

بررسی اثر فرآیند فعال‌سازی مکانیکی بر استحاله ساختاری

در زیرکونیا

محسن گلزار شهریⁱ؛ علی سعیدیⁱⁱ؛ علی شفیعیⁱⁱⁱ

چکیده

در این تحقیق، اثر فرآیند فعال‌سازی مکانیکی بر استحاله ساختاری در زیرکونیای مونوکلینیک بررسی شد. آزمایش‌ها نشان داد که استحاله ساختاری مونوکلینیک به تتراگونال در زیرکونیا بسیار کند صورت می‌گیرد، به طوری که پس از ۸ ساعت حرارت دادن در دمای 1250°C هیچگونه تغییر ساختاری در زیرکونیا مشاهده نشد. آزمایش‌های فعال‌سازی مکانیکی نشان داد که در پودر زیرکونیای خالص با ساختار مونوکلینیک فقط پس از ۴ ساعت آسیاکاری، پیک‌های شاخص ساختار تتراگونال در الگوی پراش اشعه ایکس به وضوح حاصل و پس از ۴۸ ساعت آسیاکردن، ساختار اولیه پودر (مونوکلینیک) بطور کامل حذف شد. درصد استحاله ساختاری انجام گرفته در هر نمونه و سرعت انجام این استحاله نیز بررسی شد. همچنین حضور ساختار کوبیک در زیرکونیای خالص پس از ۱۵۰ ساعت آسیاکردن اثبات شد. برای تشخیص ساختار کوبیک از تتراگونال در زیرکونیا از نظر کیفی، پیک‌های زوایای بالای 60° مد نظر قرار گرفت؛ ولی از نظر کمی با استفاده از روش مورد استفاده در این تحقیق به هیچ عنوان نمی‌توان درصد هر فاز را به دست آورد. با توجه به مکانیزم عمل آسیای گلوله‌ای می‌توان دلیل انجام این استحاله‌ها را افزایش فشار و دمای موضعی در پودر به واسطه برخوردی پراکنده بین گلوله‌ها و پودر دانست.

کلمات کلیدی

زیرکونیا، مونوکلینیک، تتراگونال، کوبیک، آسیاکاری.

The Effect of Mechanical Activation on Phase Transformation of Zirconia

M. Golzar-Shahri, A. Saidi and A. Shafyei

ABSTRACT

In this research, the effect of mechanical activation on phase transformation of monoclinic zirconia was investigated. It was revealed that the transformation of monoclinic to tetragonal at a temperature as high as 1250°C is very slow. Milling of pure zirconia with monoclinic structure facilitates this phase transformation. The XRD patterns of the milled samples show that after 4 hrs tetragonal peaks are appeared and after 48 hrs phase transformation is completed. The kinetics of this transformation was also studied and the corresponding correlation was proposed. Cubic structure could also been obtained after 150 hrs milling. The sharp increase of the pressure and temperature at the collision points of the balls are the main reasons for this phase transformation at the ambient overall temperature.

KEYWORDS

Zirconia, Monoclinic, Tetragonal, Cubic, Milling.

i دانشجوی کارشناسی ارشد؛ دانشکده مهندسی مواد؛ دانشگاه صنعتی اصفهان: mgshahri@yahoo.com

ii استاد؛ دانشکده مهندسی مواد؛ دانشگاه صنعتی اصفهان: a.saidi@cc.iut.ac.ir

iii استادیار؛ دانشکده مهندسی مواد؛ دانشگاه صنعتی اصفهان: shafyei@cc.iut.ac.ir

پودر زیرکونیا با خلوص ۹۹٪ به عنوان ماده اولیه استفاده شد. برای بررسی‌های تفرق اشعه X از دستگاه XRD مدل فیلیپس با تیوپ Cu-K α استفاده شد. آنالیز XRD پودر اولیه، حضور فاز مونوکلینیک را نشان داد. به وسیله دستگاه SEM مدل فیلیپس XL30، ۱۹۹۳ نیز اندازه ذرات آن حدود ۱ میکرون تخمین زده شد.

