



شهرشگاه مواد و انرژی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد (سرامیک)

موضوع:

سنتز نانو پودر کامپوزیتی $Al_2O_3-ZrO_2$ به روش سنتز خود احتراقی فعال شده مکانیکی (MASHS) و بررسی ویژگی‌های فازی و ریزساختاری محصول

اساتید راهنما:

دکتر محمد رضا واعظی

دکتر سید علی طیبی فرد

نگارنده:

سمیه اصغرپور

سال تحصیلی ۱۳۹۱-۱۳۹۲

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تأییدیه هیات داوران

(برای پایان نامه)

اعضای هیئت داوران، نسخه نهائی پایان نامه خانم: سمیه اصغرپور

را با عنوان: سنتز نانوپودر کامپوزیتی $Al_2O_3-ZrO_2$ به روش سنتز خود احتراقی فعال شده مکانیکی (MASHS) و بررسی زمان فعال سازی بر ویژگی های فازی و ریزساختاری محصول

از نظر فرم و محتوی بررسی نموده و پذیرش آن را برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد تأیید می کند.

اعضای هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	محمد رضا واعظی	دانشیار	
۲- استاد راهنما	سید علی طیبی فرد	استادیار	
۳- استاد ممتحن	سعید باغشاهی	دانشیار	
۴- استاد ممتحن	منیره گنجعلی	استادیار	
۵- نماینده تحصیلات تکمیلی	امیر مقصودی پور	استادیار	

تقدیم به حضرت بقیة اللہ ارواحنا فداہ

و تقدیم به ہر اہل ایمان، ہمیشگی ام

پدرو مادرم

کہ منظر درستی، گذشت و مہربانی اندو خود ساختگی، صبوری و صداقت را بہ من آموختند.

فرشتگانی کہ نہال بالندگی ام ریشہ در کوشش های صادقانه، مساعدت های بی دریغ و تشویق های کرمان دار و دعای خیرشان

سر پایہ ام بوده است.

مشکر و قدردانی

به درگاه کبریاء و عظمت پروردگار سپاس و ستایش می‌گزارم که ذات لایزالش از لیت و از لیت بی‌ابتدایش لایزال و جاویدان است. همان راه قدرت بی‌ماندش بی‌افزاید و بار اراده‌ی توانایش دستگاه حلفت راه آن سوی که خویشتن خواست به راه گماشت!

پس از حمد و ثنای الهی و شکرگزاری به درگاه خداوند متعال به مصداق حدیث شریف:

"من لم یسکر المخلوق لم یسکر الخالق"

اینک که حاصل تلاشها شمر شمر واقع شد بر خود فرض می‌دانم که با بصناعت اندکم در کمال ادب و احترام مراتب سپاس و قدردانی خالصانه و صمیمانه را از همه کسانی که من را در این وادی یاری نموده اند ابراز کنم. به سبک مرسوم نگارش پایان نامه، ناچارم با واژه «بنویسم»: مشکرم، قدردانی می‌کنم، سپاسگزارم و... ولی خوب واقفم که آنچه تحریر می‌شود کجا و مکنونات دلم کجا. چه کنم جز اینکه امید بندم به این که همگان آگاهند "ورای حد تقریر است...".

در ابتدا از خانواده‌ی عزیزم به خاطر تمامی محبت‌های صادقانه و تشویق‌ها و حمایت‌هایشان بسیار سپاسگزارم. سپس از استادان ارجمندم جناب آقای دکتر سید علی طیبی فرد و جناب آقای دکتر محمد رضا واعظی که با دلگرمی‌ها و تشویق‌هایشان همواره راه‌ها و چراغ راه من بوده‌اند، سپاسگزارم و مشکرم (هر چند مشکر کلمه گویایی در اینجا به نظر نمی‌رسد).

از آقای نورانی مسئول XRD گروه شناخت که آنالیزهای XRD را در کوتاه‌ترین زمان ممکن با دقت زیاد انجام دادند مشکرم می‌کنم؛ همچنین از آقای مهندس بیک محمدی که در انجام سنترها، کجک‌های شایان توجهی به اینجانب کردند، از ایشان هم بسیار سپاسگزارم.

در طول این پروژه، سرکار خانم‌های دکتر منصوره و نیره کججلی به من آموختند که "چشمه‌ایم را بشویم"، چه برای دیدن نتایج یک پژوهش و چه برای مواجهه با آنچه زندگی می‌نمایم. از این دو بزرگوار، بسیار بسیار مشکرم و می‌دانم این جمله به بیچ وجه بی‌انگه آنچه احساسم هست، نیست.

از آقای ابراهیم پوردهقان، دایی مهربان و دوست داشتنی ام، نهایت سپاس را به خاطر کجک‌هایشان در ترجمه متون دارم.

مناسب است از جناب آقای دکتر محمد ذاکری و جناب آقای دکتر کیوان اسدیان به خاطر مشاوره و راهنمایی‌های مناسبشان نهایت تشکر و قدردانی را داشته باشم.

