

بررسی عوامل مؤثر بر سنتز کامپوزیت مولایت-زیرکونیای شکل داده شده توسط فرایند ریخته‌گری ژلی

نصیبه میعادی، حسین سرپولکی* و حسین قصاعی
دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۱۲/۰۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۱/۰۴/۳۱)

چکیده -
(%)
X
Al³⁺
(SEM)
°C
(≈ / gr/cm⁻³)
واژگان کلیدی:

Investigation of Effective Parameters In the Synthesis of Mullite – Zirconia Composite Formed by Gel Casting Process

N. Miadi, H. Sarpoolaky and H. Ghassai

1. Department of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology

Abstract: *In this study, mullite–irconia composite samples were prepared by reaction sintering of alumina and zircon powder via gel casting process. Gel casting is a new ceramic forming technique. This process is based on the casting of slurry, containing ceramic powder, dispersant and premix monomer solution. To achieve stabilized, high solid loading (80 wt%) and castable slurry,*

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hsarpoolaky@iust.ac.ir

the rheological properties of slurry were optimized. The monomers polymerized the slurry to form gelled specimens. After gelation, the specimens were unmolded, then dried out under controlled condition. Burning out and sintering of the specimens was carried out in the range of 1400-1700°C. Apparent porosity and bulk density of the sintered samples were measured by soaking in water. Crystalline phase evolution and microstructure were determined by XRD and SEM techniques. Results showed that the reaction sintering and mullite formation was completed at 1700°C due to very slow diffusion of Al^{3+} ions within amorphous silica formed at the decomposition of zircon. The sintered samples at this temperature also showed the lowest apparent porosity ($\approx 4\%$) and the highest bulk density ($\approx 3.40 \text{ gr/cm}^3$).

Keywords: Mullite- zirconia composite, Gel casting, Reaction sintering

۱- مقدمه

کامپوزیت‌های مولایت - زیرکونیا^۱ در بسیاری از کاربردهای صنعتی پیشرفته، نظیر سیستم‌های محافظ گرمایی برای محفظه احتراق موتورهای هواپیما و توربین‌های گازی ثابت، مجراهای گرم کن مخصوص کارهای سنگین، مبدل‌های گرمایی، فیلترهای گازی داغ و دیگر موارد، کاربرد دارند. این دیرگذاها در تغذیه کننده‌های پیش گرم و کوره‌های ذوب شیشه به عنوان موادی که در تماس با شیشه هستند، مانند ناودان‌ها، لوله‌ها و غیره کاربرد دارند. گسترده‌گی وسیع این دسته از مواد به دلیل مقاومت به شوک گرمایی بالا و نیز مقاومت به خوردگی عالی این مواد در نتیجه حضور زیرکونیا و ریزساختاری است که بسیار کم توسط مذاب سیلیسی و فلزی تر می‌شوند. حضور ذرات زیرکونیا در مولایت منجر به تقویت زمینه مولایتی می‌شود و خواص ترمومکانیکی آن را بهبود می‌بخشد [۱]. زیرکونیا در فشار محیط پلی مورف است. در دماهای بالا (2370°C) ساختار مکعبی (c) (فلوریت)، در دماهای میانی ($1200-2370^\circ\text{C}$) ساختار تتراگونال (t)، و ساختار منوکلینیک (m) را در دماهای پایین (950°C) دارد. استحاله $m \leftarrow t$ در زیرکونیا خالص، حین سرمایش در دمای 950°C MS آغاز می‌شود و حین گرمایش در دمای 1150°C AS برگشت پذیر است [۲].

روش‌های مختلفی برای تولید کامپوزیت‌های مولایت - زیرکونیا به کار می‌رود. زیتتر مخلوط‌های مولایت و زیرکونیا، زیتتر واکنشی مخلوط‌های ZrO_2 و مواد اولیه مولایتی یا زیتتر واکنشی^۲، SiO_2 ، Al_2O_3 و ZrO_2 [۳]، زیتتر واکنشی زیرکن^۳ ($ZrSiO_4$) و آلومینا^۴ [Al_2O_3]، تبلور مذاب سریع سرد

شده سیستم [3] $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ ، پلاسمای گرمایی [۵]، فرایند تلقیح [۶] و غیره از روش‌های تولید این کامپوزیت‌هاست. در میان این روش‌ها زیتتر واکنشی مخلوط‌های مولایت - زیرکونیا، به دلیل هزینه کم مواد اولیه و فرایند تولید و سادگی آن، از متداول‌ترین روش‌ها به شمار می‌رود [۴].

در تحقیق حاضر برای شکل دهی قطعات کامپوزیت مولایت - زیرکونیا از فرایند جدید ریخته گری ژلی^۵ استفاده شد. ریخته گری ژلی فرایندی است مشتق شده از فرایندهای سرامیکی سنتی و شیمی پلیمر. قلب این تکنولوژی استفاده از یک محلول منومری آلی است که می‌تواند به ژلی مستحکم پلیمریزه شود. برای ایجاد شکل‌های پیچیده، دوغابی از پودر سرامیکی و محلول منومری آبی می‌تواند به آسانی درون قالب‌هایی ریخته شود. محلول منومری در دوغاب پلیمریزه می‌شود و همراه پیوندهای عرضی، ژل پلیمر - آب تشکیل می‌دهد که به طور پایدار ذرات سرامیکی را به شکل قالب ثابت نگه می‌دارد.