آزمایش‌های فعال‌سازی مکانیکی در یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای ساخت شرکت فرایژوش زاینده رود اصفهان مدل FP2 صورت گرفت. محفظه آسیا از جنس فولاد ابزار X210CrW12 و گلوله‌ها از جنس فولاد بلبرینگ (سختی ۵۵HRC) بود. در این آزمایش‌ها از ۴ گلوله با قطر ۲۰ میلیمتر استفاده شد و نسبت وزنی گلوله به پودر ۴۰ به ۱ و ۶۰ به ۱ در نظر گرفته شد. سرعت چرخش محفظه آسیا برای تمامی آزمایش‌ها ۶۰۰ دور در دقیقه بود. برای بررسی اثر دما بر استحاله ساختاری در زیرکونیا نیز از یک کوره لوله‌ای استفاده شد. حداکثر دمای کاری این کوره برای زمان‌های طولانی ۱۳۰۰°C بود.

۳- روش انجام آزمایش‌ها

در این تحقیق استحاله ساختاری زیرکونیای α با ساختار مونوکلینیک به زیرکونیای β با ساختار تتراگونال و زیرکونیای γ با ساختار کوبیک بررسی شد. قدم اول، آنالیز نمونه خام بود، که نتایج آنالیز XRD حضور ساختار مونوکلینیک را به‌طور کامل در نمونه تأیید کرد. برای بررسی استحاله در زیرکونیای مونوکلینیک، طی دو مرحله واکنش‌ها انجام گرفت:

مرحله اول: بررسی استحاله ساختاری $\alpha \rightarrow \beta$ در زیرکونیا در این مرحله، ابتدا اثر درجه حرارت بر استحاله $\alpha \rightarrow \beta$ مورد تحقیق و بررسی شد. با توجه به این‌که در مراجع، حداکثر دمای تعادلی برای استحاله $\alpha \rightarrow \beta$ در زیرکونیا ۱۲۰۰°C ذکر شده است [۵]، ۴ نمونه پودری در دماهای ۱۲۰۰°C و ۱۲۵۰°C به مدت زمان ۴ و ۸ ساعت حرارت داده شد. این آزمایش‌ها در کوره استوانه‌ای انجام گرفت و تمامی نمونه‌ها پس از گذراندن زمان مورد نظر در دماهای یاد شده سریعاً سرد شدند. پس از انجام این آزمایش‌ها نمونه‌ها با آنالیز XRD فازبندی شدند.

برای تعیین اثر فرایند فعال‌سازی مکانیکی بر استحاله ساختاری $\alpha \rightarrow \beta$ تعداد ۶ نمونه در زمان‌های ۲، ۴، ۸، ۱۶، ۲۴، ۴۸ ساعت آسیاکاری شد. آزمایش‌های فعال‌سازی مکانیکی در آسیای سیاره‌ای انجام گرفت. نسبت وزنی گلوله به پودر ۴۰ به ۱ بود و تعداد گلوله‌ها در تمامی آزمایش‌ها ۴ عدد ثابت در نظر

آلیاژسازی مکانیکی فرآیندی است که در آن مخلوط پودری در یک آسیا در معرض برخوردی پراورزی گلوله‌ها قرار می‌گیرد. این فرآیند اغلب در محیط اتمسفر خنثی انجام می‌شود. در حین آلیاژسازی مکانیکی دو رخداد مهم جوش خوردن و شکستن مکرر ذرات پودر اتفاق می‌افتد. اگر سرعت جوش خوردن ذرات با سرعت شکستن برابر باشد و اندازه متوسط آنها ثابت بماند، فرآیند فعال‌سازی رخ می‌دهد [۲] و [۱].

