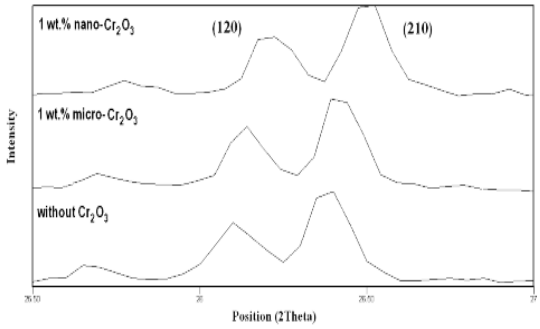
بطور کلی زیرکن مورد استفاده به عنوان ماده اولیه با افزایش دما شروع به تجزیه می‌کند که در نتیجه آن سیلیس و زیرکونیا ایجاد می‌شود. سپس سیلیس با آلومینا به عنوان یکی دیگر از مواد اولیه مورد استفاده وارد واکنش شده و مولایت تشکیل می‌شود. زیرکن در اثر تجزیه در دمای بالا به فاز تتراگونال تبدیل می‌شود اما با سرد شدن تبدیل فازی تتراگونال به مونوکلینیک در دمای ۱۱۰۰ °C همراه با افزایش حجم ۳ تا ۵ درصدی اتفاق می‌افتد. این تغییر فاز باعث می‌شود تا در دمای اتاق در ریزساختار فاز مونوکلینیک تشکیل شود که به دلیل افزایش حجم اطراف ذرات زیرکونیای مونوکلینیک ترک‌های ریزی بصورت میکروترک ایجاد می‌شود. میکروترک‌های ایجاد شده با انحراف ترک بحرانی می‌توانند انرژی آن را جذب یا پراکنده کنند. بدین ترتیب تافنس شکست کامپوزیت افزایش می‌یابد. بطور کلی اگر ذرات زیرکونیا دارای ابعاد کوچکی باشند مقدار تنش فشاری ناشی از تغییر فاز وارد شده از طرف ذرات زیرکونیا بر زمینه کامپوزیت جهت ایجاد میکروترک نیز کم خواهد بود و بنابراین تغییر فاز انجام نخواهد شد. در این حالت ذرات زیرکونیا در حالت

فاز نیمه پایدار تتراگونال در دمای اتاق باقی خواهند ماند. وجود فاز تتراگونال در نتایج آنالیز فازی شکل ۳ نیز می‌تواند تایید کننده همین مطلب باشد. به خاطر انجام آسیاب مواد اولیه ذرات زیرکن با اندازه‌های کوچک نیز در ترکیب ایجاد می‌گردد که می‌تواند در اثر تجزیه منجر به تشکیل فاز زیرکونیا در حالت فاز تتراگونال گردد [۱۴-۹]. از طرف دیگر نتایج شکل ۳ نشان می‌دهد که افزودن میکروذرات اکسید کروم باعث کاهش مقدار فاز زیرکونیای تتراگونال در ترکیب شده است. از دلایل این امر می‌توان به تشکیل فاز مایع در اثر افزودن اکسید کروم در داخل سیستم اشاره نمود که باعث آزاد شدن تنش‌های اطراف ذرات زیرکونیا و در نتیجه انجام تغییر فاز بیشتر آن به فاز مونوکلینیک می‌گردد. این امر منجر به کاهش مقدار فاز تتراگونال و در نتیجه افزایش مقدار فاز مونوکلینیک می‌شود. در شکل ۴ تاثیر افزودن نانوذرات اکسید کروم بر آنالیز فازی این نوع کامپوزیت‌ها نشان داده شده است.



شکل ۴: تاثیر افزودن نانوذرات اکسید کروم بر آنالیز فازی کامپوزیت مولایت-زیرکونیا پس از پخت.
m: mullite, Z: m-ZrO_2, t: t-ZrO_2, C: Corundum, ZS: Zircon.

