

به نام یگانه مهندس هستی





دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

بررسی عوامل مؤثر بر سنتز کامپوزیت مولایت – زیرکونیای

شکل داده شده توسط فرایند ریخته گری ژلی

نصیبه میعادى

استاد راهنما:

دکتر حسین سرپولکی

مهندس حسین قصاعی

# مروری بر منابع

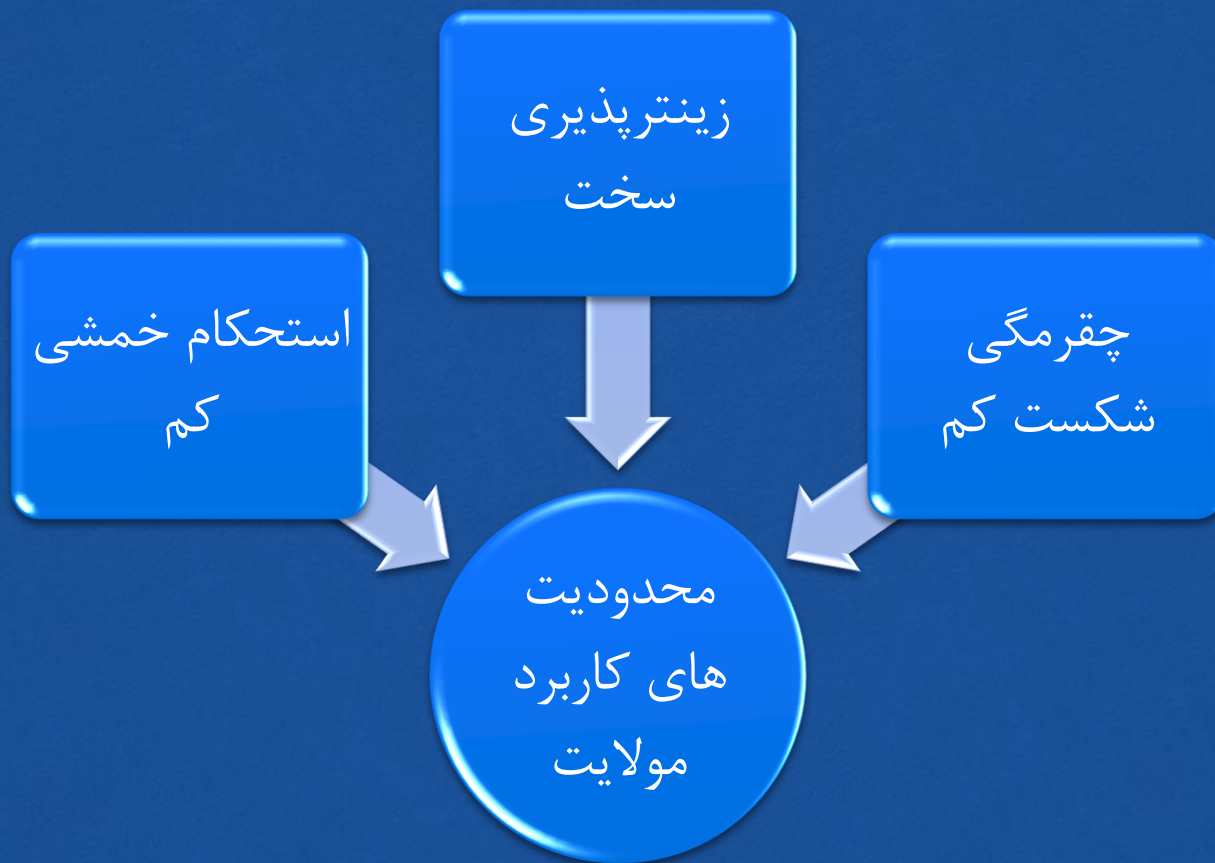


# كامپوزيت مولائت-زيركونيا









زیرکونیا

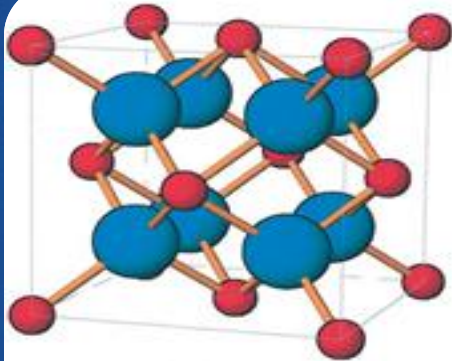
مولایت



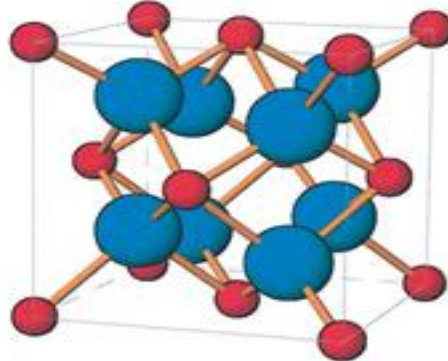
- بهبود خواص مکانیکی  
مولایت

- افزایش سرعت زینترپذیری  
مولایت

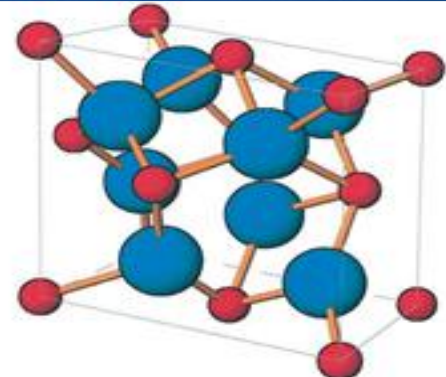
- ممانعت از رشد دانه های  
مولایت



Cubic  
( $>2370^{\circ}\text{C}$ )



Tetragonal  
( $1200-2370^{\circ}\text{C}$ )



Monoclinic  
( $<950^{\circ}\text{C}$ )

( $>2370^{\circ}\text{C}$ )

CUBIC

( $1200-2370^{\circ}\text{C}$ )

TETRAGONAL

( $<950^{\circ}\text{C}$ )

MONOCLINIC

تنش چقرمه کننده

ترک های ریز چقرمه کننده

$m \leftarrow t$

$\approx 4\%$  انبساط حجمی





زینتر واکنشی مخلوط آلومینا و زیرکن

زینتر مخلوط های مولایت و زیرکونیا

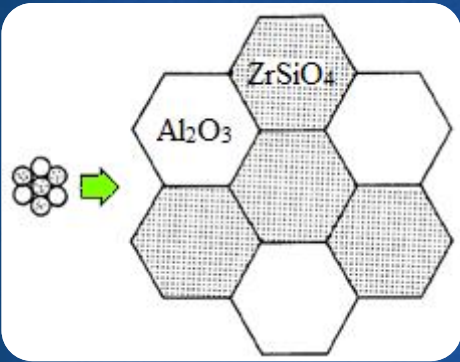
زینتر واکنشی  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZrO}_2$

تبلور مذاب  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

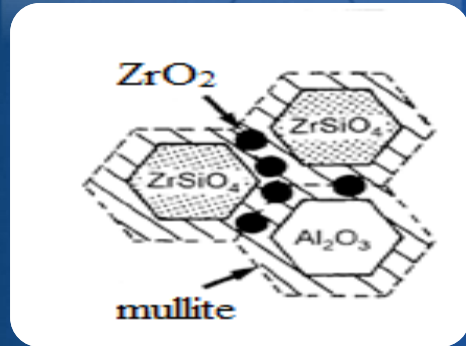
پلاسمای حرارتی

فرآیند تلقیح

روش های تولید  
کامپوزیت مولایت-زیرکونیا



زینتر



واکنش

زینتر واکنشی مخلوط  
آلومینا و زیرکن

✓ جدا سازی کامل مرحله زینتر و واکنش که منجر به تشکیل فازهای اصلی کامپوزیت می شود امکان پذیر نیست.

# مراحل واکنش

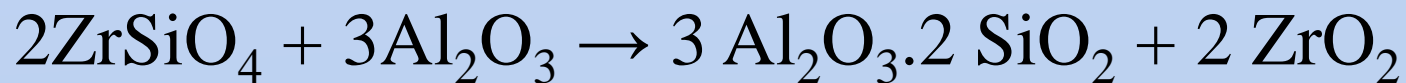
تجزیه زیرکن حول ذرات آلومینایی



انحلال  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و نفوذ یون‌های  $\text{Al}^{3+}$  در سیلیس آمورف



تشکیل مولایت و زیرکونیا





# ریخته گری ژلی



## معرفی

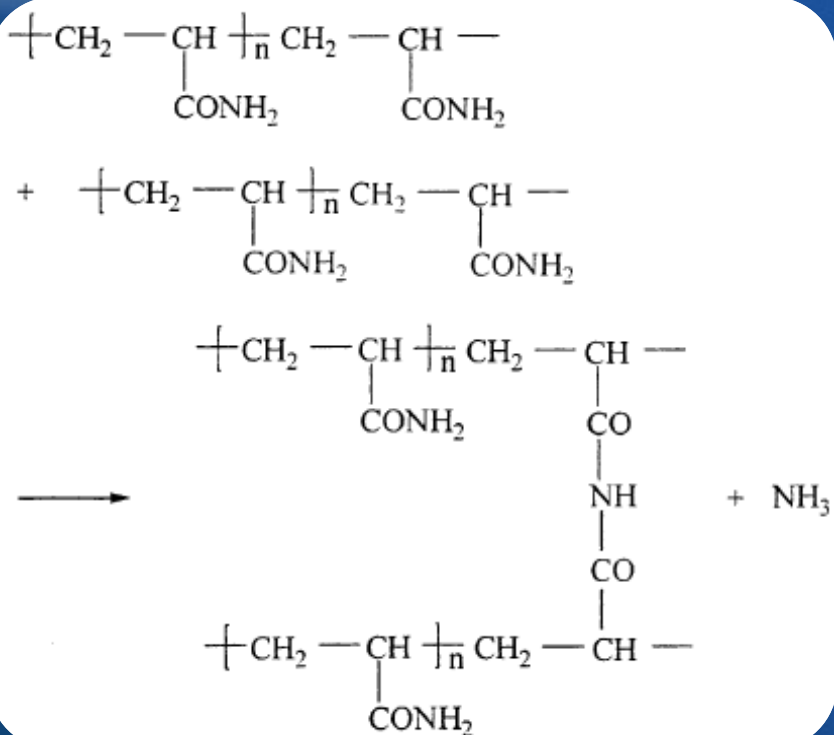
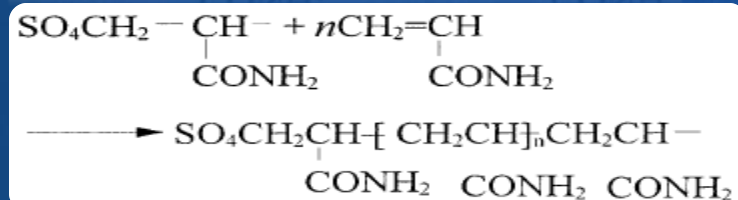
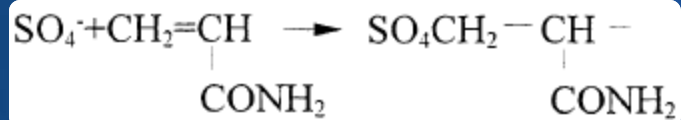
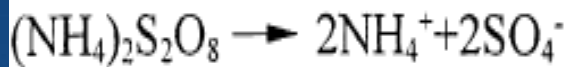
ریخته گری ژلی فرایندی است مشتق شده از فرایندهای سرامیکی سنتی و شیمی پلیمر.

قلب این تکنولوژی یک محلول منومری است که می تواند به ژلی مستحکم پلیمریزه شود.

دوغابی از پودر سرامیکی و محلول منومری آبی در قالبی ریخته می شود، بر اثر پلیمریزه شدن درجا، ذرات در قطعه ژل شده بی حرکت می مانند.



# واکنش تشکیل ژل



تجزیه آغازگر به رادیکال های آزاد اولیه

ترکیب رادیکال های آزاد اولیه با مولکول منومری و تشکیل رادیکال های آزاد منومری

ترکیب رادیکال های آزاد منومری با سایر منومرها و تشکیل رادیکال های آزاد زنجیره ای

پلیمریزه شدن مولکول های منومر به شکل زنجیره های پلیمری

تشکیل شبکه ای از زنجیره های پلیمری بر اثر پل زنی بین زنجیره های پلیمری توسط پیوندساز عرضی



ساده بودن روش و سازگاری آن با فرآیندهای سنتی نظیر ریخته گری دوغابی

قابلیت تولید اشکال پیچیده همانند قالبگیری تزریقی، تولید انبوه و قطعات حجیم

استحکام خام بالا و امکان ماشینکاری خام و ایجاد جزئیات ریزتر در قطعات

خواص بسیار یکنواخت در بدنه نهایی

مقدار کم ماده آلی و امکان خروج ساده آن از بدنه

قابلیت کاربرد برای هر دو پودر سرامیکی و فلزی

هزینه کم تجهیزات مورد نیاز و امکان استفاده از قالبهای متنوع و کم هزینه

مزایای

ریخته گری ژلی

# روش تحقیق



## محلول منومری

آب مقطر

اکریلامید (AM)

منومر اصلی

متیلن بیساکریلامید (MBAM)

پیوندساز عرضی

آمونیم پرسولفات (APS)

آغازگر رادیکال آزاد

تترا متیلن اتیلن دی آمین (TEMED)

کاتالیزور

## مواد اولیه سرامیکی

آلومینای راکتیو ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

( $d_{50}=1\mu\text{m}$ )

زیرکن ( $\text{ZrSiO}_4$ )

( $d_{50}=5\mu\text{m}$ )

پلی متااکریلات سدیم (Darvan S\*7)

(پراکنده ساز)

اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ )

(کمک زینتر)



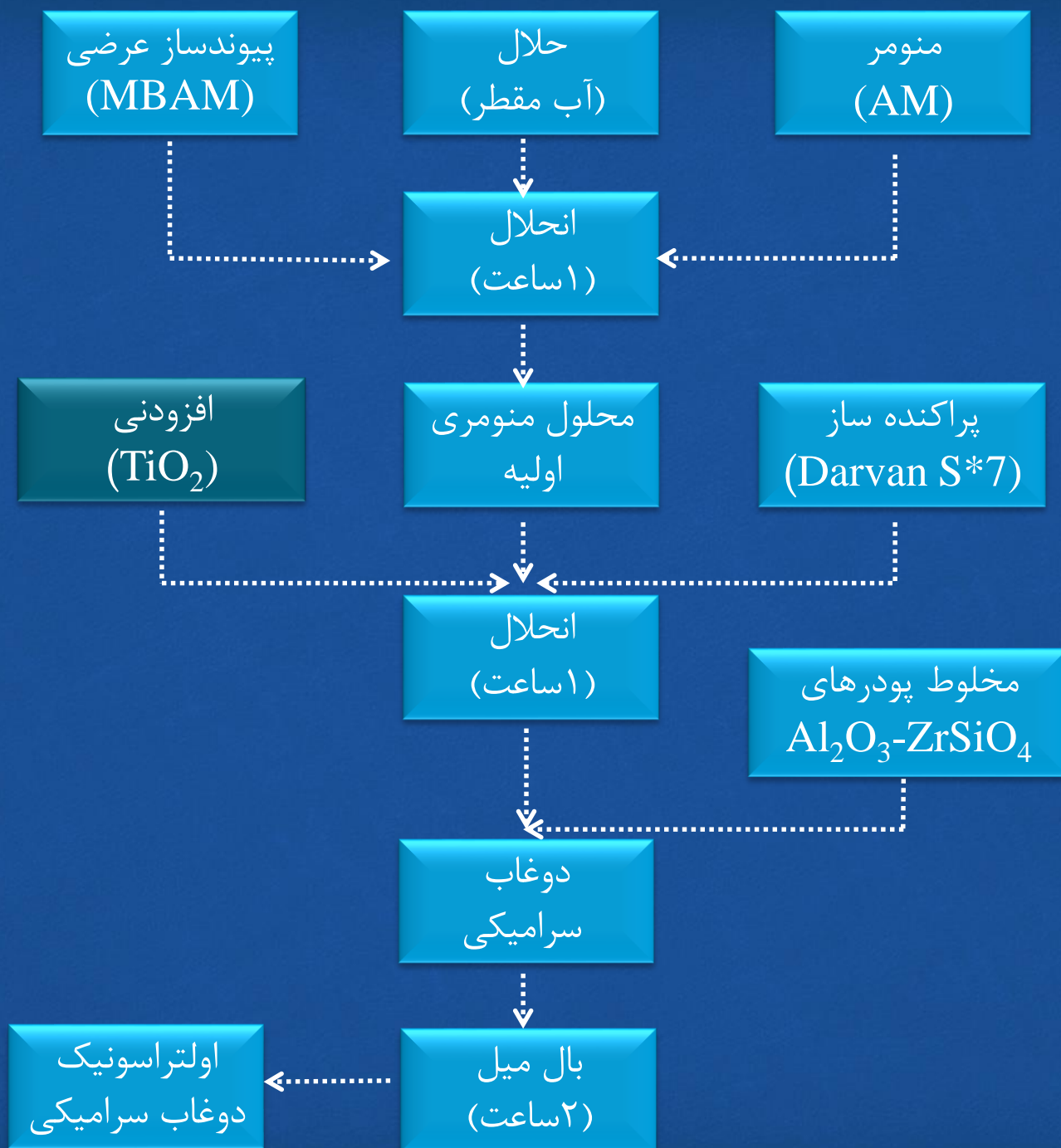
$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{ZrSiO}_4} = \frac{46.6}{53.4} \quad \text{نسبت وزنی}$$

