

اثرات اکسید کروم (Cr_2O_3) بر روی رفتار زینتر و ریزساختار کامپوزیت



حسین خوارزمی پور^۱، خلیل رنجبر^۲

چکیده

در این تحقیق به منظور بررسی تاثیر افزودن اکسید کروم بر روی رفتار زینتر و ریزساختار از آسیابکاری مکانیکی استفاده گردید. بدین منظور از پودر های آلومینا و زیرکونیا به عنوان مواد اولیه و از پودر اکسید کروم به عنوان ماده افزودنی استفاده شد. تمام کامپوزیت های آلومینا-زیرکونیا دارای زیرکونیا ثابت برابر با ۱۰ درصد وزنی دارند و اکسید کروم در ۰/۶ درصد وزنی به نمونه های کامپوزیت افزوده شد. پودر های هر کامپوزیت بصورت محوری تحت فشار ۳۰۰ مگاپاسکال درون قالب قرص مانند قرار گرفت، سپس نمونه ها در دمای ۱۳۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت درون کوره تحت تف جوشی قرار گرفتند. در شناسایی فازها از پراش اشعه ایکس و برای بررسی ریزساختارها از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. چگالی و سختی نمونه ها با افزودن اکسید کروم با افزایش دما افزایش یافته و حداکثر چگالی و سختی برای نمونه ای در دمای ۱۵۰۰ و به ترتیب برابر ۳/۳۹ گرم بر سانتیمتر مکعب و ۱۱۵۱HV بدست آمد.

کلمات کلیدی: کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا، ریزساختار، اکسید کروم، تف جوشی

۱- مقدمه

بزرگترین کمبود سرامیک ها نسبت به فلزات در چقرمگی شکست بسیار پایین آنهاست. بهبود چقرمگی مواد سرامیکی یک نیاز بحرانی است که یکی از راه های رسیدن به این هدف جایگزینی مواد سرامیکی با کامپوزیت زمینه سرامیکی است. در کامپوزیت های زمینه سرامیکی، هدف اولیه فراهم کردن چقرمگی در یک زمینه سرامیکی است [۱]. خواص سرامیک های آلومینایی باعث شده که آنها نماینده خوبی برای کاربردهای دستگاه برش خصوصاً در دمای بالا و شرایط سرعت زیاد به حساب آیند [۲ و ۳]. آلومینا یکی از معروف ترین سرامیک ها و در حین حال دارای بهترین خواص هم چون سختی در دمای بالا، مقاومت سایشی بالا هست اما چقرمگی شکست آن پایین و متوسط است. مشکل چقرمگی کم در سرامیک را می توان با طراحی و آماده سازی مواد کامپوزیت تقویت شده با ذرات با فاز یکسان از زمینه یا یک فاز متفاوت اما مناسب بهبود داد [۴-۲]. در سال های اخیر، بهبود خواص سرامیک ها منجر به معرفی کامپوزیت های پایه سرامیکی که کاربرد بسیاری

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد متالورژی email: hossienkharazmipoor953@gmail.com

۲- استاد گروه متالورژی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز

در صنعت دارا می باشند گردیده است. ایجاد ترکیبات آلومینا-زیرکونیا با هدف جانشینی سرامیک های آلومینا در کاربردهایی که مقاومت شکست بالاتری نیاز است انجام گرفته است. [۶-۲]. آلومینا-زیرکونیوم کامپوزیت های دوتایی که در آن زیرکونیا به زمینه آلومینا به عنوان یک فاز دوم اضافه شده است. زیرکونیا دارای سه اشکال کریستالوگرافی است که عبارتند از: فازهای مونوکلینیک، تراگونال، مکعبی [۷]. کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا به دلیل خواص مکانیکی عالی خود سختی، استحکام، چقرمگی بالا و مقاومت در برابر سایش به طور گسترده برای کاربردهای مختلف از قبیل قطعات سایشی، ابزار برش، ایمپلنت های بیوپزشکی، قطعات ساختاری، قطعات مورد کاربرد در فضاپیماها، قطارهای سریع السیر و اتومبیل ها استفاده می شود [۶-۲]. احمد اظهار [۲] در مطالعات خود اثر اکسید کروم بر روی کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا بررسی کرد و نشان داد افزودن اکسید کروم سختی و چقرمگی را به دلیل تشکیل محلول جامد افزایش داد. در سال های اخیر حجم قابل توجهی از کارهای تحقیقاتی در زمینه خواص مکانیکی سرامیک ها به کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا معطوف شده است. خواص همچون چقرمگی، سختی بیش از هر خواص دیگر مورد توجه واقع گشته است. خواص ریزساختاری این مواد به صورت گسترده به فرآیند تولید این مواد بستگی دارد و معمولاً برای تولید این کامپوزیت ها از فرآیند تف جوشی استفاده می شود. افزودن عناصری مثل اکسید کروم بر روی سختی نیز تاثیر دارند. این گونه افزودنی ها هم چنین روی پایداری فازی زیرکونیا نیز تاثیر گذاشته و نهایتاً خواص مکانیکی را تحت تاثیر قرار می دهند. در این تحقیق تاثیر اکسید کروم بر چگالی زینتر و پایداری فاز زیرکونیا بر کامپوزیت $Al_2O_3-10ZrO_2$ مورد بررسی قرار گرفت. از آسیاکاری مکانیکی جهت خردایش و همگن سازی اندازه ذرات و اختلاط اجزاء پودری استفاده گردید.