قطعه در حالی که همچنان تر است از قالب خارج و خشک می‌شود. بعد از خشک کردن، پلیمر حاوی پیوند ساز عرضی طی عملیات گرمایی استاندارد (خروج بایندر) خارج می‌شود. در بدنه خشک شده تنها ۲ تا ۴ درصد وزنی پلیمر (برپایه وزن پودر سرامیکی) وجود دارد، که مشابه مقدار موجود پلیمر در بدنه‌های پرس خشک شده است. همچنین استحکام خام بالا که قابل مقایسه با قطعات پرس شده است، امکان ماشین‌کاری خام این بدنه‌ها را فراهم می‌کند. میزان انقباض خام آن برای قطعات با بار جامد بالا بسیار کم است. همچنین در بدنه

جدول ۱- ترکیب نمونه‌ها

مواد	Al ₂ O ₃ +ZrSiO ₄	Darvan S*7	آب	AM+ MBAM
٪وزنی	۸۰	۰/۰۸	۱۶/۹۳	۲/۹۹

ترکیب نمونه‌ها ذکر شده است.

۲-۲- روند انجام آزمایش

ابتدا برای تولید کامپوزیت مولایت - زیرکونیا و تشکیل مولایت استوکیومتری، پودرهای آلومینا و زیرکن، با نسبت ۴۶/۶٪ به ۵۳/۴٪ وزنی توزین شدند. برای اختلاط مناسب و ایجاد بدنه‌هایی با ریز ساختار یکنواخت مخلوط پودرهای اولیه به مدت ۱ ساعت در آسیاب گلوله‌ای از جنس تفلون و با گلوله‌های آلومینایی تحت آسیاب تر واقع شدند. دوغاب حاصل خشک و الک شد و پودر همگنی از آلومینا و زیرکن حاصل شد.

پیش از انجام فرایند ریخته‌گری ژلی، برای دسترسی به دوغاب‌هایی پایدار با بار جامد بالا و ویسکوزیته مناسب، pH دوغاب و مقدار پراکنده ساز بهینه شد. مقادیر زتا پتانسیل دوغاب‌های بسیار رقیق آلومینا - زیرکن توسط دستگاه زتا سایزر (مدل HS- C1330 ۳۰۰۰) از طریق اندازه‌گیری تحرک الکتروفورتیکی در محدوده ۱۱-۵ = pH و طبق معادله هنری محاسبه شد. pH دوغاب‌ها توسط HCl و NaOH تنظیم شد. سپس در pH بهینه خواص رئولوژیکی دوغاب‌ها با دستگاه رئومتر چرخشی بررسی شد.

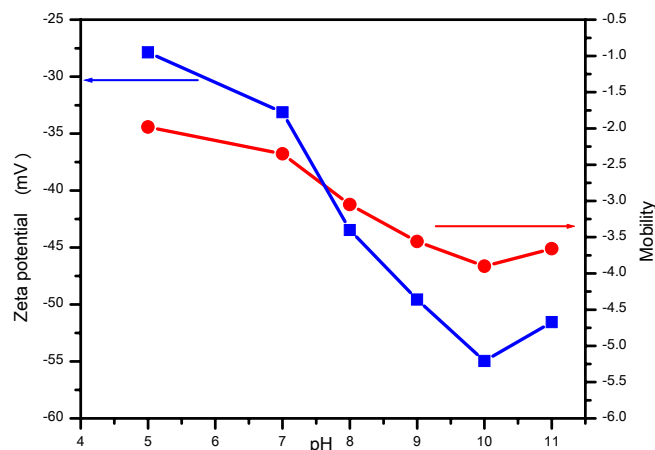
برای فرایند ریخته‌گری ژلی، ابتدا محلول منومری با غلظت ۱۵٪ وزنی از AM - MBAM و $\frac{AM}{MBAM} = \frac{6}{1}$ در آب مقطر تهیه شد. سپس پراکنده ساز به میزان مناسب به محلول منومری افزوده شد. پودر سرامیکی حاصل از آسیاب به آرامی به محلول منومری افزوده شد. برای ایجاد دوغابی همگن، دوغاب حاصل از فرایند فوق به مدت ۲ ساعت در آسیاب گلوله‌ای مخلوط شد. سپس به منظور شکستن آگلومره‌ها و حذف حباب‌های هوای حبس شده در دوغاب، دوغاب به مدت ۱۰ دقیقه تحت عملیات اولتراسونیک قرار گرفت. در مرحله بعد محلول‌های از پیش تهیه شده شامل APS و TEMED حین همزدن به دوغاب افزوده شدند. دوغاب‌ها در قالب‌های پلاستیکی ریخته‌گری شدند. برای تسریع در ژل شدن نمونه‌ها در دمای حدود ۶۰°C نگه‌داری شدند. پس از ژل شدن و خروج از قالب بعد از ۱۲

کانال‌های متخلخلی (که حین مرحله خشک شدن به وجود آمده‌اند) برای مهاجرت مواد به سطح حین پخت وجود دارد، بنابراین از ایجاد تنش و در نتیجه بادکردگی و ترک در بدنه ممانعت می‌شود [۷ و ۸]. با توجه به مزایای این فرایند، در این تحقیق برای شکل‌دهی قطعات خام اولیه متشکل از پودرهای آلومینا و زیرکن به عنوان مواد اولیه، فرایند ریخته‌گری ژلی استفاده شد. نمونه‌های شکل داده شده در دماهای مختلف زینتر شدند. سپس نوع و میزان فازهای تشکیل شده، ریزساختار نمونه‌ها، دانسیته کلی و تخلخل ظاهری نمونه‌های زینتر شده در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