فعال کردن مکانیکی مواد جامد یکی از شاخه‌های علم مکانوشیمی است. مکانوشیمی شاخه‌ای از علم است که در مورد تحولات شیمیایی و فیزیکی-شیمیایی مواد در اثر انرژی مکانیکی بحث می‌کند. در این روش به کمک کار مکانیکی، مواد جامد را فعال می‌سازند. به عبارت دیگر، براساس تعاریف پذیرفته شده، که به وسیله‌ی هینیک (Heinicke) و بریاگین (Buryagin) ارائه شده است [۳]، مکانوشیمی علم شروع و تسریع واکنش‌ها و تحولات شیمیایی در حالت گاز، مایع و جامد با استفاده از انرژی مکانیکی است.

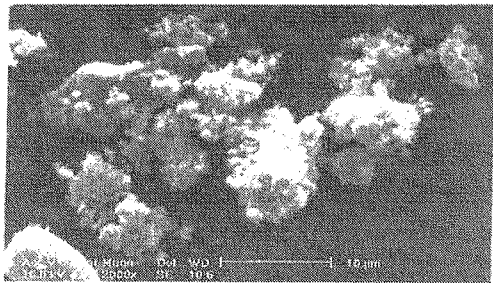
امروزه فرآیند فعال‌سازی مکانیکی (MA) به‌عنوان یک فرآیند دمای پایین، کاربرد وسیعی در صنعت پیدا کرده است. یکی از مهم‌ترین زمینه‌های کاربردی فعال‌سازی مکانیکی صنایع هیدرومتالورژی و معدنی است. تحقیقات زیادی در این زمینه صورت گرفته است و مکانیزم‌های متعددی برای تشریح تأثیر فعال‌سازی مکانیکی بر سرعت فرآیندهای هیدرومتالورژیکی پیشنهاد شده است [۴].

با توجه به استفاده روزافزون زیرکونیم در صنایع هسته‌ای، این فلز از اهمیت بسیار بالایی برخوردار شده است و به زیرکونیا به عنوان ماده اولیه تولید زیرکونیم توجه شده است. زیرکونیا سه پلی‌مورف متفاوت با ساختارهای مونوکلینیک، تتراگونال و کوبیک از خود نشان می‌دهد. همچنین ثابت شده است که یک حالت اورتورومبیک فشار بالا نیز دارد. ساختار مونوکلینیک تا دمای حدود ۱۲۰۵°C (۱۴۷۸K) پایدار است که در این دما به ساختار تتراگونال تبدیل می‌شود. ساختار تتراگونال تا دمای ۱۹۰۰°C (۲۱۷۳K) پایدار بوده و از آن پس فاز کوبیک تا نقطه ذوب آن؛ یعنی ۲۶۷۷°C (۲۹۵۰K) پایدار است [۵].

در این تحقیق، اثر آسیاکاری بر استحاله ساختاری مونوکلینیک به کوبیک ($\alpha \rightarrow \gamma$) در زیرکونیا بررسی و سرعت انجام استحاله $\alpha \rightarrow \beta$ نیز مورد مطالعه قرار شده است.

ساختار مونوکلینیک می‌توان به خوبی حضور ساختار مونوکلینیک را در نمونه اولیه اثبات کرد.

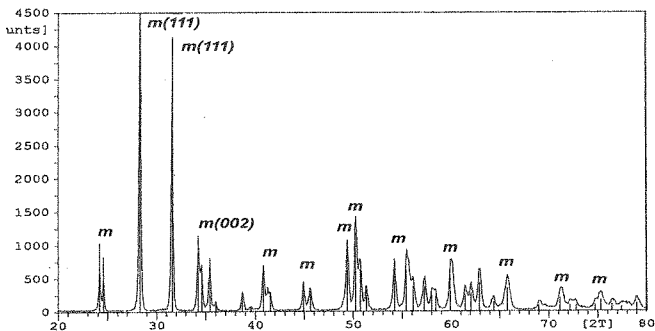
شکل (۲) نیز تصویر SEM پودر زیرکونیای اولیه را نشان می‌دهد:



