

تأثیر اکسیدنیوبیوم (Nb_2O_5) بر روی رفتار تف جوشی کامپوزیت $Al_2O_3-ZrO_2$

حسین خوارزمی پور*^۱، خلیل رنجبر^۲

۱- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، واحد اهواز، دانشگاه آزاداسلامی، اهواز، ایران

۲- استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران

*عهده دار مکاتبات: hossienkharazmipoor953@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۳/۲۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۵/۰۹)

چکیده: در این تحقیق تأثیر افزودن اکسید نیوبیوم بر ریز ساختار و پایداری فاز زیرکونیا در نمونه تف جوشی کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا پس از آسیابکاری مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از پودر های آلومینا و زیرکونیا به عنوان مواد اولیه و از پودر اکسید نیوبیوم به عنوان ماده افزودنی استفاده شد. تمام کامپوزیت های آلومینا-زیرکونیا دارای زیرکونیا ثابت برابر با ۱۰ درصدوزنی هستند و اکسید نیوبیوم به میزان ۱ درصدوزنی به نمونه های کامپوزیت افزوده شد. پودرهای کامپوزیت بصورت محوری تحت فشار درون قالب قرص مانند قرار گرفتند، سپس نمونه ها در دمای ۱۳۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت درون کوره عملیات حرارتی تف جوشی شدند. در شناسایی فازها از پراش اشعه ایکس و برای بررسی ریزساختارها از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. بررسی ها و نتیجه آزمایشات نشان داد که اکسید نیوبیوم تأثیر شگرفی بر چگالی تف جوشی دارد و چگالی را تا ۳/۷۵ گرم بر سانتیمترمکعب افزایش داد. از طرف دیگر اندازه دانه های زمینه پس از تف جوشی تا ۲/۱۹ میکرون افزایش یافته و از میزان فاز های تتراگونال به میزان زیادی کاسته شد. در این تحقیق تأثیر این اکسید بر مکانیزم تف جوشی کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا و همچنین پایداری فاز تتراگونال زیرکونیا مورد بحث و تحلیل قرار گرفته است.

واژه های کلیدی:

کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا، اکسیدنیوبیوم، اندازه دانه، فاز زیرکونیا، تف جوشی.

۱- مقدمه

های آلومینا در کاربردهایی که احتیاج به مقاومت به شکست بالاتری دارند، تولید شده اند [۲-۶]. آلومینا-زیرکونیا 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، تتراگونال، مکعبی [۷]. کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا به دلیل خواص مکانیکی عالی خود شامل سختی، استحکام، چقرمگی بالا و مقاومت در برابر سایش به طور گسترده برای کاربردهای مختلف از قبیل قطعات سایشی، ابزار

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]. در سالهای اخیر، بهبود خواص سرامیک ها منجر به معرفی کامپوزیت های پایه سرامیکی که کاربرد بسیاری در صنعت دارا می باشند گردیده است. کامپوزیتهای آلومینا-زیرکونیا با هدف جانشینی سرامیک

سازنده مرکب) با ۱ درصد وزنی به کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا اضافه می شود. همچنین از اتیلن گلیکول با فرمول شیمیایی $(C_2H_6O_2)$ برای متراکم سازی پودرها در هنگام تولید نمونه های خام اولیه استفاده شده است. 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

Nb ₂ O ₅ (wt %)	ZrO ₂ (wt %)	Al ₂ O ₃ (wt %)	نمونه
۱	-	۹۹	Al ₂ O ₃ + Nb ₂ O ₅
-	۱۰	۹۰	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ (ZTA)
۱	۱۰	۸۹	ZTA + Nb ₂ O ₅

آسیاب مورد استفاده در این تحقیق از نوع آسیاب سیاره ای پارانرژی 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. جهت چسبندگی بهتر پودرها در هنگام اعمال فشار معادل ۳۰۰ مگاپاسگال از اتیلن گلیکول استفاده شد. برای تهیه نمونه های کامپوزیتی قرصی شکل از یک استوانه ای توخالی با قطر ۱۰ میلیمتر استفاده شد. نمونه به دست آمده استوانه ای شکل همانند قرص دارای ارتفاع تقریباً ۳ میلیمتر و قطر ۱۰ میلیمتر می باشد. نمونه های بدست آمده در سه دمای ۱۳۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت با نرخ گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه در کوره الکتریکی مدل Amagams عملیات حرارتی گردیدند.