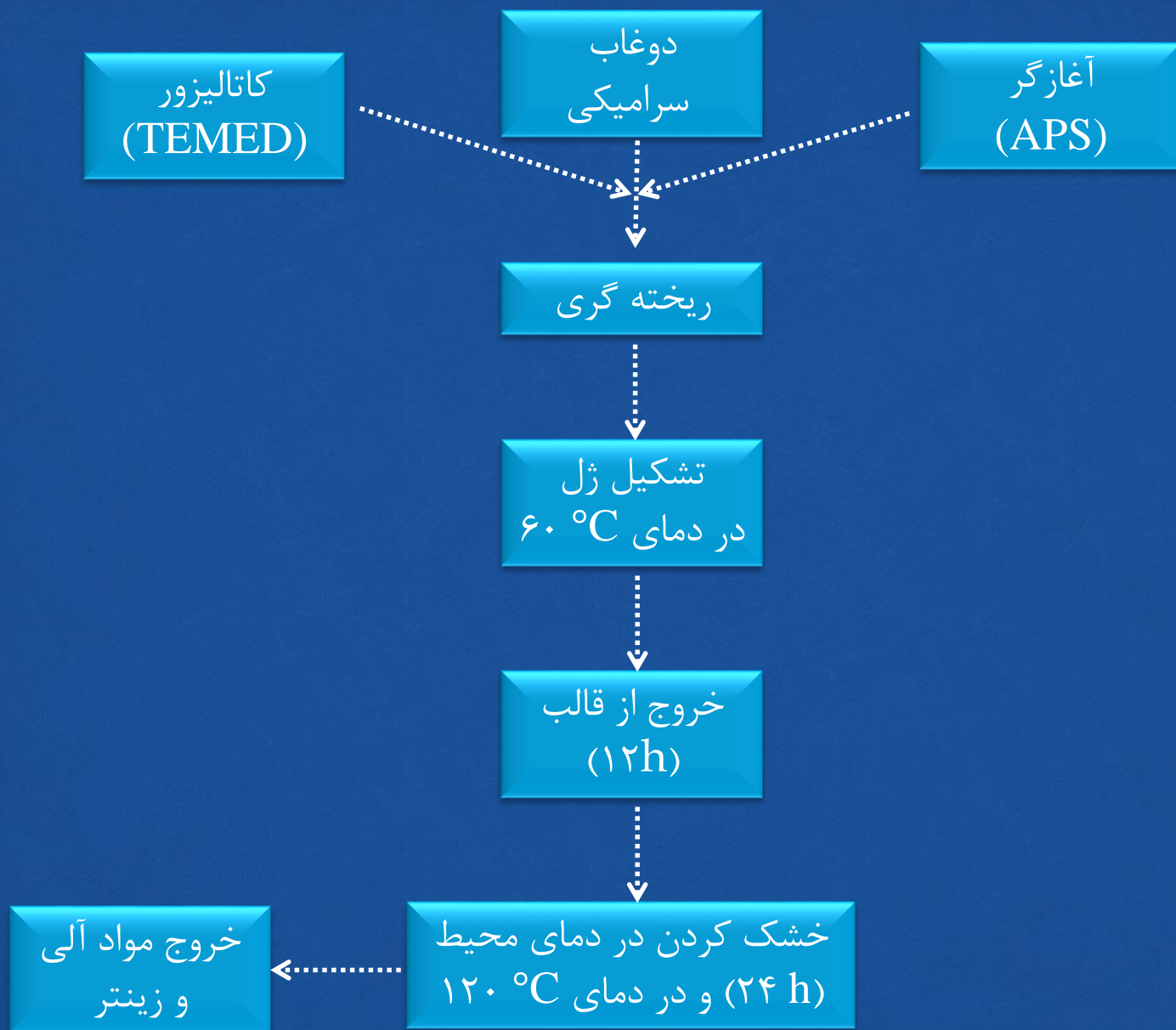
آسیاب تر

$d_{10}$	$d_{30}$	$d_{50}$	$d_{70}$	$d_{90}$
-	1	1.7	4.1	10.7









## ترکیب و کد نمونه ها

TEMED (۳۰٪وزنی)	APS*** (۵٪وزنی)	AM + MBAM $\frac{AM}{MBAM} = \frac{6}{1}$	آب	Darvan S*7	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrSiO <sub>4</sub>	ترکیب
					-	۸۰	AZ
۱/۵ μl	۲ μl	۲/۹۸	۱۶/۹۴	۰/۰۸	۰/۸۰	۷۹/۲۰	AZT1
					۱/۶۰	۷۸/۴۰	AZT2
					۳/۲۰	۷۶/۸۰	AZT4

\*\*\*: pH محلول آبی APS مطابق با pH دوغاب تنظیم شد، زیرا محلول آبی APS اسیدی است (pH ≈ ۲).

## تعیین مقدار فازهای بلوری

$$\bullet X_1 = \frac{I\{mullite (2 1 0)\}}{I\{mullite (2 1 0)\} + I\{Al_2O_3 (1 1 3)\}} \times 100$$

درصد مولایت تشکیل شده

$$\bullet X_2 = \frac{I\{m-ZrO_2(\Gamma 1 1)\}}{I\{m-ZrO_2(\Gamma 1 1)\} + I\{ZrSiO_4 (2 0 0)\}} \times 100$$

درصد تجزیه زیرکن

$$\bullet X_3 = \frac{I\{t-ZrO_2(1 1 1)\}}{I\{t-ZrO_2(1 1 1)\} + I\{m-ZrO_2(\Gamma 1 1)\} + I\{m-ZrO_2(1 1 1)\}} \times 100$$

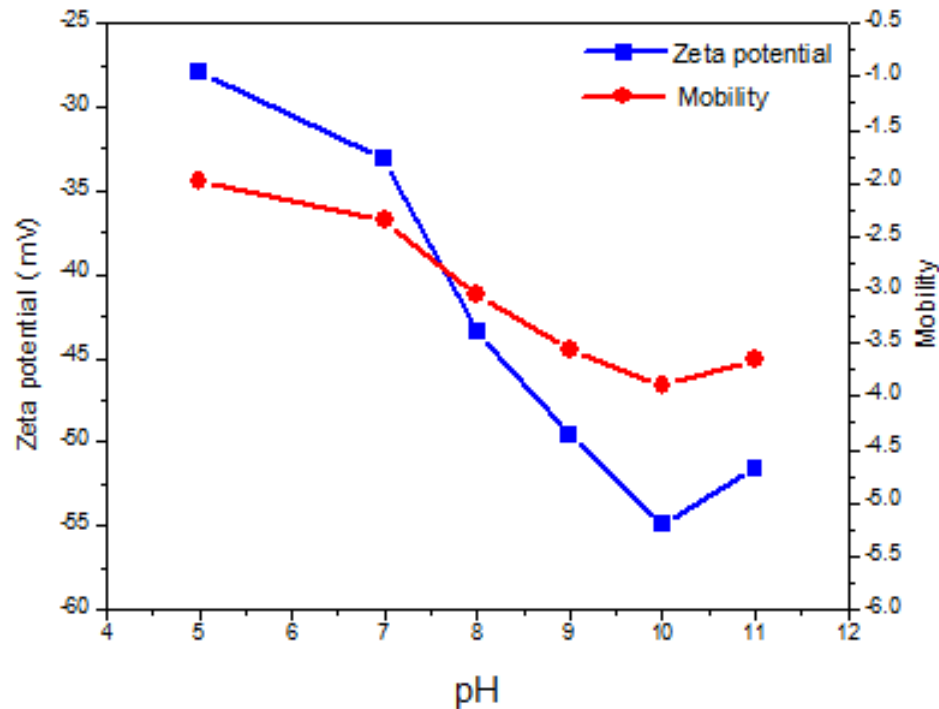
درصد t-ZrO<sub>2</sub> باقی مانده



# نتایج و بحث

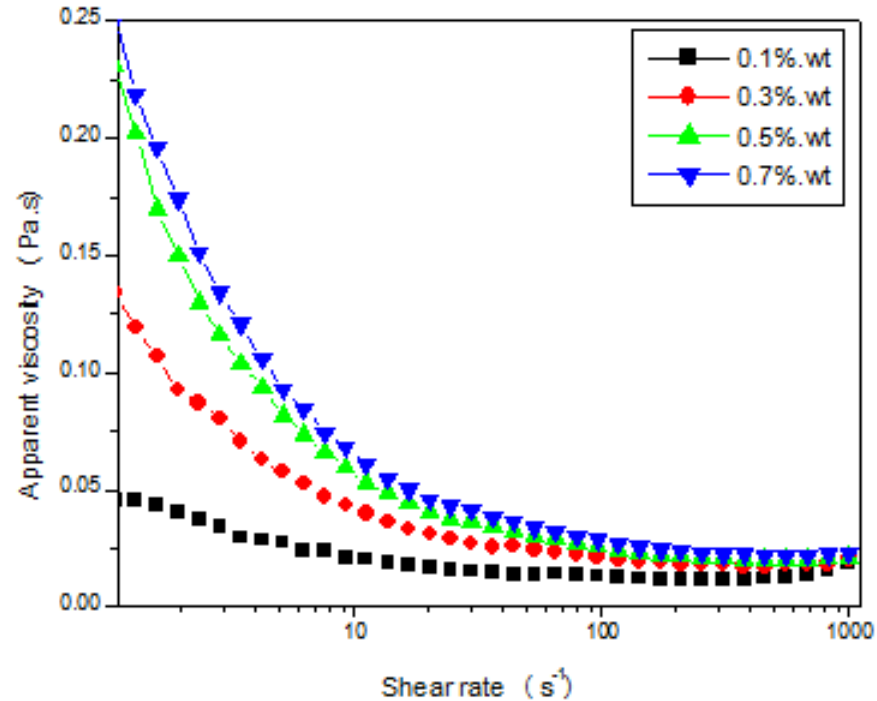


## تأثير pH بر رئولوژی دوغاب

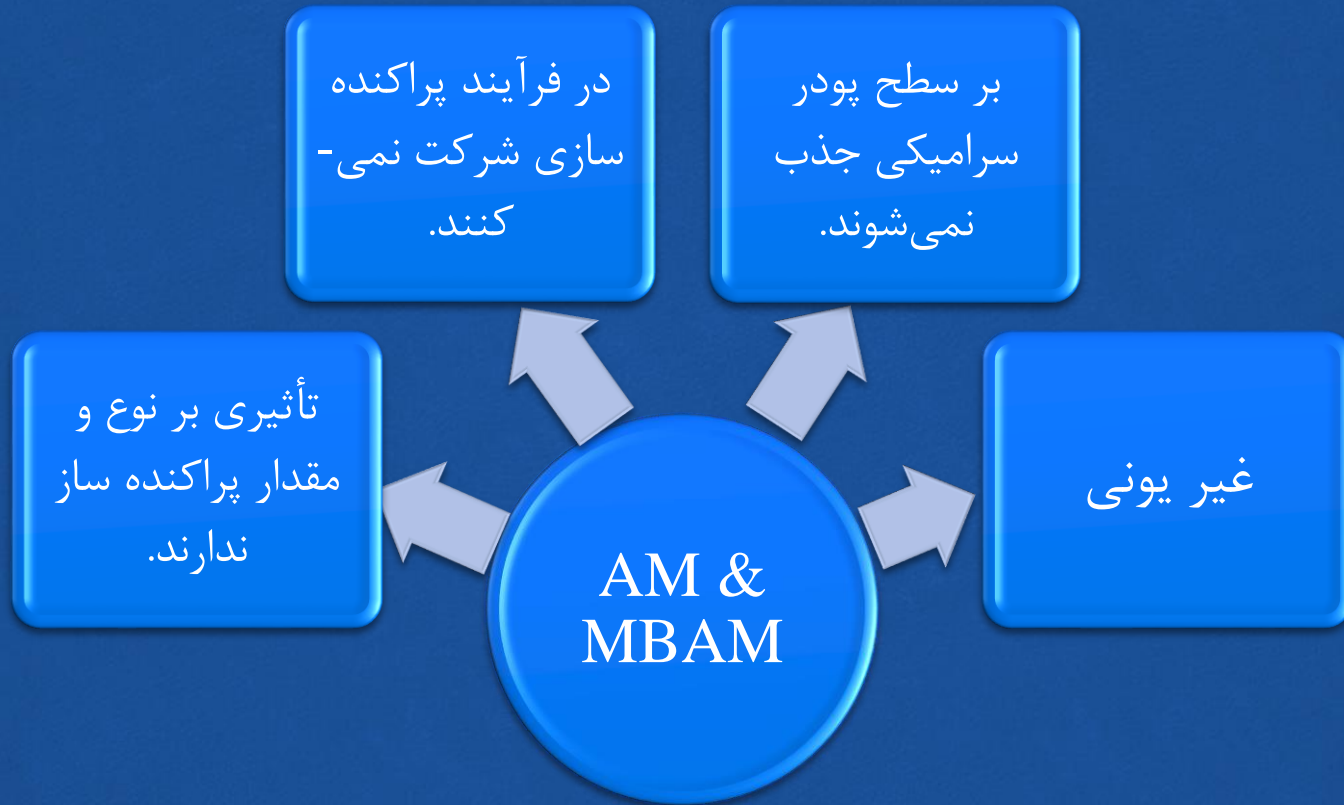


تغییرات پتانسیل زتا و تحرک الکتروفورتیکی دوغاب های آلومینا-زیرکن در pH های مختلف

## تأثیر پراکنده ساز بر رئولوژی دوغاب



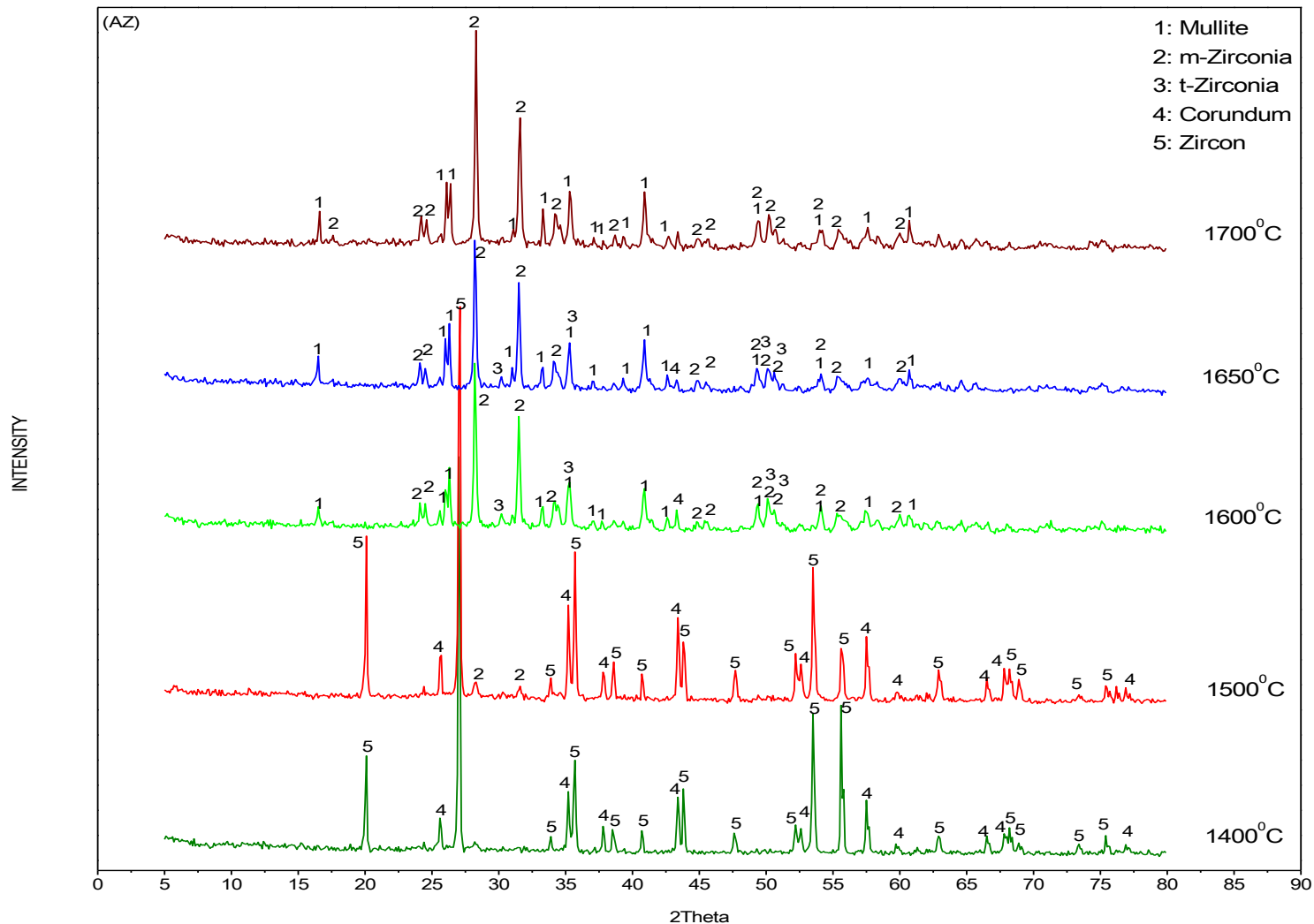
ویسکوزیته ظاهری دوغاب های آلومینا- زیرکن در مقادیر  
مختلف پراکنده ساز Darvan S\*7



