

# تأثیر آسیاب کاری پر انرژی روی دمای تشکیل فازهای محصول در سیستم آلومینیم- آلومینا- زیرکن

نادر ستوده

دانشگاه یاسوج، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۰۳/۰۱ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۱/۱۲/۱۹)

چکیده-

% / % / % /  
(XRD) (XRD)

واژگان کلیدی :

## Effect of high-energy milling on the formation temperature of the resultant phases in Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrSiO<sub>4</sub> system

N. Setoudeh

Department of Materials Engineering-Yasouj University-Yasouj-Iran

**Abstract:** A powder mixtures of 18.72% wt, 17.67% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 63.6% wt zircon were prepared and milled in a planetary ball milled for one up to 10 hours in presence of air. After removal Iron impurity from as-milled samples, they were isothermally heated in temperature range of 1300-1450 °C for one hour in an air atmosphere. After cooling the samples, they were studied using XRD analyses. The XRD and PSA analyses were showed that the size of particles in the mixtures decreased with increasing

\* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: nsetoudeh@mail.yu.ac.ir

*of milling time and the mixtures became amorphous nature. The isothermal runs observed that pre-milling on the mixtures has great effect, wherever the zircon decomposition temperature and mullite formation temperature decreased to about 1300 °C in a one-hour-milled sample. The amount of tetragonal zirconia increased with increasing in milling time at 1300 °C, however the amount of tetragonal zirconia decreased with increasing of temperature up to 1450 °C. The amount of tetragonal zirconia at 1300 °C in the three hours milled samples was the highest value among all samples.*

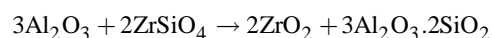
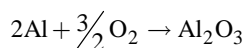
**Keywords:** : Mechanical milling, Mullite, Zirconia, Zircon.

## ۱- مقدمه

روش های متعددی تاکنون برای تولید کامپوزیت های مولیت- زیرکونیا ارایه شده است که از آن جمله متداول ترین آن ها روش تف جوشی واکنشی بین مخلوط مواد اولیه از جمله زیرکن- آلومینا [۱-۵]، مولیت- زیرکونیا [۴،۶] و مخلوط آلومینا- سیلیس- زیرکونیاست [۴،۶]. روش های دیگری نیز برای تولید این ترکیب پیشنهاد شده است که از میان آن ها می توان به روش واکنش پیوندی بین مخلوط مواد اولیه آلومینیم- آلومینا- زیرکن [۴]، روش ریخته گری دوغابی [۷]، روش فلز خورانی [۸]، روش های رسوب شیمیایی و روش سل- ژل (روش کلوییدی) [۹]، روش اسپری کردن پلاسمایی با استفاده از قوس پلاσμα [۱۰] و یا استفاده از روش سنتز احتراقی [۱۱] اشاره کرد. در هر کدام از این روش ها بسته به شرایط خاصی که دارند، از مواد اولیه مخصوص به خود استفاده می شود.

با وجود روش های گوناگونی که تاکنون ارایه شده است، هنوز متداول ترین روش، تف جوشی مخلوط مواد اولیه زیرکن و آلومیناست. در این روش، مواد اولیه زیرکن و آلومینا با نسبت استوکیومتری واکنش (۲) با هم مخلوط شده سپس در اثر گرمادهی در محدوده دمایی ۱۶۰۰-۱۴۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت زمان کافی، واکنش شیمیایی انجام و پس از انجام فرایند تف جوشی محصولات (مولیت و زیرکونیا)، کامپوزیت نهایی به دست می آید [۱-۵]. از مخلوط مواد اولیه آلومینیم/آلومینا/زیرکن نیز می توان برای رسیدن به ترکیب نهایی مولیت- زیرکونیا استفاده کرد. در این حالت با گرما دادن مخلوط مواد اولیه در اتمسفر هوا (اکسیژن) و اکسید شدن آلومینیم موجود در مواد اولیه، ترکیب کامپوزیت

مورد نظر بر اساس واکنش های (۱) و (۲) به دست می آید:



پژوهش هایی در سال های اخیر در رابطه با تاثیر فرایند فعال سازی مکانیکی مقدماتی روی کینتیک واکنش تشکیل مولیت [۱۲-۱۴] و تهیه کامپوزیت مولیت- زیرکونیا از مخلوط مواد اولیه زیرکن- آلومینیم- آلومینا انجام شده است [۱۵]. پژوهش های انجام شده در رابطه با سیستم آلومینیم/آلومینا/زیرکن [۱۵] نشان داده است که انجام آسیاب کاری مکانیکی مقدماتی توسط دستگاه آتریاتور روی مخلوط مواد اولیه در محیط ایزوپروپیل الکل و هوا منجر به بهبود خواص مکانیکی ترکیب نهایی خواهد شد. همچنین این پژوهش ها نشان داد با افزایش زمان آسیاب کاری، بخش زیادی از پودر آلومینیم در هنگام عملیات آسیاب کاری اکسید می شود که این امر نقش موثری در تسریع واکنش بین مواد اولیه دارد.

با وجود آزمایش های خوبی که در مقاله رانگال [۱۵] در رابطه با سیستم زیرکن/آلومینیم/آلومینا انجام شده است، اما به دلیل تمرکز بیشتر این مقاله روی خواص مکانیکی محصول نهایی، ابهاماتی در رابطه با چگونگی انجام واکنش ها در این سیستم وجود دارد. روشن است که استفاده از یک آسیاب پر انرژی و یا تغییر اتمسفر محیط آسیا، می تواند نقش موثری در سرعت انجام واکنش ها و کاهش احتمالی دمای واکنش (۲) داشته باشد. هدف اصلی این پژوهش استفاده از یک آسیاب پر انرژی (آسیاب سیاره ای) و بررسی نقش این آسیاب روی دمای انجام واکنش (۲) همچنین مطالعه دقیق کلیه فازهای به دست آمده در مسیر رسیدن به ترکیب مولیت- زیرکونیاست.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مصرفی در این پژوهش.