برش، ایمپلنت های بیوپزشکی، قطعات ساختاری، قطعات مورد کاربرد در فضاپیماها و قطارهای سریع السیر استفاده می شود [۲-۶]. در سال ۲۰۱۵ حسن و همکارانش [۷] در مطالعات خود اثر اکسیدنیویوم بر روی کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا بررسی کردند و نشان دادند افزودن اکسیدنیویوم علاوه بر اینکه چگالی تف جوشی را بهتر می کند، سختی و چقرمگی را نیز افزایش می دهد. در سال ۲۰۱۴ حسن و همکارانش [۸] در مطالعات خود اثر اکسیدنیویوم بر روی سرامیک های آلومینایی بررسی نمودند و نشان دادند که با افزایش درصد وزنی اکسید نیویوم سختی، چقرمگی و چگالی نمونه تف جوشی شده افزایش و باعث کاهش تخلخل می شود. همچنین افزایش در دمای تف جوشی چگالی را افزایش و تخلخل را کاهش می دهد. یانگ و همکارانش [۹] در سال ۲۰۰۸ در مطالعات خود نشان دادند که با افزایش درصد وزنی اکسید نیویوم، چگالی نمونه ها و اندازه دانه آلومینا افزایش می یابد. 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 و سختی، بیش از هر خواص دیگر مورد توجه واقع شده اند. 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 اکسیدنیویوم بر روی تف جوشی تاثیر دارد. در این تحقیق تاثیر اکسیدنیویوم بر چگالی تف جوشی و پایداری فاز زیرکونیا بر کامپوزیت $Al_2O_3-10ZrO_2$ مورد بررسی قرار گرفت. از آسیابکاری مکانیکی جهت خردایش و همگن سازی اندازه ذرات و اختلاط اجزاء پودری استفاده گردید.

۲- مواد و روش انجام 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. اکسیدنیویوم با خلوص ۹۹/۷ درصد (شرکت

اشاره به شدت پیک های فازهای مونوکلینیک و تتراگونال دارد [۱۱-۱۲].

$$X_m = \frac{I(111)_m + I(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_m}{I(111)_m + I(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_m + I(101)_t} \quad (2)$$

$$X_t = \frac{I(101)_t}{I(101)_t + I(111)_m + I(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_m} \quad (3)$$

۳- نتایج و بحث

همان طور که در شکل (۱) مشاهده می شود چگالی تمام نمونه ها با افزایش دما افزایش می یابد و دما تاثیر بسزائی بر تف جوشی نمونه می گذارد. افزودن اکسید نیوبوم به آلومینا خالص یا به آلومینا-زیرکونیا، چگالی را افزایش می دهد. یکی از دلایل افزایش چگالی با افزایش دما کاهش تخلخل ها است و همچنین افزودن اکسید نیوبوم رفتار فشرده سازی زمینه آلومینا را بهبود می بخشد که به دلیل شباهت شعاع یونی، یونهای Al^{+3} و Nb^{+5} است که نفوذ یون ها را در امتداد مرزخانه تسهیل میکند و در نتیجه منافذ جاهای خالی کاهش می یابد و با افزایش این عناصر مخصوصاً اکسید نیوبوم که با نفوذ درون این منافذ تخلخل را کاهش و چگالی را افزایش می دهد. چگالی برای نمونه های آلومینا-اکسید نیوبوم، آلومینا-زیرکونیا و آلومینا-زیرکونیا-نیوبیا در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد به ترتیب برابر با ۳/۷۸، ۳/۱۷ و ۳/۷۵ گرم بر سانتیمترمکعب است. در جدول (۲) خلاصه ای از درصد چگالی نسبی و درصد تخلخل کامپوزیت های تف جوشی شده در دماهای مورد نظر قابل مشاهده است. همان طور که از این جدول مشخص است افزودن اکسید نیوبوم باعث چگالی نسبی با افزایش دما می شود. همان طور که قابل مشاهده است نمونه آلومینا-اکسید نیوبوم بالاترین چگالی نسبی نسبت به بقیه نمونه ها دارد. یکی از دلایل کاهش چگالی نسبی نمونه آلومینا-زیرکونیا-اکسید نیوبوم نسبت به آلومینا-اکسید نیوبوم