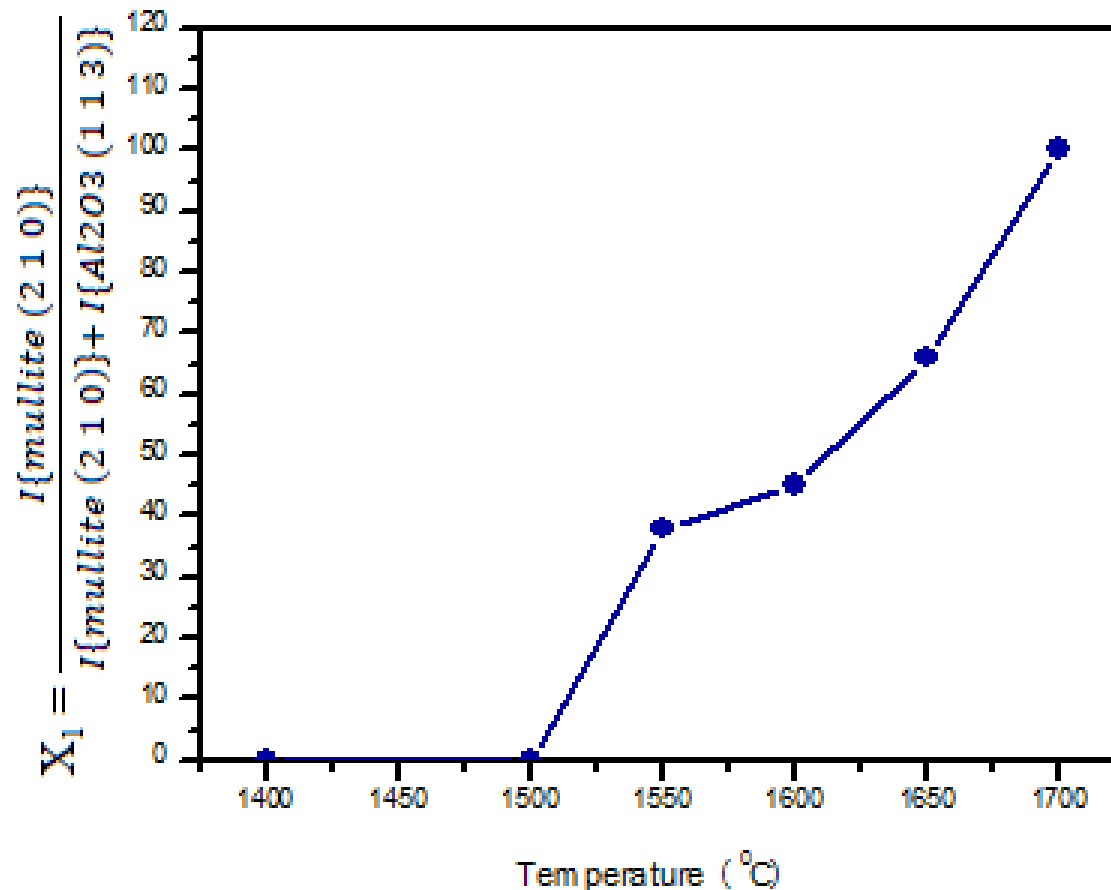
# بررسی خواص نمونه های زینتر شده



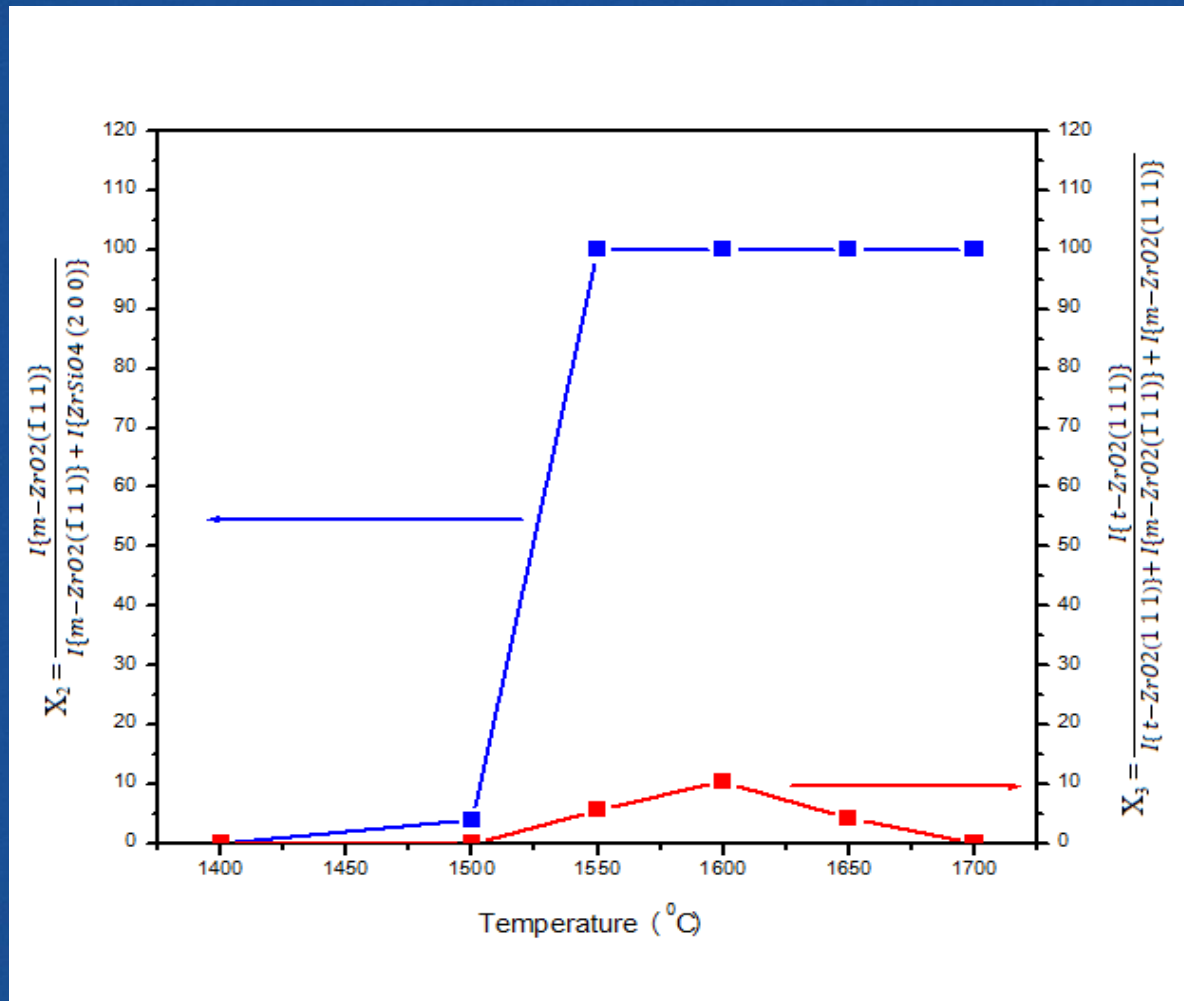




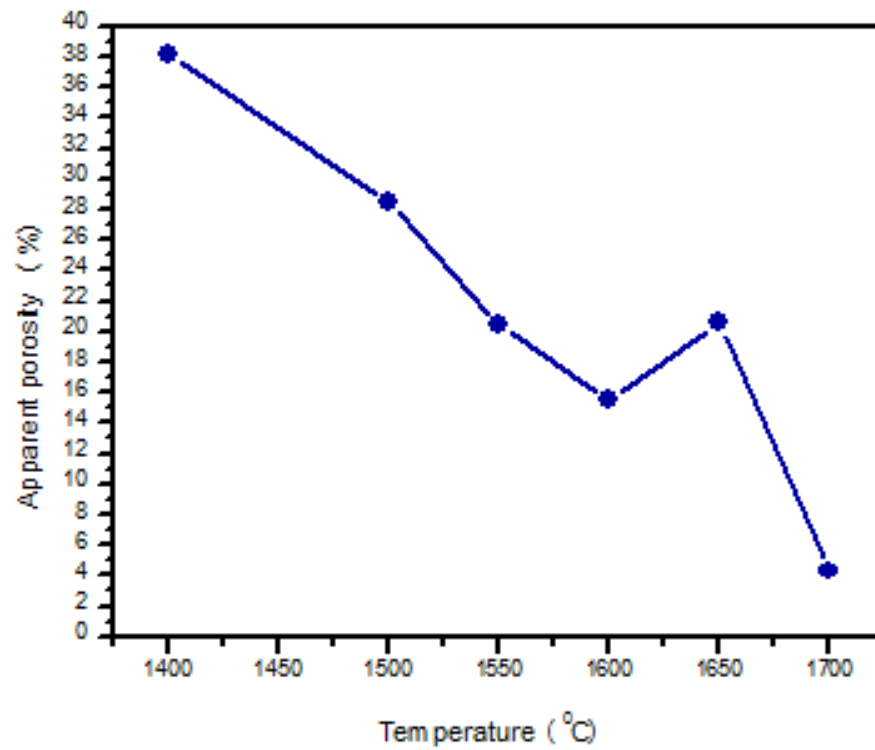
الگوی پراش اشعه X نمونه AZ در دماهای مختلف زینتر



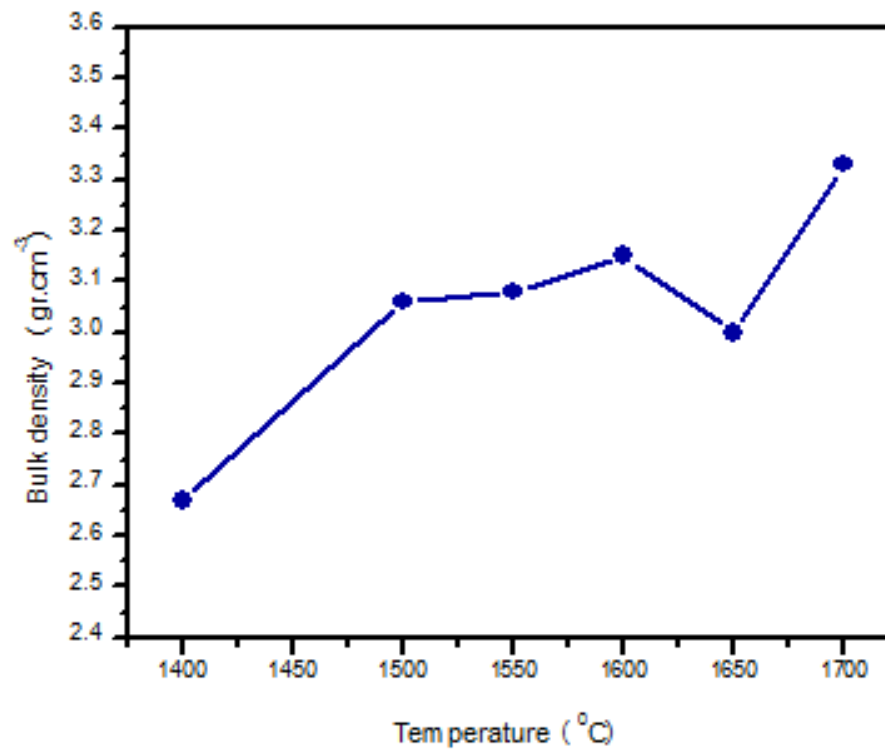
مقدار مولایت تشکیل شده نمونه AZ در دماهای مختلف زینتر



مقدار زیرکونیای مونوکلینیک تشکیل شده و تتراگونال باقی مانده نمونه AZ در دماهای مختلف زینتر

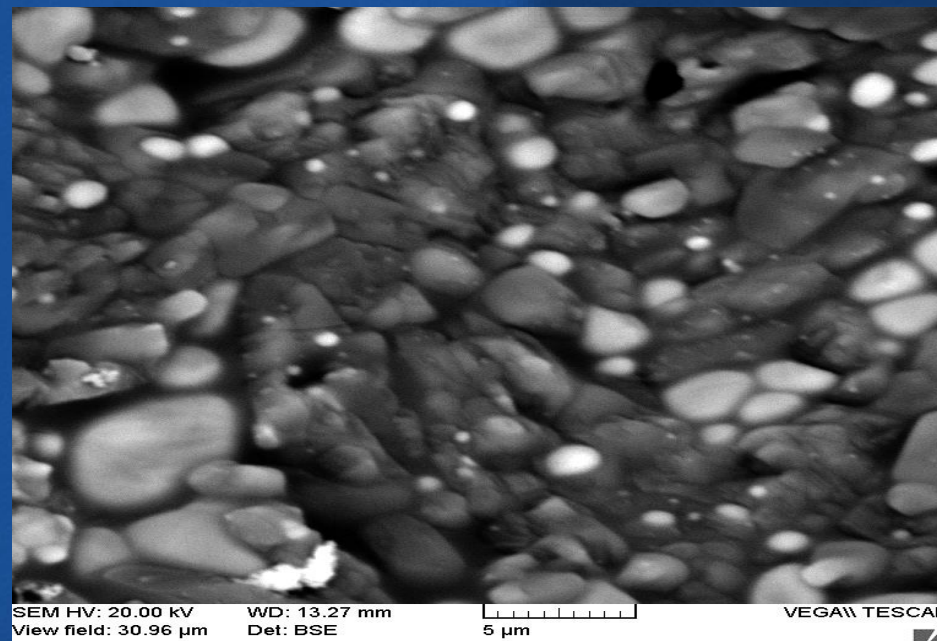
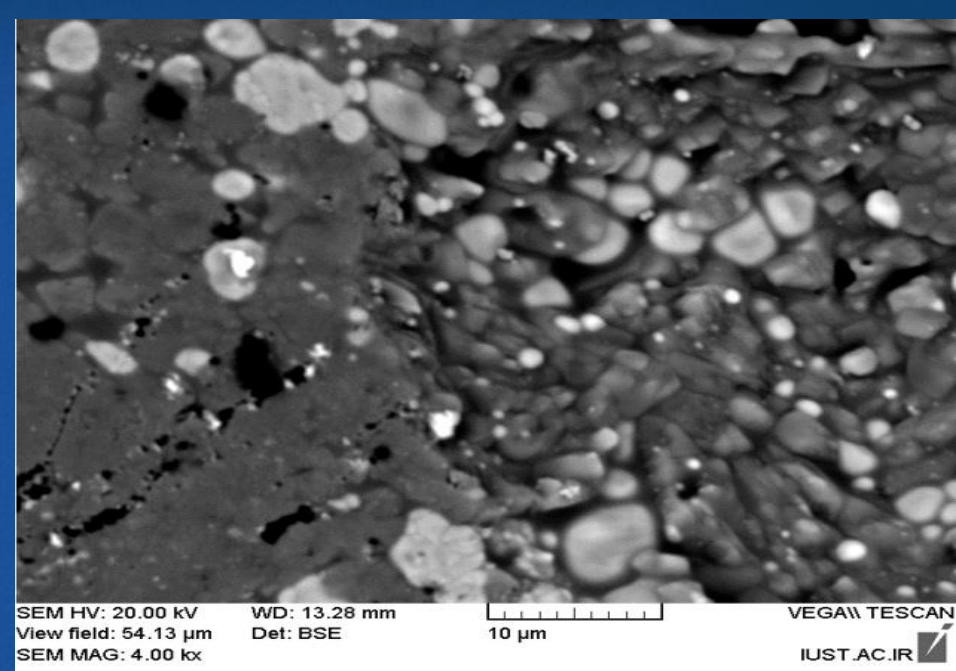
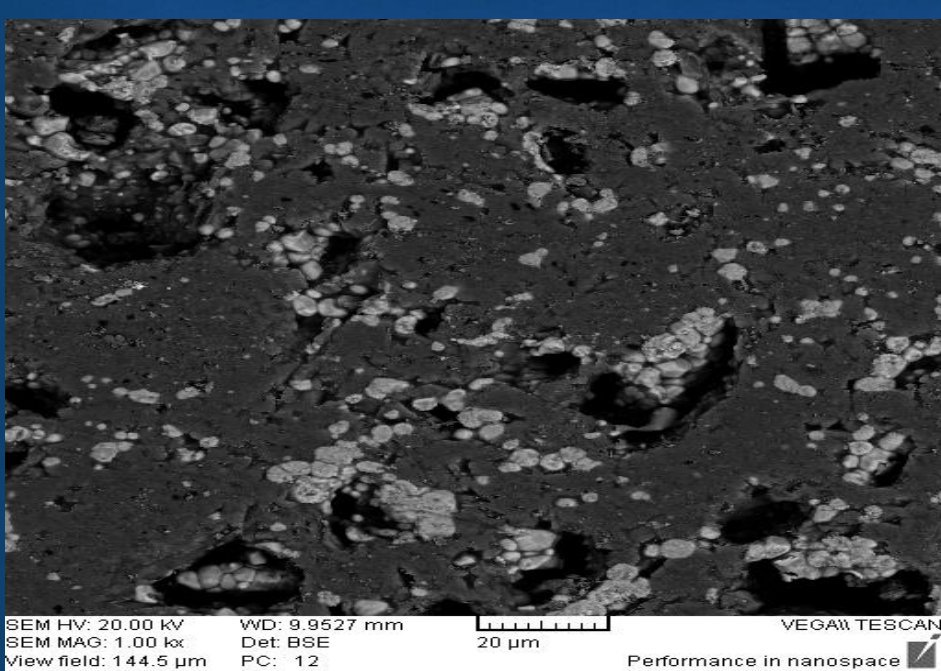