نوع ماده	شماره کارت JCPDS	$d_{/40}(\mu\text{m})$	$d_{/50}(\mu\text{m})$	$d_{/10}(\mu\text{m})$
پودر آلومینیم	۰۸۵-۱۳۲۷	۸۳/۴۴۵	۴۳/۸۷۶	۲۲/۳۶۱
پودر آلومینا	۰۰۵-۰۷۱۲	۲۵۰/۶	۳۲/۲۶۵	۲/۶۷۵
پودر زیرکن	۰۸۱-۰۵۸۸	۹/۸۶۲	۱/۸۷۶	۰/۵۴

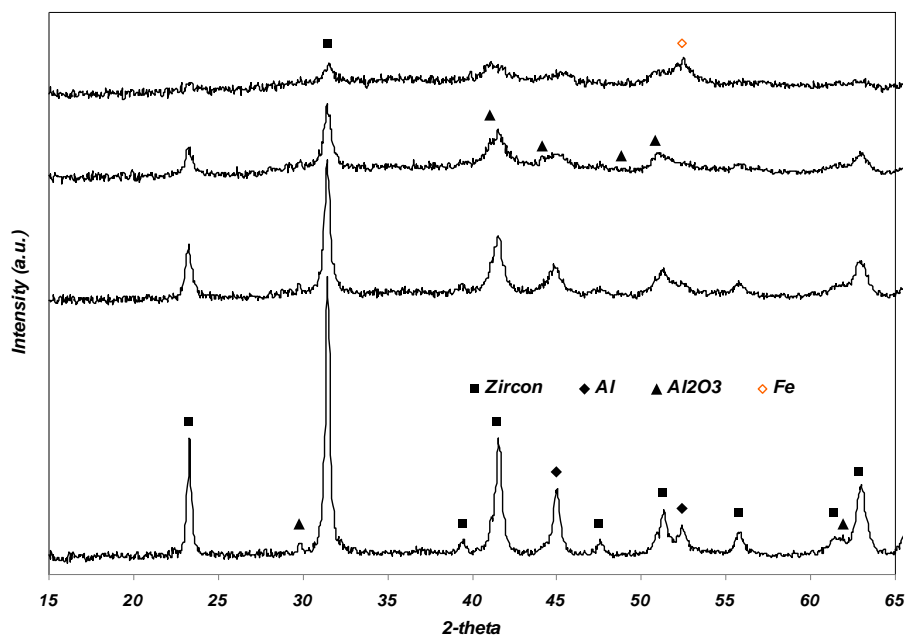
## ۲- مواد و روش تحقیق

مخلوط‌هایی به وزن شش گرم از مواد اولیه، شامل ۱۸/۷۲ درصد وزنی پودر آلومینیم، ۱۷/۶۷ درصد وزنی پودر آلومینا و ۶۳/۶ درصد وزنی پودر زیرکن، تهیه و در آسیاب سیاره‌ای ساخت شرکت فرایژوهش زاینده رود- اصفهان (مدل FP2) قرار داده شد. جدول (۱) مشخصات مواد اولیه مصرفی را نشان می‌دهد. مخلوط مواد اولیه با شش عدد گلوله (فولاد زنگ نزن کروم‌دار) به قطر ۲۰ میلی‌متر درون محفظه آسیاب (از جنس فولاد کروم دار تمپر شده) قرار داده شد تا نسبت وزنی گلوله به پودر ۴۰ به یک به دست آید. سرعت چرخش بهینه دستگاه بر اساس آزمایش‌های مقدماتی ۶۰۰ دور در دقیقه انتخاب شد. آزمایش‌های فعال‌سازی مکانیکی روی مخلوط مواد اولیه در زمان‌های ۱، ۳، ۵ و ۱۰ ساعت انجام و پودرهای به دست آمده از هر مرحله برای انجام آزمایش‌های بعدی در ظروف مخصوص جمع‌آوری شدند. برای انجام آزمایش‌های در شرایط بدون آسیاب کاری مکانیکی، مخلوطی از مواد اولیه تهیه و پودر به دست آمده درون یک دستگاه آسیاب گلوله‌ای بالمیل با گلوله‌هایی به قطر ۱۰ میلی‌متر ریخته و به مدت ۵ دقیقه مخلوط شدند. سپس مخلوط به دست آمده برای آزمایش‌های مورد نظر استفاده شد. به دلیل انجام آزمایش‌های آسیاب‌کاری مکانیکی در محیط فولادی و احتمال آلوده شده ذرات پودر با ناخالصی آهن، فرایند آهن زدایی روی کلیه نمونه‌ها توسط اسید کلریدریک دو نرمال انجام شد. غلظت آهن در کلیه نمونه‌ها به روش جذب اتمی در شرایط پیش از آهن زدایی و پس از فرایند آهن زدایی مشخص شد. برای انجام آزمایش‌های گرمایش در

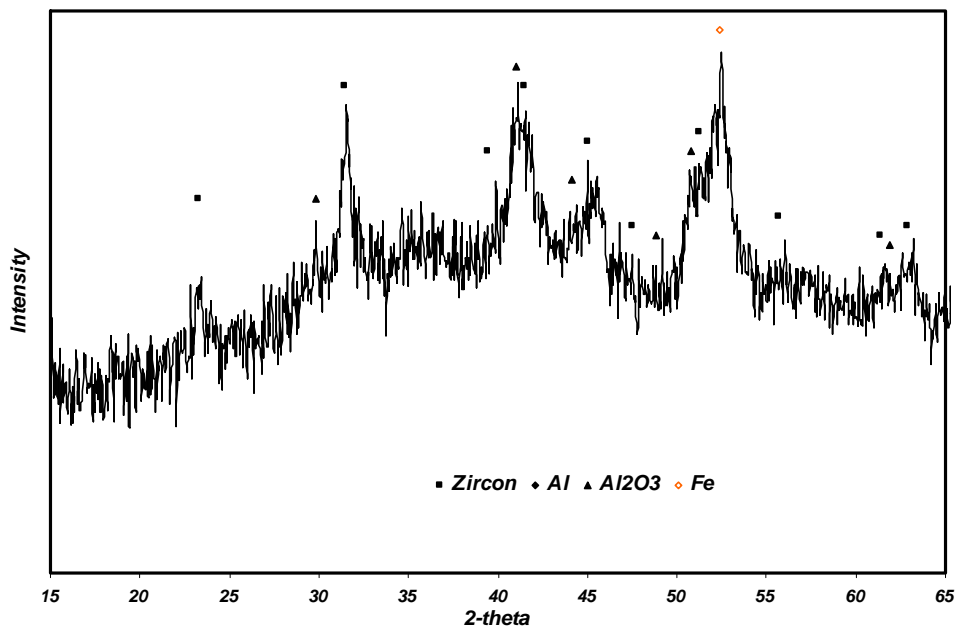
شرایط هم‌دما از کوره تیوبی (Lenton, LTF, 16-180) موجود در آزمایشگاه متالوگرافی گروه مهندسی مواد دانشگاه یاسوج استفاده شد. نمونه‌های مورد نظر درون بوتله‌های آلومینایی (با خلوص بالا) قرار گرفته و بوتله حاوی نمونه‌ها درون کوره تیوبی قرار داده شد. نرخ گرمایش کوره ۱۰ درجه در دقیقه، زمان نگه داری در دماهای مورد نظر یک ساعت و اتمسفر درون کوره هوا انتخاب شد. پس از پایان فرایند گرمایش، کوره خاموش و نمونه‌ها درون کوره تا دمای اتاق در اتمسفر هوا سرد شدند. آزمایش‌های تحلیل اندازه لیزری (PSA) در مرکز تحقیقات فراوری مواد معدنی ایران (تهران) و آزمایش‌های پراش اشعه ایکس نیز در همان موسسه توسط دستگاه PHILIPS Xpert Pro) با تابش پرتو  $\text{Co-K}\alpha$  در محدوده زاویه  $(2\theta)$  ۱۵ تا ۶۵ درجه انجام شد.