۲- مواد و روش تحقیق

مواد اولیه، پودر آلومینا با خلوص ۹۹/۷ درصد (شرکت سازنده لباکم) و پودر زیرکونیا با خلوص ۹۹/۷ درصد (شرکت سازنده آکوفیت) با درصد وزنی ثابت برابر با ۱۰ درصد وزنی برای تمام نمونه ها استفاده شد. اکسید کروم با خلوص ۹۹/۷ درصد (شرکت سازنده آکوفیت) با ۰/۶ درصد وزنی به کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا اضافه می شود. همچنین از اتیلن گلیکول با فرمول شیمیایی ($C_2H_6O_2$) برای متراکم سازی پودرها تحت فشار برای تولید نمونه های خام اولیه استفاده گردید. از اسید استارئیک و استون برای روانکاری در طی آماده سازی نمونه قرصی شکل در عملیات پرس کاری استفاده می شود. ترکیب شیمیایی نمونه های اولیه تهیه شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی نمونه های کامپوزیتی

Cr ₂ O ₃ (wt %)	ZrO ₂ (wt %)	Al ₂ O ₃ (wt %)	نمونه
۰/۶	-	۹۹/۴	Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃
-	۱۰	۹۰	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ (ZTA)
۰/۶	۱۰	۸۹/۴	ZTA+ Cr ₂ O ₃

آسیاب مورد استفاده در این تحقیق از نوع آسیاب سیاره ای پرانرژی دارای دو ظرف، ساخت ایران، اصفهان، مدل Sepahan 84D بود. جهت بهبود در امر آسیاب کاری و یکنواخت شدن همگن سازی از گلوله های با اندازه های مختلف ۸، ۱۶، ۲۲ میلیمتر و نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۰ استفاده گردید. سرعت چرخش بهینه در این آسیاب برای این تحقیق ۴۰۰ rpm تنظیم شد و زمان آسیاب را بر روی ۱۲ ساعت تنظیم و انتخاب گردید. بعد از مخلوط کردن پودرها با نسبت های مختلف و آسیاب کاری آنها، پودرها جهت شکل دهی مهیا شدند. در ابتدا جهت چسبندگی بهتر پودرها، آنها را با اتیلن کلیگول مخلوط کرد و سپس توسط دستگاه پرس هیدرولیکی فشاری معادل با ۳۰۰ مگاپاسگال بر پودرها اعمال می کنیم. برای تهیه نمونه های قرصی از استوانه ای توخالی با قطر های بزرگ و کوچک ۱۰ و ۱ سانتیمتر و ارتفاع ۱۰ سانتیمتر استفاده می شود همانند. نمونه به دست آمده استوانه ای شکل همانند قرص دارای ارتفاع تقریباً ۳ میلیمتر و قطر ۱۰ میلیمتر می باشد. نمونه های بدست آمده را در سه دمای ۱۳۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت با نرخ سرعت ۱۰ درجه بر ثانیه در کوره الکتریکی مدل Amagams عملیات حرارتی گردیدند. اندازه گیری چگالی نمونه ها قبل از تف جوشی به روش ابعادی محاسبه گردید و محاسبه چگالی و تخلخل نمونه ها زینتر شده به روش ارشمیدس، مطابق با استاندارد (ASTM C373) انجام شد چگالی نسبی که از تقسیم چگالی زینتر (چگالی نمونه های تف جوشی شده به روش ارشمیدس) بر چگالی تئوری بدست می آید محاسبه می شود. برای محاسبه چگالی تئوری نمونه های کامپوزیتی باید از رابطه ۱ استفاده کرد [۸]. که در آن ρ_{th} چگالی تئوری، X کسر وزنی آلومینا، Y کسر وزنی زیرکونیا و K کسر وزنی اکسید کروم است.