شکل (۲) تصویر SEM پودر اولیه

شکل (۳) الگوی پراش اشعه X را برای نمونه‌ای که ۸ ساعت در دمای 1250°C قرار داشته است، نشان می‌دهد. با توجه به این الگو و مراجعه به کارت‌های ICDD با اطمینان می‌توان حضور ساختار مونوکلینیک را تایید کرد. دلیل این موضوع را می‌توان به انرژی اکتیواسیون بالای استحاله $\alpha \rightarrow \beta$ نسبت داد و یا احتمال دیگر سرعت بسیار پایین استحاله فازی در دمای مورد نظر است. این سرعت پایین استحاله در مورد استحاله روتیل به آناتاز در دمای تعادلی تجربه شده و حداقل زمان لازم برای استحاله ۴۸ ساعت ذکر شده است [۸].

Error



شکل (۳): الگوی پراش اشعه X برای نمونه‌ای که ۸ ساعت در دمای 1250°C قرار داشته است

از آزمایش‌های گرم کاری می‌توان نتیجه گرفت که در دمای 50°C بالای دمای تعادلی استحاله و تا زمان ۸ ساعت، استحاله ساختاری در زیرکونیای مونوکلینیک انجام پذیر نیست و به احتمال فراوان به دماهای بالاتر و زمان‌های طولانی‌تر نیاز دارد که بیانگر بالا بودن انرژی اکتیواسیون این واکنش است.

شکل (۴) الگوی پراش اشعه X را برای نمونه‌ای که ۲ ساعت در دمای محیط آسیا شده است، نشان می‌دهد.

با دقت در این شکل می‌توان تغییراتی را در شدت پیک‌های مونوکلینیک مشاهده کرد. همچنین می‌توان به وجود آمدن

گرفته شد. سرعت چرخش آسیا نیز ثابت و برابر با ۶۰۰ دور در دقیقه انتخاب شد.

برای بررسی سرعت استحاله $\alpha \rightarrow \beta$ با فرآیند فعال‌سازی مکانیکی نیز از فرمول (۱) استفاده شد [۶] و در صد فازهای α و β در هر نمونه محاسبه شد. در این رابطه I نشان‌دهنده شدت پیک‌های صفحاتی است که به صورت اندیس آورده شده است. T بیانگر فاز تتراگونال و M بیانگر فاز مونوکلینیک می‌باشد. با توجه به مقادیر به دست آمده برای هر نمونه سرعت استحاله بررسی شد. قابل ذکر است که فرمول مذکور تنها برای مخلوط فازهای مونوکلینیک و تتراگونال صادق است.

$$\% \alpha = \frac{I_{(\bar{1}11)M} + I_{(111)M}}{I_{(\bar{1}11)M} + I_{(111)M} + I_{(111)T}} \quad (1)$$

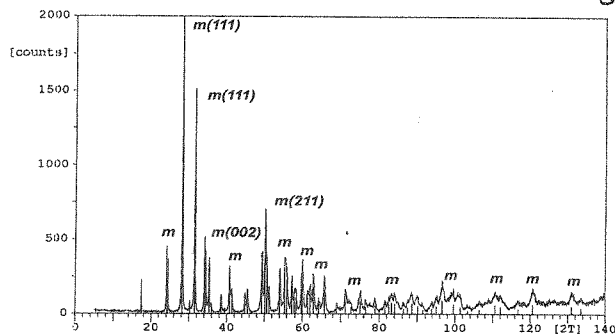
مرحله دوم: بررسی استحاله ساختاری $\alpha \rightarrow \gamma$ در زیرکونیای خالص

در این مرحله برای بررسی اثر نسبت وزنی گلوله به پودر و زمان آسیاکاری بر استحاله $\alpha \rightarrow \gamma$ سه نمونه آسیا شد. نمونه اول با نسبت وزنی گلوله به پودر ۴۰ به ۱ و دو نمونه بعدی با نسبت وزنی گلوله به پودر ۶۰ به ۱ و سرعت چرخش آسیا برابر ۶۰۰ RPM آسیاکاری شد. نمونه اول ۱۰۰ ساعت و دو نمونه بعدی به مدت ۱۰۰ و ۱۵۰ ساعت آسیا شد. پس از انجام آزمایش‌های فعال‌سازی مکانیکی، نمونه‌ها تحت آنالیز XRD قرار گرفتند.