## ۳- نتایج و بحث

شکل (۱- الف) نتایج پراش اشعه ایکس را برای مخلوط آلومینیم/آلومینا/زیرکن پس از انجام آسیاب‌کاری پراورزی در زمان‌های ۱ تا ۱۰ ساعت را نشان می‌دهد. پس از یک ساعت آسیاب‌کاری تا حدودی پهن شدگی در بیشتر پیک‌های مواد اولیه دیده می‌شود اما هنوز پیک‌های اصلی این مواد با شدت قابل قبول در شکل (۱) دیده می‌شود. با افزایش زمان آسیاب‌کاری به سه ساعت، شدت نسبی بیشتر پیک‌های مواد اولیه کم شده و این پیک‌ها نسبتاً پهن شده است. با افزایش زمان آسیاب‌کاری به پنج و ده ساعت همین روند نیز برای زیرکن و آلومینا رخ می‌دهد به طوری که پس از ده ساعت



شکل (۱-الف)- تحلیل پراش اشعه ایکس مخلوط مواد اولیه بلافاصله پس از انجام آسیاب کاری مکانیکی در زمان‌های گوناگون. یک ساعت (نمودار پایین)، سه ساعت، پنج ساعت و ده ساعت (نمودار بالایی).



شکل (۱-ب)- تحلیل پراش اشعه ایکس مخلوط مواد اولیه پس از ده ساعت آسیاب کاری (نمودار بالایی در شکل ۱-الف).

جدول ۲- نتایج تحلیل اندازه (PSA) مخلوط آلومینیوم/آلومینا/زیرکن پس از آسیاب کاری در زمان‌های گوناگون.

زمان آسیاب کاری (ساعت)	کد نمونه‌ها	$d_{/۹۰}(\mu\text{m})$	$d_{/۵۰}(\mu\text{m})$	$d_{/۱۰}(\mu\text{m})$
یک ساعت	S1	۱۶۰/۴۵	۲۶/۴۶۷	۳/۷۴۹
سه ساعت	S2	۱۲۲/۵۴۰	۲۳/۵۷	۲/۷۳۸
پنج ساعت	S3	۷۳/۴	۱۵/۹۵	۱/۶۱۸
ده ساعت	S4	۵۶/۸	۱۱/۶۹۷	۱/۸۱۸

جدول ۳- نتایج تحلیل آهن در مخلوط مواد آسیاب کاری شده پیش از آهن زدایی و پس از فرایند آهن زدایی.

زمان آسیاب کاری مکانیکی	مقدار آهن (درصد) پیش از فرایند آهن زدایی	مقدار آهن (درصد) پس از فرایند آهن زدایی
یک ساعت	٪۰/۷۶	٪۰/۴
سه ساعت	٪۱/۴	٪۰/۶
پنج ساعت	٪۱/۲۴	٪۰/۸۴
ده ساعت	٪۸/۵۲	٪۲/۴۶

اولیه (ریز شدن اندازه کریستالیت‌ها) باشد. داده‌های موجود در جدول (۲) به خوبی نشان می‌دهد با انجام آسیاب کاری مکانیکی، اندازه متوسط ذرات کاهش یافته است. به طوری که پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری مکانیکی اندازه متوسط ٪۵۰ از ذرات ( $d_{/۵۰}$ ) از حدود ۲۶ میکرون به ۱۱ میکرون کاهش یافته است. بنابراین داده‌های جدول (۲) به خوبی تایید کننده نتایج پراش اشعه ایکس شکل (۱) و ریز شدن اندازه ذرات در اثر فرایند آسیاب کاری است.

پیک مشخص شده‌ی شکل (۱) در زاویه حدود ۵۲ درجه مربوط به ناخالصی آهن است که در اثر سایش جداره آسیاب و گلوله‌های آسیاب وارد مخلوط مواد اولیه شده است. برای مشخص کردن مقدار دقیق ناخالصی آهن وارد شده در مخلوط مواد اولیه در اثر آسیاب کاری، تحلیل شیمیایی آهن انجام و نتایج در جدول (۳) ثبت شد. داده‌های جدول (۳) نشان می‌دهد در اثر افزایش زمان آسیاب کاری، مقدار ناخالصی آهن به شدت افزایش می‌یابد. با توجه به داده‌های

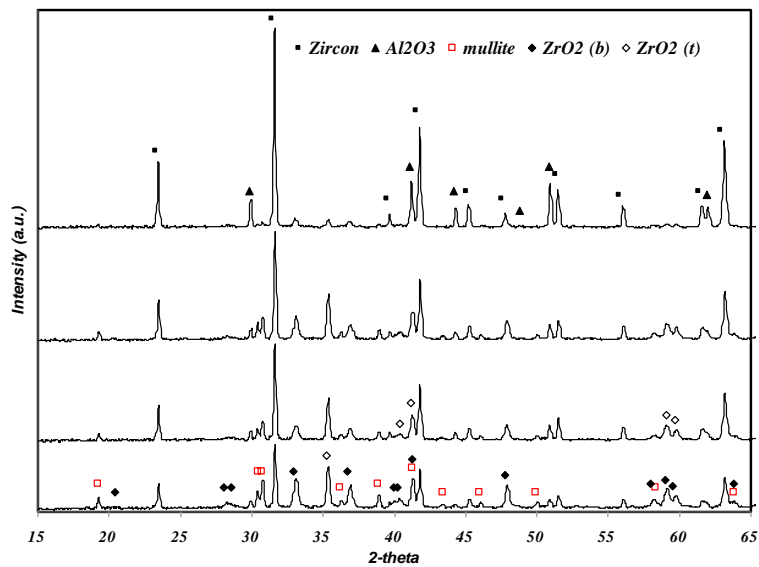
آسیاب کاری فقط نشانه‌های بسیار ضعیفی از پیک اصلی زیرکن (زاویه حدود ۳۱ درجه) و آلومینا در زاویه حدود ۴۱ درجه دیده می‌شود. لازم به ذکر است که در زاویه حدود ۴۱ و ۵۱ درجه پیک‌های زیرکن و آلومینا تا حدودی با یکدیگر همپوشانی دارند. در شکل (۱-ب) نتایج تحلیل مخلوط آلومینیوم/آلومینا/زیرکن پس از ده ساعت آسیاب کاری به طور مجزا رسم شده است. با توجه به شکل (۱-ب)، پهن شدگی و کاهش شدت نسبی پیک‌های آلومینا و زیرکن مشخص است ولی نشانه‌ای از پیک‌های آلومینیوم دیده نمی‌شود. وجود پیک مربوط به ناخالصی آهن در نمونه ده ساعت آسیاب کاری کاملاً مشخص است. کاهش شدت نسبی پیک‌های مواد اولیه در اثر آسیاب کاری، یا به دلیل مشارکت آن‌ها در واکنش شیمیایی و یا به دلیل ریز شدن بیش از حد مواد اولیه است. روشن است که از نظر ترمودینامیکی واکنشی بین مواد اولیه در هنگام آسیاب کاری رخ نخواهد داد، بنابراین کاهش شدت نسبی این پیک‌ها می‌تواند ناشی از ریز شدن اندازه ذرات مواد