در تحقیق حاضر، از پودر آلومینای راکتیو^۱ (Alcoa) با خلوص ۹۹/۵٪ و متوسط اندازه ذرات ۱ μm و پودر زیرکن، Zircosil 5 (تولید شده توسط شرکت Cookson انگلیس) با متوسط اندازه ذرات ۵ μm به عنوان مواد خام سرامیکی، پلی متاکریلات سدیم^۷، Darvan S*7 (R.T.vanderbilt U.S.A)، به عنوان پراکنده ساز^۸، و برای ریخته‌گری ژلی از منومر^۹ اکریلامید^{۱۰} (AM)، C₂H₃CONH₂ (Merck)، و پیوند ساز عرضی^{۱۱} متیلن بیساکریلامید^{۱۲} (MBAM)، (CH₂=CHCONH)₂CH₂ (Merck)، استفاده شد. برای انجام فرایند پلیمریزاسیون نیز، آمونیوم پرسولفات^{۱۳} (APS)، (NH₄)₂S₂O₈ (Merck)، به عنوان آغازگر رادیکال آزاد^{۱۴} و برای تسریع فرایند پلیمریزاسیون تترامیلن اتیلن دی آمین^{۱۵} (TEMED)، (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂ (Merck)، به عنوان کاتالیزور^{۱۶} به کار گرفته شد. در جدول (۱)



شکل ۱- تغییرات پتانسیل زتا و تحرک الکتروفورتیکی دوغاب‌های آلومینا-زیرکن در pH های مختلف

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر pH بر رئولوژی دوغاب

تغییرات پتانسیل زتا^{۱۹} و تحرک الکتروفورتیکی دوغاب‌های حاوی مخلوط آلومینا و زیرکن در محدوده pH = ۵-۱۱ در شکل (۱) نشان داده شده است. پتانسیل زتا عامل تعیین کننده دفع و یا جذب ذرات درون دوغاب است و به طور کلی مرز پایداری و ناپایداری دوغاب را می‌توان برحسب پتانسیل زتا مشخص کرد. با توجه به شکل در pH = ۱۰ مقدار پتانسیل زتا حداکثر است و بنابراین دوغاب در این pH بیشترین پایداری را دارد.

۳-۲- تأثیر پراکنده ساز بر رئولوژی دوغاب

شکل (۲) تغییرات ویسکوزیته دوغاب‌های آلومینا-زیرکن را بر حسب غلظت‌های مختلف پراکنده ساز نشان می‌دهد. بر مبنای مقادیر پراکنده ساز بر حسب در صد وزنی پودر اولیه تنظیم شده است. در این تحقیق به منظور دستیابی به دوغابی با بار جامد بالا (۸۰٪ وزنی یا ۵۱٪ حجمی) از Darvan S*7 به عنوان پراکنده ساز استفاده شده است. اغلب منومرهای ریخته گری ژلی غیر یونی هستند و بر سطح پودر سرامیکی جذب نمی‌شوند، بنابراین، در فرایند پراکنده سازی شرکت نمی‌کنند. از این رو در این تحقیق نیز که از AM و MBAM استفاده شد،

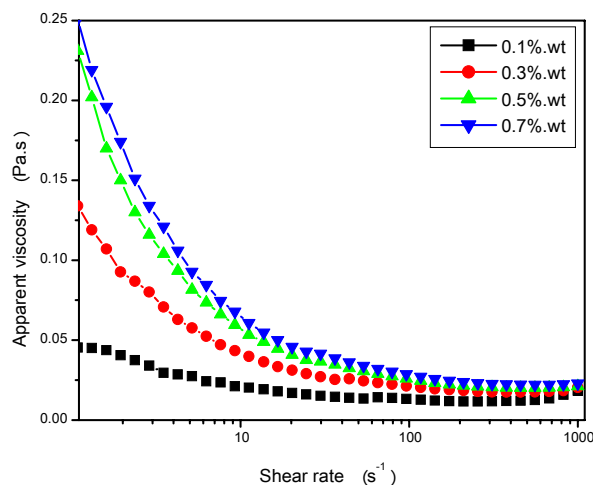
ساعت، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط نگهداری شدند. در مرحله بعد برای خشک شدن کامل نمونه‌ها در دمای حدود ۱۲۰°C برای مدت زمان کافی در خشک کن قرار گرفتند. سپس نمونه‌های خام در محدوده دمایی ۱۷۰°C-۱۴۰°C با سرعت گرمایش ۵ °C/min تحت عملیات پخت قرار گرفتند. سپس تخلخل و دانسیته، تحلیل فازهای تشکیل شده و ریز ساختار نمونه‌های زیرتر شده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین مقدار فازهای تشکیل شده بر اساس قله‌های اصلی هر فاز تعیین شد. قله‌های مورد مطالعه، آلومینا (1 1 3)، مولایت (2 1 0)، زیرکن (2 0 0)، زیرکونیا منوکلینیک^{۱۷} (1 1 1) و زیرکونیا تترگونال^{۱۸} (1 1 1)، بودند [۹ و ۴]:

$$X_1 = \frac{I\{\text{mullite}(210)\}}{I\{\text{mullite}(210)\} + I\{\text{Al}_2\text{O}_3(113)\}} \times 100$$

$$X_2 = \frac{I\{\text{m-ZrO}_2(1\ 1\ 1)\}}{I\{\text{m-ZrO}_2(1\ 1\ 1)\} + I\{\text{ZrSiO}_4(200)\}} \times 100$$

$$X_3 = \frac{I\{\text{t-ZrO}_2(111)\}}{I\{\text{t-ZrO}_2(111)\} + I\{\text{m-ZrO}_2(1\ 1\ 1)\} + I\{\text{m-ZrO}_2(111)\}} \times 100$$

در روابط فوق X_1 معیاری از درصد مولایت تشکیل شده، X_2 درصد تجزیه زیرکن، و X_3 درصد زیرکونیا تترگونال باقی مانده است.



شکل ۲- ویسکوزیته ظاهری دوغاب‌های آلومینا- زیرکن در مقادیر مختلف پراکنده ساز Darvan S*

فاز مولایت در پایدارترین حالت خود ($3Al_2O_3-2SiO_2$) حاصل می‌شود. همچنین فاز آمورف ناپایدار $mAl_2O_3-nSiO_2$ به عنوان مولایت غیر بلوری نیز تشکیل می‌شود. مولایت آمورف در دماهای بالاتر به مولایت بلوری تبدیل می‌شود. در شکل (۳) الگوی پراش اشعه X نمونه‌های زینتر شده در محدوده‌ی دمایی $1700^{\circ}C-1400^{\circ}C$ است.