$$\rho_{th} = \frac{100}{\left(\frac{X}{3.96}\right) + \left(\frac{Y}{5.68}\right) + \left(\frac{K}{5.22}\right)} \quad (\text{رابطه ۱})$$

برای آماده سازی نمونه ها به منظور بررسی فازها و عکس ها نمونه ها پس از فرایند پولیش در محلول ۰/۵ درصد اسید فلئوئوریدریک (HF) به مدت ۱۵ ثانیه اچ شدند. به منظور بررسی ریزساختار نمونه ها و مورفولوژی

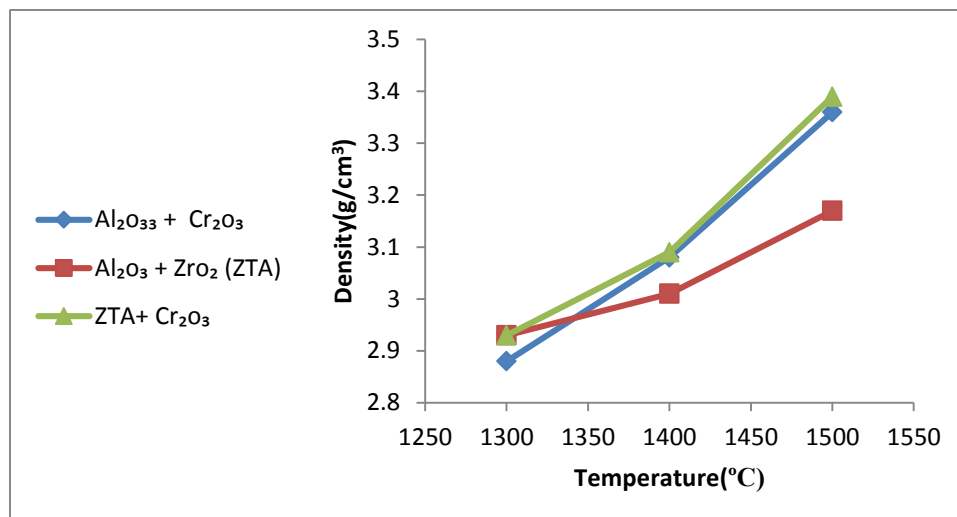
فازهای بدست آمده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA\TESCAN-LMU استفاده شد و به منظور بررسی دقیق ریزساختار از نمونه EDS همزمان گرفته شد تا عناصر موجود در ترکیب هر نمونه مشخص شود. به منظور تعیین سختی از روش سختی سنجی ویکرز با دستگاه سختی مدل Wilson Wolpert UH930 استفاده گردید. سختی توسط اعمال بار ۳۰ گیلوگرم (سه نقطه در هر نمونه) و فرورونده مخروطی شکل از جنس الماس اندازه گیری شد. برای محاسبه میانگین اندازه دانه در دمای ۱۵۰۰ از نرم افزار Image Analyzer استفاده گردید. با استفاده از پراش اشعه ایکس برای ارزیابی مقدار فاز مونوکلینیک و مونوکلینیک به ترتیب از رابطه ۲ و ۳ استفاده می شود. در اینجا (X_m) کسر وزنی مونوکلینیک، (X_t) کسر وزنی تترائگونال، I_m و I_t به ترتیب اشاره به شدت پیک های فازهای مونوکلینیک و تترائگونال دارد [۹ و ۱۰].

$$X_m = \frac{I(111)_m + I\left(11\bar{1}\right)_m}{I(111)_m + I\left(11\bar{1}\right)_m + I(101)_t} \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$X_t = \frac{I(101)_t}{I(101)_t + I(111)_m + I\left(11\bar{1}\right)_m} \quad (\text{رابطه ۳})$$