جدول (۳) مشخص می‌شود فرایند آهن زدایی در محیط اسید کلریدریک تاثیر زیادی داشته به طوری که مقدار آهن همواره در تمام نمونه‌ها کاهش داشته است. اما از بین بردن ناخالصی آهن به طور کامل در هیچکدام از نمونه‌ها امکان پذیر نبود به طوری که برای نمونه ده ساعت آسیاب کاری شده، حتی با افزایش زمان نگه‌داری در محلول اسید کلریدریک تا یک ساعت و یا افزایش غلظت اسید تا پنج نرمال، مقدار آهن باقی مانده از ۲٪ کمتر نشد. لازم به ذکر است به دلیل ریز شدن اندازه ذرات در اثر فرایند آسیاب کاری، مقداری از ذرات آهن در لابه لای ذرات ریز باقی می‌ماند که جدا سازی کامل آنها را دشوار می‌سازد. بنابراین حداکثر زمان آسیاب کاری مقدماتی روی مخلوط مواد اولیه برای انجام آزمایش‌های گرمایش همدم، پنج ساعت انتخاب شد.

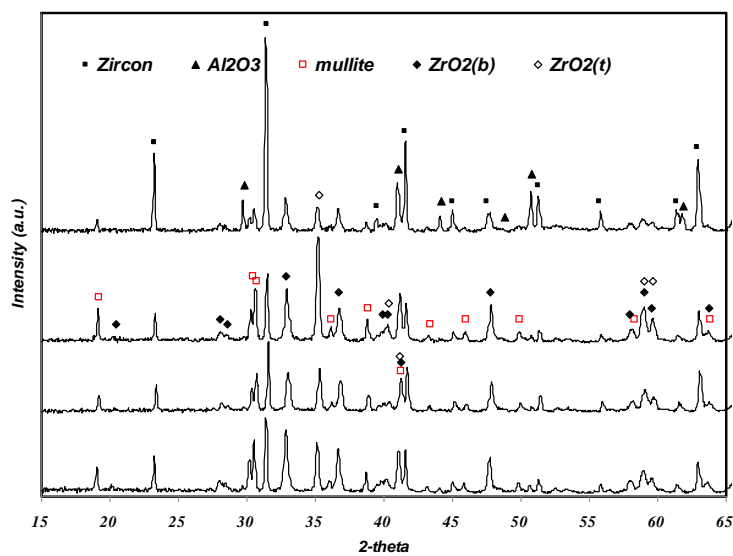
شکل (۲) داده‌های پراش اشعه ایکس مربوط به آزمایش‌های گرمایش همدم با مدت یک ساعت در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد روی مخلوط آلومینیم/آلومینا/ زیرکن را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۲) در نمونه بدون آسیاب کاری مقدماتی (نمودار بالایی) پس از گرمایش همدم، نشانه‌هایی از فازهای زیرکن و آلومینا با شدت نسبی بالا دیده می‌شوند. نبود نشانه‌هایی از فاز آلومینیم در این حالت، به دلیل اکسید شدن ذرات آلومینیم در اثر گرمایش است. در نمونه بدون آسیاب کاری مقدماتی، نشانه‌های بسیار ضعیفی در محدوده زاویه ۳۲ تا ۳۷ درجه وجود دارد. با توجه به شکل (۲) با انجام یک ساعت آسیاب کاری مقدماتی روی مخلوط مواد اولیه از شدت نسبی پیک‌های فاز زیرکن و آلومینا کاسته می‌شود و در مقابل شدت نسبی پیک‌های موجود در محدوده زاویه ۳۲ تا ۳۷ درجه افزایش می‌یابد. نشانه‌های جدید در این نمونه مربوط به فازهای زیرکونیای تتراگونال (JCPDS card No.017-0923) و زیرکونیای مونوکلینیک (JCPDS card No.007-0343) است. همچنین نشانه‌های ضعیفی از فاز مولیت (JCPDS card No. 006-0259) (انجام واکنش‌های ۱ و ۲) در نمونه یک ساعت آسیاب کاری مقدماتی دیده می‌شود. با افزایش زمان آسیاب کاری مقدماتی به سه ساعت از شدت

نسبی پیک‌های زیرکن و آلومینا تا حدودی کاسته می‌شود و در مقابل به نظر می‌رسد شدت نسبی پیک اصلی فاز زیرکونیای تتراگونال (زاویه ۳۵ درجه) تا حدودی افزایش یافته است. پس از پنج ساعت آسیاب کاری مقدماتی روی مخلوط مواد اولیه، از شدت نسبی پیک‌های مواد اولیه به مقدار زیادی کاسته شده است اما در مقابل شدت نسبی پیک‌های زیرکونیای مونوکلینیک (به خصوص در زوایای حدود ۳۳ و ۳۶ درجه) و مولیت افزایش یافته است. در زاویه حدود ۴۱ درجه پیک آلومینا وجود دارد که با توجه به شکل (۲) با افزایش زمان آسیاب کاری شدت نسبی این پیک کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است فاز مولیت و زیرکونیای نیز هر کدام یک پیک در زاویه حدود ۴۱ درجه دارند. با توجه به تغییرات شدت نسبی این پیک با افزایش زمان آسیاب کاری، به نظر می‌رسد فاز آلومینا در حال واکنش با زیرکن (واکنش ۲) است. با توجه به نتایج شکل (۲) مشخص می‌شود که حتی انجام پنج ساعت آسیاب کاری روی مخلوط مواد اولیه، نمی‌تواند به طور کامل فازهای زیرکن و آلومینا (مواد اولیه) را در اثر گرمایش همدم در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد از بین ببرد.