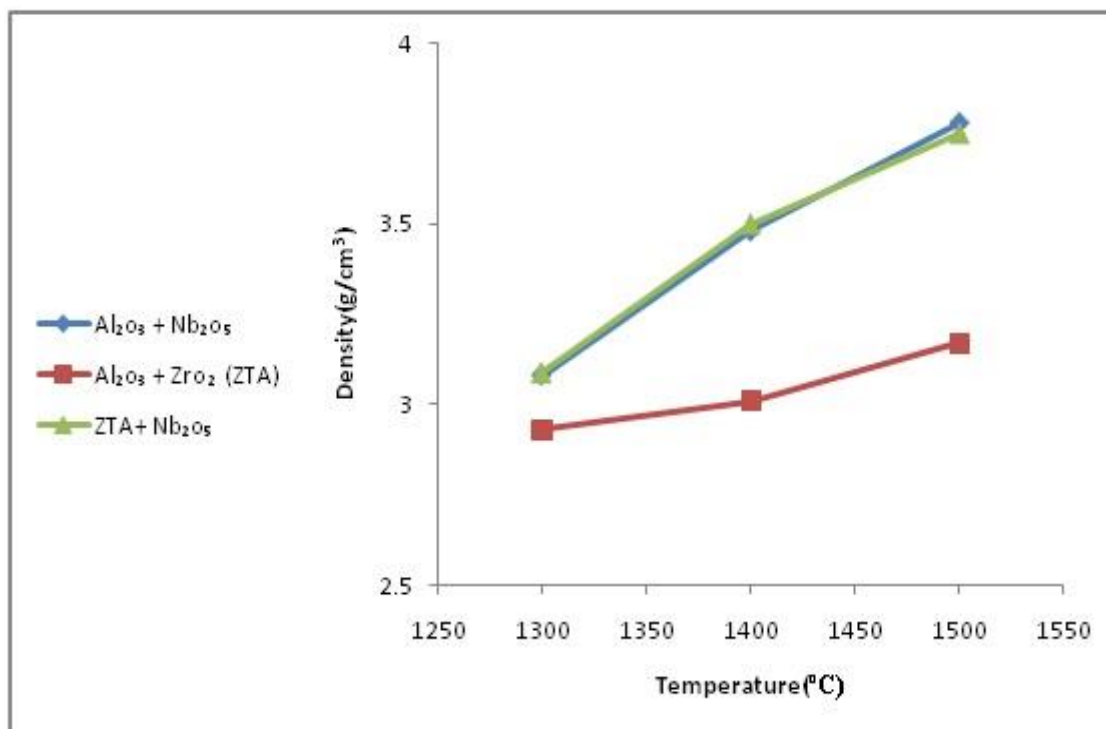
پس از فرآیند گرمایش، کوره خاموش و نمونه ها درون کوره تا دمای اتاق در اتمسفر هوا سرد شدند. اندازه گیری چگالی نمونه ها قبل از تف جوشی به روش ابعادی محاسبه گردید و محاسبه چگالی و تخلخل نمونه های تف جوشی شده به روش ارشمیدس، مطابق با استاندارد (ASTM C373) انجام شد چگالی نسبی که از تقسیم چگالی تف جوشی (چگالی 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 [۱۰]. که در آن ρ_{th} چگالی تئوری، X کسر وزنی آلومینا، Y کسر وزنی زیرکونیا و K کسر وزنی اکسید نیوبوم است.

$$\rho_{th} = \frac{100}{\left(\frac{X}{3.96}\right) + \left(\frac{Y}{5.68}\right) + \left(\frac{K}{5.22}\right)} \quad (1)$$

برای آماده سازی، 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 تف جوشی شده و مورفولوژی فازهای بدست آمده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA\\TESCAN-LMU استفاده شد و به منظور تعیین دقیق تر ترکیب شیمیایی از آنالیز عنصری (EDS) استفاده شد تا عناصر موجود در ترکیب هر نمونه مشخص شود. به منظور تعیین سختی از روش سختی سنجی ویکرز با استفاده از دستگاه سختی سنج مدل Wilson Wolpert UH930 استفاده گردید. آزمون سختی توسط اعمال نیروی ۳۰ نیوتن انجام شد و برای هر نمونه در سه نقطه سختی سنجی صورت گرفت که در نهایت، میانگین عدد بدست آمده به عنوان سختی نمونه ها در نظر گرفته 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 تتراگونال به ترتیب از رابطه (۲) و (۳) استفاده می شود. در اینجا X_m کسر وزنی مونوکلینیک، X_t کسر وزنی تتراگونال، I_t و I_m به ترتیب