با توجه به نتایج شکل ۴ مشخص می‌شود که استفاده از نانوذرات اکسید کروم نیز باعث کاهش مقدار فاز زیرکونیای تتراگونال در ترکیب می‌شود. با مقایسه نتایج آنالیز فازی شکل ۴ با ۳ مشخص می‌شود که استفاده از نانوذرات اکسید کروم تاثیر بیشتری بر کاهش فاز تتراگونال نسبت به میکروذرات آن داشته است. این امر می‌تواند به دلیل تشکیل مقدار فاز مایع بیشتر در صورت استفاده از نانوذرات اکسید کروم در مقایسه با میکروذرات آن باشد که نتایج مربوط به تاثیر این اکسید بر خواص فیزیکی (شکل‌های ۱ و ۲) نیز نشان دهنده این امر می‌باشند. برای بررسی تاثیر اکسید کروم بر تشکیل محلول جامد با ذرات این نوع کامپوزیت، تاثیر افزودن این اکسید بر جابجایی پیک‌های مربوط به صفحات (۱۲۰) و (۲۱۰) مولایت مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۵ ارائه شده است.



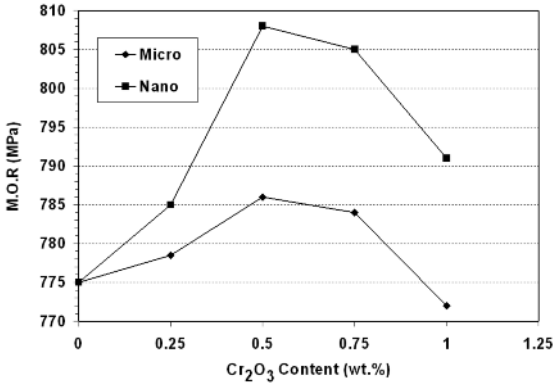
شکل ۵: تاثیر افزودن میکرو و نانوذرات اکسید کروم بر جابجایی پیک‌های مربوط به صفحات (۱۲۰) و (۲۱۰) مولایت.

با توجه به نتایج مشخص می‌شود که افزودن اکسید کروم باعث جابجایی پیک‌های مربوط به صفحات اصلی مولایت می‌گردد که تاثیر افزودن نانوذرات اکسید کروم بر این جابجایی بیشتر از میکروذرات آن می‌باشد. بطور کلی یون Cr^{3+} دارای شعاع یونی برابر با ۰/۰۷۵ نانومتر می‌باشد که در اثر ورود به ساختار مولایت می‌تواند جایگزین یون Al^{3+} با شعاع یونی برابر با ۰/۰۵۴ نانومتر شود و در نتیجه باعث تشکیل محلول جامد گردد. این جانشینی می‌تواند باعث انبساط شبکه مولایت در جهت محور c آن شود. همچنین باعث کرنش القایی در ریزساختار می‌گردد که می‌تواند به افزایش تافنس کمک کند [۱۰]. با توجه به نتایج با کاهش اندازه ذرات اکسید کروم و استفاده از نانوذرات آن میزان تشکیل محلول جامد این اکسید با مولایت بیشتر شده است.

۳-۳- بررسی تاثیر میکرو و نانوذرات اکسید کروم بر خواص مکانیکی

در شکل ۶ تاثیر مقادیر مختلف اکسید کروم بصورت میکرو و نانوذرات بر استحکام خمشی کامپوزیت مولایت-زیرکونیا نشان داده شده است. با توجه به نتایج

ارائه شده مشخص می‌شود که بطور کلی افزودن اکسید کروم استحکام خمشی کامپوزیت را ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌دهد که در بالای مقدار ۰/۵ درصد وزنی از این اکسید این کاهش اتفاق می‌افتد. با توجه به نتایج آنالیز فازی دلیل افزایش استحکام در ترکیب را می‌توان به کاهش میزان تخلخل کامپوزیت با تشکیل فاز مایع مربوط دانست.