از جناب آقای دکتر صادق فیروزی و آقای مهندس نعیمی هم به خاطر زحماتی که در قبال این پروژه متحمل شدند، بسیار سپاسگزارم.
و در آخر... کومجالی که سراسر همه تفریرکنم؟

از دوستان و همکاران کرامی که شاید نامشان در این فهرست از قلم افتاده است ولی در پیشبرد این پژوهش یاری ام داده‌اند، از صمیم قلب سپاسگزارم و برایشان بهترین‌ها را آرزو مندم.

سمیه اصغرپور

بهمن ۱۳۹۱

حق تالیف/گردآوری و تحقیق

این پروژه تحقیقاتی به شماره شناسه ۷۷۱۳۹۱۰۵۱ در پژوهشگاه مواد و انرژی به ثبت رسیده است و کلیه دستاوردهای تحقیقاتی شامل نتایج نظری، نتایج علمی و عملی، دانش فنی و سایر موارد مربوط به این پروژه متعلق به پژوهشگاه مواد و انرژی می باشد. بهره برداری از نتایج پروژه برای موسسات دولتی و غیر دولتی با مجوز پژوهشگاه مواد و انرژی و درج نام پژوهشگاه مواد و انرژی امکان پذیر است.

چکیده

کامپوزیت آلومینا- زیرکونیا با توجه به خواص بی نظیر آن مانند چقرمگی بالا، مقاومت سایشی بالا و انبساط حرارتی نسبتاً پایین می‌تواند در سرامیک‌های چقرمه، سرامیک‌های مقاوم به سایش، پوشش‌های مانع حرارت در توربین‌های گازی و حسگر اکسیژن مورد استفاده قرار گیرد. در این پژوهش سنتز نانوکامپوزیت $Al_2O_3-ZrO_2$ به روش سنتز خود احتراقی دما بالای فعال شده مکانیکی (MASHS)¹ انجام و تأثیر پارامترهای مختلف بر ویژگی‌های فازی و ریزساختاری محصول، مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از معادله واکنشی زیر، جهت دستیابی به ساختار نانوکامپوزیتی فوق استفاده شد: $Al + ZrO_2(m) \xrightarrow{O_2(g)}$

$Al_2O_3 + ZrO_2(T\&C)$ با استفاده از روش فعال‌سازی مکانیکی، مخلوط پودری اولیه پیش فعال گشت تا انرژی اولیه لازم جهت شروع واکنش SHS و دستیابی به ابعاد نانو در محصول نهایی فراهم گردد. سپس از پودرهای حاصل از زمان‌های مختلف آسیاب شامل (۱، ۳، ۶ ساعت)، جهت انجام واکنش احتراقی SHS، قرص‌هایی با قطر ۱۰ میلی متر توسط پرس تک محوره، تهیه و در یک کوره اتمسفر کنترل با اتمسفر اکسیژن قرار گرفت. در این فرآیند پارامترهای زمان آسیابکاری، نسبت مواد اولیه و نسبت گلوله به پودر مورد بررسی قرار گرفت. از بهترین نمونه‌های سنتز شده، آنالیز XRD و SEM گرفته شد، و در نهایت آنالیز TEM هم برای حصول اطمینان از سنتز نانوکامپوزیت مورد نظر گرفته شد. نتایج حاصل از آنالیزهای فوق نشان داد، در نمونه‌های ۶ ساعت آسیابکاری با نسبت مولی ۱ به ۱ و با نسبت گلوله به پودر ۵ به ۱ و دمای ۰ °C ۷۵۰ کامپوزیت نانو ساختار مورد نظر با متوسط اندازه دانه‌های ۲۵ nm سنتز می‌شود.

کلید واژه: نانوکامپوزیت، آلومینا، زیرکونیا، سنتز دما بالای خود انتشار، آسیابکاری، آلومینیوم

¹ Mechanical Activated Self-propagating High-temperature Synthesis

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
د	فهرست جدول‌ها
ه	فهرست شکل‌ها
۱	فصل ۱- مقدمه
۴	فصل ۲- مروری بر منابع مطالعاتی
۴	۱-۲- معرفی کامپوزیت $Al_2O_3-ZrO_2$
۴	۱-۱-۲- کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی (CMC)
۶	۲-۱-۲- ویژگی‌های اصلی کامپوزیت‌های $Al_2O_3-ZrO_2$
۱۱	۳-۱-۲- ساز و کار تأثیر زیرکونیا بر خواص آلومینا
۱۵	۲-۲- سنتز و انواع فرآیندهای تولید $Al_2O_3-ZrO_2$
۱۶	۳-۲- سنتز خود انتشار دما بالا (SHS)
۱۶	۱-۳-۲- تئوری روش سنتز خود انتشار دما بالا
۱۷	۲-۳-۲- محاسبات ترموشیمیایی
۱۸	۳-۳-۲- شیوه‌های (مدهای) احتراق
۱۹	۴-۳-۲- عوامل کنترل کننده فرآیند
۲۱	۵-۳-۲- مزایای روش SHS نسبت به سایر روش‌های سنتز
۲۱	۶-۳-۲- معایب روش SHS
۲۲	۴-۲- آلیاژسازی مکانیکی
۲۲	۱-۴-۲- مراحل و ساز و کار آلیاژسازی مکانیکی
۲۳	۲-۴-۲- پارامترهای مهم در آسیاب کاری
۲۵	۳-۴-۲- انجام واکنش‌های شیمیایی با استفاده از آسیاب‌های گلوله‌ای
۲۶	۵-۲- انواع سنتز خود انتشار دما بالا
۲۶	۱-۵-۲- سنتز خود انتشار فعال شده با میدان (FACS)
۲۷	۲-۵-۲- سنتز خود انتشار فعال شده مکانیکی (MASHS)
۳۰	۳-۵-۲- تفاوت‌های روش MASHS و روش آلیاژسازی مکانیکی
۳۱	۴-۵-۲- مقایسه فرآیند SHS و MASHS
۳۲	۶-۲- مروری بر کارهای انجام شده قبلی و مقایسه با اهداف این پروژه
۳۲	۱-۶-۲- سنتز کامپوزیت $Al_2O_3-ZrO_2$ به روش SHS