دارد که مانع فشردگی ساختار می شود [۱۳]. اما در حالت کلی افزودن اکسیدنیوبیوم به کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا چگالی تف جوشی را نسبت به کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا ۱۸ درصد افزایش می دهد.

این است که علاوه بر تخلخل ها وجود زیرکونیا، مانع از فشردگی کامپوزیت می شود. همان طور که حلالیت پذیری جامد زیرکونیا در آلومینا کوچک است، مقدار بیش از ۵ درصد حجمی ذرات زیرکونیا استفاده برای ساخت کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا به عنوان یک فاز جداگانه در ساختار آلومینا وجود



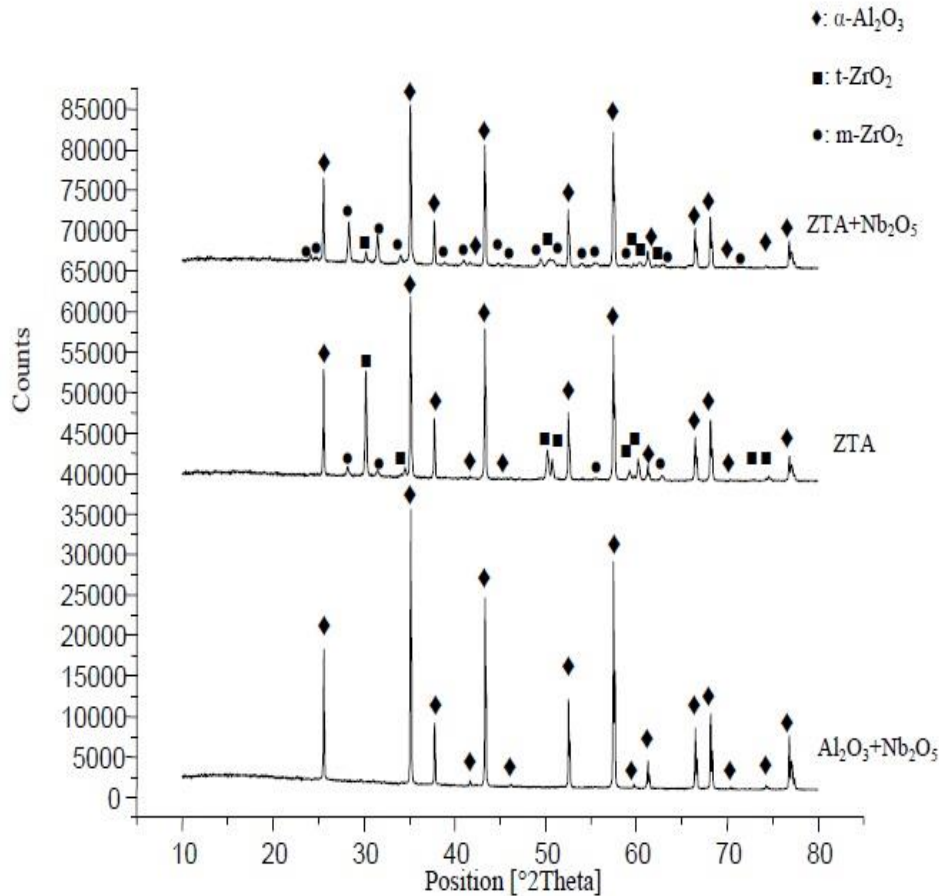
شکل (۱): چگالی نمونه ها بر حسب دماهای مختلف

جدول (۲): درصد چگالی نسبی و تخلخل در دماهای مختلف تف جوشی

۱۵۰۰		۱۴۰۰		۱۳۰۰		نمونه
تخلخل	چگالی نسبی	تخلخل	چگالی نسبی	تخلخل	چگالی نسبی	
۵	۹۵	۱۲	۸۸	۲۲	۷۸	Al ₂ O ₃ + Nb ₂ O ₅
۲۳	۷۷	۲۷	۷۳	۲۹	۷۱	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ (ZTA)
۹	۹۱	۱۵	۸۵	۲۵	۷۵	ZTA + Nb ₂ O ₅

است. درصد فاز تتراگونال و مونوکلینیک در نمونه آلومینا-زیرکونیا برابر با ۸۸/۸۵ و ۱۱/۱۵ درصد است. اندازه ذره زیرکونیا نیز برابر با ۰/۲ میکرون می باشد.