۳- بحث و نتایج

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود چگالی تمام نمونه ها با افزایش دما افزایش می یابد همانطور که دیده می شود دما تاثیر بسزائی بر تف جوشی نمونه گذاشته است. افزودن اکسید کروم به آلومینا خالص یا به آلومینا-زیرکونیا چگالی را افزایش می دهد. یکی از دلایل افزایش چگالی با افزایش دما کاهش تخلخل ها و همچنین تشکیل محلول جامد آلومینا-کرومیا است و چگالی برای نمونه های آلومینا-اکسید کروم، آلومینا-زیرکونیا و آلومینا-زیرکونیا-کرومیا در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد به ترتیب برابر با ۳/۳۶، ۳/۱۷ و ۳/۳۹ گرم بر سانتیمتر مکعب است. در جدول شماره ۲ خلاصه ای از درصد چگالی نسبی و درصد تخلخل کامپوزیت های زیتر شده در دماهای مورد نظر قابل مشاهده است. نشان می دهد افزودن اکسید کروم به نمونه ها با افزایش دما چگالی نسبی افزایش می یابد. همانطور که مشاهده می کنید نمونه آلومینا-اکسید کروم بالاترین چگالی نسبی نسبت به بقیه نمونه ها دارد. یکی از دلایل کاهش چگالی نسبی نمونه آلومینا-زیرکونیا به همراه کروم علاوه بر تخلخل ها وجود زیرکونیا است که مانع از فشردگی کامپوزیت می شود. اما فزایا در حالت کلی افزودن اکسید کروم به آلومینا-زیرکونیا چگالی را افزایش می دهد.