۳۲	۲-۶-۲ سنتر کامپوزیت $Al_2O_3-ZrO_2$ به روش MA
۳۳	۷-۲ نتایج مورد انتظار
۳۴	فصل ۳- مواد و روش‌های انجام آزمایش
۳۴	۱-۳-۱ مواد و تجهیزات
۳۴	۳-۱-۱-۱ مواد اولیه
۳۴	۳-۱-۱-۲ آسیاب‌کاری
۳۴	۳-۱-۱-۳ پرس پودر
۳۴	۳-۱-۱-۴ کوره سنتر
۳۵	۳-۱-۱-۵ دستگاه لیزر CO_2
۳۵	۲-۳ مواد، روش‌ها و شرایط انجام آزمایش‌ها
۳۵	۳-۱-۲-۱ عملیات فعال‌سازی مکانیکی
۳۵	۳-۲-۲-۲ عملیات MASHS در کوره و بار دیگر توسط پرتو لیزر
۳۵	۳-۳-۳ ارزیابی کامپوزیت سنتر شده
۳۵	۳-۳-۱-۳ آنالیز فازی به کمک پراش پرتوی ایکس
۳۶	۳-۳-۲-۲ تعیین اندازه دانه‌ها و میزان کرنش به روش ریتولد
۳۷	۳-۳-۳-۳ ارزیابی میزان آلومینای سنتر شده توسط الگو سنجی جذب اتمی
۳۷	۳-۳-۳-۴ ریخت شناسی
۳۷	۳-۳-۳-۵ اندازه‌گیری دانسیته به روش ارشمیدسی
۳۷	۳-۳-۳-۶ اندازه‌گیری خواص مکانیکی سختی و چقرمگی با روش ویکرز
۳۹	فصل ۴- نتایج و بحث
۳۹	۴-۱-۱ سنتر خود انتشار دما بالای فعال شده مکانیکی
۳۹	۴-۱-۱-۱ مطالعات ترمودینامیکی
۴۰	۴-۱-۲-۱ تغییرات فازی و ابعادی حین فرآیند فعال‌سازی مکانیکی
۴۲	۴-۱-۳-۱ اثر محیط کوره و مدت زمان آسیاب‌کاری بر ریزساختار و تحول فازی
۵۴	۴-۱-۴-۱ اثر منبع حرارتی بر ریزساختار و تحول فازی
۵۶	۴-۱-۵-۱ اثر نسبت استوکیومتری مواد اولیه بر محصول
۵۹	۴-۲-۱ اثر زمان فعال‌سازی مکانیکی بر تشکیل فاز و ریزساختار کامپوزیت مورد نظر
۷۲	۴-۳-۴ چگالی
۷۲	۴-۴-۴ سختی و چقرمگی
۷۴	فصل ۵- نتیجه‌گیری

فصل ۶- پیشنهادات برای کارهای آتی ۷۵

فهرست مراجع ۷۶

واژه نامه فارسی به انگلیسی ۷۹

واژه نامه انگلیسی به فارسی ۸۱

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲. برخی از خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی آلومینا.....	۶
جدول ۲-۲. برخی از خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی زیرکونیا.....	۸
جدول ۳-۲. نسبت سیستم‌های احتراق %Wt.....	۳۲
جدول ۱-۴. محاسبات ترمودینامیکی واکنش تشکیل کامپوزیت $Al_2O_3 - ZrO_2$	۳۹
جدول ۲-۴. محاسبه اندازه ذرات فازها قبل و اندازه بلورک‌ها بعد از ۶ ساعت آسیاب‌کاری با نسبت گلوله به پودر ۱۵ به ۱ به روش ریتولد.....	۴۱
جدول ۳-۴. داده‌های ترمودینامیکی.....	۴۵
جدول ۴-۴. میزان درصد وزنی فاز آلومینای سنتز شده به روش MASHS و با ۶ ساعت آسیاب‌کاری ۵۳	
جدول ۵-۴. محاسبه‌ی میزان درصد وزنی فازهای موجود در محصولات با روش ریتولد برای نمونه حاوی ۸۰٪ وزنی زیرکونیا و آسیاب‌کاری شده به مدت ۶ ساعت با نسبت گلوله به پودر ۱۵ به ۱.....	۵۸
جدول ۶-۴. محاسبه‌ی میزان درصد وزنی فازهای موجود در محصولات با روش ریتولد برای نمونه حاوی ۷۰٪ وزنی زیرکونیا و آسیاب‌کاری شده به مدت ۶ ساعت با نسبت گلوله به پودر ۵ به ۱.....	۵۹
جدول ۷-۴. اندازه بلورک بعد از سنتز MASHS درصد میکرو کرنش.....	۶۲
جدول ۸-۴. پارامترهای سختی سنجی ویکرز، سختی و چقرمگی نمونه‌های سنتز شده به روش MASHS.....	۷۲