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های تف جوشی شده در شکل (۲) نشان داده شده است. در نمونه های آلومینا-زیرکونیا فاز زیرکونیا به دو صورت تتراگونال و مونوکلینیک قابل مشاهده



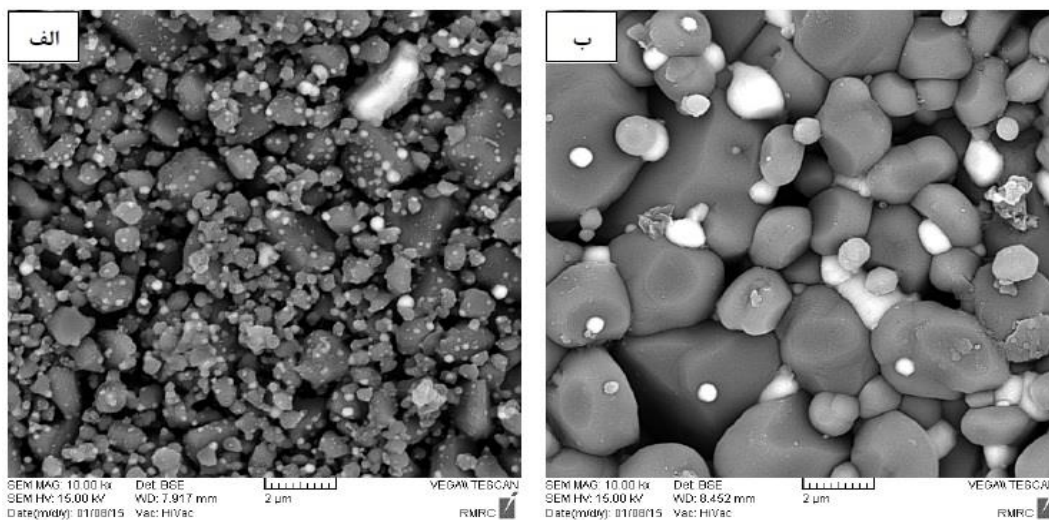
شکل (۲): الگوهای پراش نمونه های تف جوشی شده در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد

شدید را به افزایش اندازه ذرات زیرکونیا نسبت داد که به حدود ۰/۷ میکرون می رسد. بنابراین، ریز شدن اندازه زیرکونیا به عنوان عاملی برای پایداری فاز تتراگونال و افزایش مقدار آن در نمونه ها بشمار می رود. افزایش اندازه ذرات زیرکونیای تتراگونال منجر به کاهش پایداری آن و تسریع دگرگونی تتراگونال به مونوکلینیک در اثر سرد شدن می شود. کاهش اندک و نسبی شدت پیک ها نمونه آلومینا-زیرکونیا در حضور اکسیدنیوبیوم می تواند ناشی از تاثیر اکسیدنیوبیوم و تشکیل فاز مایع باشد. این نتیجه (تشکیل فاز مایع) در نتایج چگالی تف جوشی و اندازه دانه های زمیته کاملاً مشهود است. به عبارت دیگر با توجه به تشکیل فاز مایع جزئی در مرز دانه های زمینه یعنی تشکیل فاز آمورف موجب کاهش نسبی شدت پیک ها