تغییرات تخلخل ظاهری نمونه AZ در دماهای مختلف زینتر



تغییرات دانسیته کلی نمونه AZ در دماهای مختلف زینتر

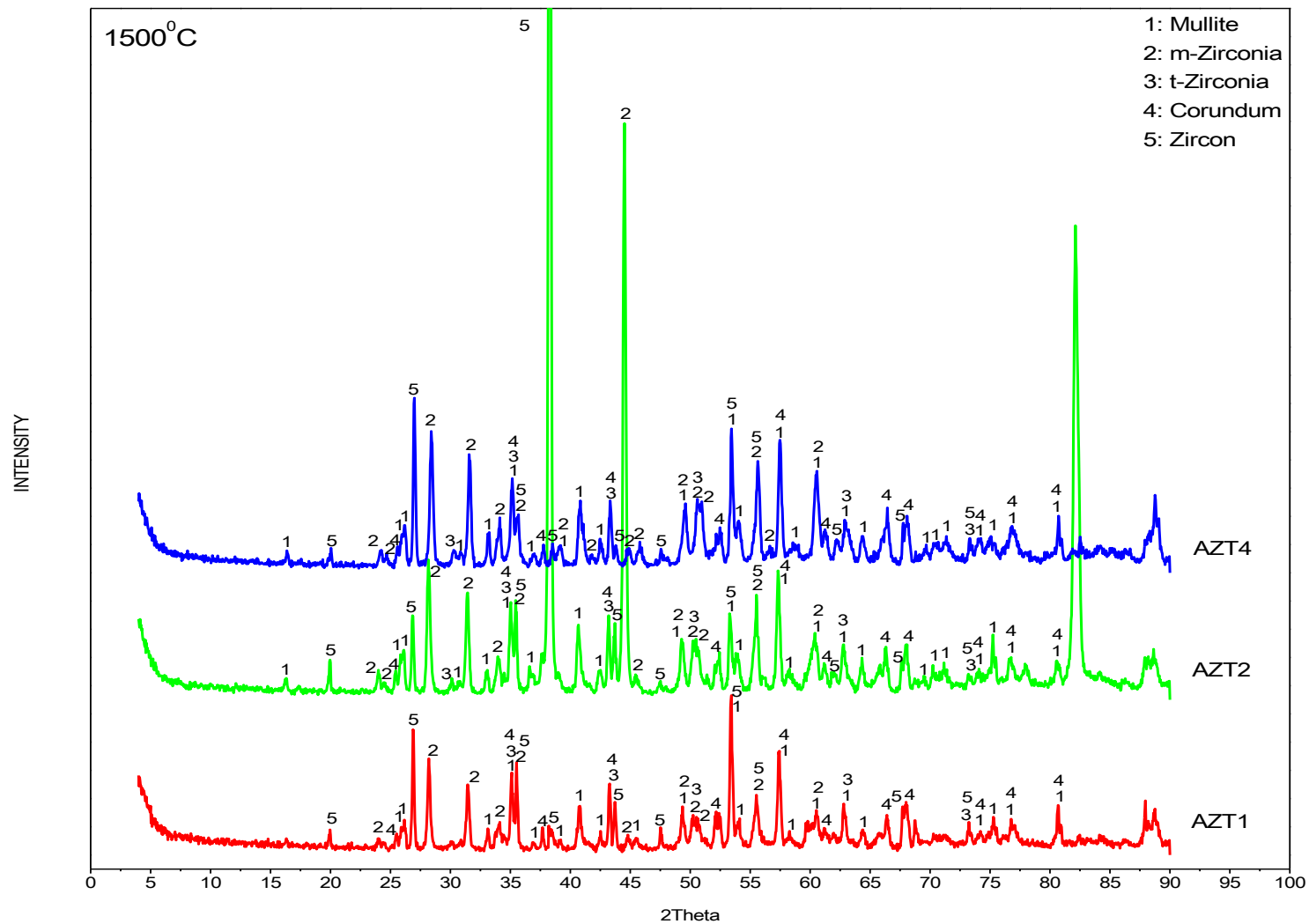




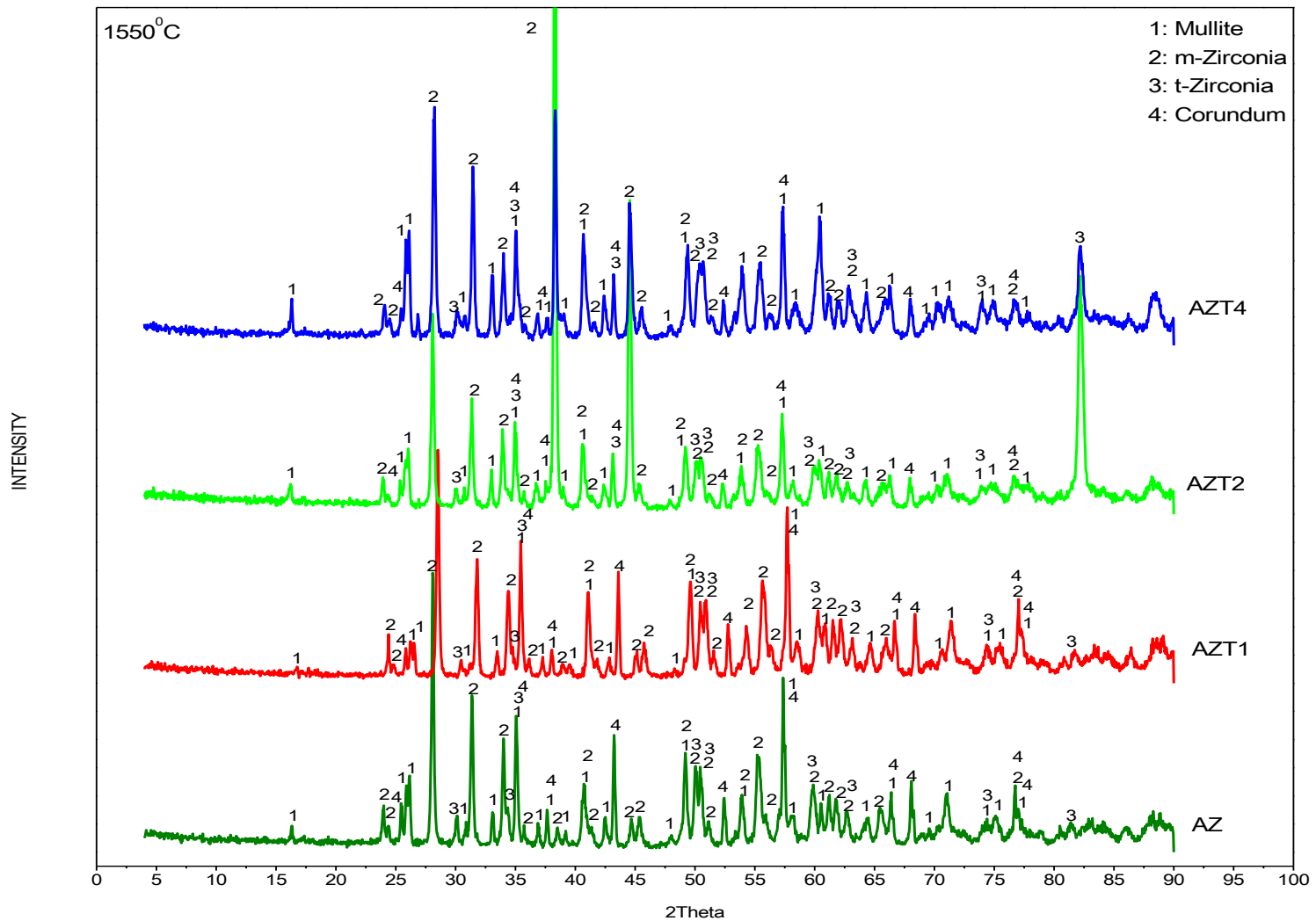
ریزساختار نمونه AZ که در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت زینتر شده است

تأثير افزودنی  $\text{TiO}_2$  بر خواص کامپوزیت مولایت – زیرکونیا

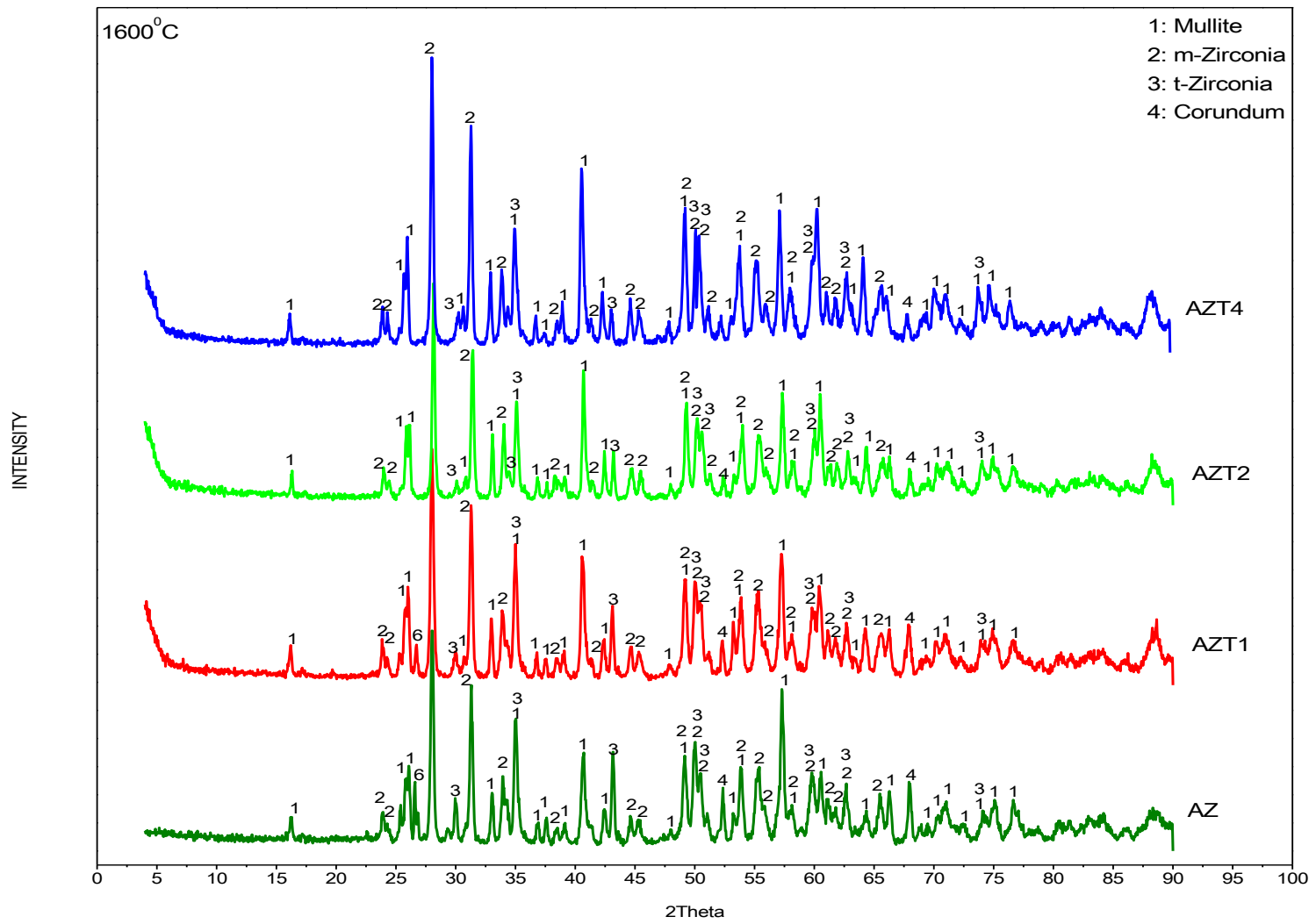




الگوی پراش اشعه X نمونه های AZT1، AZT2 و AZT4 که در 1500 °C به مدت ۲ ساعت  
زیتر شده اند.

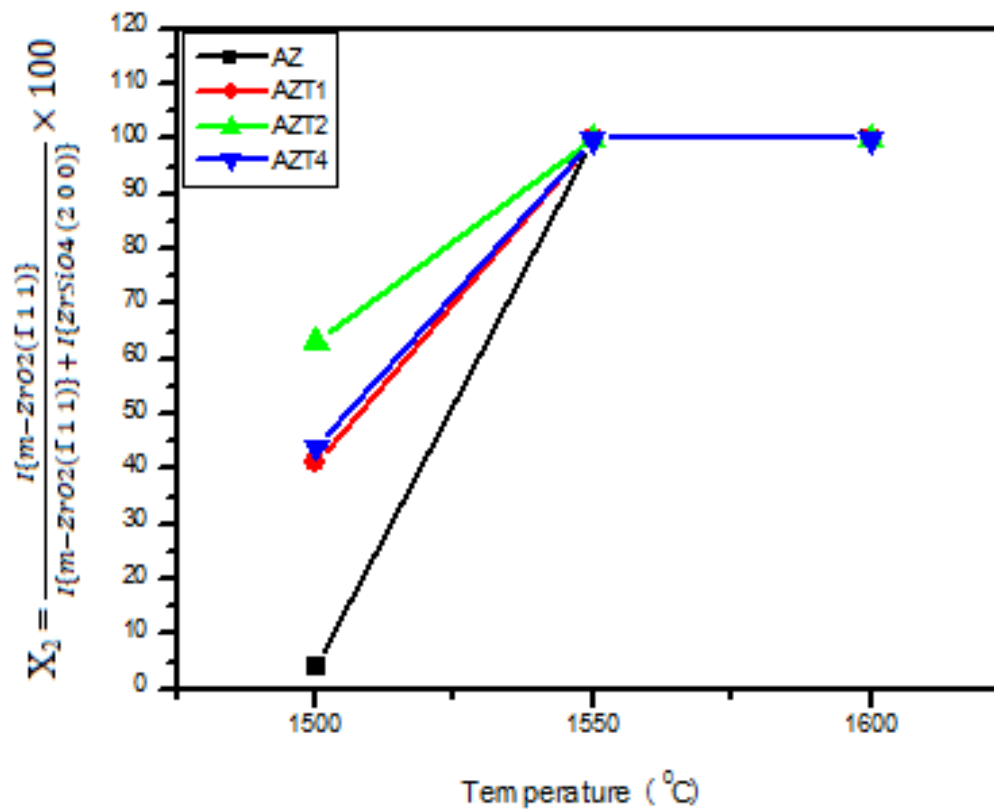


الگوی پراش اشعه X نمونه های AZT4 و AZT2، AZT1، AZ در 1550 °C به مدت ۲ ساعت زینتر شده‌اند.

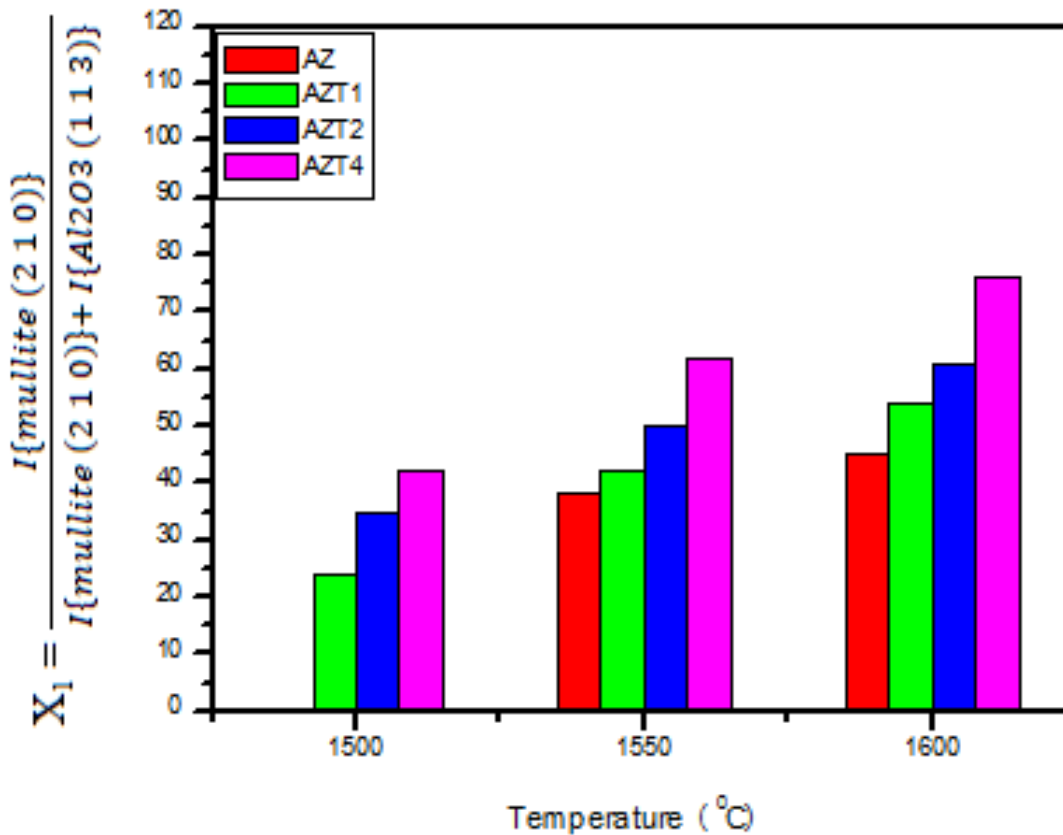


الگوی پراش اشعه X نمونه های AZT4، AZT2، AZT1، AZ که در ۱۶۰۰ °C به مدت ۲ ساعت زینتر شده‌اند.