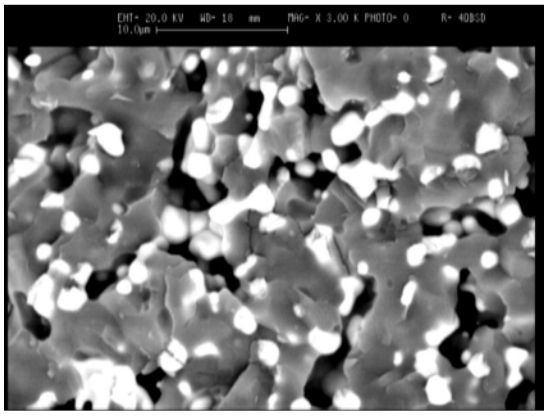


شکل ۶: تاثیر مقادیر مختلف میکرو و نانوذرات اکسید کروم بر استحکام خمشی کامپوزیت مولایت-زیرکونیا.

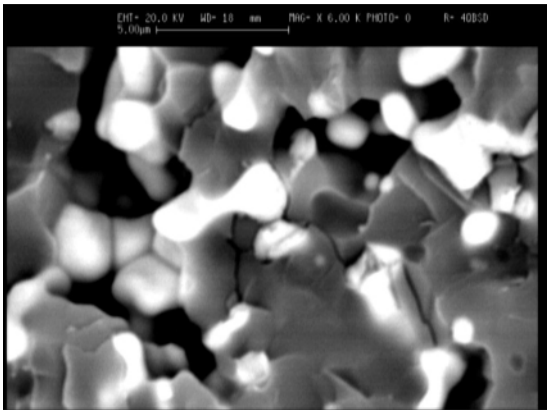
همچنین ورود یون کروم به داخل ساختار مولایت و انبساط ذرات آن می‌تواند باعث درهم رفتن و قفل شدن کریستال‌های مولایت شود که این امر نیز به افزایش استحکام کمک می‌کند. به دلیل تاثیر بیشتر نانوذرات اکسید کروم بر انبساط ساختار مولایت باعث می‌شود تا افزایش بیشتری در استحکام مشاهده گردد. دلیل اصلی کاهش استحکام نیز می‌تواند به تشکیل زیاد فاز مایع در بدنه با افزایش اکسید کروم مربوط باشد. فاز مایع پس از سرد شدن بصورت آمورف بین ذرات تشکیل می‌شود که در صورت افزایش مقدار آن می‌تواند باعث کاهش استحکام خمشی کامپوزیت گردد.

۳-۴- بررسی تاثیر میکرو و نانوذرات اکسید کروم بر ریزساختار

در شکل‌های ۷ و ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به ریزساختار کامپوزیت زیرکونیا- مولایت بدون افزودنی اکسید کروم پس از پخت ارائه شده است. با توجه به بررسی‌های ریزساختاری و نتایج آنالیز فازی (شکل ۳) ریزساختار این نوع کامپوزیت‌ها از فازهای مولایت (خاکستری رنگ) به عنوان فاز زمینه و اتصالی و زیرکونیای مونوکلینیک (سفید رنگ) بصورت دانه‌های پراکنده شده در زمینه تشکیل شده است. همچنین ذرات زیرکونیای متفاوت (فاز سفید رنگ) با ذرات زیرکونیای قبلی نیز دیده می‌شوند که کروی شکل بوده و اندازه‌های کوچکتری نیز دارند. با توجه به نتایج آنالیز فازی (شکل ۳) این ذرات می‌توانند مربوط به فاز زیرکونیای تتراگونال باشند. بطور کلی تجزیه شعاعی ذرات زیرکن از سطح به داخل و مرکز دانه شروع می‌شود که منجر به کریستالیزاسیون سریع زیرکونیا و تشکیل سیلیس آمورف می‌شود.