ع- یافته‌ها و بحث

شکل (۱) آنالیز XRD را برای پودر زیرکونیای اولیه نشان

می‌دهد:



شکل (۱): الگوی پراش اشعه X پودر اولیه

با توجه به استانداردها، پیک‌های اصلی ساختار زیرکونیای مونوکلینیک در زوایای $2\theta_1 = 28/233$ ، $2\theta_2 = 31/513$ ، $2\theta_3 = 34/212$ ظاهر می‌شود که به ترتیب به صفحات کریستالی $(1\bar{1}1)$ ، (111) ، (002) مربوط است [۷].

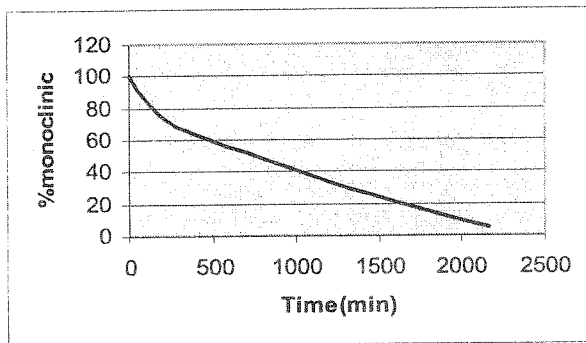
با دقت در این شکل و مراجعه به کارت‌های ICDD (International Center of Diffraction Data) مربوط به

نمونه به دست آورد. جدول (۱) اطلاعات به دست آمده از الگوهای پراش و با استفاده از فرمول (۱) را لیست می‌کند.

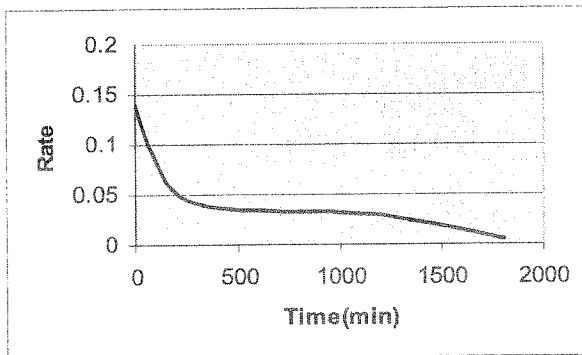
جدول (۱): درصد فاز α به دست آمده در هر نمونه با استفاده از فرمول (۱)

زمان آسیاکردن	نمونه خام	۲ ساعت	۴ ساعت	۸ ساعت	۱۶ ساعت	۲۴ ساعت	۳۶ ساعت
درصد مونوکلینیک	۱۰۰	۸۲	۷۰	۶۰	۴۲	۲۸	ناچیز

اگر نمودار درصد α بر حسب زمان آسیاکردن رسم شود، نمودار شکل (۶) به دست می‌آید. شکل (۷) نیز معادله سرعت تولید فاز β $(-\frac{d\alpha}{dT})$ را بر حسب زمان آسیاکاری نشان می‌دهد.