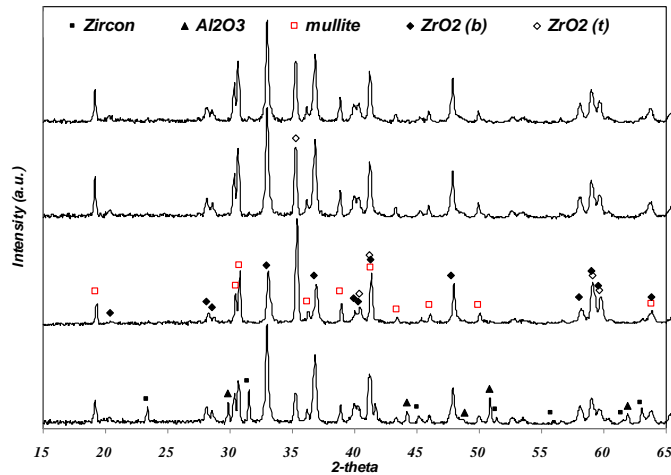
شکل (۳) داده‌های پراش اشعه ایکس را برای آزمایش‌های همدم با مدت یک ساعت در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. در این حالت نیز با افزایش زمان آسیاب کاری، شدت نسبی پیک‌های مولیت و زیرکونیا زیاد شده و در مقابل از شدت نسبی پیک‌های زیرکن و آلومینا کاسته می‌شود. با مقایسه‌ی شکل‌های (۲) و (۳) مشخص می‌شود که شدت نسبی پیک‌های زیرکونیا در محدوده زاویه ۳۲ تا ۳۷ درجه در نمونه بدون آسیاب کاری مقدماتی در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتیگراد بیشتر شده است. در نمونه یک ساعت آسیاب کاری مقدماتی، شدت نسبی پیک زیرکونیای تتراگونال بیشتر از سایر نمونه‌ها شکل (۳) است و با افزایش زمان آسیاب کاری به سه ساعت، از شدت نسبی پیک اصلی فاز تتراگونال کاسته و در مقابل به شدت نسبی پیک‌های زیرکونیای مونوکلینیک اضافه می‌شود.



شکل ۲- داده‌های پراش اشعه ایکس آزمایش گرمایش هم‌دما به مدت یک ساعت روی مخلوط مواد اولیه در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد. نمونه بدون آسیاب کاری مکانیکی (نمودار بالایی)، یک ساعت آسیاب کاری اولیه، سه ساعت آسیاب کاری اولیه و پنج ساعت آسیاب کاری اولیه (نمودار پایین).



شکل ۳- داده‌های پراش اشعه ایکس آزمایش گرمایش هم‌دما به مدت یک ساعت روی مخلوط مواد اولیه در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتیگراد. نمونه بدون آسیاب کاری مکانیکی (نمودار بالایی)، نمونه یک ساعت آسیاب کاری اولیه، سه ساعت آسیاب کاری اولیه، و پنج ساعت آسیاب کاری اولیه (نمودار پایین).



شکل ۴- داده‌های پراش اشعه ایکس آزمایش گرمایش هم‌دما به مدت یک ساعت روی مخلوط مواد اولیه در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد. نمونه بدون آسیاب کاری مکانیکی (نمودار پایین)، نمونه یک ساعت آسیاب کاری اولیه، سه ساعت آسیاب کاری اولیه، و پنج ساعت آسیاب کاری اولیه (نمودار بالایی).

آسیاب کاری (نمودار پایین) می‌شود و در مقابل پیک‌های مولیت و زیرکونیا با شدت قابل توجهی در این نمونه وجود دارند. با انجام یک ساعت آسیاب کاری مقدماتی روی مخلوط مواد اولیه، فازهای مواد اولیه شکل (۴) به‌طور کامل از بین رفته و در مقابل شدت پیک‌های زیرکونیا و مولیت به شدت افزایش یافته است. با افزایش زمان آسیاب کاری مقدماتی به سه و پنج ساعت روی مخلوط مواد اولیه، شدت پیک‌های اصلی مولیت (زوایای حدود ۱۹ و ۳۰ درجه) و زیرکونیای مونوکلینیک (زوایای حدود ۳۲ و ۳۶ درجه) همواره افزایش می‌یابد اما از شدت نسبی پیک اصلی فاز زیرکونیای تتراگونال (زاویه ۳۵ درجه) مقداری کاسته می‌شود. با توجه به شکل (۴) مشخص می‌شود که شدت نسبی پیک اصلی فاز تتراگونال (زاویه ۳۵ درجه) در نمونه یک ساعت آسیاب کاری شده در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد، بیشتر از سایر زمان‌های آسیاب کاری است.

در هیچ‌کدام از شکل‌های (۲) تا (۴)، نشانه‌ای از وجود فاز سیلیس ( $\text{SiO}_2$ ) مشاهده نشد. پژوهش‌های پیشین [۲۰، ۲۱، ۵، ۱۵] نشان داده‌اند که سیلیس به‌دست آمده از تجزیه زیرکن

در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتیگراد حتی پس از پنج ساعت آسیاب کاری هنوز فاز زیرکن در نمونه وجود دارد گرچه شدت نسبی پیک‌های مولیت و زیرکونیای مونوکلینیک نسبت به نمونه مشابه در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد بیشتر است. با توجه به شکل (۳) و با مقایسه تغییرات شدت نسبی پیک‌ها در نمونه‌های بدون آسیاب کاری، یک ساعت و سه ساعت آسیاب کاری شده، شدت نسبی پیک موجود در زاویه ۴۱ درجه کاهش می‌یابد که نشان دهنده مصرف آلومیناست. اما در نمونه پنج ساعت آسیاب کاری شده شدت نسبی این پیک مقداری افزایش یافته که بایستی مربوط به تشکیل فاز جدید باشد. بنابراین بایستی این پیک در نمونه پنج ساعت آسیاب کاری شده مربوط به فازهای مولیت و زیرکونیا باشد.

شکل (۴) نتایج پراش اشعه ایکس را برای گرمایش هم‌دما نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد، نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۴) و مقایسه آن با شکل‌های (۲) و (۳) مشخص می‌شود که افزایش دما به ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد منجر به کاهش چشمگیر شدت پیک‌های اصلی زیرکن و آلومینا (مواد اولیه) در نمونه بدون



جدول ۴- مقادیر فاز زیرکونیای تتراگونال پس از گرمایش به مدت یک ساعت در دماهای گوناگون.