مطابق شکل (۳)، در دمای $1400^{\circ}C$ تنها قله‌های مربوط به فازهای زیرکن و آلومینا مشاهده می‌شود که بیانگر عدم تجزیه زیرکن در این دما است. در دمای $1500^{\circ}C$ ، قله‌های جزئی ز زیرکونیای منوکلینیک مشاهده می‌شود. این موضوع بر تجزیه جزئی زیرکن دلالت دارد. دمای شروع تجزیه زیرکن طبق نمودار فازی ZrO_2-SiO_2 ، حدود $1675^{\circ}C$ است. اما حضور ناخالصی‌ها در پودرهای اولیه و همچنین حضور Al_2O_3 در کنار زیرکن، به طور آشکاری دمای تجزیه را آن کاهش می‌دهد [۱۱]. بنابراین در این جا مشاهده می‌شود، طبق تأثیر ناخالصی‌های مواد اولیه و حضور ذرات آلومینا حول ذرات زیرکن، دمای تجزیه زیرکن به $1500^{\circ}C$ کاهش پیدا کرده است. اما همچنان قله‌های تیز زیرکن و آلومینا در این دما رؤیت می‌شوند، که بیانگر سرعت بسیار کم واکنش‌ها در این دماست. همچنین بر اثر تجزیه زیرکن سیلیس آمورف تشکیل می‌شود:

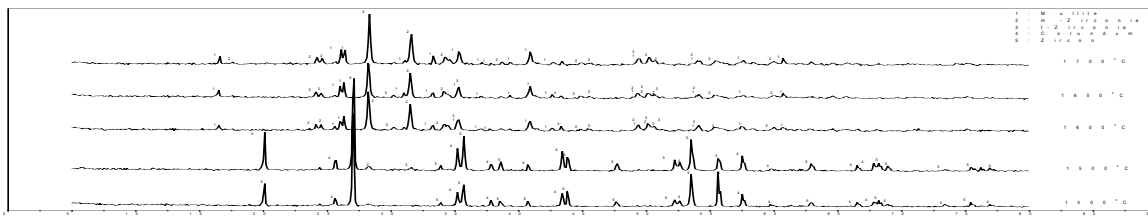
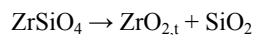
محلول منومری اولیه تأثیری بر نوع و مقدار پراکنده ساز مورد استفاده ندارد [۷]. با توجه به شکل (۲)، حداقل ویسکوزیته در مقدار ۰/۱ درصد وزنی پراکنده ساز حاصل می‌شود.

۳-۳- بررسی خواص نمونه های زینتر شده

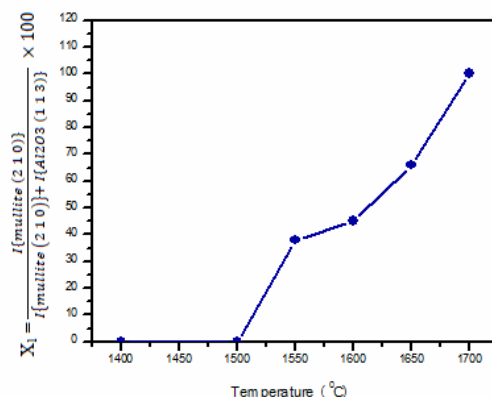
۳-۳-۱- بررسی فازهای تشکیل شده

همان‌طور که اشاره شد، برای تهیه کامپوزیت مولایت- زیرکونیا در این تحقیق از زینتر واکنشی مخلوط پودرهای آلومینا و زیرکن استفاده شده است. بر اثر واکنش در حالت جامد بین آلومینا و زیرکن، فازهای ZrO_2 بلوری منوکلینیک و تتراگونال ($m-ZrO_2$ و $t-ZrO_2$)، مولایت بلوری اورتورومبیک (اغلب ترکیب $3Al_2O_3-2SiO_2$)، Al_2O_3 بلوری رومبوهدرال، فاز آلومینا سیلیکات آمورف (مولایت غیر بلوری)، سیلیس آمورف و تخلخل تشکیل می‌شود.

نخستین گام برای انجام واکنش، تجزیه زیرکن در حالت جامد حول ذرات آلومینا و تشکیل زیرکونیای تتراگونال و سیلیس آمورف است. SiO_2 آمورف تشکیل شده از واکنش تجزیه زیرکن نیز منجر به انحلال ذرات Al_2O_3 و نفوذ یون Al^{3+} در فاز غیر بلوری سیلیس می‌شود [۱۰]. در این مرحله



شکل ۳- الگوی پراش اشعه X نمونه های زینتر شده در محدوده دمایی ۱۷۰۰-۱۴۰۰°C



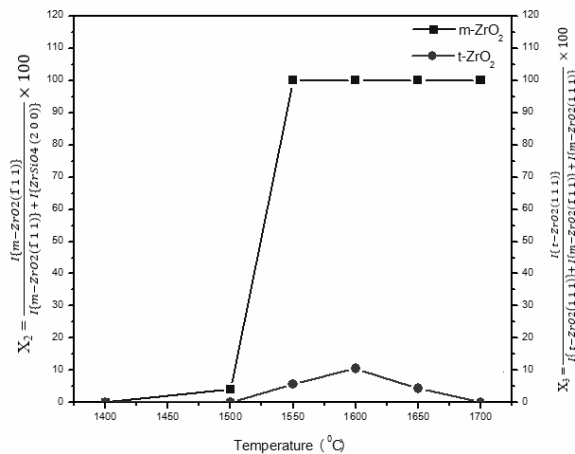
شکل ۴- مقدار مولایت تشکیل شده در دماهای مختلف زینتر

۱۶۰۰ نیز مشاهده می شود، که مطابق با نتایج سایر تحقیقات نیز است [۹]. زیرا فرایند انحلال Al_2O_3 و نفوذ یون های Al^{3+} بسیار آهسته است. البته یون های Si^{4+} نیز از فاز سیلیس آمورف نیز نفوذ می کنند و فرایند با حضور Si بین دانه های Al_2O_3 پیش می رود [۱۰].