شکل (۶): درصد فاز α بر حسب زمان آسیاکاری



شکل (۷): نمودار $(-\frac{d\alpha}{dT})$ (سرعت انجام استحاله) بر حسب زمان آسیاکاری

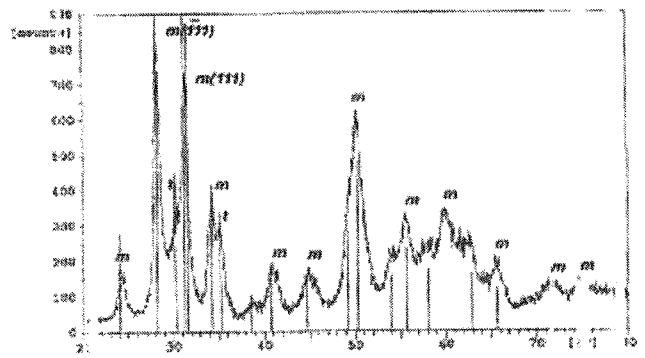
معادله سرعت واکنش‌ها بطور کلی بصورت زیر نوشته می‌شود [۱۰]:

$$Rate = k[\alpha]^n \quad (۲)$$

n : درجه واکنش یا نحوه تغییرات سرعت با غلظت ماده اولیه
 k : ثابت سرعت

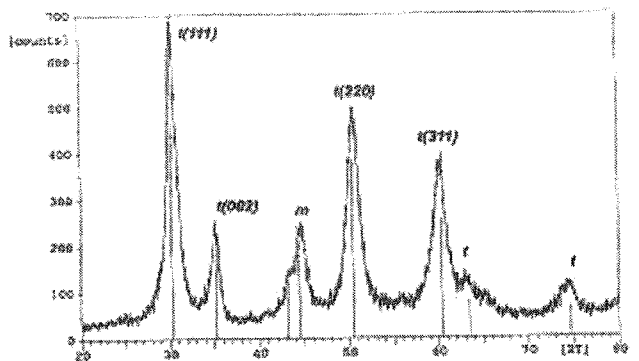
برای به دست آوردن درجه واکنش و ثابت سرعت واکنش می‌توان معادله $Ln(Rate)$ را بر حسب $Ln[\alpha]$ رسم کرد. در این صورت n ضریب زاویه (شیب خط یا منحنی) و k عرض

پیکهای با شدت خیلی کم را نیز مشاهده کرد. پیکهای اصلی ساختار تتراگونال تحت زوایای $2\theta_1 = 30/30.9$ ، $2\theta_2 = 50/59.8$ ، $2\theta_3 = 60/29.8$ شکل می‌گیرد که به ترتیب به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) مربوط است [۸]. توجه به شکل (۴) نشان می‌دهد که پیکهای اصلی مونوکلینیک پهن تر شده اند و روی هر پیک پیکهای کوچکی شکل گرفته است که همان پیکهای ساختار تتراگونال است و این می‌تواند دلیلی بر شروع پیدایش ساختار تتراگونال باشد. همچنین پهن تر شدن پیکها دلیل مناسبی برای ریز شدن اندازه ذرات در پودر زیرکونیاست [۹].



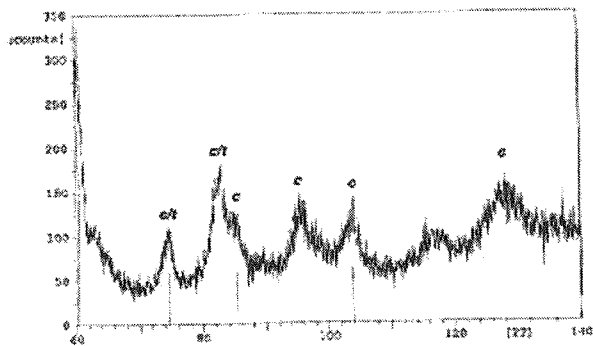
شکل (۴): الگوی پراش اشعه X برای نمونه‌ای که ۲ ساعت آسیا شده است

شکل (۵) الگوی پراش اشعه X را برای نمونه‌ای که ۴۸ ساعت آسیا شده است، نشان می‌دهد. با توجه به این تصویر می‌توان به خوبی پایان استحاله فازی $\alpha \rightarrow \beta$ را نشان داد. همان‌گونه که در تصویر مشخص است پیکهای اصلی ساختار تتراگونال وضوح کامل یافته‌اند و پیکهای اصلی ساختار مونوکلینیک محو شده‌اند. با مقایسه شکل (۵) و شکل (۱) انجام شگفت‌انگیز استحاله ساختاری مونوکلینیک به تتراگونال پس از ۴۸ ساعت آسیاکاری به خوبی قابل اثبات است.