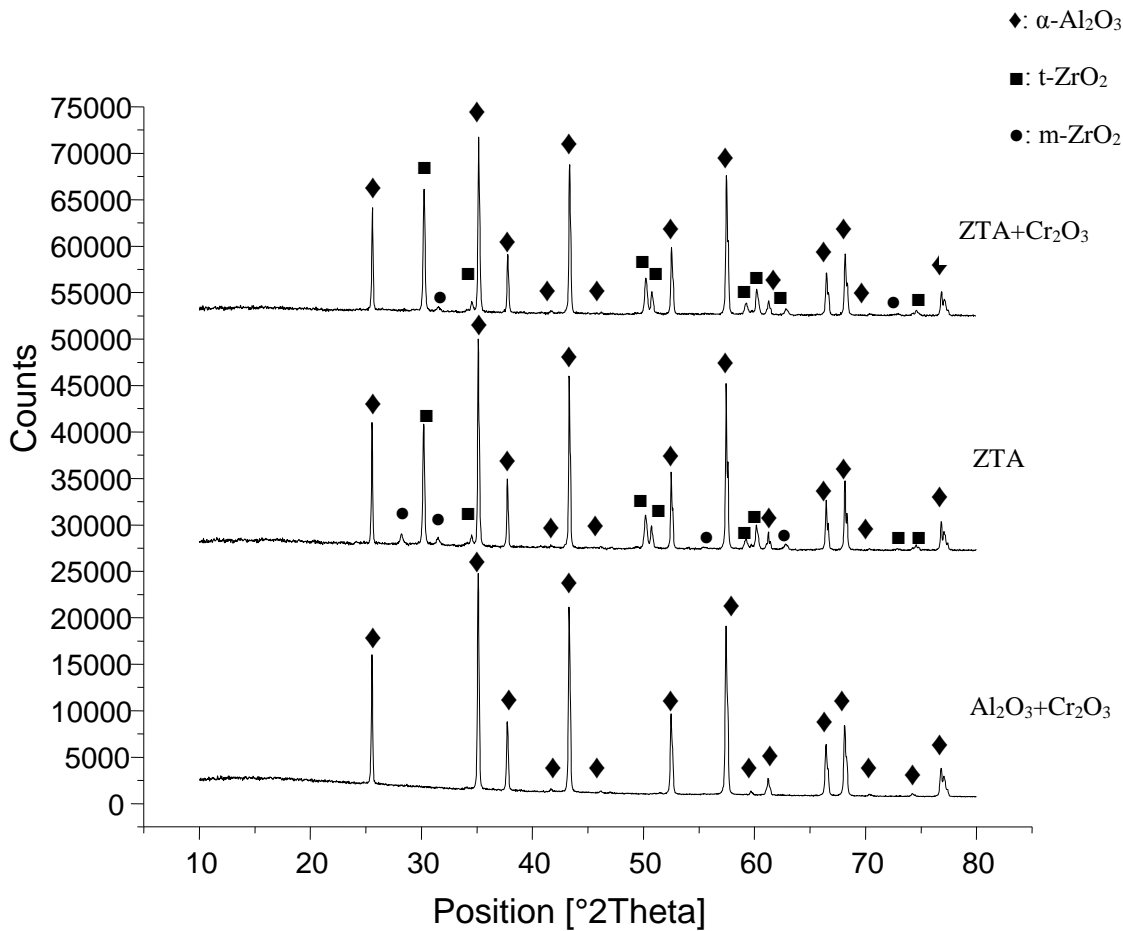


شکل ۱. چگالی نمونه ها بر حسب دماهای مختلف

جدول ۲. درصد چگالی نسبی و تخلخل در دماهای مختلف زینتر

۱۵۰۰		۱۴۰۰		۱۳۰۰		نمونه
تخلخل	چگالی	تخلخل	چگالی	تخلخل	چگالی	
۱۵	۸۵	۲۲	۷۸	۲۷	۷۳	Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃
۲۳	۷۷	۲۷	۷۳	۲۹	۷۱	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ (ZTA)
۱۸	۸۲	۲۵	۷۵	۲۹	۷۱	ZTA + Cr ₂ O ₃

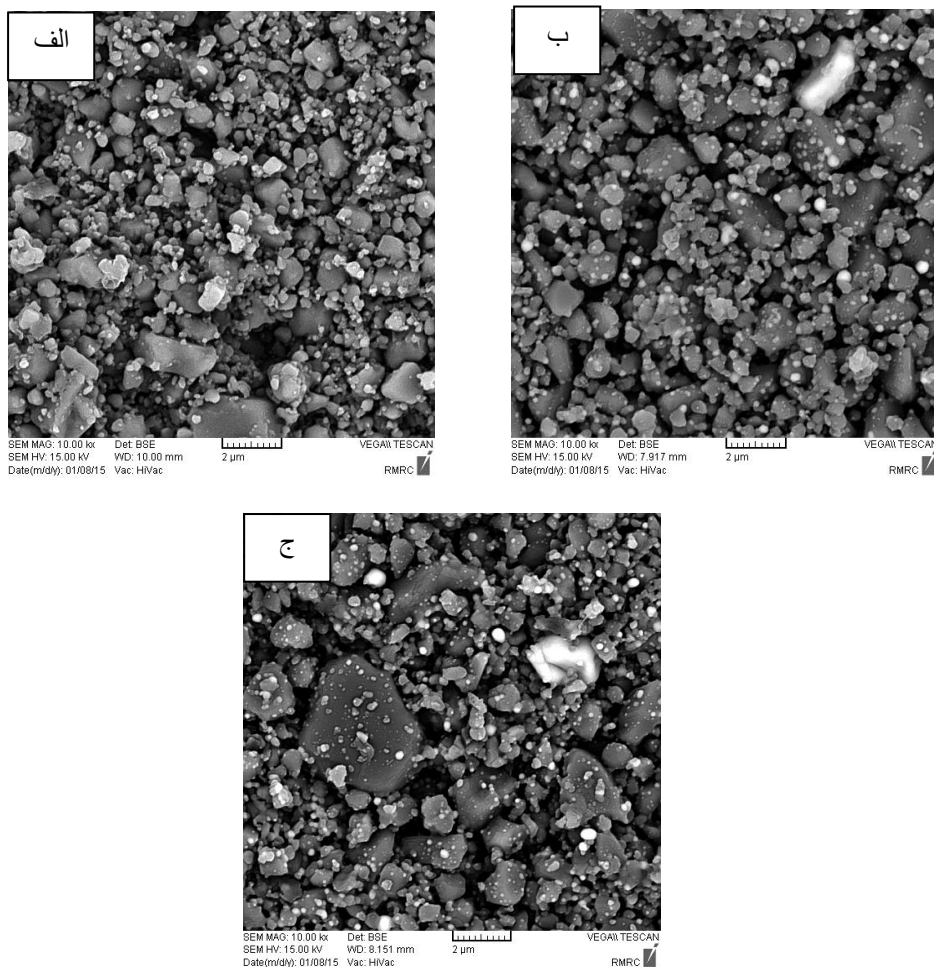
الگو پراش اشعه ایکس نمونه های زینتر شده در شکل ۲ نشان داده شده است. در تمام نمونه ها فاز زیرکونیا به دو صورت تتراگونال و مونوکلینیک قابل مشاهده است. درصد فاز تتراگونال و مونوکلینیک در نمونه آلومینا- زیرکونیا برابر با ۸۸/۸۵ و ۱۱/۱۵ است. اندازه ذره زیرکونیا نیز برابر با ۰/۲۲ میکرون می باشد. در اثر افزودن اکسید کروم به نمونه ZTA درصد کسر وزنی تتراگونال ۰/۰۹ درصد افزایش یافته و به ۹۷/۳۹ می رسد و درصد وزنی فاز مونوکلینیک به ۲/۶۱ می رسد که کاهش را نشان می دهد که مطابق با نتایجی که توسط احمد اظهر و همکارانش [۲] بدست آمد که نشان داد با افزایش اکسید کروم به نمونه ها درصد فاز تتراگونال افزایش می یابد. اندازه ذره زیرکونیا نیز به ۰/۱۹ میکرون کاهش می یابد. هر چه اندازه ذرات فاز زیرکونیا کوچکتر باشد درصد فاز زیرکونیا تتراگونال بیشتر و پایدارتر است. به عبارت دیگر اکسید کروم پایدارکننده فاز تتراگونال در ساختار است.