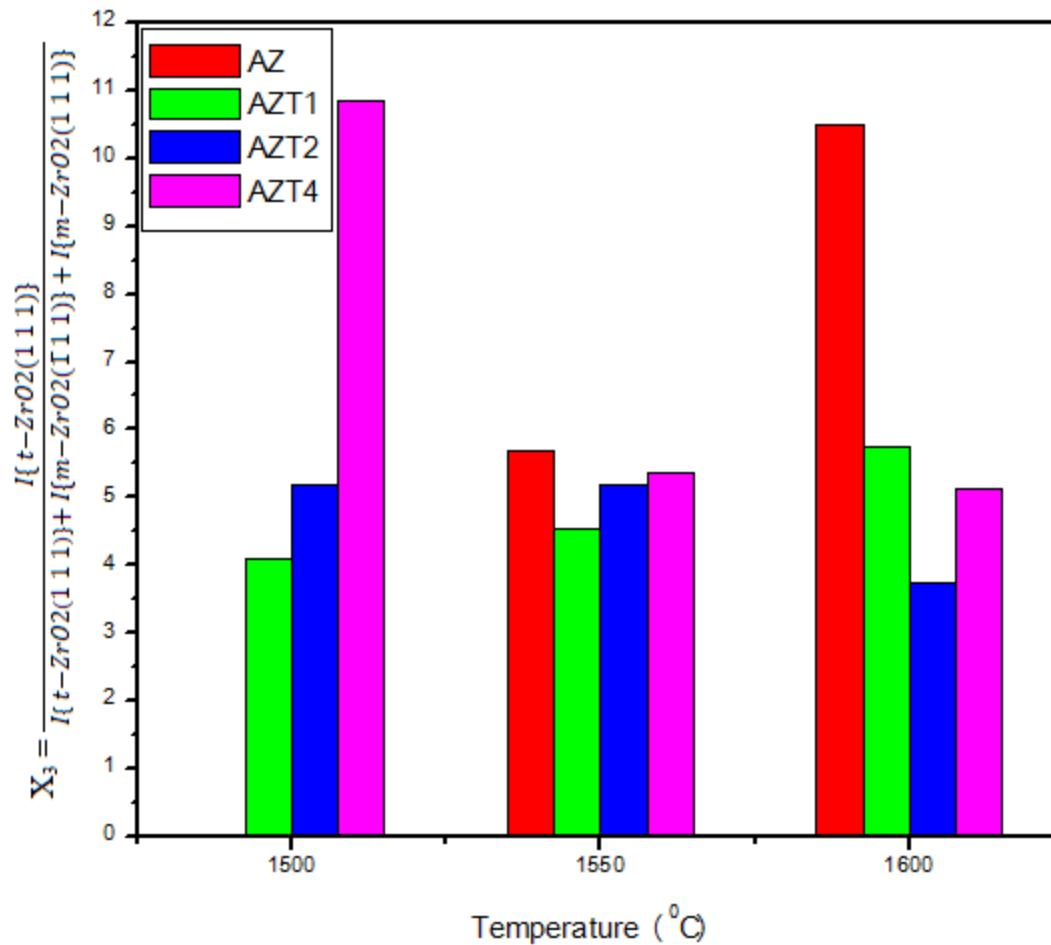




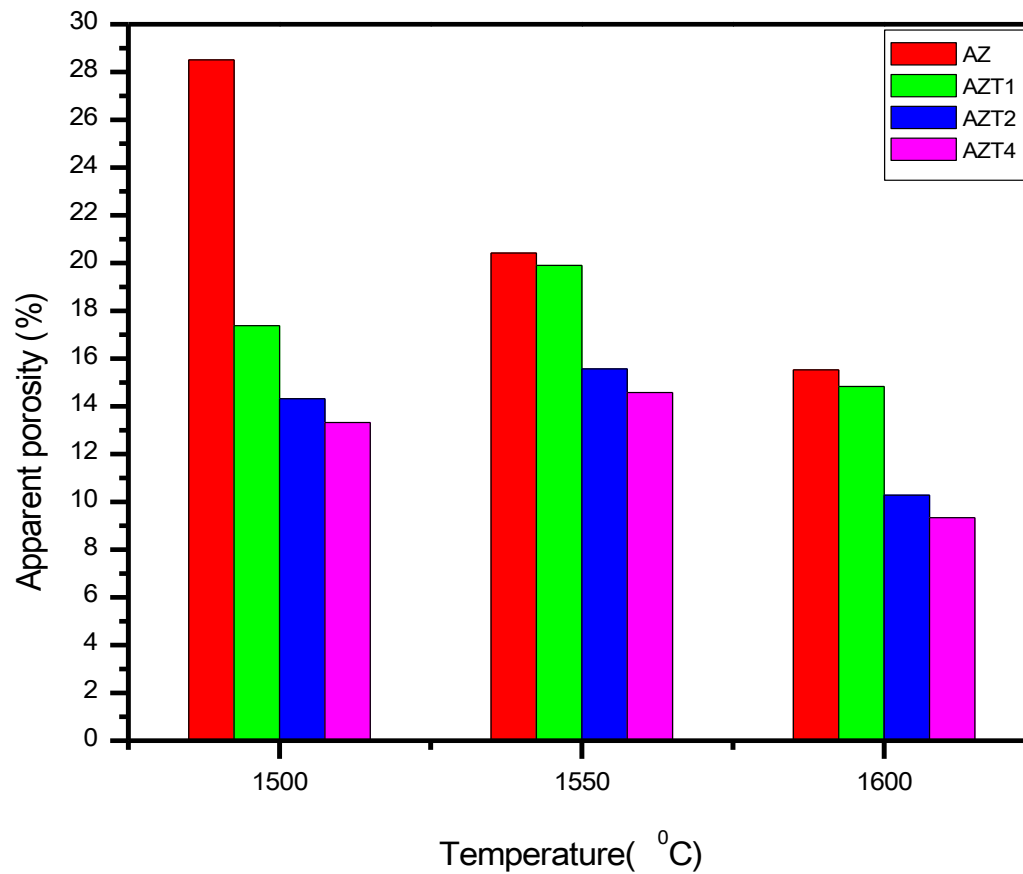
مقدار زیرکونیای منوکلینیک نمونه های AZ، AZT1، AZT2 و AZT4 در دماهای مختلف زینتر



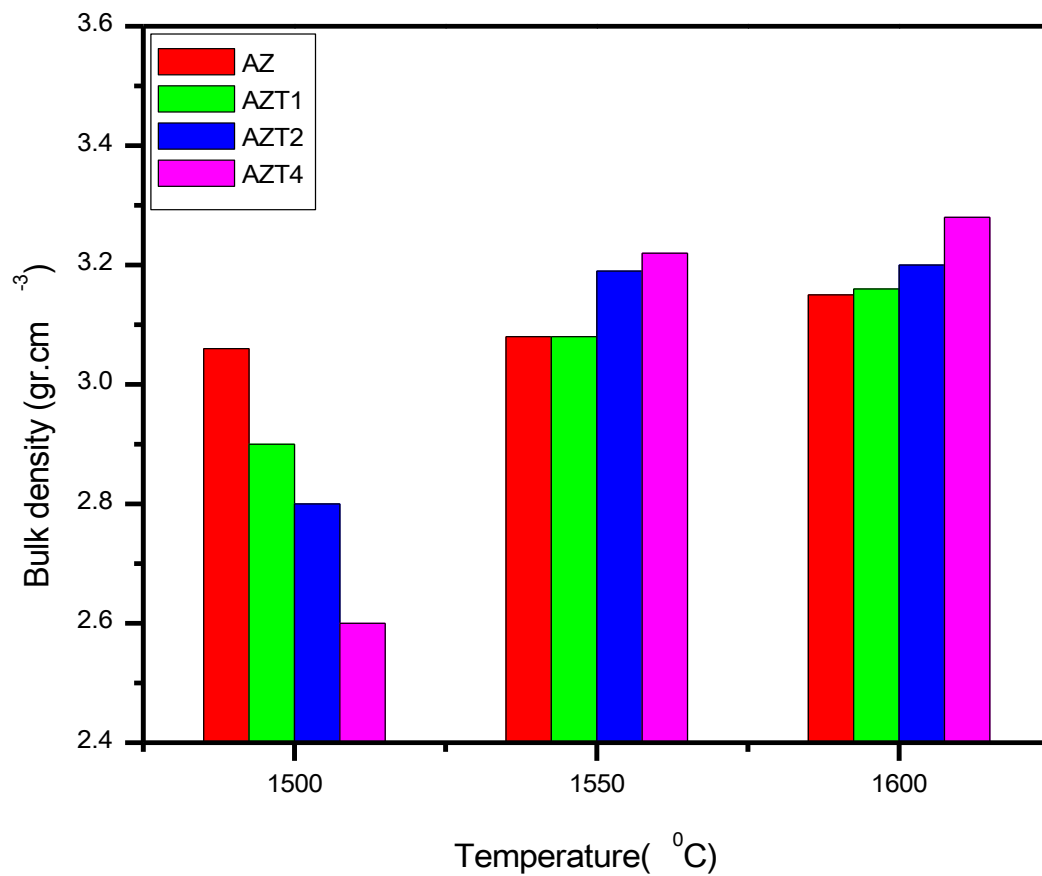
مقدار مولایت نمونه های AZ، AZT1، AZT2 و AZT4 در دماهای مختلف زینتر



مقدار زیرکونیای تتراگونال باقی مانده نمونه های AZ، AZT1، AZT2 و AZT4 در دماهای مختلف زینتر

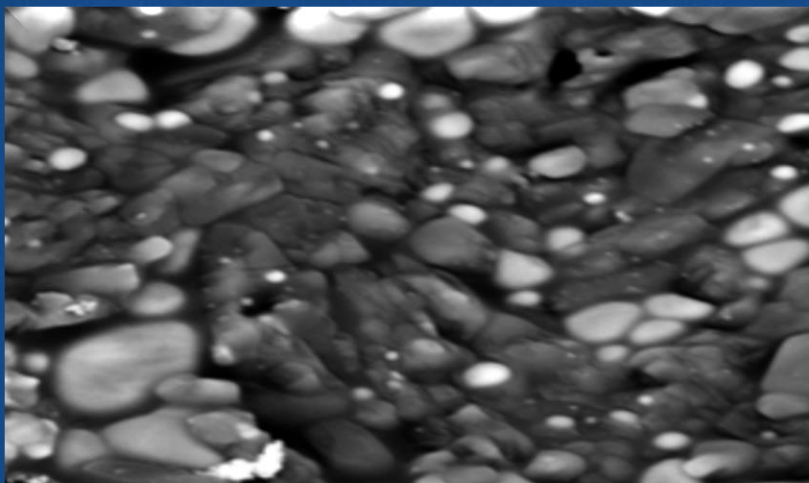


تخلخل ظاهری نمونه های AZ، AZT1، AZT2 و AZT4 در دماهای مختلف زینتر

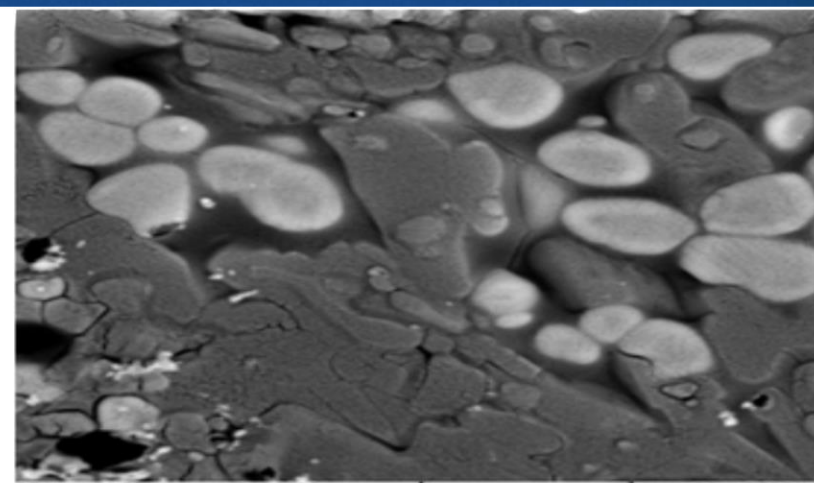


دانسیتة کلی نمونه های AZ، AZT1، AZT2 و AZT4 در دماهای مختلف زینتر

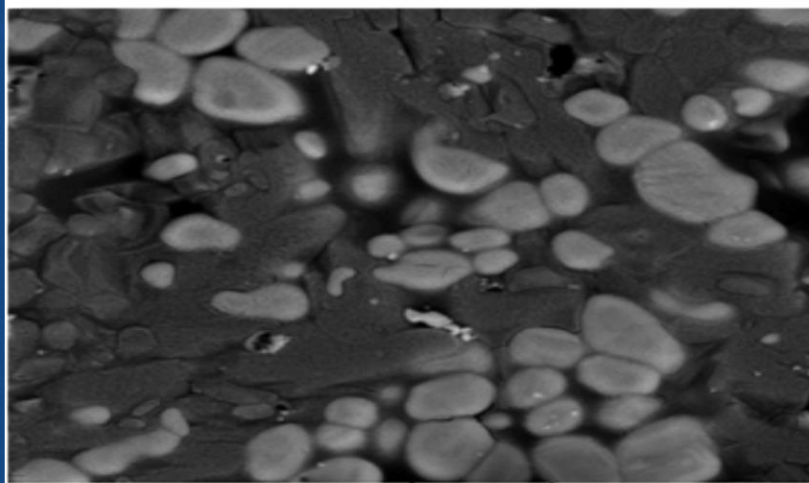




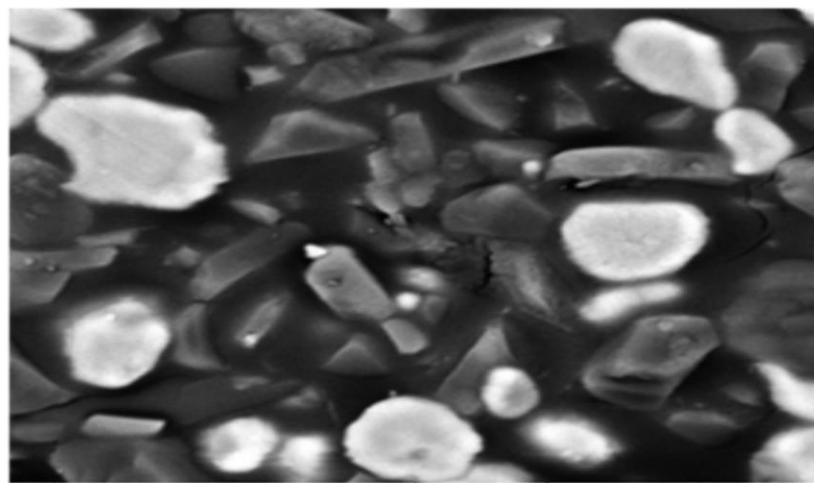
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

ریزساختار نمونه های (الف) AZ، (ب) AZT1، (ج) AZT2 و (د) AZT4، که در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت زینتر شده اند.

# جمع بندی و پیشنهادها



## جمع بندی

در تحقیق حاضر کامپوزیت مولایت - زیرکونیا از طریق زینتر واکنشی مخلوط پودرهای آلومینا و زیرکن، که با روش ریخته گری ژلی شکل دهی شدند، تهیه شد.

با تنظیم  $\text{pH}=10$ ، استفاده از پراکنده ساز ( $\text{Davan}^*S=0.1\%.\text{wt}$ ) بهینه و با روش فرآوری مناسب، دوغاب‌هایی با بار جامد بالا، ویسکوزیته پایین و پایداری بالا تهیه شدند.

در فرایند ریخته گری ژلی، درصد وزنی محلول منومری اولیه (۱۵٪ وزنی)، نسبت منومر AM به پیوندساز عرضی MBAM ( $\frac{\text{AM}}{\text{MBAM}} = \frac{6}{1}$ )، همچنین بار جامد (۸۰٪ وزنی) ثابت برای دوغاب‌ها انتخاب شد.