دما (سانتیگراد)	بدون آسیابکاری مکانیکی	پس از یک ساعت آسیابکاری	پس از سه ساعت آسیابکاری	پس از پنج ساعت آسیابکاری
۱۳۰۰	ناچیز	٪۵۵	٪۶۲	٪۴۵
۱۳۵۰	٪۲۹	٪۵۶	٪۳۸	٪۳۲
۱۴۵۰	٪۱۵	٪۵۴	٪۳۰	٪۲۶

یافته و در نمونه‌هایی که شش ساعت آسیابکاری شده بودند، پیک‌های مواد اولیه در دمای  $1550^{\circ}\text{C}$  وجود نداشت. البته رانگال [۱۵] آزمایش‌های گرمایش در دماهای گوناگون را روی نمونه‌های ۱۲ ساعت آسیابکاری نیز انجام داد و دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  را به‌عنوان دمای تشکیل فاز مولیت و تجزیه فاز زیرکونیا، گزارش کرد. لازم به ذکر است در نتایج رانگال [۱۵]، تغییرات فاز در نمونه‌های آسیابکاری شده در شرایط گرمایش هم‌دما فقط برای نمونه دوازده ساعت آسیابکاری آمده و برای سایر نمونه‌ها ذکر نشده است. بنابراین با توجه به نتایج این پژوهش مشخص می‌شود که استفاده از یک آسیاب پرانرژی (آسیاب سیاره‌ای) و انجام آسیابکاری مخلوط مواد اولیه در اتمسفر هوا (به جای مخلوط ایزوپروپیل الکل و هوا) نقش به‌سزایی در کاهش دمای تجزیه فاز زیرکن و دمای تشکیل مولیت دارد.

مقدار فاز زیرکونیای تتراگونال باقی مانده ( $F_t$ ) در کلیه نمونه‌های مربوط به شکل‌های (۲) تا (۴) با استفاده از رابطه (۱) محاسبه و نتایج در جدول (۴) ثبت شد. در این رابطه  $I_t(111)$ ،  $I_m(111)$  و  $I_m(11\bar{1})$  به ترتیب شدت نسبی پیک‌های اصلی فازهای زیرکونیای تتراگونال (زوایه  $35/18$  درجه) و مونوکلینیک (زوایای حدود  $32/8$  و  $36/7$  درجه) هستند [۱۱].

$$F_t = \frac{I_t(111)}{I_t(111) + I_m(111) + I_m(11\bar{1})} \quad (1)$$

با توجه به داده‌های جدول (۴) مشخص می‌شود که دو عامل آسیابکاری مکانیکی و دما نقش موثری در رابطه با تشکیل و پایداری فاز زیرکونیای تتراگونال دارند اما در این میان، دما

(واکنش ۲)، حالت بلوری ندارد (آمورف است) و فاز مولیت در اثر انحلال فاز آلومینا در سیلیس آمورف به‌دست می‌آید. بنابراین نتایج این پژوهش نیز تایید کننده موارد پیشین است. با توجه به نتایج شکل‌های (۲) تا (۴) مشخص می‌شود که آسیابکاری مکانیکی مقدماتی روی مخلوط مواد اولیه تاثیر زیادی داشته است به‌طوری‌که فقط با انجام یک ساعت آسیابکاری مکانیکی دمای تجزیه فاز زیرکن و تشکیل فاز مولیت به حدود  $1300^{\circ}\text{C}$ ، شکل (۲) کاهش یافته است. با توجه به داده‌های ترمودینامیکی مربوط به واکنش (۲)، تشکیل فاز مولیت از دماهای حدود  $1300^{\circ}\text{C}$  امکانپذیر است [۱۶]. در برخی از پژوهش‌ها [۱، ۲، ۱۱، ۱۵ و ۱۷] دمای تشکیل فاز مولیت در محدوده  $1450-1300^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد گزارش شده است که نوع مواد اولیه، روش تولید، اندازه ذرات مواد اولیه و یا استفاده از مواد هسته‌زا از جمله مواردی هستند که اثر زیادی روی دمای تشکیل مولیت دارند. برخی از پژوهش‌ها نشان داده است که نوع فاز آلومینای مصرفی در مخلوط آلومینا-زیرکن، تاثیر زیادی بر دمای تشکیل فاز مولیت دارد. در این رابطه می‌توان به پژوهش انجام شده توسط عبادزاده و قاسمی [۱۸] نیز اشاره کرد. در یک پژوهش جدیدتر که از منابع گوناگون فاز آلومینا استفاده شد، مشخص شد با استفاده از مخلوط زیرکن/فاز آلفا آلومینا، دمای تشکیل فاز مولیت به حدود  $1500$  درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد [۱۹]. در آزمایش‌های رانگال [۱۵] مشخص شد با افزایش زمان آسیابکاری و در شرایط گرمایش هم‌دما به مدت دو ساعت در دمای  $1550^{\circ}\text{C}$ ، شدت نسبی پیک‌های مواد اولیه کاهش

نقش موثرتری را بازی می‌کند. در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد و پس از یک ساعت آسیاب‌کاری مقدماتی، مقدار فاز زیرکونیای تتراگونال به حدود ۵۵٪ می‌رسد. افزایش دما در نمونه یک ساعت آسیاب‌کاری شده به ۱۳۵۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد، منجر به تغییراتی در مقدار فاز تتراگونال می‌شود اما در نمونه‌هایی که به مدت سه و پنج ساعت آسیاب‌کاری شده‌اند، همواره با افزایش دما میزان فاز تتراگونال کاهش چشمگیری می‌یابد.

داده‌های ترمودینامیکی نشان می‌دهد که فاز زیرکونیای تتراگونال در محدوده‌ی دمایی ۲۳۴۷-۱۱۷۲ درجه سانتیگراد پایدار بوده و در دماهای کمتر از ۱۱۷۲ درجه سانتیگراد، فاز مونوکلینیک پایدار است [۲۰]. بنابراین انتظار است در کلیه نمونه‌ها پس از سرد شدن تا دمای اتاق، فاز زیرکونیای به‌دست آمده ساختار مونوکلینیک را داشته باشد. نتایج شکل‌های (۲) تا (۴) نشان می‌دهد در کلیه نمونه‌ها مخلوطی از فازهای مونوکلینیک و تتراگونال موجود است. برای مشخص شدن علت این مورد لازم است توجه شود که پایداری آلوتروپ‌های زیرکونیا علاوه بر دما به عواملی از جمله مقدار ناخالصی‌های همراه مواد اولیه، نوع آن‌ها و اندازه ذرات فاز زیرکونیا به‌دست آمده (تابعی از اندازه ذرات زیرکون اولیه) نیز بستگی دارد [۱۷-۲۳ و ۲۰]. پژوهش‌های گذشته نشان داده است درشت شدن فاز زیرکونیا، که ناشی از اندازه درشت نمونه‌ی اولیه زیرکون و یا انجام واکنش در دماهای بالاست، منجر به تسریع دگرگونی فاز تتراگونال به مونوکلینیک در هنگام سرمایش می‌شود [۲۱].