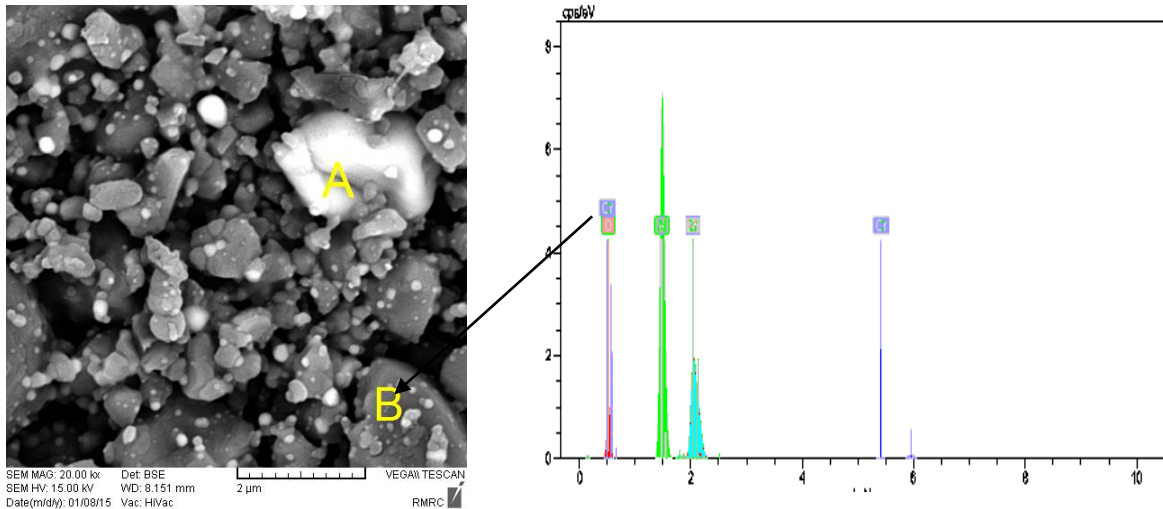
شکل ۲. الگوهای پراش نمونه های زیتر شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد

شکل ۳ ریزساختار نمونه ها را نشان می دهد که در متمم نمونه ها توزیع و پراکندگی مناسب ذرات فاز ثانویه در ساختار نشان می دهد. بطوریکه در شکل (۳الف) فاز ثانویه اکسید کروم بوسیله رنگ سفید و فاز زمینه با رنگ تیره مشخص شده است. همانطور که از شکل ها مشخص است نمونه آلومینا-اکسید کروم دارای تخلخل کمتر است و نسبت به بقیه تف جوشی مناسبتری صورت گرفته است. افزودن اکسید کروم به تنهایی به کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا تاثیر کملاً متفاوتی دارد این را می توان در شکل (۳ج) به خوبی مشاهده کرد. زمانی که به کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا اکسید کروم افزوده شود تاثیر تف جوشی بهتر می شود که این را می توان از چگالی آلومینا-زیرکونیا که برابر با ۳/۱۷ گرم بر سانتیمتر مکعب و چگالی آلومینا-زیرکونیا-کروم برابر با ۳/۳۹ گرم بر سانتیمتر مکعب است متوجه شد، اما هنوز به تف جوشی مطلوب نرسیدیم که می توان در شکل (۳ج) دید تف جوشی کاملی صورت نگرفته است. زمانی که اکسید کروم به یک سیستم آلومینای اضافه می شود محلول جامد هم والانس در کل ترکیب تشکیل خواهد شد به این دلیل که هم اکسید کروم و هم اکسید آلومینیوم دارای ساختار کریستالی کروندوم همسان هستند. هنگام واکنش در دماهای بالاتر از