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۵	شکل ۱-۲. دسته بندی کلی انواع کامپوزیت‌ها.....
۶	شکل ۲-۲. دسته‌بندی کامپوزیت‌های سرامیکی بر اساس محل قرار گیری فاز دوم.....
۷	شکل ۳-۲. شماتیکی از اولین لایه در ساختار آلفا آلومینا.....
۹	شکل ۴-۲. شماتیکی از چهار پلی مورف زیرکونیا.....
۱۰	شکل ۵-۲. نمودار فاز دوتایی ZrO_2 و Al_2O_3
۱۲	شکل ۶-۲. استحاله مارتنزیتی که با افزایش حجمی معادل ۳ تا ۵٪ در زیرکونیا اتفاق می‌افتد.....
۱۳	شکل ۷-۲. تنش وارد شده به ذرات زیرکونیای نیمه پایدار ناشی از استحاله.....
۱۴	شکل ۸-۲. افزایش استحکام با ایجاد تنش فشاری در سطح.....
۱۵	شکل ۹-۲. شماتیکی از ساز و کار چقرمگی در سرامیک مضاعف چقرمه شده با استفاده از ذرات زیرکونیای آگلومره شده.....
۱۶	شکل ۱۰-۲. منحنی دما - زمان برای نمایش مراحل مختلف فرآیند SHS.....
۱۹	شکل ۱۱-۲. الف) مد انتشار موج ب) مد انفجار حرارتی.....
۲۳	شکل ۱۲-۲. الف) گیر افتادن ذرات بین گلوله‌ها ب) تغییرات اندازه ذرات با زمان در حین آسیاب کردن.....
۲۴	شکل ۱۳-۲. نحوه حرکت گلوله‌ها در آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای.....
۲۶	شکل ۱۴-۲. دمای محفظه‌ی آسیاب‌کاری در طول احیای مکانوشیمیایی مگنتیت با زیرکونیوم.....
۲۷	شکل ۱۵-۲. شماتیکی از فرآیند سنتز احتراقی فعال شده با میدان.....
۲۸	شکل ۱۶-۲. ریز شدن ذرات و اندازه دانه با زمان آسیاب‌کاری. نرخ ریزش با انرژی بالای آسیاب‌کاری، نسبت وزنی گلوله به پودر و دمای کمتر، افزایش می‌یابد.....
۲۹	شکل ۱۷-۲. تأثیر افزایش زمان MA بر نرخ گسترش SHS در سیستم Ni_3Si
۳۰	شکل ۱۸-۲. مقایسه سرعت جبهه احتراق در حین انتشار در دو فرآیند SHS و MASHS.....
۳۱	شکل ۱۹-۲. روند تغییر دمای سطح درون منطقه آفرزش.....
۳۸	شکل ۱-۳. شماتیکی از فعالیت‌های تجربی این پژوهش.....
۴۰	شکل ۱-۴. نمودار (H-T) برای معادله ۲-۲.....
۴۱	شکل ۲-۴. الگو XRD از مخلوط پودرهای فعال شده‌ی مکانیکی به مدت زمان ۶ ساعت با نسبت گلوله به پودر ۱۵ به ۱ از فلز آلومینیوم و زیرکونیا در محیط آرگون.....

شکل ۳-۴. الگو آنالیز XRD از نمونه‌های ۱ و ۶ ساعت آسیاب‌کاری با نسبت گلوله به پودر ۱۵ به ۱ و سنتز شده در محیط آرگون در دمای 800°C۴۲

شکل ۴-۴. مقایسه اندازه بلورک‌های نمونه‌های سنتز شده در محیط آرگون در دمای 800°C۴۳

شکل ۴-۵. الف) تصویر SEM از نمونه‌ی ۱ ساعت آسیاب‌کاری ب) تصویر SEM از نمونه‌ی ۶ ساعت آسیاب‌کاری سنتز شده در محیط آرگون در دمای 800°C۴۳

شکل ۴-۶. الگو آنالیز XRD از نمونه‌های ۱ و ۶ ساعت آسیاب‌کاری با نسبت گلوله به پودر ۱۵ به ۱ و سنتز شده در محیط آرگون و سپس در هوا در دمای 800°C۴۴

شکل ۴-۷. الف) تصویر SEM از نمونه‌ی ۱ ساعت آسیاب‌کاری ب) تصویر SEM از نمونه‌ی ۶ ساعت آسیاب‌کاری دومرتبه سنتز شده در محیط آرگون و هوا در دمای 800°C۴۵

شکل ۴-۸. مقایسه اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌های سنتز شده در محیط آرگون و سپس در هوا در دمای 800°C۴۶