به دلیل بار جامد بالا، حین هم زدن و واکنش حباب‌هایی پدید آمد، که حذف کامل حباب‌های هوای حبس شده در دوغاب امکان پذیر نبود.

## جمع بندی

در این تحقیق جهت بهبود زینترپذیری ذرات و پیشبرد سریع تر واکنش ها در زینتر واکنشی، از افزودنی  $TiO_2$  با درصد های ۱، ۲ و ۴٪ وزنی استفاده شد.

بررسی های فازی نشان داد که در نمونه فاقد افزودنی  $TiO_2$  سرعت واکنش ها در دمای  $1500^{\circ}C$  بسیار کم است و در این دما تجزیه زیرکن به طور جزئی اتفاق می افتد.

افزودن  $TiO_2$  منجر به تسریع تجزیه زیرکن در این دما و تشکیل فاز مولایت و ابقای زیرکونیای تتراگونال شد. در حالی که برای نمونه فاقد افزودنی در این دما فاز مولایت و زیرکونیای تتراگونال مشاهده نشد.

در دمای  $1600^{\circ}C$  درصد مولایت تشکیل شده از مقدار ۴۰٪ (برای نمونه فاقد افزودنی) تا مقدار ۸۰٪ (برای نمونه حاوی ۴٪ وزنی  $TiO_2$ ) افزایش یافت.

## جمع بندی

برای نمونه فاقد افزودنی  $\text{TiO}_2$  با افزایش دما تا  $1600^\circ\text{C}$ ، میزان زیرکونیای تتراگونال باقی مانده افزایش یافت، در حالیکه برای نمونه های حاوی افزودنی کاهش درصد زیرکونیای تتراگونال مشاهده شد.

در نمونه فاقد افزودنی  $\text{TiO}_2$ ، با افزایش دما تا  $1600^\circ\text{C}$  درصد تخلخل ظاهری کاهش و دانسیته بهبود یافت.

برای نمونه های حاوی افزودنی  $\text{TiO}_2$  در محدوده دمایی  $1550 - 1500^\circ\text{C}$  افزایش تخلخل و سپس کاهش تخلخل در محدوده دمایی  $1600 - 1550^\circ\text{C}$  مشاهده شد.

در تمامی دماهای زینتر افزایش مقدار  $\text{TiO}_2$  منجر به افزایش درصد مولایت تشکیل شده و کاهش تخلخل شده است.



## جمع بندی

در محدوده  $1500-1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  بیشترین درصد مولایت تشکیل شده ( $80\%$ )، کمترین تخلخل ظاهری ( $9\%$ ) و بیشترین دانسیته برای نمونه حاوی  $4\%$  وزنی  $\text{TiO}_2$  و در دمای  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  حاصل شد.

در مقادیر ثابت مواد آلی و بار جامد، تغییرات زیادی در تراکم پذیری و تخلخلها با افزایش دما و مقدار افزودنی مشاهده شد. این موضوع بیانگر حساس بودن فرآیند زینتر واکنشی به دما و ترکیب مواد اولیه است.

برای نمونه فاقد افزودنی که در دمای  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  نیز زینتر شد، تغییرات قابل توجهی در میزان تخلخل نمونه در محدوده دمایی  $1400-1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  مشاهده شد ( $38\%$  تا  $4\%$ ).

## پیشنهادها

جایگزینی بایندهای آلی سمی استفاده شده در این تحقیق جهت فرایند ریخته گری ژلی، توسط بایندهای طبیعی مانند آگاروز، ژلاتین و غیره.

بررسی تأثیر مقادیر منومرها بر فرایند ریخته گری ژلی نظیر زمان تشکیل ژل، تخلخل، دانسیته و استحکام نمونه های خام و زینتر شده.

بررسی اثر استفاده از سایر منابع آلومینایی بر فرایند ریخته گری ژلی و به ویژه زینتر واکنشی، به دلیل حساسیت بالای این روش به نوع مواد اولیه و حتی خلوص آنها.

بررسی تأثیر افزایش زمان نگهداری در دماهای زینتر، و بررسی تأثیر آن بر توسعه فازها و میزان زینتر پذیری کامپوزیت. همچنین بررسی تأثیر سرعت پخت بر این عوامل.

بررسی تأثیر افزودنی  $TiO_2$  بر خواص مکانیکی و ترمومکانیکی کامپوزیت مولایت زیرکونیای تهیه شده به روش ریخته گری ژلی.

تأثیر سایر افزودنی ها نظیر  $MgO$  بر خواص کامپوزیت مولایت زیرکونیای تهیه شده به روش ریخته گری ژلی، و به حداقل رساندن تخلخل های نمونه زینتر شده.

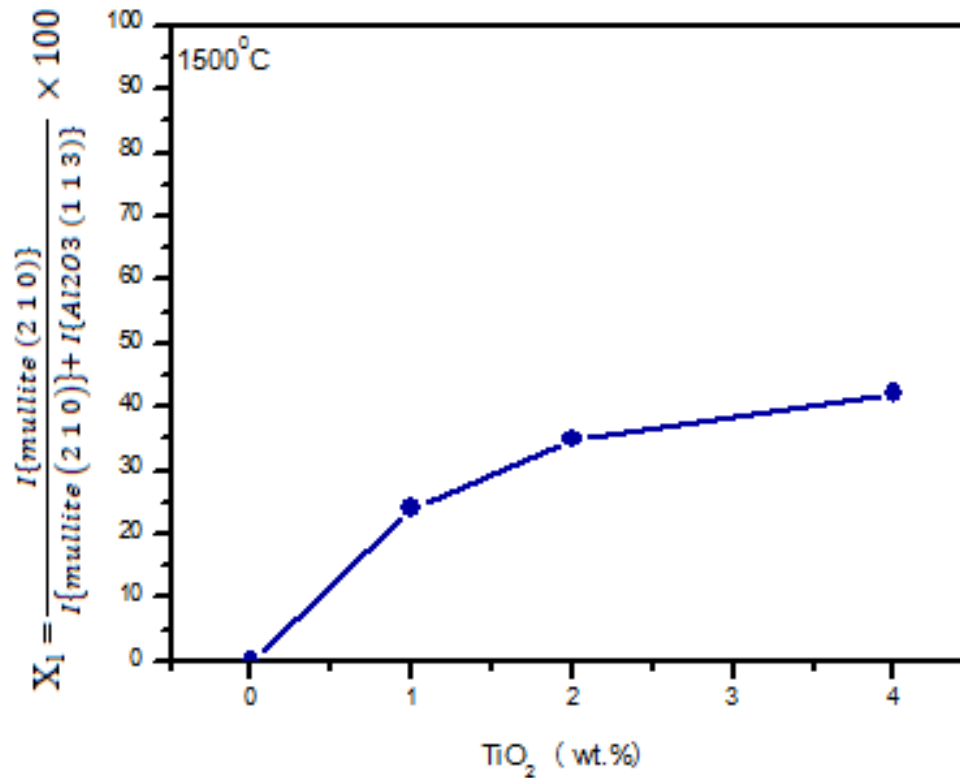


با تشکر از توجه شما

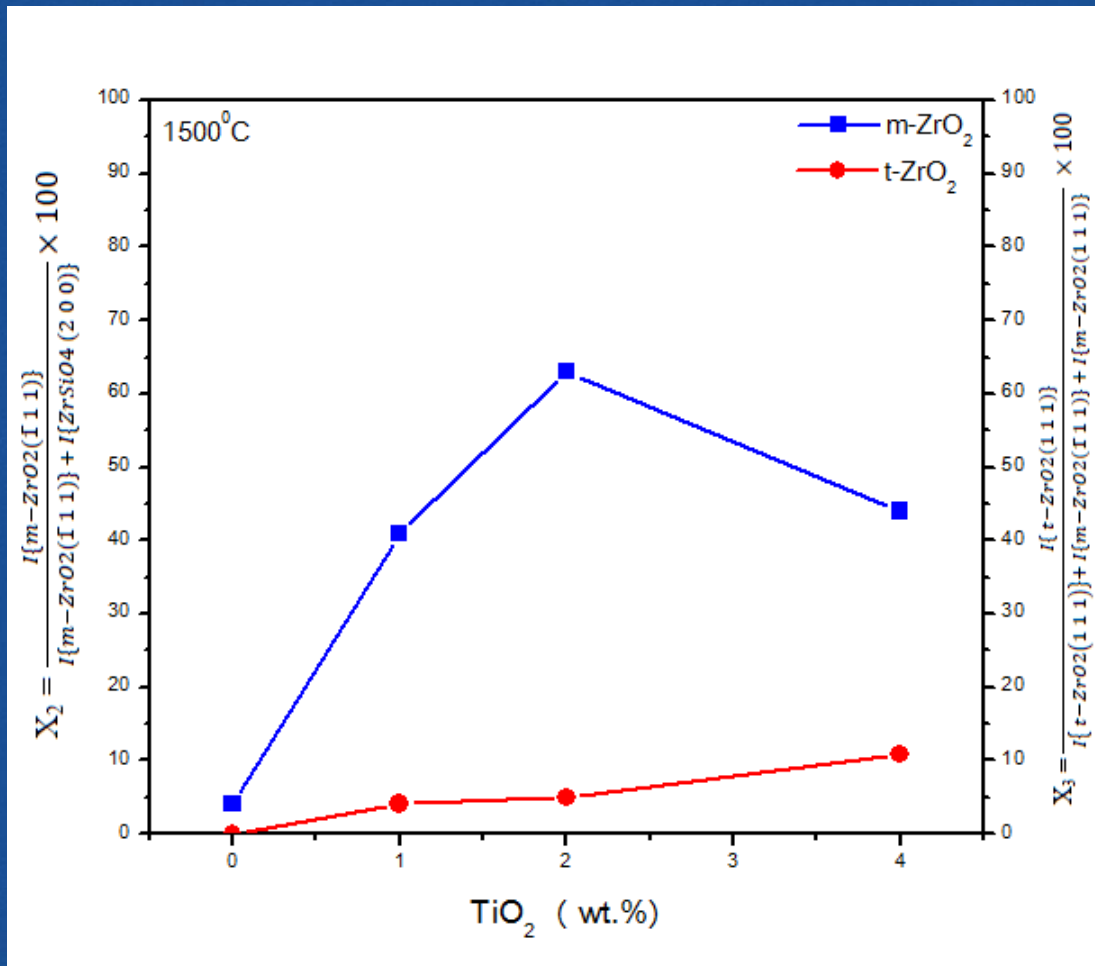




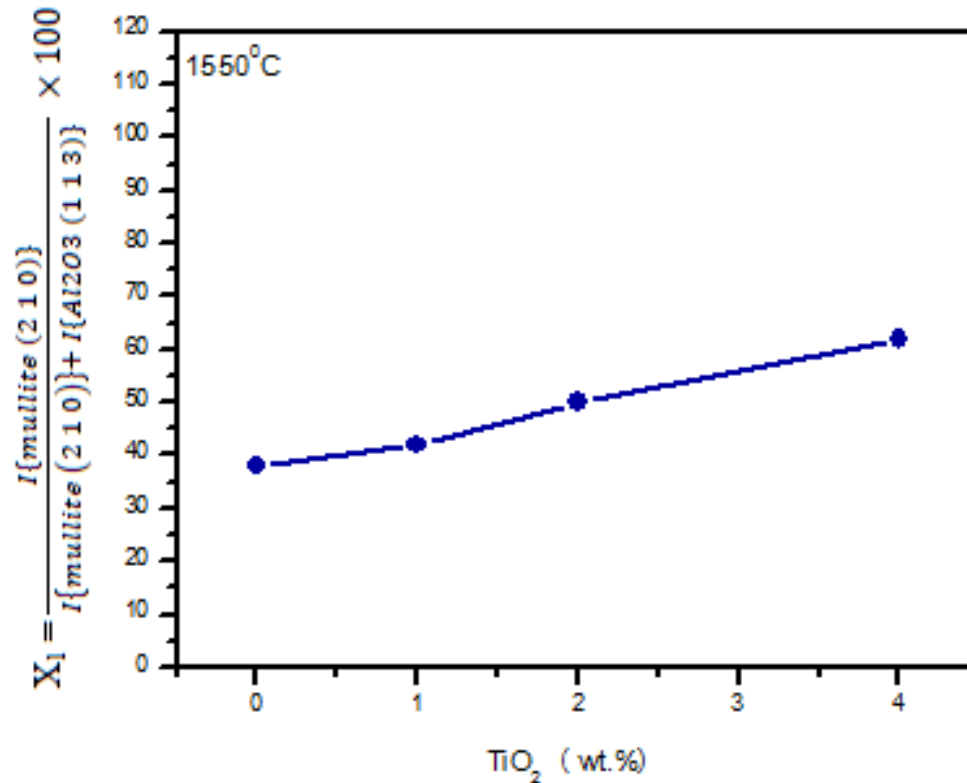




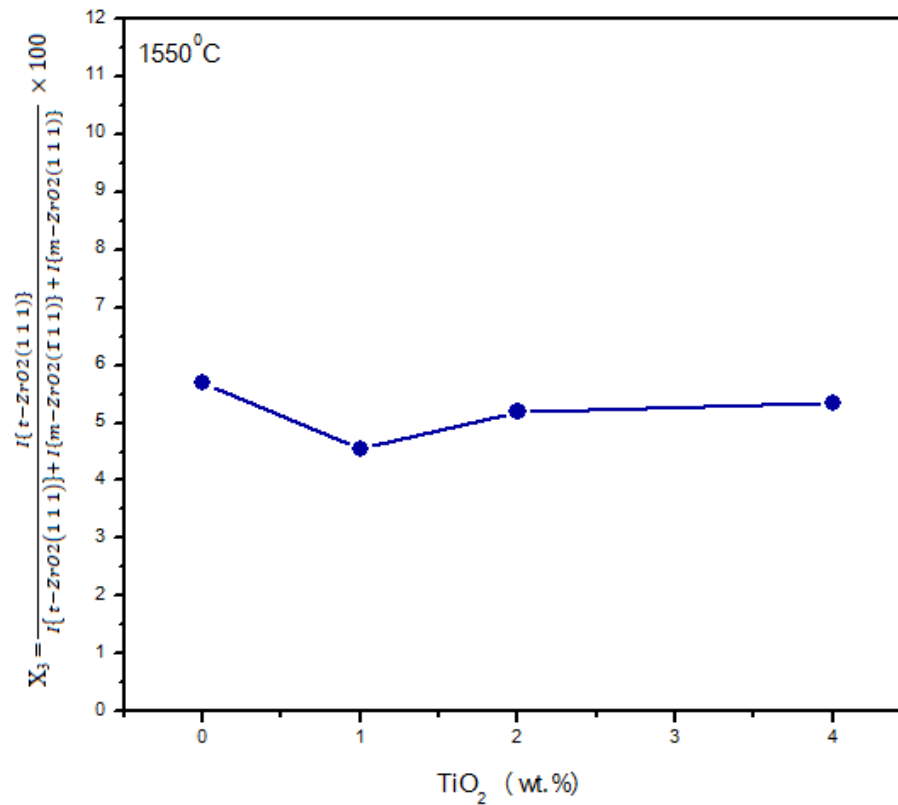
مقدار مولایت نمونه های AZ، AZT1، AZT2 و AZT4 که در دمای ۱۵۰۰°C به مدت ۲ ساعت زینتر شده اند.



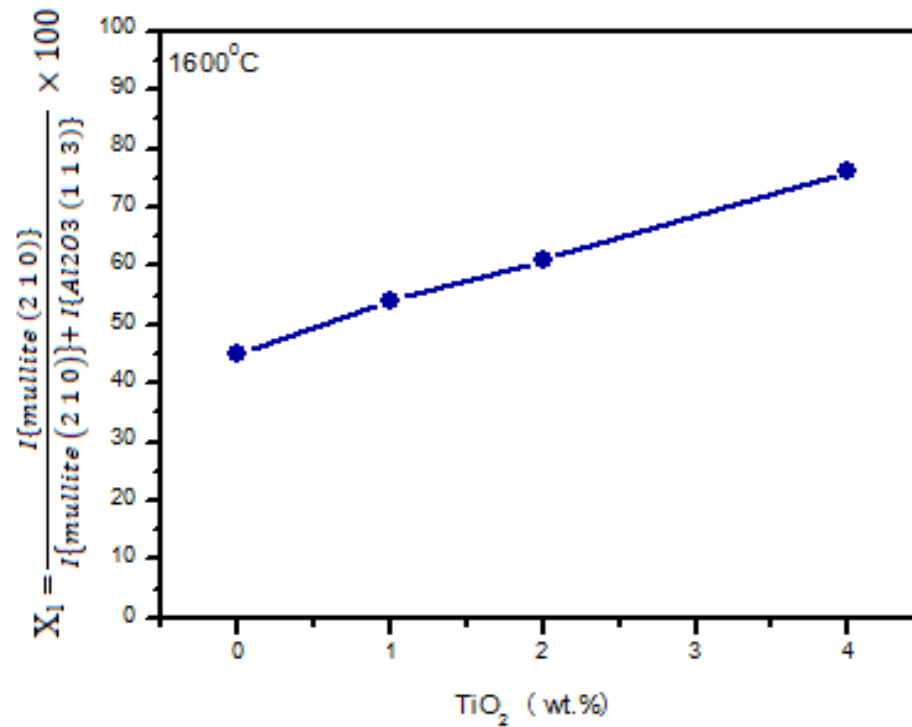
مقدار زیرکونیای منوکلینیک و تتراگونال نمونه های AZ، AZT1، AZT2، AZT4 که در دمای ۱۵۰۰°C به مدت ۲ ساعت زینتر شده اند.