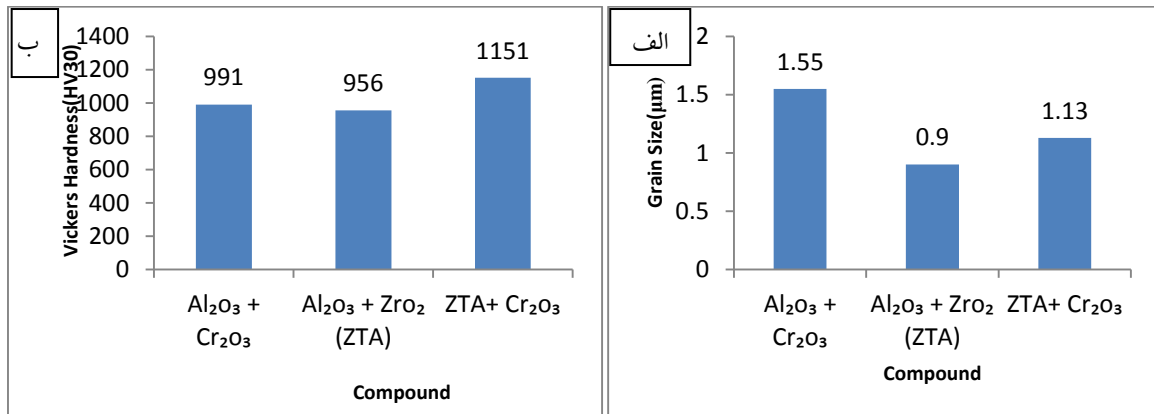
۱۰۰۰ درجه سانتیگراد محلول جامد جانشین بدست می آید. محلول جامد هم والانس زمانی اتفاق می افتد که یک اتم یا یون جانشین یک اتم یا یون با بار الکتریکی یکسان در ساختار منشاء شود. هنگامیکه اکسید کروم (۶ درصد وزنی) افزوده شود اندازه دانه های فاز آلومینا بزرگتر شده و برابر با ۱/۱۳ میکرون می باشد در حالی که نمونه آلومینا-زیرکونیا خالص اندازه دانه آلومینا ۰/۹ میکرون می باشد در نتیجه اکسید کروم رشد دانه های فاز زمینه آلومینا را تسریع کرده است. عکس SEM سطح پولیش شده نمونه آلومینا-زیرکونیا-کروم در شکل (۳ج) نشان داده شده و دانه های آلومینا و زیرکونیا به خوبی در میان یکدیگر توزیع شدند. رشد بیش از حد بعضی از دانه های آلومینا ناشی از بهم آمیختگی دانه است که به مهاجرت مرز دانه مرتبط است. بررسی و تحلیل میکرو آنالیز عنصری در شکل (۴) نشان می دهد که نواحی سفید دانه های زیرکونیا و نواحی تیره دانه های آلومینا را نمایش می دهد. در شکل حضور دانه های اکسید کروم نمی تواند به دلیل مقادیر خیلی پایین درصد وزنی اکسید کروم اضافه شده دیده شود. با این حال حضور Cr^{3+} می تواند براساس نتایج میکروآنالیز عنصری در شکل (۴) اثبات شده است. تحلیل میکرو آنالیز عنصری بطور واضح حضور Cr^{3+} را در نمونه نشان می دهد، اگرچه هیچ دانه ایی از اکسید کروم در این شکل یافت نشده باشد.



شکل ۳. ریز ساختار نمونه ها (الف) $Al_2O_3+Cr_2O_3$ (ب) ZTA (ج) $ZTA+Cr_2O_3$



شکل ۴. میکروآنالیز عنصری نمونه $ZTA+Cr_2O_3$ زینتر شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد



شکل ۵. (الف) اندازه دانه های آلومینا (ب) سختی ترکیبات مختلف در ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد

شکل (الف) اثرات افزودن اکسید کروم روی اندازه دانه های آلومینا را نشان داده که نشان می دهد اکسید کروم اندازه دانه های آلومینا را افزایش می دهد بطوریکه زمانی که اکسید کروم به آلومینا-زیرکونیا افزوده شود اندازه دانه آلومینا از ۰/۹ به ۱/۱۳ میکرون افزایش می یابد که یکی از دلایل آن حل شدن اکسید کروم درون آلومینا است. در شکل (ب) افزودن اکسید کروم به کامپوزیت ZTA خالص سختی نمونه افزایش پیدا می کند که نشان می دهد با افزودن اکسید کروم به نمونه به دلیل تراکم بالاتر و تف جوشی بهتر سختی نمونه نیز افزایش می یابد. بیشترین سختی مربوط به نمونه آلومینا-زیرکونیا-کرومیا است که سختی برابر با ۱۱۵۱HV دارد.