شکل ۴-۹. الگو آنالیز XRD از نمونه‌های ۱ و ۶ ساعت آسیاب‌کاری با نسبت گلوله به پودر ۱۵ به ۱ و سنتز شده در محیط هوا در دمای 800°C۴۷

شکل ۴-۱۰. انرژی آزاد استاندارد تشکیل اکسیدها به عنوان تابعی از دما.....۴۷

شکل ۴-۱۱. انرژی آزاد استاندارد تشکیل نیتrideها در برابر دما.....۴۸

شکل ۴-۱۲. مقایسه اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌های سنتز شده در محیط هوا در دمای 800°C۴۹

شکل ۴-۱۳. الف) تصویر SEM از نمونه‌ی ۱ ساعت آسیاب‌کاری ب) تصویر SEM از نمونه‌ی ۶ ساعت آسیاب‌کاری سنتز شده در محیط هوا در دمای 800°C۵۰

شکل ۴-۱۴. الگو آنالیز XRD از نمونه‌های ۱ و ۶ ساعت آسیاب‌کاری با نسبت گلوله به پودر ۵ به ۱ و سنتز شده در محیط اکسیژن در دمای 750°C۵۱

شکل ۴-۱۵. مقایسه اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌های سنتز شده در محیط اکسیژن در دمای 750°C۵۲

شکل ۴-۱۶. تصاویر SEM از سطح مقطع شکست نمونه‌ی ۱ ساعت آسیاب‌کاری الف) مد SE ب) مد BSE و نمونه‌ی ۶ ساعت آسیاب‌کاری ج) مد SE د) مد BSE.....۵۳

شکل ۴-۱۷. الگو XRD از نمونه‌های ۶ ساعت آسیاب‌کاری شده با نسبت گلوله به پودر ۱۵ به ۱ و سنتز شده با دو منبع حرارتی متفاوت.....۵۴

شکل ۴-۱۸. اندازه بلورک (برحسب نانومتر) قبل و بعد از سنتز MASHS توسط دو منبع حرارتی متفاوت.....۵۵

شکل ۴-۱۹. الف) تصویر SEM از نمونه‌ی سنتز شده در راکتور احتراق در محیط هوا و دمای 800°C ب) تصویر SEM از نمونه‌ی سنتز شده توسط پرتولیزر CO_2 در محیط هوا و دمای محیط.....۵۶

شکل ۴-۲۰. الگو آنالیز XRD از نمونه‌های ۶ ساعت آسیاب‌کاری با نسبت گلوله به پودر ۱۵ به ۱ و سنتز شده در محیط اکسیژن در دمای 750°C ۵۷

شکل ۴-۲۱. الگو آنالیز XRD از نمونه‌های ۶ ساعت آسیاب‌کاری با نسبت گلوله به پودر ۵ به ۱ و سنتز شده در محیط اکسیژن در دمای 750°C ۵۸

شکل ۴-۲۲. الگو XRD از مخلوط پودرهای فعال شده ی مکانیکی به مدت زمان‌های ۶ و ۹ ساعت با نسبت گلوله به پودر ۵ به ۱ در محیط آرگون از پودرهای زیرکونیا و فلز آلومینیوم با ترکیب ۷۰٪ وزنی زیرکونیا..... ۶۰

شکل ۴-۲۳. الگو XRD از نمونه‌های ۳،۱ و ۶ ساعت آسیاب‌کاری و سنتز شده در رآکتور احتراق با دمای 750°C در اتمسفر اکسیژن و با ترکیب ۷۰٪ وزنی زیرکونیا..... ۶۱

شکل ۴-۲۴. تصویر SEM از کامپوزیت نانوساختار $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ از سطح مقطع شکست با ۱ ساعت آسیاب‌کاری مواد واکنشگر الف) مد SE ب) مد BSE و آنالیزهای EDX از نقاط مشخص شده در تصویر..... ۶۳

شکل ۴-۲۵. تصویر BSE از نمونه ۱ ساعت آسیاب‌کاری مواد واکنشگر و سنتز شده، الف) تصویر map از عنصر Al ب) تصویر map از عنصر Zr ج) تصویر map از O د) تصویر map از تلیق دو عنصر Zr و Al..... ۶۵

شکل ۴-۲۶. تصویر SEM از کامپوزیت نانوساختار $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ از سطح مقطع شکست با ۳ ساعت آسیاب‌کاری مواد واکنشگر الف) مد SE ب) مد BSE..... ۶۵

شکل ۴-۲۷. تصویر SEM از کامپوزیت نانوساختار $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ از سطح مقطع شکست با ۶ ساعت آسیاب‌کاری مواد واکنشگر الف) مد SE ب) مد BSE با بزرگ‌نمایی ۵۰۰ برابر ج) مد SE د) مد BSE با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر و آنالیزهای EDX از نقاط مشخص شده در تصویر د)..... ۶۷

شکل ۴-۲۸. تصویر BSE از نمونه ۶ ساعت آسیاب‌کاری مواد واکنشگر و سنتز شده، الف) تصویر map از عنصر O ب) تصویر map از عنصر Al ج) تصویر map از Zr د) تصویر map از تلیق دو عنصر Zr و Al..... ۶۸