مقدار مولایت نمونه های AZT4 و AZT2، AZT1، AZ که در دمای ۱۵۵۰°C به مدت ۲ ساعت زینتر شده اند.

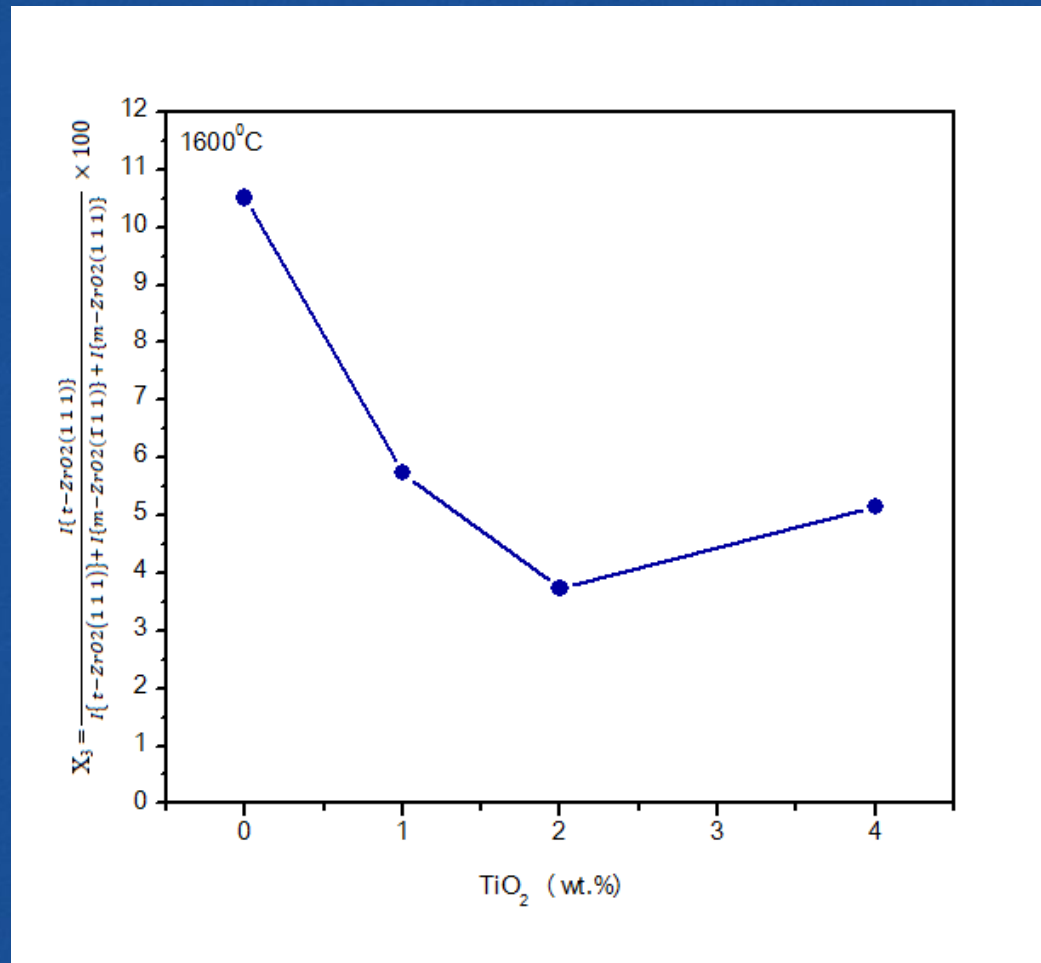


مقدار زیرکونیای تتراگونال نمونه های AZ، AZT1، AZT2 و AZT4 که در دمای ۱۵۵۰°C به مدت ۲ ساعت زینتر شده اند.

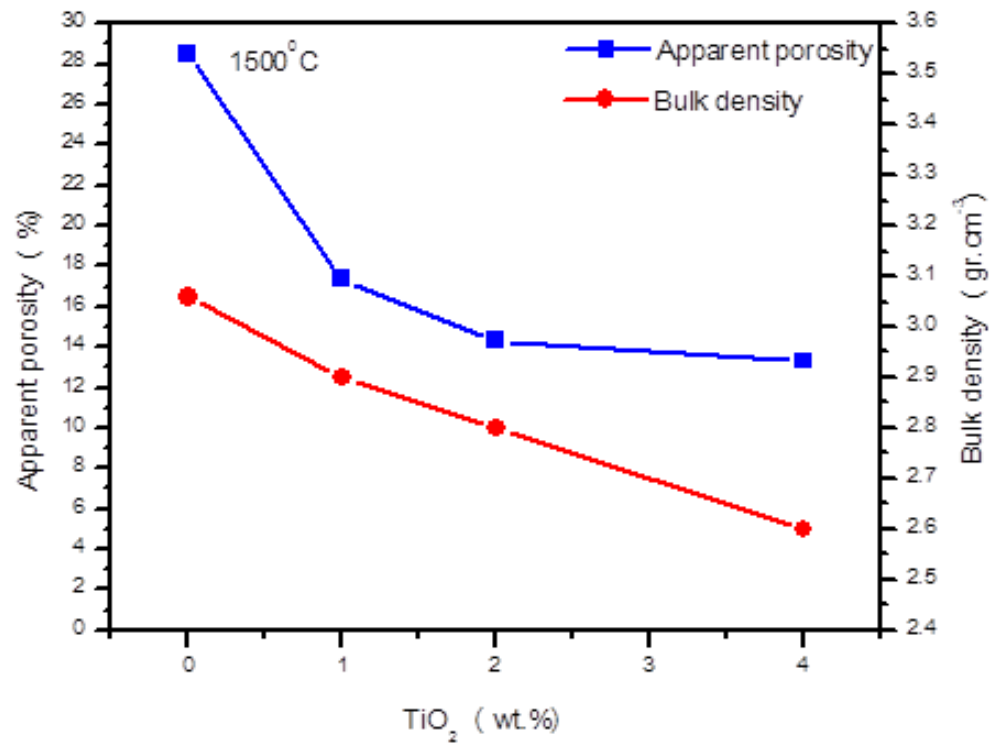


مقدار مولایت نمونه های AZ، AZT1، AZT2 و AZT4 که در دمای ۱۶۰۰°C به مدت ۲ ساعت زینتر شده اند.

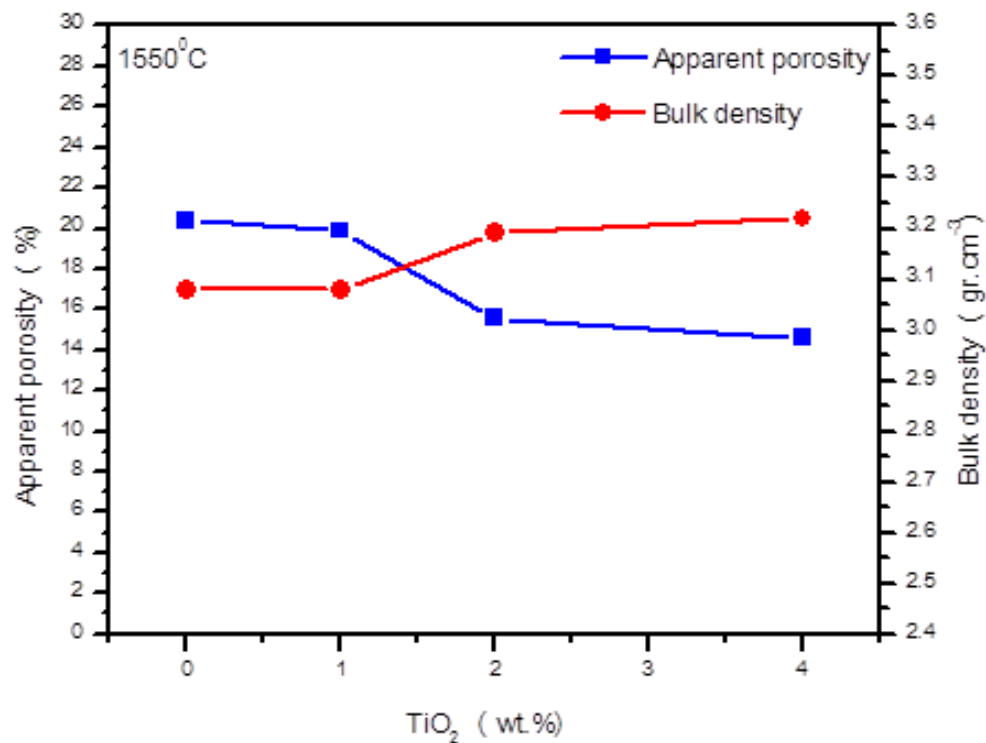




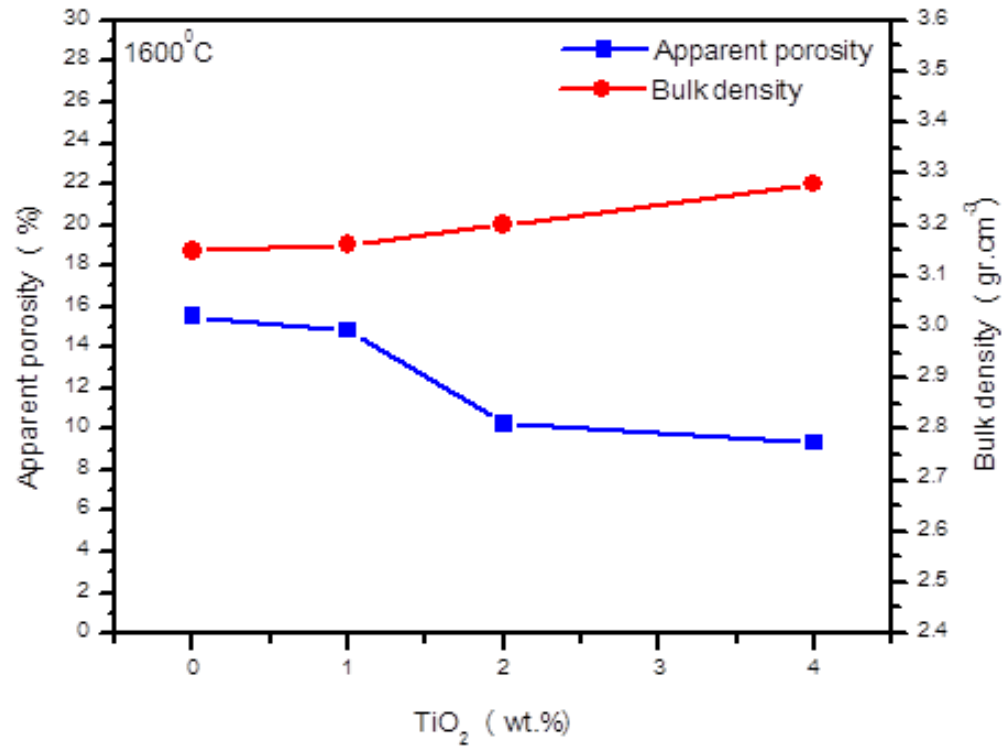
مقدار زیرکونیای تتراگونال نمونه های AZ، AZT1، AZT2، و AZT4 که در دمای ۱۶۰۰°C به مدت ۲ ساعت زینتر شده اند.



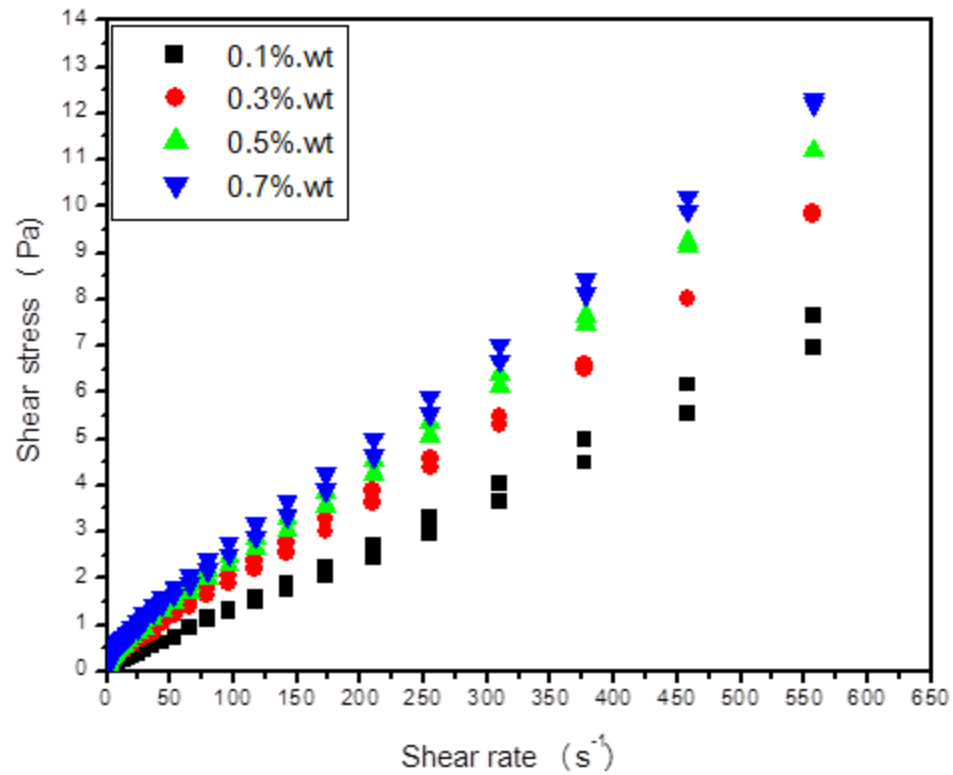
تخلخل ظاهری و دانسیته کلی نمونه های AZ، AZT1، AZT2، AZT4 که در دمای ۱۵۰۰°C به مدت ۲ ساعت زینتر شده اند.



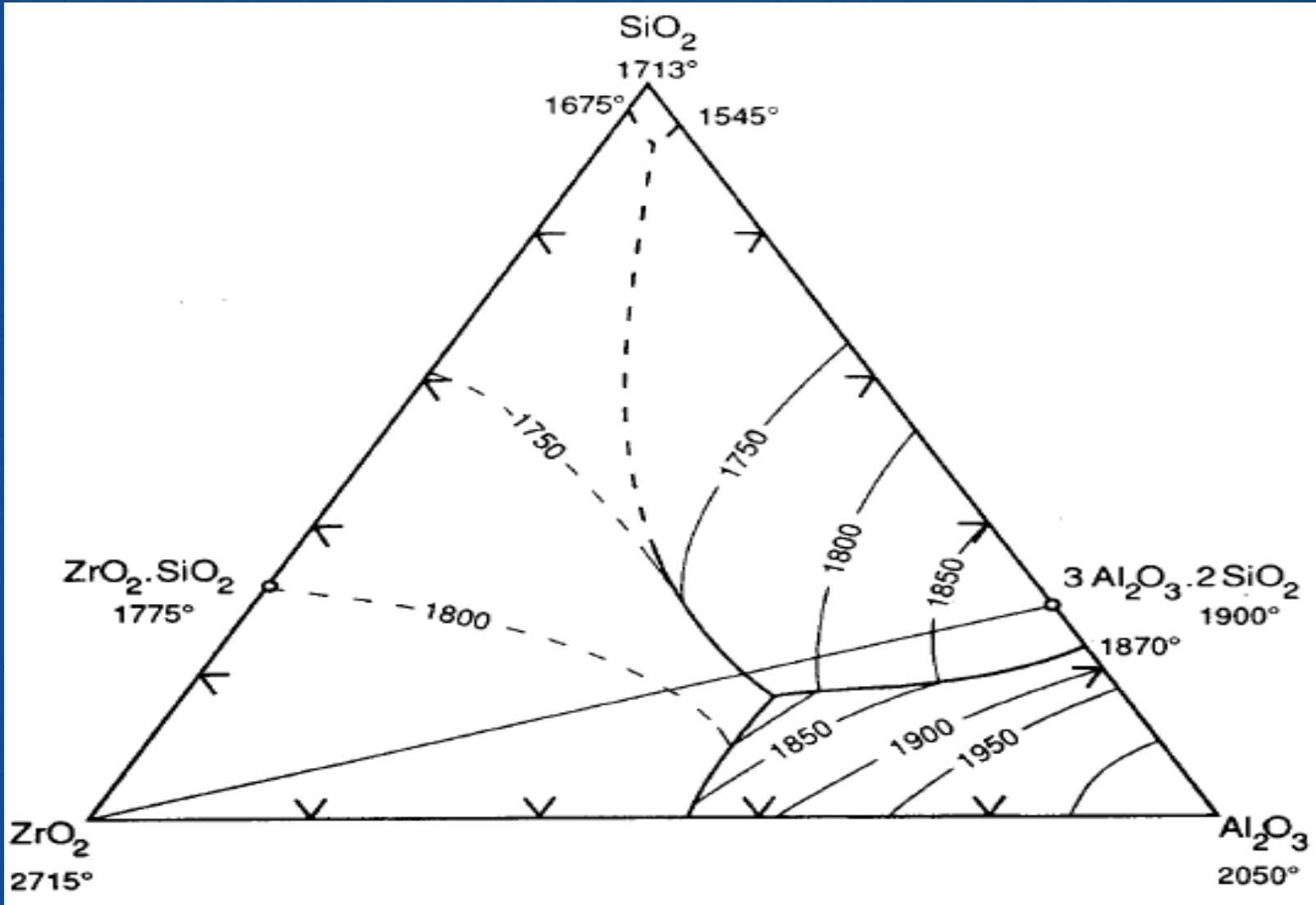
تخلخل ظاهری و دانسیته کلی نمونه های AZ، AZT1، AZT2، AZT4 که در دمای 1550°C به مدت ۲ ساعت زینتر شده اند.