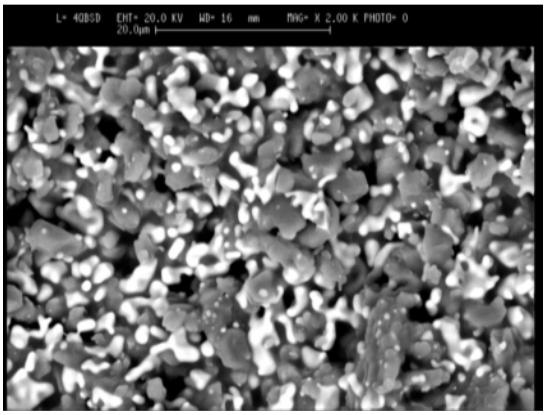
شکل ۷: تصویر میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت زیرکونیا-مولایت بدون افزودنی اکسید کروم.



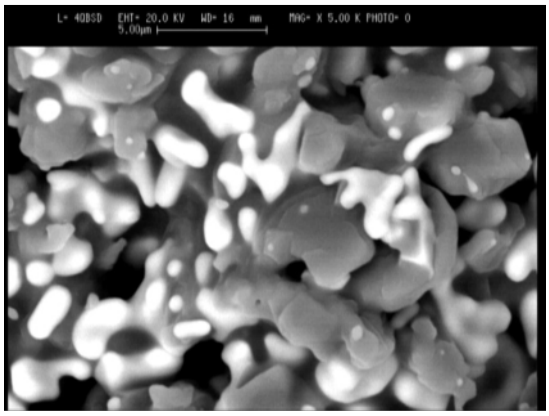
شکل ۸: تصویر میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت زیرکونیا-مولایت بدون افزودنی اکسید کروم.

با افزایش دما سیلیس آمورف شروع به نرم شدن می‌کند و سپس به داخل ذرات و آگلومره‌های آلومینا نفوذ می‌کند و

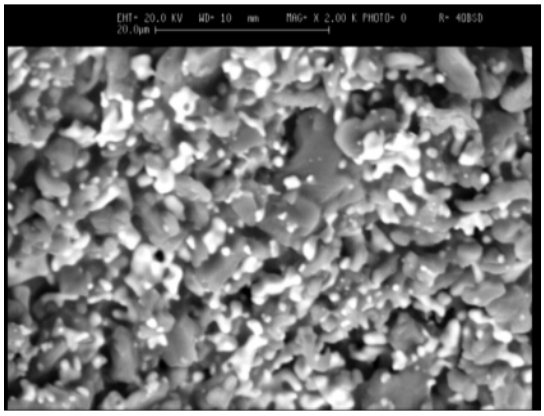
باعث انحلال آلومینا در خود می‌گردد و تشکیل فاز آلومینوسیلیکات آمورف می‌دهد. وقتی که غلظت آلومینا در فاز آمورف به حد غلظت اشباع رسید فاز مولایت شروع به جوانه‌زنی می‌کند [۱۴-۸]. در تصاویر نشان داده شده ترک‌های کوچک و مویی (بصورت میکروترک) نیز در داخل فاز زمینه یعنی مولایت دیده می‌شوند. همانطوری که اشاره شد میکروترک‌های ایجاد شده ناشی از تغییر فاز زیرکونیای تتراگونال به مونوکلینیک و افزایش حجم ناشی از آن می‌باشد و می‌تواند باعث انحراف ترک‌های بحرانی در ساختار و در نتیجه افزایش تافنس شکست کامپوزیت گردد. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی ارائه شده در شکل‌های ۹ تا ۱۲ ریزساختار کامپوزیت مولایت-زیرکونیا حاوی مقادیر و درصدهای مختلفی از میکروذرات اکسید کروم را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر ارائه شده در شکل‌های ۹ تا ۱۲ دیده می‌شود که با اضافه شدن میکروذرات اکسید کروم به ترکیب این نوع کامپوزیت‌ها از میزان تخلخل‌های ریزساختار کاسته می‌شود. تشکیل فاز مایع در دمای بالا و داخل حفرات بین دانه‌ها باعث پر شدن و کاهش تخلخل می‌شود که در نتیجه باعث بهبود شرایط سینترینگ این کامپوزیت‌ها بواسطه حضور فاز مایع می‌گردد. همچنین با انجام بررسی‌های ریزساختاری دیده می‌شود که افزودن اکسید کروم بر اندازه ذرات زیرکونیای ایجاد شده در ساختار موثر بوده بطوریکه باعث کاهش اندازه ذرات زیرکونیای مونوکلینیک می‌گردد. علت این امر را می‌توان به انحلال ذرات زیرکونیا در فاز مایع ایجاد شده مربوط دانست.