شکل ۴-۲۹. الف، ج و د) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه ۱ ساعت آسیاب‌کاری شده با نسبت گلوله به پودر ۵ به ۱ با بزرگ‌نمایی‌های مختلف همراه با آنالیز EDX از نقاط مشخص شده، و) الگوی پراش (Diffraction pattern) از تصویر د)..... ۷۰

شکل ۴-۳۰. الف، ج، ث) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه ۶ ساعت آسیاب‌کاری شده با نسبت گلوله به پودر ۵ به ۱ با بزرگ‌نمایی‌های مختلف همراه با آنالیز EDX از نقاط مشخص شده..... ۷۱

شکل ۴-۳۱. اثر دندان و ویکرز و ترک حاصل از اثر دندان و ویکرز بر روی نمونه سنتز شده به روش MASHS..... ۷۳

فصل ۱ - مقدمه

«بخلق الله ما شاء؛ خدا هر چه خواهد خودش خلق می‌کند.»

پودرها، به عنوان مواد اولیه برای ساخت قطعات سرامیکی بسیار مورد توجه قرار می‌گیرند. از این رو توجه زیادی را هم جهت انواع روش‌های سنتز برای تهیه ذرات میکرون و نانو به خود جلب می‌کنند [۱]. در طول دهه‌های اخیر توجه زیادی به تولید پودرهای نانومتری و مواد نانو فازی شده است، زیرا مواد نانو فازی خواص جدید الکترونیکی، نوری، مغناطیسی، فتوشیمیایی، الکترو شیمیایی و مکانیکی از خود نشان می‌دهند. خواص مکانیکی جدید شامل سینترپذیری در دماهای پایین‌تر، پلاستیسیته‌ی بهتر، استحکام بالاتر و ماشین کاری راحت‌تر محصولات سینتر شده است [۲]. تحقیقات نشان می‌دهد که یک فرآیند مؤثر و کارآمد برای تولید پودرها، سنتز خود انتشار دما بالا^۲ (SHS) است که به عنوان یک هدف مهم برای آینده‌ی تکنولوژی کامپوزیت‌ها در نظر گرفته شده است. استفاده از SHS به طور قابل ملاحظه‌ای در تکنولوژی سرامیک، به دلیل تولید محصولات قابل سینتر و پودرهای نانو سایز یا میکرونی با خلوص بالا، توسعه پیدا کرده است [۱].

SHS یک فرآیند گرمازایی است که در آن واکنش بین دو یا بیشتر، واکنش دهنده‌ی جامد یا گاز رخ می‌دهد و واکنش بصورت یک رژیم خود تقویت شونده که منجر به تشکیل محصول جامد می‌شود، رخ می‌دهد [۳]. پس لازم است پارامترهای مؤثر بر SHS مورد مطالعه قرار بگیرد تا بتوان به محصول مورد نظر رسید. پارامترهای مختلفی بر روی سنتز SHS تأثیر می‌گذارد که عبارتند از: اندازه دانه، فشردگی پودرهای خام، استوکیومتری مواد واکنش دهنده و فشار گاز [۴].

امروزه کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی (CMCs)^۳ به واسطه بهبود قابل توجه مقاومت در برابر شکست به نسبت سرامیک‌های تک ترکیب توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این تحقیق سیستم Al_2O_3 - ZrO_2 به عنوان یک سیستم مدل به دلیل خواص بی‌نظیر آن مانند چقرمگی بالا، مقاومت سایشی بالا، مقاومت خوب در برابر شوک‌پذیری و انبساط حرارتی نسبتاً پایین انتخاب شده است. علت انتخاب سیستم دو تایی این است که وجود فاز دوم، مانع از رشد افراطی دانه‌ها می‌شود حتی زمانی که کامپوزیت برای مدت زمان طولانی در دمای بالا سینتر می‌شود [۲]. از جمله کاربردهای این کامپوزیت می‌توان به پیل‌های سوخت دما بالا [۵،۲]، پایه کاتالیست، جایگزین در سر مفصل ران [۵]، پوشش‌های مانع حرارت در توربین‌های گازی [۶]، سرامیک‌های مقاوم به سایش بالا [۷] و حسگر اکسیژن [۲] اشاره کرد.

^۱ آیه‌ی ۴۵ سوره‌ی نور

^۲ Self Propagating High Temperature Synthesis

^۳ Ceramics Matrix Composites

آسیاب انرژی بالا، هیدروترمال، مکانوشیمیایی، سل-ژل، سنتز کوپلیمر و خشک کردن انجمادی روش-های دیگری برای سنتز نانوکامپوزیت‌ها هستند که مشکل عمده‌ی این روش‌ها، طولانی بودن فرآیند و یا مشکلات رسیدن به ترکیب فاز محصول مورد نظر، است [۸]. سنتز خود انتشار دما بالا یکی از روش‌های پیشرفته جهت تهیه بسیاری از مواد دیرگداز همچون بوراید‌ها، کاربیدها، سیلیساید‌ها، نیتريد‌ها و کامپوزیت-های آنهاست [۳]. تکنیک SHS برتری‌های مهمی نسبت به روش‌های دیگر دارد و عیوبی که در اثر سرعت بالای گرمایش و سرمایش در فرآیند SHS به وجود می‌آید، دمای سینتر کامپوزیت را نیز کاهش می‌دهد.