در شکل های (۴) و (۵) مقدار تشکیل فازهای مختلف با افزایش دما در محدوده ۱۷۰۰-۱۴۰۰°C نشان داده شده است. مطابق شکل (۴)، در دماهای ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰°C هیچ فاز مولایتی تشکیل نشده است. با افزایش دما کسر مولایت افزایش می یابد. در محدوده دمایی ۱۵۰۰°C تا ۱۵۵۰°C سرعت تشکیل مولایت زیاد است؛ و در محدوده دمایی ۱۵۵۰°C تا ۱۶۰۰°C این سرعت کاهش می یابد. دلیل این موضوع تشکیل لایه نازک مولایتی حول دانه های آلومینایی است. این لایه مانع از توسعه فاز مولایت می شود، زیرا از این مرحله به بعد تشکیل بیشتر فاز مولایت بستگی به نفوذ Al_2O_3 از لایه مولایتی و

علی رغم تشکیل سیلیس آمورف ناشی از تجزیه زیرکن، قله های مربوط به مولایت مشاهده نمی شود. این موضوع نیز بیانگر عدم واکنش فوری سیلیس آمورف با Al_2O_3 است.

نکته قابل توجه دیگر این است که برای نمونه های زینتر شده در دمای ۱۵۰۰°C، تنها فاز زیرکونیای منوکلینیک مشاهده می شود و فاز زیرکونیای تتراگونال ناشی از تجزیه زیرکن برای این نمونه تا دمای محیط باقی نمی ماند و تمامی آن حین سرمایش به زیرکونیای منوکلینیک تبدیل می شود، که مطابق با نتایج سایر تحقیقات نیز است [۹]. با افزایش دما تا ۱۶۰۰°C سرعت واکنش ها زیاد می شود. برای نمونه زینتر شده در این دما، سریع ترین گام واکنش تجزیه زیرکن است، و انحلال Al_2O_3 در سیلیس آمورف و تشکیل مولایت کندترین مرحله است [۱۰]. همچنین در این دما تجزیه زیرکن و تشکیل زیرکونیا به طور کامل اتفاق می افتد و قله های مربوط به زیرکن مشاهده نمی شود. اما قله های مربوط به آلومینا حتی تا دمای C



شکل ۵ - مقدار زیرکونیای منوکلینیک تشکیل شده و زیرکونیای تتراگونال باقی مانده در دماهای مختلف زیتتر

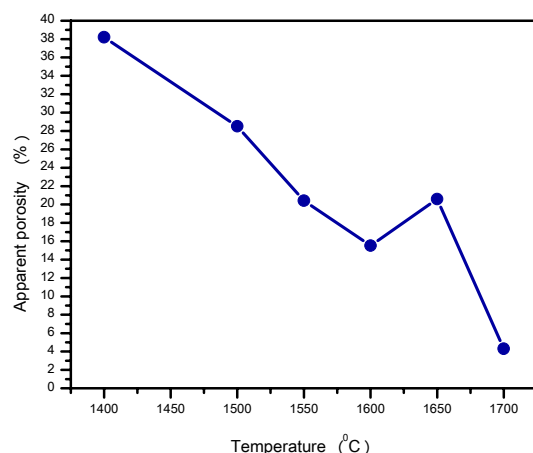
کلی حضور زیرکونیا نیز در زمینه مولایتی باعث بهبود زیتتر و انجام واکنش‌ها می‌شود. زیرکونیای آزاد شده از تجزیه زیرکن، به عنوان مراکز جوانه زنی برای تشکیل مولایت عمل می‌کنند و منجر به تسریع انجام واکنش‌ها می‌شود [۴]. مطابق شکل (۵) علی‌رغم تشکیل m-ZrO₂ در دمای ۱۵۰۰°C، کسر t-ZrO₂ باقی مانده برای نمونه زیتتر شده در این دما صفر است. با افزایش دما تا ۱۵۵۰°C متناظر با افزایش زیرکونیای منوکلینیک، کسر زیرکونیای تتراگونال باقی مانده افزایش می‌یابد و در ۱۶۰۰°C به حداکثر می‌رسد. سپس با افزایش دما این کسر کاهش می‌یابد و برای نمونه‌ی زیتتر شده در ۱۷۰۰°C این مقدار به صفر می‌رسد.

۳-۳-۲- تخلخل و دانسیته‌ی نمونه‌های زیتتر شده

تخلخل و دانسیته‌ی نمونه‌های زیتتر شده، در گام اول بستگی به بار جامد دوغاب اولیه و مقدار مواد آلی نمونه‌ها دارد. در تحقیق حاضر بار جامد تمامی نمونه‌ها یکسان (۸۰٪ وزنی یا ۵۱٪ حجمی) بود. همچنین مقدار منومر AM و پیوندساز عرضی MBAM و نسبت آن‌ها و نیز مقدار آغازگر APS و TEMED ثابت انتخاب شد. بنابراین در این تحقیق تنها به بررسی تغییرات تخلخل و دانسیته‌ی نمونه‌ها با دمای زیتتر