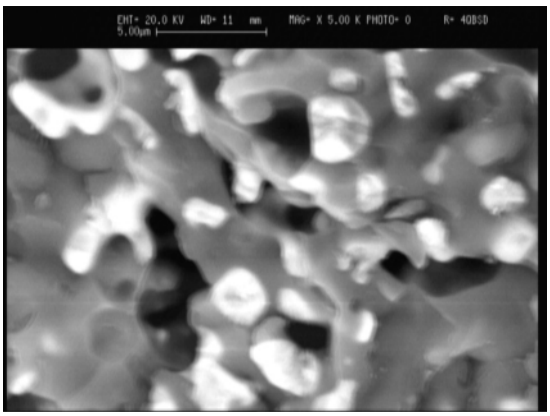
شکل ۹: تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به کامپوزیت حاوی ۰/۵ درصد وزنی میکروذرات اکسید کروم.



شکل ۱۰: تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به کامپوزیت حاوی ۰/۵ درصد وزنی میکروذرات اکسید کروم.



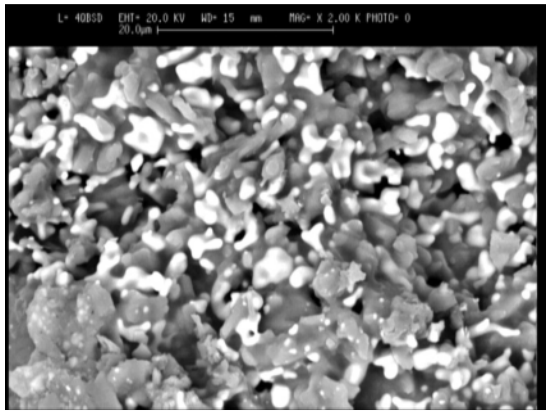
شکل ۱۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به کامپوزیت حاوی یک درصد وزنی میکروذرات اکسید کروم.



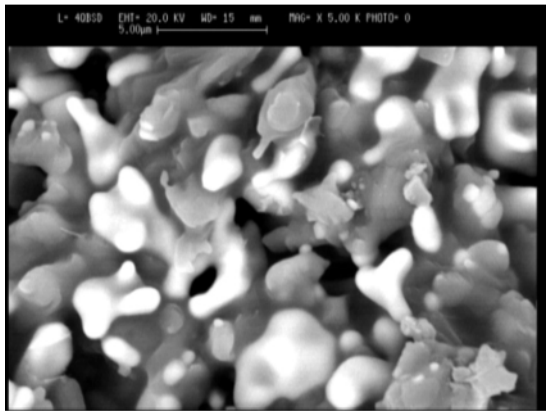
شکل ۱۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به کامپوزیت حاوی یک درصد وزنی میکروذرات اکسید کروم.

از طرف دیگر با توجه به تصاویر دیده می‌شود که با اضافه شدن اکسید کروم تا حدی موجب رشد جهت‌دار ذرات مولایت و درهم رفتن و قفل شدن این ذرات گردیده است که این امر می‌تواند موجب بهبود استحکام کامپوزیت