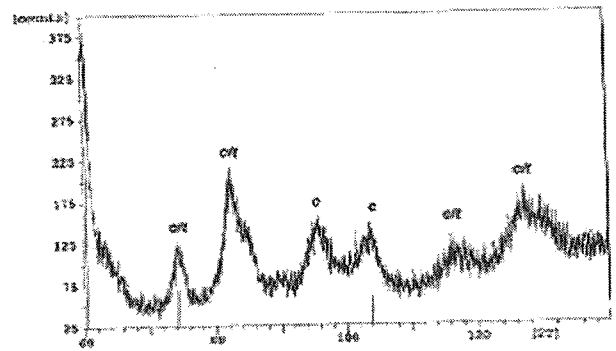


شکل (۵): الگوی پراش اشعه X برای نمونه‌ای که ۴۸ ساعت آسیا شده است

با استفاده از فرمول (۱) می‌توان درصد هر فاز را در هر



شکل (۱۲): الگوی پراش اشعه X تحت زوایای بالاتر از ۶۰ برای نمونه‌ای که ۱۰۰ ساعت آسیا شده است.



شکل (۱۰): الگوی پراش اشعه X تحت زوایای بالاتر از ۶۰ برای نمونه‌ای که ۴۸ ساعت آسیا شده است.

۵- نتیجه

۱- به دلیل بالا بودن انرژی اکتیواسیون استحاله $\alpha \rightarrow \beta$ زمان بسیار طولانی برای انجام استحاله مذکور حتی در دماهای بالا لازم است. به طوری که پس از ۸ ساعت حرارت در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد تقریباً هیچ استحاله‌ای در زیرکونیا صورت نگرفت.

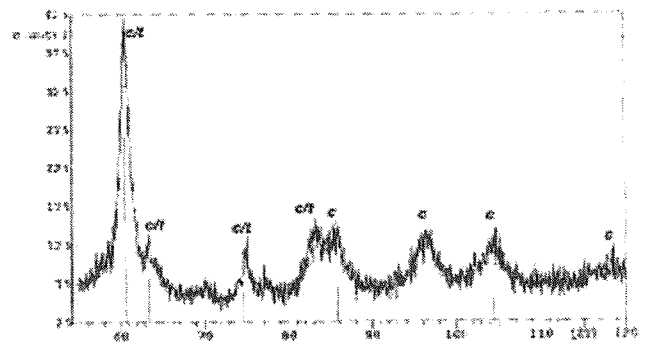
۲- به وسیله فرآیند فعال‌سازی مکانیکی استحاله $\alpha \rightarrow \beta$ در دمای اتاق و زمان‌های کوتاه‌تر و بدون مواد افزودنی انجام شد. ۳- دلایل تسریع این استحاله ساختاری را می‌توان ضربات مکانیکی و افزایش موضعی فشار و دما و همچنین ریز شدن ذرات (پهن شدن پیکها) ذکر کرد.

۴- به وسیله فرآیند فعال‌سازی مکانیکی پس از زمان ۳۶ ساعت استحاله فاز $\alpha \rightarrow \beta$ تقریباً کامل شد و سرعت این استحاله از رابطه زیر به دست آمد:

$$Rate = k[\alpha]^n = 293 [\alpha]^{0.47}$$

۵- تبدیل ساختار تتراگونال به کوبیک با فرآیند فعال‌سازی مکانیکی در زمان‌های بیشتر از ۳۶ ساعت انجام پذیر است؛ لیکن این تبدیل در زمان ۱۵۰ ساعت محرز است. این تشخیص از روی پیک‌های زوایای بالاتر از $2\theta = 60$ به دست می‌آید.