ولیکن امروزه بهره‌گیری حداکثری از خواص مواد بدون بهره جستن از مزایای فناوری نانو ممکن نیست. از طرف دیگر محصول روش SHS علی‌رغم ریزدانه بودن فراتر از نانوساختارهاست و می‌بایست با تمهیداتی این فرآیند در جهت سنتز نانوساختارها بهینه شود. یکی از روش‌های مرسوم که برای رسیدن به نانوساختارها به کار برده می‌شود، روش آلیاژسازی مکانیکی (MA) است. این روش در عین حال که توانایی-های خود را در رسیدن به ترکیبات فراپایدار با ساختار نانو اثبات کرده است ولیکن مشکلاتی را نیز فرا روی محققین قرار داده است. برای مثال سنتز الگو وسیعی از فازهای واسطه به همراه فاز اصلی، ورود ناخالصی‌های ناشی از گلوله‌ها و محفظه، انرژی بر بودن و طولانی بودن فرآیند.

اخیراً ترکیب دو فرآیند آسیاب کاری^۱ و SHS منجر به انجام سریعتر و بهتر فرآیندهای احتراقی شده است و اشاره به این نکته حائز اهمیت است که SHS به تنهایی بدلیل تحمیل درجه حرارت‌های بسیار بالا (اگرچه در زمان‌های کوتاه) معمولاً توانایی ایجاد ترکیبات با ساختارهای نانو را ندارد و می‌بایست با روش‌های کمکی مثل فعال‌سازی مکانیکی ترکیب شود. در طول آسیاب کاری ذرات بصورت پولکی در می‌آیند، شکسته می‌شوند و جوش می‌خورند. این فرآیند منجر به کاهش اندازه دانه، تولید تنش باقیمانده و تغییر فاز می‌شود، که اهمیت به سزایی روی کینتیک واکنش‌های احتراقی دارد و در نتیجه دمای شروع احتراق را کاهش می‌دهد [۳]. برای جبران این نقایص از روش (MASHS)^۲ که ترکیبی از سنتز احتراقی و آلیاژسازی مکانیکی است استفاده می‌شود. این روش در عین حال که مزایای MA در نیل به نانو ساختارها را به همراه دارد از ویژگی-های مثبت SHS از جمله زمان کوتاه واکنش و ذخیره‌ی انرژی هم برخوردار است.

در تحقیق پیش رو، سعی شده است تا با استفاده از مواد اولیه ارزان و در دسترس همچون زیرکونیا (ZrO_2) و آلومینیوم (Al) شرایط بهینه سنتز همزمان پودر نانو کامپوزیتی $Al_2O_3-ZrO_2$ به روش سنتز خود احتراقی فعال شده مکانیکی MASHS بررسی شود. در این راستا تأثیر زمان فعال‌سازی بر ویژگی‌های فازی و ریزساختاری محصول بررسی شد.

نوآوری این پروژه، تلاش در جهت سنتز همزمان کامپوزیت نانوساختار $Al_2O_3-ZrO_2$ با روش MASHS بدون استفاده از ترمیت^۴ می‌باشد. بطور خلاصه، اصول روش اول عبارت است از: افزودن پودر ZrO_2 به ترمیتی مثل CrO_3 و آتش گرفتن مخلوط فعال. انرژی شیمیایی آزاد شده از ترمیت، منجر به ذوب شدن

¹ Mechanical Alloying

² Mechanical Milling

³ Mechanical Activated Self-propagating High-temperature Synthesis

⁴ Thermite

پودر ZrO_2 می‌شود در حالیکه Al_2O_3 مذاب بدست آمده است و در نتیجه مذاب Al_2O_3/ZrO_2 پس از جدایش از فلز مایع (Cr) به دلیل گرانش، بدست می‌آید. و از طرفی تجهیزات و مواد اولیه مورد استفاده در روش اخیر بسیار ارزان‌تر از روش SHS با استفاده از ترمیت است. در روش اول نیاز به بوته‌ی گرافیتی است، که گران‌قیمت است [۹].