انحلال آن در SiO₂ آمورف دارد [۱۲]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تا دمای ۱۶۰۰°C، کسر مولایت تشکیل شده تنها ۴۰٪ است، که بیانگر عدم واکنش کامل آلومینا با سیلیس آمورف است. دلیل دیگر کم بودن کسر مولایت، تشکیل مولایت غیر بلوری پیش از مولایت بلوری است، که احتمالاً این تبدیل در این دما به طور کامل رخ نداده است. در تحقیقات دیگری نیز مولایت تشکیل شده از زیتتر واکنشی آلومینا-زیرکن در این دما به همین میزان بود [۱۲ و ۹]. در این دما با افزایش دما تا ۱۶۵۰°C مجدداً سرعت تشکیل مولایت افزایش می‌یابد و در ۱۷۰۰°C کسر مولایت تشکیل شده به ۱۰٪ می‌رسد. این تغییر می‌تواند ناشی از امکان نفوذ بیشتر Al₂O₃ از لایه مولایتی بر اثر افزایش دما یا تشکیل مولایت بلوری از مولایت آمورف باشد.

در شکل (۵) تغییرات کسر زیرکونیای منوکلینیک و کسر زیرکونیای تتراگونال باقی مانده با دما نیز نشان داده شده است. این شکل بیانگر افزایش مقدار m-ZrO₂ با افزایش دما است. مطابق شکل کسر m-ZrO₂ تشکیل شده در ۱۵۰۰°C بسیار جزئی است. اما با افزایش دما تا ۱۵۵۰°C این مقدار با سرعت زیادی به ۱۰٪ می‌رسد. از آن جایی که مقدار تشکیل m-ZrO₂ معیاری از تجزیه زیرکن است، می‌توان نتیجه گرفت که تجزیه زیرکن تا دمای ۱۵۵۰°C به طور کامل اتفاق افتاده است. به طور



شکل ۶- تغییرات تخلخل ظاهری نمونه در دماهای مختلف زیتزر

پرداخته شده است.

ایجاد تراکم منجر شود [۴].

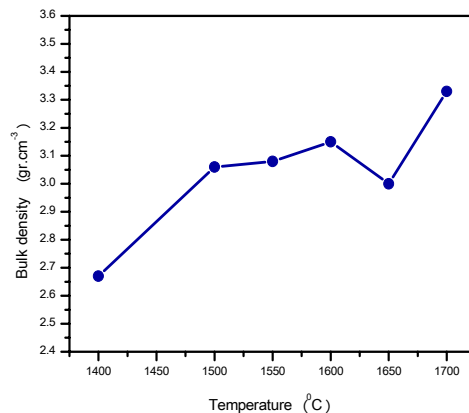
کاهش تخلخل تا 1600°C به دلیل افزایش تراکم ناشی از زیتزر ذرات اولیه است. علی رغم تشکیل مولایت در دماهای 1600°C و 1550°C ، همان طور که در بخش قبلی محاسبه شد، کسر مولایت تشکیل شده در حدی نیست که بتواند بر عامل تراکم پذیری غلبه کند. افزایش تخلخل در محدوده دمایی 1600°C تا 1650°C ، بیانگر غلبه واکنش و تشکیل مولایت بر تراکم پذیری است. البته نقش رشد دانه‌ها را با افزایش دما که منجر به ایجاد تخلخل می‌شود نیز باید در نظر گرفت. با افزایش دما تا 1700°C تخلخل مجدداً کاهش می‌یابد. علی رغم اینکه کسر مولایت تشکیل شده در این دما 100% است، عامل واکنش بر زیتزرپذیری غلبه نکرده است. در واقع با توجه به تأثیر دما بر نفوذ ذرات برای ایجاد تراکم، کاهش زیادی در تخلخل‌های ظاهری رخ می‌دهد.

همچنین با توجه به اینکه برای کامپوزیت مولایت زیرکونیا در دماهای بالا، احتمال تشکیل فاز شیشه وجود دارد، فاز شیشه نیز به پر شدن تخلخل‌ها کمک می‌کند. همان طور که مشاهده می‌شود، سرعت کاهش تخلخل برای نمونه‌های زیتزر شده در دمای 1700°C نیز نسبت به سایر محدوده‌های دمایی زیاد است.

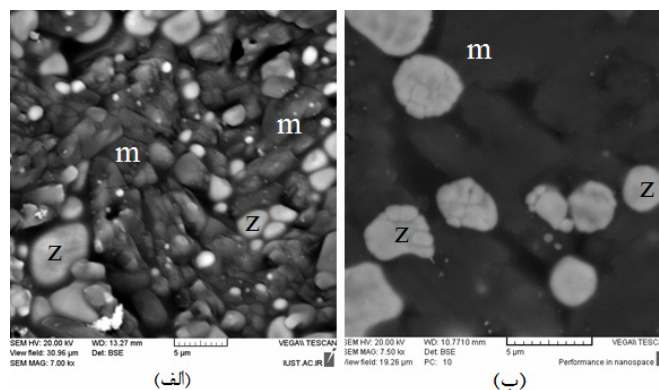
در شکل (۷) نیز تغییرات دانسیته کلی نمونه‌ها با افزایش

مطابق شکل (۶) با افزایش دما تا 1600°C درصد تخلخل کاهش می‌یابد. در محدوده دمایی 1600°C تا 1650°C افزایش تخلخل رخ می‌دهد. با افزایش دما تا 1700°C تخلخل مجدداً کاهش می‌یابد.