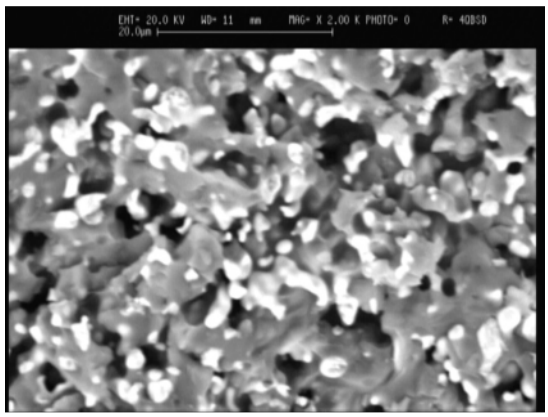
گـردد (شـکل ۶). در شـکل‌هـای ۱۳ تـا ۱۶ تصـاویر میکروسکوپ الکترونـی مربـوط بـه ریزسـاختار کامپوزیـت مولایت-زیرکونیا حـاوی مقـادیر و درصـدهای مختلفـی از نانوذرات اکسید کروم نشان داده شده است.



شکل ۱۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به کامپوزیت حاوی ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید کروم.

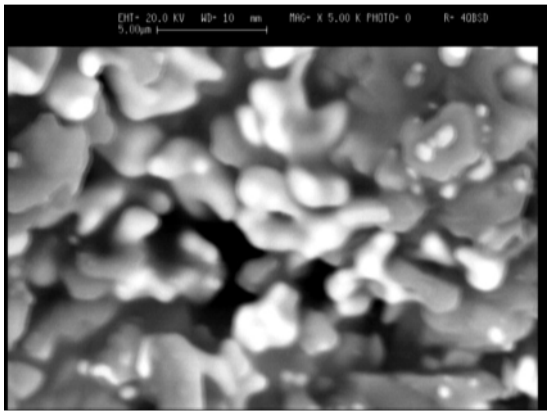


شکل ۱۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به کامپوزیت حاوی ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید کروم.



شکل ۱۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به کامپوزیت حاوی یک درصد وزنی نانوذرات اکسید کروم.

بررسی‌هـای ریزسـاختاری مربـوط بـه نمونـه‌هـای حـاوی نانوذرات اکسید کـروم مشـخص مـی‌کنـد کـه اسـتفاده از اکسید کروم به صورت نانوذرات نیز باعث تشکیل مقـداری فاز مایع در این نوع بدنه‌ها شـده کـه در نتیجـه باعـث پـر شدن حفرات بین ذرات و کاهش تخلخل‌هـای ریزسـاختار گردیده است.



شکل ۱۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به کامپوزیت حاوی یک درصد وزنی نانوذرات اکسید کروم.

همچنین اندازه ذرات زیرکونیای مونوکلینیک تشکیل شده نیز تحت تاثیر افزودن نانوذرات اکسید کروم بوده بطوریکه با افزایش مقدار این نانوذرات و در نتیجه افزایش مقدار فاز مایع در ریزساختار اندازه ذرات زیرکونیا تـا حـدی کـاهش می‌یابد. در نمونه‌هایی حاوی نانوذرات اکسـید کـروم رشـد جهت‌دار دانه‌های مولایت و درهم رفتن و قفل شدن بیشتر آنها نیز قابل مشاهده می‌باشد. همانطوریکـه اشـاره گردیـد این امر منجر به افزایش بیشتر استحکام کامپوزیت حـاوی نـانوذرات اکسـید کـروم در مقایسـه بـه میکـروذرات آن می‌گردد.

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی تاثیر میکرو و نانوذرات اکسید کـروم بـر خواص و ویژگی‌های کامپوزیـت‌هـای مولایـت-زیرکونیـای تهیه شده به روش سینترینگ واکنشی و روش شکل‌دهـی ریخته‌گری دوغابی نتایج ذیل حاصل گردید:

- افزودن اکسید کروم باعث کـاهش تخلخـل و در نتیجـه افزایش چگالی این نوع بدنه‌ها می‌گردد که در ایـن ارتبـاط نانوذرات این اکسید تاثیر بیشتری را نشان می‌دهد.