تخلخل ظاهری و دانسیته کلی نمونه های AZ، AZT1، AZT2 و AZT4 که در دمای ۱۶۰۰°C به مدت ۲ ساعت زینتر شده اند.

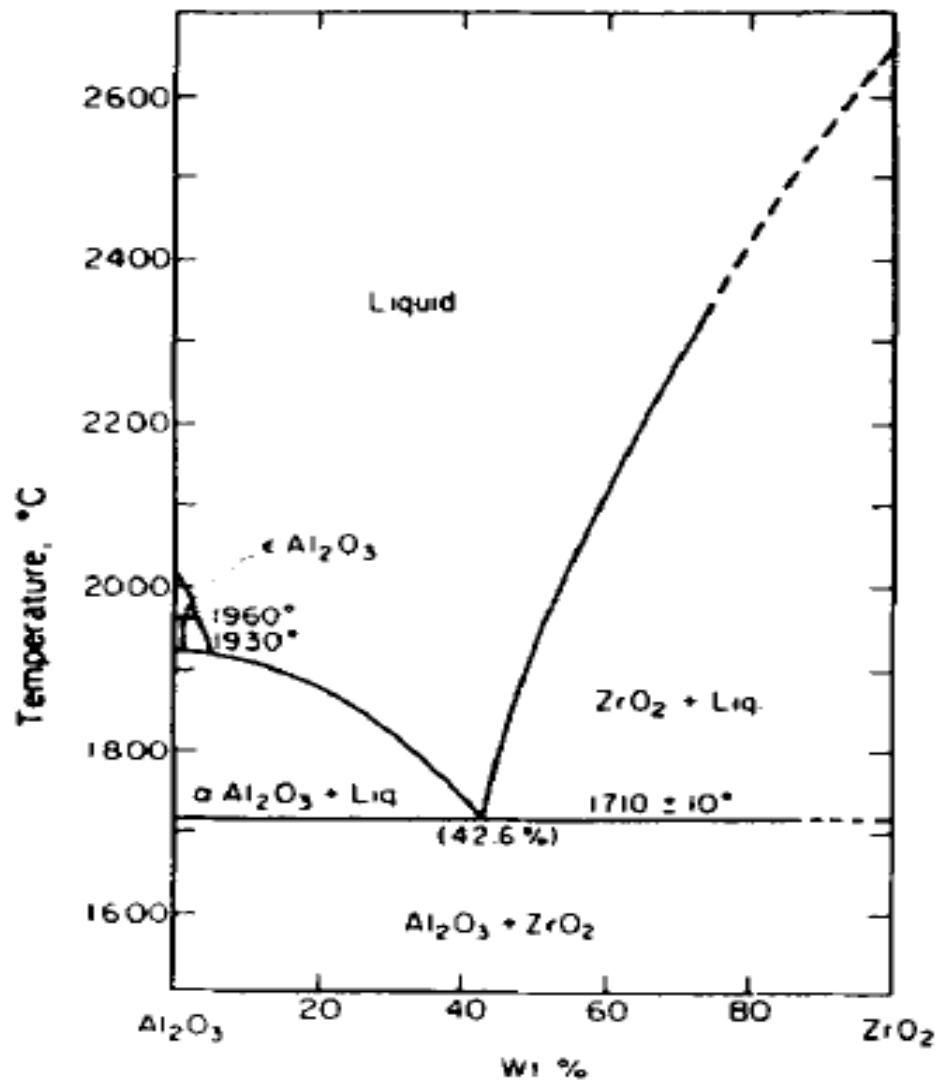


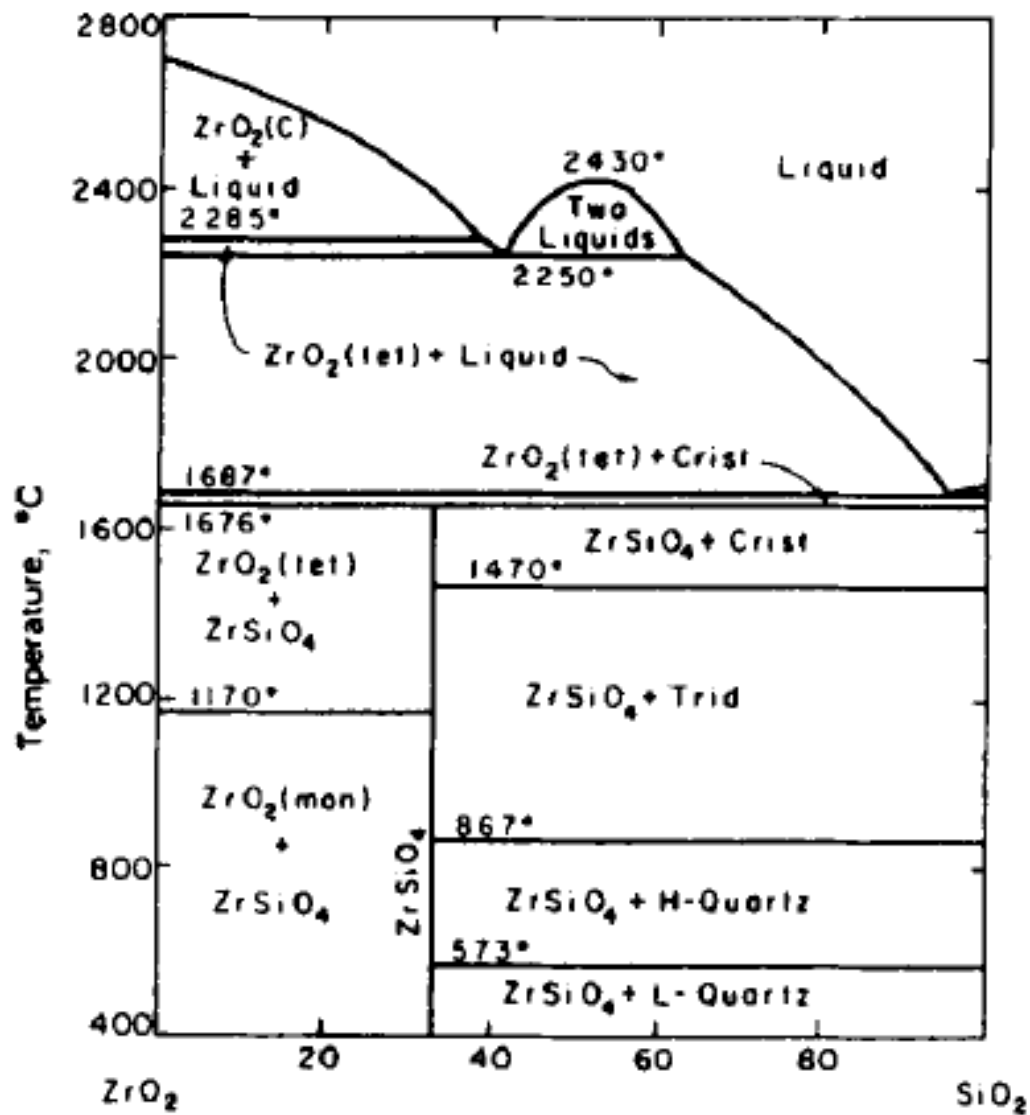
تغییرات سرعت برشی بر حسب تنش برشی نمونه های حاوی مقادیر متفاوت  
پراکنده ساز 7\*S\*Darvan

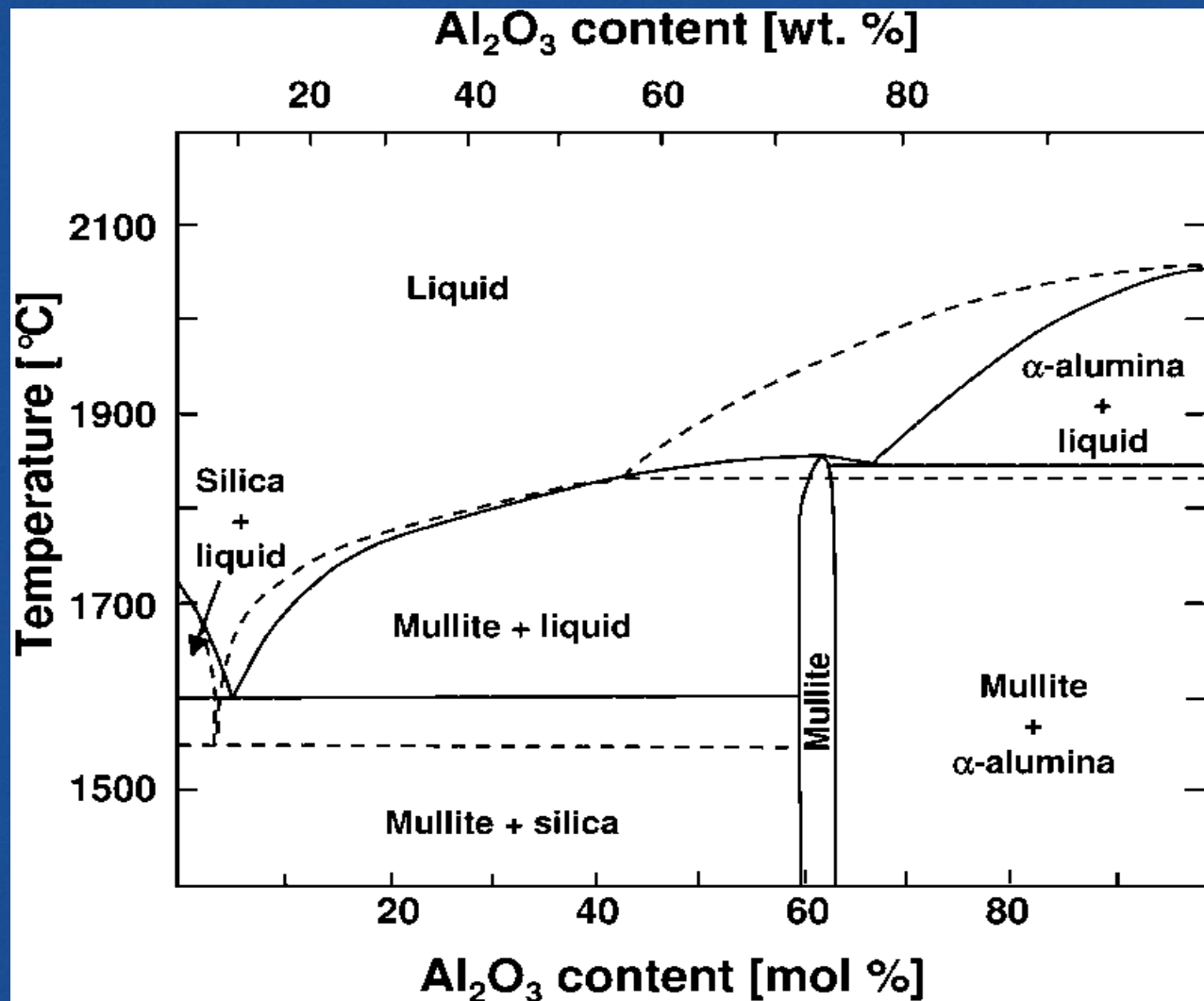


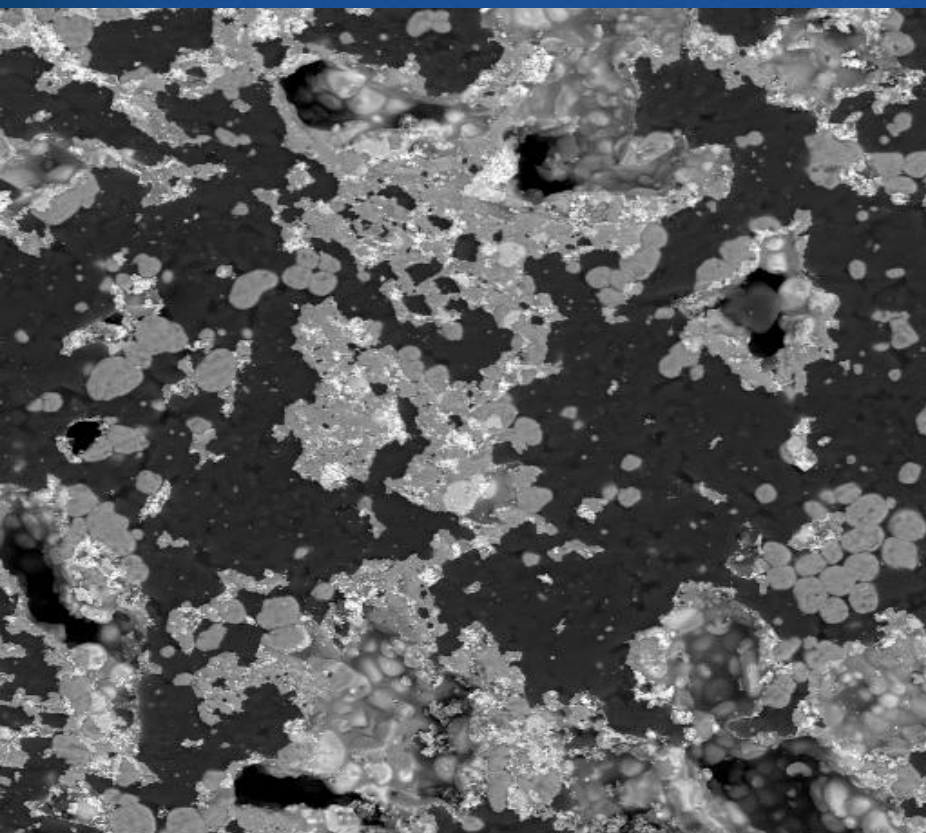
نمودار تعادل فازی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{SiO}_2$



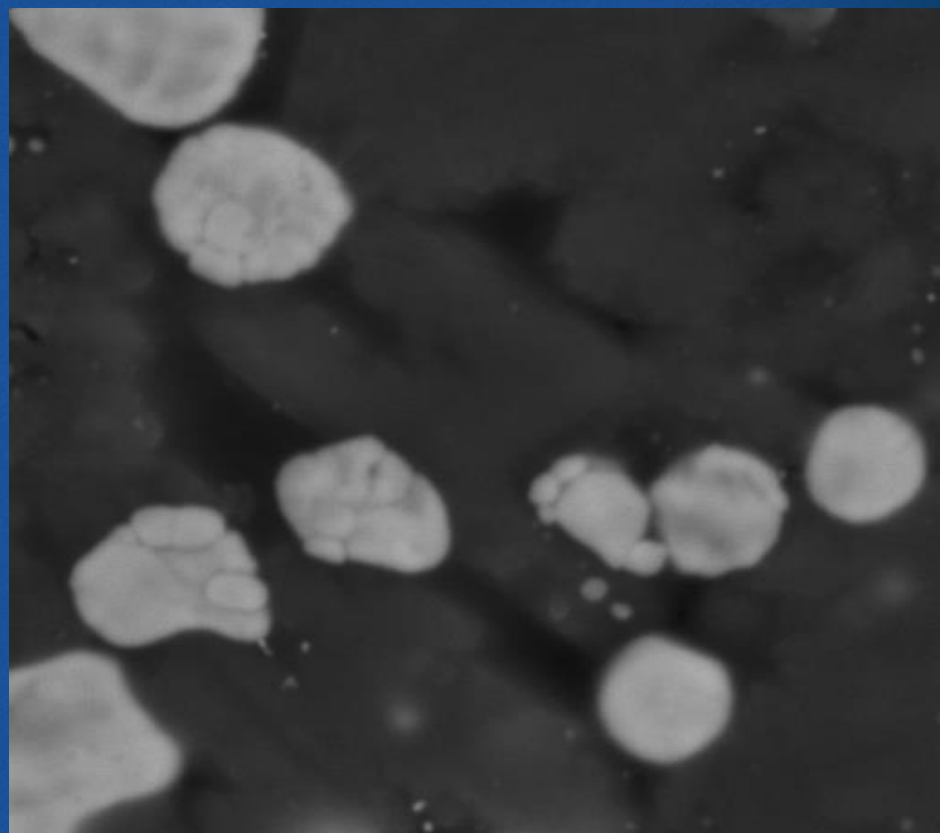








SEM HV: 20.00 kV WD: 10.8080 mm  
SEM MAG: 1.00 kx Det: BSE  
View field: 144.5 µm PC: 10  
VEGA\\TESCAN  
Performance in nanospace



SEM HV: 20.00 kV WD: 10.7710 mm  
SEM MAG: 7.50 kx Det: BSE  
View field: 19.26 µm PC: 10  
VEGA\\TESCAN  
Performance in nanospace