مخلوط‌های Al_2O_3 - ZrSiO_4 قابلیت زیتزر کمتری از مواد خام اولیه دارند. دلیل این موضوع همزمانی وقوع مرحله زیتزر و واکنش است. به عبارتی مرحله زیتزر ذرات Al_2O_3 و ZrSiO_4 تجزیه زیرکن و تشکیل مولایت، تقریباً همزمان با هم اتفاق می‌افتد. حتی زیتزر دو مرحله‌ای یعنی افزایش دما تا حدود 1450°C و نگهداری به مدت ۱ ساعت در این دما برای انجام زیتزر و افزایش دما تا 1575°C برای انجام واکنش، چندان به بهبود تراکم پذیری نمونه کمک نمی‌کند، زیرا مرحله زیتزر و تشکیل مولایت، تقریباً همزمان با هم اتفاق می‌افتد. در واقع در زیتزر واکنشی، دو عامل زیتزر و پیشرفت واکنش مقابل هم عمل می‌کنند. فاز اصلی این کامپوزیت یعنی مولایت، نسبت به مواد خام اولیه دانسیته کمتری دارد، بنابراین تشکیل آن باعث کاهش دانسیته می‌شود. و نیز چون پدیده نفوذ در مولایت کم است، به هر حال تشکیل آن برای ایجاد تراکم مضر است. همچنین هنگامی که محصولات واکنش بین دانه‌های واکنش‌گرهای اولیه تشکیل شود، ممکن است که زیتزرپذیری کاهش یابد و به عدم



شکل ۷- تغییرات دانسیته کلی نمونه در دماهای مختلف زیتتر



شکل ۸- ریزساختار نمونه های زیتتر شده در (الف) ۱۶۰۰°C و (ب) ۱۷۰۰°C

می‌دهد. در این دما عامل واکنش و تشکیل فازها با دانسیته کمتر، تأثیر بیشتری بر دانسیته دارد. مجدداً با افزایش دما تا ۱۷۰۰ °C دانسیته نمونه بهبود می‌یابد. در اینجا نیز نقش زیتتر بر دانسیته نمونه‌ها در محدوده‌ی دمایی ۱۷۰۰°C-۱۴۰۰°C آشکار می‌شود، که افزایش دانسیته از مقدار $2/6 \text{ gr/cm}^3$ تا $3/3$ رخ می‌دهد. در این دما کامپوزیت‌هایی متراکم با حداکثر کسر مولایت حاصل می‌شود. بنابراین در نمونه‌های زیتتر شده در دماهای مختلف، کمترین درصد تخلخل، حداکثر تراکم پذیری و بیشترین دانسیته در بالاترین دمای زیتتر یعنی دمای ۱۷۰۰ °C حاصل شد.

۳-۳-۳- بررسی ریزساختار نمونه های زیتتر شده

شکل (۸) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)،

دمای زیتتر نشان داده شده است. مطابق شکل متناظر با کاهش تخلخل‌ها، دانسیته نمونه‌ها با افزایش دمای زیتتر تا دمای ۱۶۰۰ °C افزایش می‌یابد. با توجه به این تغییرات، نقش کاهش تخلخل‌ها را حین افزایش دما که به تراکم پذیری نمونه منجر می‌شود، بر افزایش دانسیته آشکار می‌شود. در واقع علی‌رغم پیشرفت واکنش با افزایش دما تا ۱۶۰۰°C همچنان دانسیته افزایش می‌یابد. البته توجه بیشتر به نمودار نقش واکنش‌ها بر دانسیته کامپوزیت را مشخص می‌کند. در محدوده‌ی دمایی ۱۵۰۰°C و ۱۵۵۰°C افزایش دانسیته بسیار کم است. این موضوع به دلیل پیشرفت زیاد واکنش در این محدوده‌ی دمایی است. اما با این حال در این محدوده نیز عامل واکنش نتوانسته بر عامل زیتترپذیری غلبه کند.

مطابق با افزایش تخلخل در ۱۶۵۰°C کاهش دانسیته رخ

نمونه‌های زیتتر شده در دمای 1600°C و 1700°C را نشان می‌دهد.

مطابق شکل (۸) ریزساختار حاوی دو فاز با رنگ‌های متمایز است. فاز خاکستری رنگ که زمینه را تشکیل می‌دهد، فاز مولایت (m) را نشان می‌دهد و دانه‌های سفید پراکنده در فاز زمینه، دانه‌های زیرکونیا (z) را نمایان می‌کند. در ریزساختار نشان داده شده، شکل دانه‌های مولایتی به گونه‌ای است که دارای محورهای هم اندازه هستند که مشخصه تشکیل از فاز جامد است. در صورتی که مشخصه تشکیل از فاز مایع، شکل سوزنی ذرات مولایت است [۴]. همچنین ریزساختار کامپوزیت نشان دهنده وجود ذرات زیرکونیا در دو موقعیت بین دانه‌ای و درون دانه‌ای است. اغلب دانه‌های زیرکونیایی به صورت بین دانه‌ای هستند و تعداد کمی از آن‌ها در مکان‌های درون دانه‌ای واقع شدند.

زیرکونیای بین دانه‌ای آن‌های دارای اندازه ذرات بزرگی است و شکل مشخصی ندارد. در حالی که ذرات زیرکونیای درون دانه‌ای دارای ابعاد کوچک‌تری هستند و شکل اغلب آن‌ها شبه کروی است. ابعاد ذرات زیرکونیای درون دانه‌ای اغلب کمتر از $1\ \mu\text{m}$ است. اندازه بحرانی ذره برای انجام استحاله خود به خودی زیرکونیای تراگونال به زیرکونیای مونوکلینیک حدود $1\ \mu\text{m}$ است، این موضوع نشان می‌دهد که ذرات زیرکونیای تراگونال اغلب در مواضع درون دانه‌ای قرار می‌گیرند و کمتر در مکان‌های بین دانه‌ای [۴]. این موضوع بیانگر این است، هنگامی که حین زیتتر، زیرکن به زیرکونیای تراگونال و سیلیس آمورف تجزیه می‌شود، حین تشکیل مولایت، دانه‌های زیرکونیایی که درون دانه‌های مولایتی حبس می‌شوند از رشد آن‌ها توسط دانه‌های مولایتی جلوگیری می‌شود. شکل ذرات زیرکونیای بین دانه‌ای به شرایط تشکیل فازی و رشد بستگی دارد [۱۲]. در نمونه زیتتر شده در 1700°C شکل این ذرات نسبت به نمونه زیتتر شده در 1600°C به حالت کروی بسیار نزدیک‌تر هستند. کروی بودن شکل ذرات بیانگر رشد آن‌ها در حضور فاز مایع است.

۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر کامپوزیت مولایت - زیرکونیا از طریق

زیتتر واکنشی مخلوط پودرهای آلومینا و زیرکن، که با روش ریخته‌گری ژلی شکل دهی شدند، تهیه شد. با تنظیم pH، استفاده از پراکنده ساز بهینه و با روش فراوری مناسب، دوغاب‌های حاوی محلول منومری و مخلوط پودرهای آلومینا - زیرکن با بار جامد بالا، ویسکوزیته پایین و پایداری بالا تهیه شدند. در فرایند ریخته‌گری ژلی با توجه به مقادیر بهینه سایر تحقیقات، درصد وزنی محلول منومری اولیه (۱۵٪ وزنی)، نسبت منومر AM به پیوندساز عرضی (MBAM (=) و همچنین بار جامد (۸۰٪ وزنی) ثابت برای آماده سازی دوغاب‌ها انتخاب شد. بررسی‌های فازی نشان داد که سرعت واکنش‌ها در دمای 1500°C بسیار کم است و در این دما تجزیه زیرکن به طور جزئی اتفاق می‌افتد. همچنین فاز مولایت و زیرکونیای تراگونال در این دما مشاهده نشد. با افزایش دما تا 1700°C سرعت انجام واکنش‌ها افزایش یافت و میزان مولایت تشکیل شده در این دما به صددرصد رسید. مقدار تشکیل این فاز در دمای 1600°C ، تنها ۴۰٪ بود. با افزایش دما بالای 1700°C ، مقدار زیرکونیای تراگونال باقی مانده کاهش یافت. و در 1700°C ، مقدار آن به صفر رسید. در مقادیر ثابت مواد آلی و بار جامد بالا، تغییرات زیادی در میزان تراکم پذیری و درصد تخلخل‌ها با افزایش دما مشاهده شد. علی‌رغم اینکه بار جامد و مقدار مواد آلی و نیز شرایط آماده سازی تمامی نمونه‌ها یکسان بود، کاهش قابل توجهی در تخلخل ظاهری از مقدار ۳۸٪ در دمای 1400°C تا مقدار ۴٪ در دمای 1700°C رخ داد. این موضوع نقش زیتتر را در کاهش تخلخل‌ها برجسته می‌کند و نیز بیانگر حساس بودن فرایند زیتتر واکنشی به دما است. همچنین نوع فازهای تشکیل شده و مقدار آن‌ها، فاز شیشه و تخلخل‌ها از عوامل مؤثر بر دانسیته کامپوزیت‌های مولایت - زیرکونیا بود. تشکیل مولایت و فاز شیشه که دانسیته کمتری را نسبت به مواد اولیه دارند و به طور واضح تخلخل‌ها منجر به کاهش دانسیته شد. مشاهده شد که حداکثر تراکم پذیری و بیشترین دانسیته در بالاترین دمای زیتتر یعنی دمای 1700°C حاصل شد.

- | | | |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------|
| 1. mullite-zirconia composite | 5. gel casting | 9. monomer |
| 2. reaction sintering | 6. reactive alumina | 10. acrylamide |
| 3. zircon int | 7. poly methacrylate sodium | 11. cross linker |
| 4. alumina | 8. dispersant | |

مراجع

1. Temoche, F., Garrido, L., and Aglietti, E., Processing of Mullite-Zirconia Grains for Slip Cast Ceramics," *Ceramics International*, Vol. 37, 2005. pp. 917-922, 2005.
2. Richard, H., and Hannik, J., "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, pp. 461-87, 2000.
3. Hartmut, S., and Sridhar, K., "Mullite," WILEY-VCH, 2005.
4. Boch, P., and Giry, J., "Preparation and Properties of Reaction-Sintered Mullite-ZrO₂ Ceramics," *Materials Science and Engineering*, Vol. 71, pp. 39-48, 1985.
5. Bhattacharjee, S., and Singh, S., and Galgali, R., "Preparation of Zirconia Toughened Mullite by Thermal Plasma", *Materials Letters*, Vol. 43, pp. 77-80, 2000.
6. عبادزاده، ت.، "مولایت و سرامیک‌های مولایتی"، تهران کاوش پرداز، ۱۳۸۷.
7. Rahaman, M., "The Handbook of Ceramic Engineering", Marcel Dekker, 1998.
8. Mark, A., Weiju R., and Stephen D., "Gelcast Tooling: Net Shape Casting and Green Machining Materials & Manufacturing Processes," Vol. 13, pp. 389-403, 2008.
9. Ebadzadeh, T., Ghasemi, E., "Effect of TiO₂ Addition on the Stability of t-ZrO₂ in Mullite-ZrO₂," *Ceramic International*, Vol. 28, pp. 447-450, 2002.
10. Bradecki, A., and Jonas, S., "Investigation of High-Temperature Reactions Within the ZrSiO₄-Al₂O₃ System", *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 211-214, 2010.
11. Aksel, C., Mechanical Properties and Thermal Shock Behaviour of Alumina-Mullite-Zirconia and Alumina-Mullite Refractory Materials by Slip Casting. *Ceramics International*, 2003: pp. 311-316.
12. Ebadzadeh, T., Ghasemi, E., "Influence of Starting Materials on the Reaction Sintering of Mullite-ZrO₂ Composites," *Materials Science and Engineering*, Vol. 283, pp. 289-297, 2000.