نتیجه گیری

بررسی ها نشان داد که آسیاکاری مکانیکی موجب توزیع یکنواخت ذرات اکسید کروم در زمینه سبب شده است. در اثر افزودن اکسید کروم به نمونه آلومینا-زیرکونیا چگالی افزایش می یابد و بیشترین سختی مربوط به نمونه ی $ZTA-Cr_2O_3$ و برابر با HV ۱۱۵۱ است. اندازه دانه های آلومینا با افزودن اکسید کروم به نمونه آلومینا-زیرکونیا افزایش و برابر با ۱/۱۳ می باشد.

مراجع

- [۱] سلطانی، نیره بی بی، "آشنایی با کامپوزیت های زمینه فلزی، پلیمری، سرامیکی و فرآیند های ساخت"، چاپ اول، تهران: انتشارات جهان جام جم، ۱۳۸۷
- [2] A. Azhar, and L. Chun Choong, "Effects of Cr_2O_3 Addition on the Mechanical Properties, Microstructure and Wear Performance of Zirconia Toughened-Alumina (ZTA) Cutting Inserts", Journal of Alloys and Compounds, 513, 2012, 91–96
- [3] D. Casellas, "Fracture Toughness of Alumina and ZTA Ceramics: Microstructural Coarsening Effects", Journal of Materials Processing Technology, 143–144, 2003, 148–152
- [4] N.A. Rejab, and A. Azhar, "The Relationship between Microstructure and Fracture Toughness of Zirconia Toughened Alumina (ZTA) Added With MgO and CeO_2 ", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 41, 2013, 522–530
- [5] N.A. Rejab, and A. Azhar, "The Effects of CeO_2 Addition on the Physical, Microstructural and Mechanical Properties of Yttria Stabilized Zirconia Toughened Alumina (ZTA)", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 36, 2013, 162–166
- [6] C., Suryanarayana "Mechanical alloying and milling", Progress in Materials Science., No. 46, 2001, PP. 1-184
- [7] A.M. Hassan, M. Awaad, S.M. Naga, "Toughening and Strengthening of Nb_2O_5 Doped Zirconia/Alumina (ZTA) Composites", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 48, 2015, 338-345
- [7] P.d.E. Louis Winnubst, and T.H. P. Leuwerink "Effect of Calcination on the Sintering of Gel-Derived, Zirconia-Toughened Alumina", Journal of American Ceramic Society, 77, 1994, 2376-2380
- [8] R. GOPI CHANDRAN, and K. C. PATIL, "Combustion synthesis and properties of mullite-zirconia composites", Journal Of Materials Science, 31, 1996, 5773-5779
- [9] R. C. Garvie, And P. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems", Journal of The American Ceramic Society, 55, 1972, 303-305

Effects of chromium oxide (Cr_2O_3) on sintering behavior and microstructure of the composite Al_2O_3 -10 ZrO_2

hossein kharazmipoor*, Khalil Ranjbar

**Department of metallurgy, Ahaz Branch, Islamic Azad University, Ahaz, Iran*

E-Mail, hossienkharazmipoor953@gmail.com

Abstract

In this study to evaluate the effect of adding chromium oxide on sintering behavior and microstructure of mechanical milling was used. For this purpose, the powders alumina and zirconia as raw material and powder chromic oxide was used as an additive. All alumina-zirconia composite has proven zirconia equal to 10 wt% and 0.6 weight percentage chromium oxide to sample composite was added. The composite powders as axial pressure of 300 MPa in the form of pills was like, Then samples at 1300 to 1500 ° C for two hours were sintered in the furnace. To identify the phases of X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used to investigate the microstructure. The density and hardness of samples by adding chromium oxide increased with increasing temperature, maximum density and hardness for sample respectively at temperatures 1500 and 3.39 (g/cm^3) and 1151HV obtained.

Keywords: Alumina-zirconia composite, microstructure, chromic oxide, sintering