در این پژوهش اندازه اولیه ذرات زیرکون نسبتاً ریز بود جدول (۱). علاوه بر این داده‌های جدول (۲) نشان می‌دهد با افزایش زمان آسیاب‌کاری مکانیکی روی مخلوط مواد اولیه، میانگین اندازه ذرات کاهش می‌یابد. تاثیر ریز شدن اندازه ذرات در اثر فرایند آسیاب‌کاری مکانیکی با توجه به نتایج شکل‌های (۱) و (۲) و کاهش دمای تجزیه زیرکون به حدود ۱۳۰۰°C ثابت می‌شود. با ریز شدن اندازه ذرات زیرکون و

کاهش دمای تجزیه آن، انتظار است که زیرکونیای به‌دست آمده از تجزیه زیرکون نیز اندازه کوچکتری داشته باشد. بنابراین ریز شدن اندازه زیرکونیا به‌عنوان عاملی برای پایداری فاز تتراگونال و افزایش مقدار آن در نمونه‌های آسیاب‌کاری شده به شمار می‌رود. داده‌های جدول (۴) نشان می‌دهد که در هر دمایی مقدار فاز زیرکونیای تتراگونال در نمونه‌های یک ساعت آسیاب‌کاری همواره بیشتر از نمونه‌های بدون آسیاب‌کاری است.

در دمای ۱۳۰۰°C و با افزایش زمان آسیاب‌کاری به سه ساعت، مقدار فاز تتراگونال افزایش یافته اما با افزایش زمان آسیاب‌کاری به پنج ساعت، از مقدار آن کاسته می‌شود همچنین این روند نیز برای دیگر دماها مشاهده می‌شود. در حالی‌که با توجه به نتایج شکل (۱) و داده‌های جدول (۲) و به دلیل ریز شدن اندازه ذرات با افزایش زمان آسیاب‌کاری، انتظار است مقدار فاز تتراگونال افزایش یابد. پژوهش‌های گذشته نشان داده است، دگرگونی فاز تتراگونال زیرکونیا به مونوکلینیک علاوه بر اندازه ذرات، تحت اثر وجود سیلیس نیز هست و وجود فاز سیلیس نیز تا حدودی دگرگونی فاز تتراگونال به مونوکلینیک را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۱]. تاثیر فاز سیلیس آمورف روی دگرگونی فاز زیرکونیا نیز اخیراً ثابت شده است [۱۹]. با توجه به بررسی‌های انجام شده، در اثر تجزیه فاز زیرکون در دماهای حدود ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد و یا کمتر، ذرات زیرکونیای درون زمینه سیلیس آمورف غوطه‌ور شده است که منجر به پایداری فاز تتراگونال زیرکونیا می‌شود. اما با افزایش دما، فاز سیلیس آمورف مصرف و فاز مولیت تشکیل می‌شود. بنابراین فاز زیرکونیای به‌دست آمده در دماهای بالاتر عمدتاً ساختار مونوکلینیک دارند [۱۹].

با توجه به شکل‌های (۲) تا (۴) ابتدا فاز زیرکونیا (و در نتیجه سیلیس آمورف) از تجزیه زیرکون تشکیل می‌شوند و انتظار است که زیرکونیای تشکیل شده در دماهای پایین عمدتاً به‌صورت فاز تتراگونال باشد. با افزایش دما و یا افزایش زمان آسیاب‌کاری همان‌طور که در شکل‌های (۲) تا (۴)

دیده می‌شود همواره مقدار فاز مولیت زیاد می‌شود. افزایش مقدار مولیت در اثر افزایش زمان آسیاب‌کاری در شرایط گرمایش هم‌دما، نشان دهنده‌ی مصرف فاز سیلیس آمورف است. با مصرف فاز سیلیس آمورف، پایداری فاز تراگونال کاهش یافته و دگرگونی تراگونال به مونوکلینیک رخ می‌دهد. این مورد می‌تواند دلیلی بر کاهش مقدار فاز تراگونال زیرکونیا علی‌رغم ریز شدن اندازه ذرات در اثر افزایش زمان آسیاب‌کاری باشد.

البته نتایج شکل‌های (۲) تا (۴) همچنین داده‌های جدول (۴) نشان می‌دهد در هر شرایطی افزایش دما نقش به مراتب بیشتری در تسریع دگرگونی تراگونال به مونوکلینیک دارد. مشخص است که افزایش دما منجر به افزایش اندازه ذرات زیرکونیا می‌شود. افزایش اندازه ذرات زیرکونیا تراگونال نیز منجر به کاهش پایداری آن و تسریع دگرگونی تراگونال به مونوکلینیک در اثر سرد شدن می‌شود.

در نمونه‌های بدون آسیاب‌کاری مقدماتی (داده‌های جدول ۴) با افزایش دما از ۱۳۰۰ به ۱۳۵۰ درجه سانتیگراد، مقدار فاز تراگونال زیرکونیا افزایش یافته و به حدود ۲۹٪ می‌رسد و پس از آن مجدداً مقدار فاز تراگونال در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج شکل‌های (۲) تا (۴) مشخص می‌شود در نمونه‌های بدون آسیاب‌کاری مکانیکی، تجزیه فاز زیرکن در دماهای بالاتری انجام شده و حتی در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد نیز این تجزیه کامل نمی‌شود. در اثر تجزیه فاز زیرکن و تشکیل فاز زیرکونیا در دماهای بالاتر از ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد و بر اساس داده‌های ترمودینامیکی، انتظار است ابتدا فاز زیرکونیا تراگونال به دست آید. سپس در هنگام سرد شدن، این فاز به ساختار مونوکلینیک تبدیل شود. در نمونه‌های بدون آسیاب‌کاری مکانیکی با افزایش دما، مقدار فاز زیرکن بیشتری تجزیه می‌شود بنابراین انتظار است مقدار فاز تراگونال در این دسته از نمونه‌ها بیشتر شود. اما افزایش دما منجر به بزرگ‌تر شدن اندازه ذرات زیرکونیا می‌شود و این مورد، سرعت