- افزودن ذرات اکسید کروم باعث ایجاد فاز مایع در این سیستم در دمای بالا می‌شود که در نتیجه باعث پر شدن تخلخل‌ها و افزایش چگالی می‌گردد. افزودن مقدار ۰/۵ درصد وزنی این اکسید باعث افزایش استحکام خمشی این نوع کامپوزیت‌ها می‌شود که نانوذرات اکسید کروم تاثیر بیشتری بر افزایش استحکام نشان می‌دهد.

افزودن مقادیر بیشتر این اکسید به دلیل افزایش زیاد فاز آمورف بین ذرات باعث کاهش استحکام می‌گردد. همچنین اندازه ذرات زیرکونیای مونوکلینیک تشکیل شده نیز به دلیل حضور فاز مایع تا حدی کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج مربوط به آنالیز فازی مشخص شد که استفاده از اکسید کروم باعث کاهش مقدار فاز زیرکونیای تتراگونال در کامپوزیت می‌شود که نانوذرات این اکسید تاثیر بیشتری را بر کاهش فاز تتراگونال نشان می‌دهند. تشکیل فاز مایع باعث کاهش تنش ناشی از تبدیل فاز تتراگونال به مونوکلینیک شده و با انجام تبدیل بیشتر از مقدار تتراگونال در بدنه کاسته می‌شود. با توجه به نتایج مقدار ۰/۵ درصد وزنی از این اکسید می‌تواند باعث بهبود خواص این نوع کامپوزیت‌ها گردد که نانوذرات آن تاثیر بیشتری بر بهبود خواص کامپوزیت نشان می‌دهد.

مراجع

[1] M.N. Castro, J.M. Robles, D.A. Hernandez, J.C. Bocardo, J. Torres, *Ceramics International*, **35**, 2009, 921.
[2] C. Zanelli, M. Dondi, M. Raimondo, G. Guarini, *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 2010, 29.
[3] M.M. Wahsh, R.M. Khattab, M. Awaad, *Materials and Design*, **41**, 2012, 31.
[4] W. Wang, D. Weng, X. Wu, *Progress in Natural Science: Materials International*, **21**, 2011, 117.
[5] G.I. Vazquez Carbajal, J.L. Rodriguez Galicia, J.C. Rendon Angeles, J. Lopez Cuevas, C.A. Gutierrez Chavarria, *Ceramics International*, **38,** 2012, 1617.
[6] S. Yugeswaran, V. Selvarajan, A.I. Tok, D. Siva Rama Krishn, *Materials Characterization*, **62**, 2011, 419.
[7] N.M. Rendtorff, L.B. Garrido, E.F. Aglietti, *Ceramics International*, **37**, 2011, 1427.
[8] N. Rendtorff, L. Garrido, E. Aglietti, *Ceramics International*, **35**, 2009, 779.
[9] S. Prusty, D.K. Mishra, B.K. Mohapatra, S.K. Singh, *Ceramics International*, **38**, 2012, 2363.
[10] S. Maitra, S. Pal, S. Nath, A. Pandey, R. Lodha, *Ceramics International*, **28**, 2002, 819.
[11] T. Ebadzadeh, E. Ghasemi, *Ceramics International*, **28**, 2002, 447.
[12] C. Dash, BS thesis, Department of Ceramic Engineering National Institute of Technology, Rourkela, India, 2010.
[13] M.K. Haldar, T.K. Pal, G. Banerjee, *Ceramics International*, **28**, 2002, 311.
[14] R. Goren, B. Ersoy, C. Ozgur, T. Alp, *Ceramics International*, **38**, 2012, 679.
[15] N.M. Rendtorff, L.B. Garrido, E.F. Aglietti, *Ceramics International*, **36**, 2010, 781.
[16] M. Bei-yue, L. Ying, C. Shao-gang, Z. Yu-chun, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **20**, 2010, 2331.
[17] E.M. Ewais, D.H. Besisa, Z.I. Zaki, A.E. Taha Kandil, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 2012, 1561.