فصل ۲ - مروری بر منابع مطالعاتی

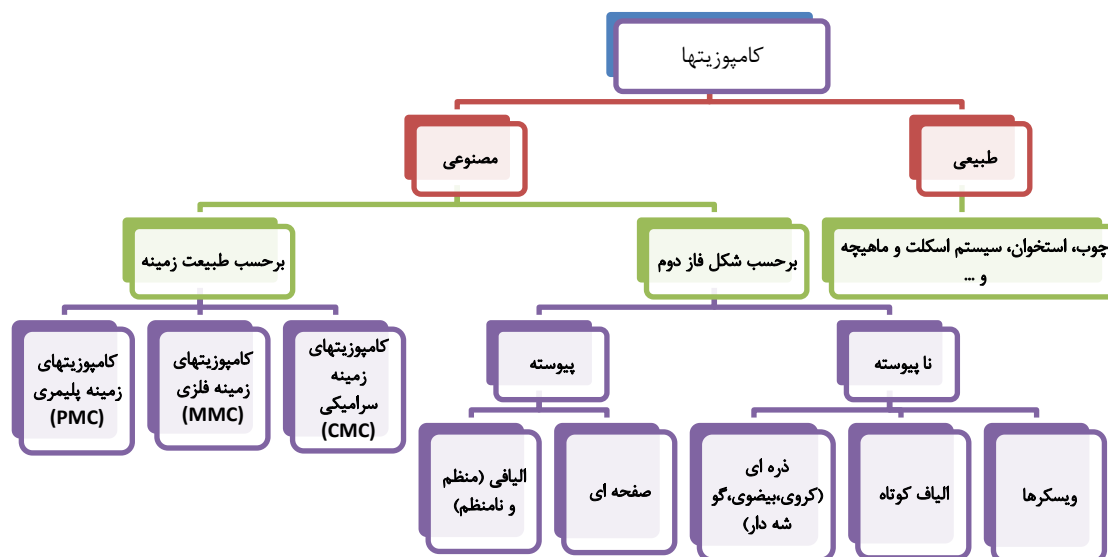
۲-۱ - معرفی کامپوزیت $Al_2O_3-ZrO_2$

سرامیک‌ها تنها گروه از مواد هستند که در دماهای بالا تحت شرایط دشوار کاری از قبیل اتمسفر اکسیدی، محیط‌های خورنده شیمیایی و ... قابل استفاده‌اند و دارای سختی، استحکام و مدول الاستیک بالاتری از فلزات و پلیمرها می‌باشند. همچنین چگالی، ضریب انبساط حرارتی و هدایت الکتریکی و حرارتی کمی دارند. به ویژه چگالی و انبساط حرارتی کم سرامیک‌ها اهمیت زیادی در اغلب کاربردها دارد. بزرگترین نقطه ضعف سرامیک‌ها در مقایسه با دیگر مواد به ویژه فلزات، چقرمگی شکست^۱ فوق‌العاده پایین آنها است که در عمل این مواد را در برابر ترک بسیار حساس کرده است. بنابراین نیاز مبرمی به افزایش چقرمگی سرامیک‌ها احساس می‌شود. یکی از راه‌های مهم دستیابی به چقرمگی بالاتر، تهیه کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی است [۱۰].

۲-۱-۱ - کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی (CMC)

در شکل ۱-۲ دسته بندی کلی انواع سیستم‌های کامپوزیتی به طور شماتیک مشاهده می‌شود. در این بین، کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی (CMC) در سال‌های اخیر به شدت مورد توجه قرار گرفته و توسعه آنها به دلیل افزایش مقاومت شکست پایین سرامیک‌های یکپارچه به طور قابل توجهی گسترش یافته است. در CMC ویژگی‌های کامپوزیت به مقدار، اندازه، شکل و توزیع ذرات بستگی دارد و این وابستگی، مستقل از ویژگی‌های مکانیکی فاز زمینه و نوع پیوند است. در حالت پیوسته نیروی اعمال شده به طور مستقیم به زمینه و ذره اعمال می‌شود.

¹ FractureToughness



شکل ۲-۱. دسته بندی کلی انواع کامپوزیت‌ها [۱۱]

اگر این تنش از استحکام فصل مشترک بیشتر باشد، باعث ایجاد شکست در فصل مشترک می‌شود که به نوبه خود باعث ایجاد جوانه‌هایی برای ترک خواهد شد. از این رو سعی می‌شود در کامپوزیت‌های نوع ذره‌ای از نسبت طول به قطر بالا استفاده نشود تا این تنش در فصل مشترک کاهش یابد. در حالت کلی افزودن ذرات سخت باعث افزایش استحکام می‌شود در حالیکه ذرات نرم مانند گرافیت استحکام را کاهش می‌دهند و در هر دو نوع ذرات سخت و نرم به علت شکسته شدن فصل مشترک در تنش‌های کم باعث کاهش نرمی خواهد شد. استفاده از مواد نرم بیشتر در حالت فیبر مرسوم است چرا که باعث افزایش مقاومت به کشش در کامپوزیت‌ها خواهد شد.

در کامپوزیت‌های با تقویت‌کننده‌های ذره‌ای، چقرمگی نسبت به زمینه بدون تقویت‌کننده کاهش می‌یابد و افزایش مقدار فاز تقویت‌کننده نسبت عکس با چقرمگی دارد. علت این حالت وجود ضعف در فصل مشترک ذره-زمینه است که به راحتی زمینه پیشروی ترک را فراهم می‌کند.

آنچه به طور تقریبی در تمامی موارد در کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی دیده می‌شود افزایش سختی و مقاومت به سایش کامپوزیت است. افزایش استحکام کامپوزیت بستگی شدید به اندازه ذرات تقویت‌کننده و فصل مشترک فاز تقویت‌کننده-زمینه دارد [۱۱].

در شکل ۲-۲ تصویری از دسته‌بندی کامپوزیت‌های سرامیکی نشان داده شده است که بر اساس محل قرارگیری فاز دوم می‌باشد. همانطور که در تصویر مشاهده می‌شود کامپوزیت‌های سرامیکی به دو دسته‌ی میکرو و نانو کامپوزیت تقسیم شده‌اند.