دگرگونی فاز تراگونال به مونوکلینیک در هنگام سرد شدن را افزایش می‌دهد. بنابراین افزایش نسبی مقدار فاز تراگونال زیرکونیا در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتیگراد در نمونه‌های بدون آسیاب‌کاری مکانیکی جدول (۴)، می‌تواند ناشی از تجزیه بیشتر زیرکن در این دما باشد اما به دلیل بزرگ‌تر شدن اندازه ذرات زیرکونیا به دست آمده در دماهای ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد، آن‌ها پایدار نبوده و در هنگام سرد شدن عمدتاً به ساختار مونوکلینیک تبدیل می‌شوند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد انجام آسیاب‌کاری پر انرژی روی مخلوط مواد اولیه آلومینیم/آلومینا/زیرکن تاثیر زیادی در کاهش دمای تجزیه زیرکن دارد به طوری که با انجام فقط یک ساعت آسیاب‌کاری روی مخلوط مواد اولیه، دمای تجزیه زیرکن و تشکیل فازهای محصول به حدود ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد می‌رسد. مقدار فاز زیرکونیا تراگونال در شرایط گرمایش هم‌دما در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد برای نمونه‌های سه ساعت آسیاب‌کاری مقدماتی، از تمام نمونه‌ها بیشتر بود و در این حالت با افزایش زمان آسیاب‌کاری مخلوط مواد اولیه از یک ساعت به سه ساعت، مقدار فاز تراگونال زیرکونیا نیز افزایش یافت. علت این امر مربوط به ریز شدن اندازه ذرات مواد اولیه در اثر فرایند آسیاب‌کاری مکانیکی و کاهش دمای تجزیه زیرکن است. با افزایش دما در شرایط آسیاب‌کاری، مقدار فاز زیرکونیا تراگونال به دلیل بزرگ شدن اندازه ذرات، کاهش یافت ولی میزان این کاهش در نمونه‌های یک ساعت آسیاب‌کاری کمتر است. در نمونه‌های بدون آسیاب‌کاری مقدماتی، مقدار فاز زیرکونیا تراگونال در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتیگراد بیشتر بود ولی همواره، در هر دمایی مقدار فاز زیرکونیا تراگونال کمتر از نمونه‌های آسیاب‌کاری بود.

#### تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از طرح پژوهشی تحت عنوان "تدوین دانش

معادن انجام شده است. نویسنده مقاله از ریاست محترم اداره طرح‌های صنایع نوین و سایر مسئولین این اداره به منظور فراهم کردن هزینه‌های این پژوهش تشکر می‌کند.

فنی ماده مرکب مولیت-زیرکونیا به روش آسیاب‌کاری 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

## مراجع

1. Zhao, Sh.-ke., Huang, Y., Wang, Ch.-an., Huang, Xi.-xian., and Guo, J.-kun., "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.
2. Zhao, Sh.-ke., Huang, Y., Wang, Ch.-an., Huang, Xi.-xian., and Guo, J.-kun., "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.
3. Medvedovski, E., "Alumina-Mullite Ceramics for Structural Applications," *Ceramics International*, Vol. 32, pp.369-375, 2006.
4. Koyama, T., Hayashi, Sh., Yasumori, A., and Okada, K., "Preparation and Characterization of Mullite-Zirconia composite from Various Starting Materials," *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 14 (4), pp. 295-302, 1994.
5. Lathabai, S., Hay, D.G., Wagner F., and Claussen, N., "Reaction-Bonded Mullite/Zirconia Composite," *Journal of American Ceramic Society*, Vol 79, pp.248-256, 1996.
6. Zaki, Z.I., Ewais E.M.M., and Rashad, M.M., "Novel Route for Combustion Synthesis of Zirconia Mullite/TiB<sub>2</sub> Composites," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 467, pp. 288-292 2009.
7. Garrido, L.B., Aglietti, E.F., Martorello, L., Camerucci, M.A., and Cavalieri, A.L., "Hardness and Fracture Toughness of Mullite-Zirconia Composites Obtained by Slip Casting," *Materials Science and Engineering A*, Vol. A419, pp.290-296, 2006.
8. Park, H.C., Yang, T.Y., Yoon, S.Y., and Stevens, R., "Preparation of Zirconia-Mullite Composites by an Infiltration route," *Materials Science and Engineering A*, Vol. A405, pp. 233-238, 2005.
9. Popa, M., Calderon-Moreno, J.M., Popescu, L., Kakihana, M., and Torcillas, R., "Crystallization of Gel-Derived and Quenched Glasses in the Ternary Oxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> System," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 297, pp.290-300, 2002.
10. Bhattacharjee, S., Singh, S.K., and Galgali, K.K., "Preparation of Zirconia Toughened Mullite by Thermal Plasma," *Materials Letters*, Vol. 43 (1-2), pp. 77-80, 2000.
11. Gopi Chandran, R., Patil, K.C., and Chandrappa, G.T., "Combustion Synthesis and Properties of Mullite-Zirconia Composites," *Journal of Materials Science*, Vol. 31, pp. 5773-5779, 1996.
12. Kong, L.B., Zhang, T.S., Chen, Y.Z., Ma, J., Boey, F., and Huang, H., "Microstructural Composite Mullite Derived from Oxides Via a High-Energy Ball milling process," *Ceramics International*, Vol. 30, pp. 1313-1317, 2004.
13. Behmanesh, N., Heshmati-Manesh, S., and Ataie, A., "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.
14. Ebadzadeh, T., "Effect of Mechanical Activation and Microwave Heating on Synthesis and Sintering of Nano-Structured Mullite," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 489, pp.125-129, 2010.
15. Rangel, E.R., and Ramirez, H.B., "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.
16. HSC Chemistry for Windows, Version 5.1, Outokumpu Oy, 1994.
17. Jang, H.M., Cho, S.M., and Kim, K.T., "Alumina-Mullite-Zirconia Composites, Part1: Colloidal Processing and Phase-Formation Characteristics," *Journal of Materials Science*, Vol. 31, pp. 5083-5092, 1996.
18. Ebadzadeh, T., and Ghasemi, E., "Influence of Starting Materials on the Reaction Sintering of Mullite-ZrO<sub>2</sub> Composites," *Materials Science and Engineering A*, Vol.283, pp.289-297, 2000.
19. Belhouchet, H., and Garnier, V., "Characterization of Mullite-Zirconia Composites Prepared from Various Starting Alumina Phases," *Verres, Ceramiques and Composites*, Vol.1, No.2, pp.16-24, 2011.
20. Kuznetsov, P.N., Kuznetsova, L.I., Zhyzhayev, A.M., Kovalchuk, V.I., Sannikov, A.I., and Boldyrev, V.V., "Investigation of Mechanically Stimulated Solid Phase Polymorphic Transition of Zirconia," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 298, pp.254-260, 2006.
21. Garvic, R.C., "Crystallization of the Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystal," *Journal of the Physical Chemistry*, Vol. 82 (2), pp.218-224, 1978.
22. Ebadzadeh, T., and Ghasemi, E., "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.
23. Kelly, J.R., and Denry, I., "Stabilized Zirconia as a Structural Ceramic: An Overview," *Dental Materials*, Vol. 24, pp.289-298, 2008.