۶- با توجه به مطالب ذکر شده می‌توان گفت شروع استحاله تتراگونال به کوبیک لزوماً پس از پایان استحاله مونوکلینیک به تتراگونال انجام نمی‌گیرد و احتمال تداخل زمانی این دو استحاله زیاد است.



شکل (۱۱): الگوی پراش اشعه X تحت زوایای بالاتر از ۶۰ برای نمونه‌ای که ۱۵۰ ساعت آسیا شده است.

با توجه به مطالب فوق می‌توان حضور فاز γ را در نمونه‌ای که ۱۵۰ ساعت آسیاکاری شده است، اثبات کرد. برای این که بتوان به طور قطعی در مورد حضور فاز کوبیک نظر داد نمونه‌ای که ۱۰۰ ساعت آسیا شده بود و نسبت وزنی گلوله به پودر آن ۶۰ به ۱ بود نیز در زوایای بالای ۶۰ آنالیز شد. فرض بر آن بود که اگر پیک‌های $2\theta = 63$ ، $2\theta = 85$ و $2\theta = 117$ که در نمونه آخر پدیدار شده اند، در این نمونه نیز دیده شوند و شدت آنها کمتر از نمونه ۱۵۰ ساعت آسیا شده باشد، نظریه حضور فاز کوبیک قطعیت یابد. چون در این صورت پیک‌هایی که مشخصه فاز کوبیک هستند، پس از ۱۰۰ ساعت آسیاکاری به دست آمده‌اند و پس از ۱۵۰ ساعت آسیاکاری بر شدت آنها افزوده شده است. شکل (۱۲) الگوی پراش اشعه X این نمونه را نشان می‌دهد. توجه به این شکل تمامی فرضیات بالا را تأیید می‌کند؛ زیرا در این شکل نیز پیک‌های $2\theta = 63$ ، $2\theta = 85$ و $2\theta = 117$ به وجود آمده‌اند و شدت آنها نیز از شدت این پیک‌ها در نمونه ۱۵۰ ساعتی کمتر است.

۶- مراجع

- [۲] حبیبی، ا؛ "آشنایی با زیرکونیا (ترجمه)"، شرکت تحقیقات صنایع سرامیک ایران، ۱۳۷۱.
- [۳] ستوده، ن؛ سعیدی، ع؛ بررسی اثر فرآیند آسیاکاری بر روی استحاله ساختاری در TiO_2 ، مجموعه مقالات هفتمین کنگره انجمن مهندسين متالورژی ایران،

- [۱] صدرنژاد، خ؛ فرآیندهای سینتیکی در مهندسی مواد و متالورژی، انتشارات امیرکبیر تهران، ۱۳۷۲.

- [8] Habashi, F., "Handbook of Extractive Metallurgy", Vol. 4, Wiley-VCH Company, 1997.
- [9] Lin, J. and Duh, J., "The Use of X-Ray Line Profile Analysis in the Tetragonal to Monoclinic Phase Transformation of Ball milled, As-sintered and Thermally Aged Zirconia Powders", J. mater. Sci., Vol. 32, PP. 4901-4908, 1997
- [10] ICDD Card No.270997
- [11] ICDD Card No.140534
- [12] ICDD Card No.070343
- صفحات ۹۵۵-۹۴۷، دانشگاه صنعتی شریف، مهرماه ۱۳۸۲
- [4] L.Lu and M.O.Lai, "Mechanical Alloying", Kluwer Academic Publisher, Boston, 1998
- [5] McCormick, P.G and Froes, F.H, "The Fundamentals of Mechanochemical Processing", JOM, PP. 6465 , Nov. 1998
- [6] Butyagin, P., "Mechanochemical Synthesis: Mechanical and Chemical Factors", J. Mater. Sys Pro., Vol. 8, PP. 205-211, 2000.
- [7] Balaz, P., "Extractive Metallurgy of Activated Minerals", Elsevier, Amsterdam, 2000.