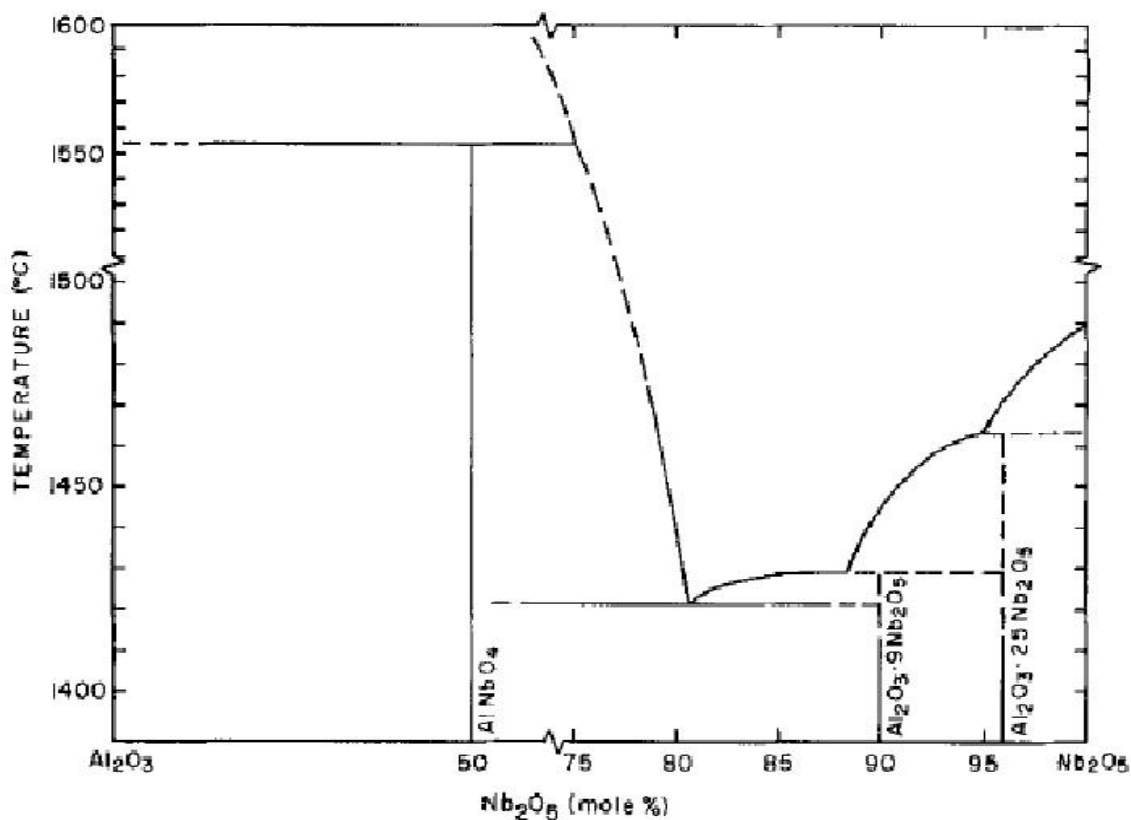
میانگین اندازه ذرات زیرکونیا در ترکیبات آلومینا-زیرکونیا و آلومینا-زیرکونیا-اکسیدنیوبیوم در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد از روی ریزساختار نمونه ها که در شکل (۳) نشان داده شده، محاسبه گردید. زمانی که اکسید نیوبیوم به نمونه آلومینا-زیرکونیا اضافه می شود درصد کسر وزنی فاز تتراگونال کاهش شدیدی پیدا می کند و به ۱۴/۱۵ درصد می رسد که حدود ۸۴ درصد کاهش نسبت به کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا خالص دارد و درصد وزنی مونوکلینیک به ۸۵/۸۵ درصد رسید، که مطابق با نتایج کارهای قبلی که توسط حسن و همکارانش [۷] و گیم و همکارانش [۱۴] انجام دادند می باشد که نشان دادند در اثر افزودن اکسیدنیوبیوم به نمونه درصد فاز تتراگونال کاهش می یابد و درصد فاز مونوکلینیک افزایش پیدا می کند، این کاهش

به وسیله XRD وجود نداشت که مطابق با نتایج کارهای قبلی که توسط حسن و همکارانش [۷-۸] و یانگ و همکارانش [۹] انجام دادند می باشد.

شده است. با توجه به میزان اضافه شدن اکسید نیویوم به نمونه و با توجه به شکل (۴)، نمودار آلومینا-اکسید نیویوم امکان تشکیل فاز $AlNbO_4$ به میزان خیلی کمی وجود دارد و امکان تشخیص



شکل (۳): ریزساختار نمونه های کامپوزیتی: (الف): ZTA و (ب): $ZTA+Nb_2O_5$ تف جوشی شده در ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد



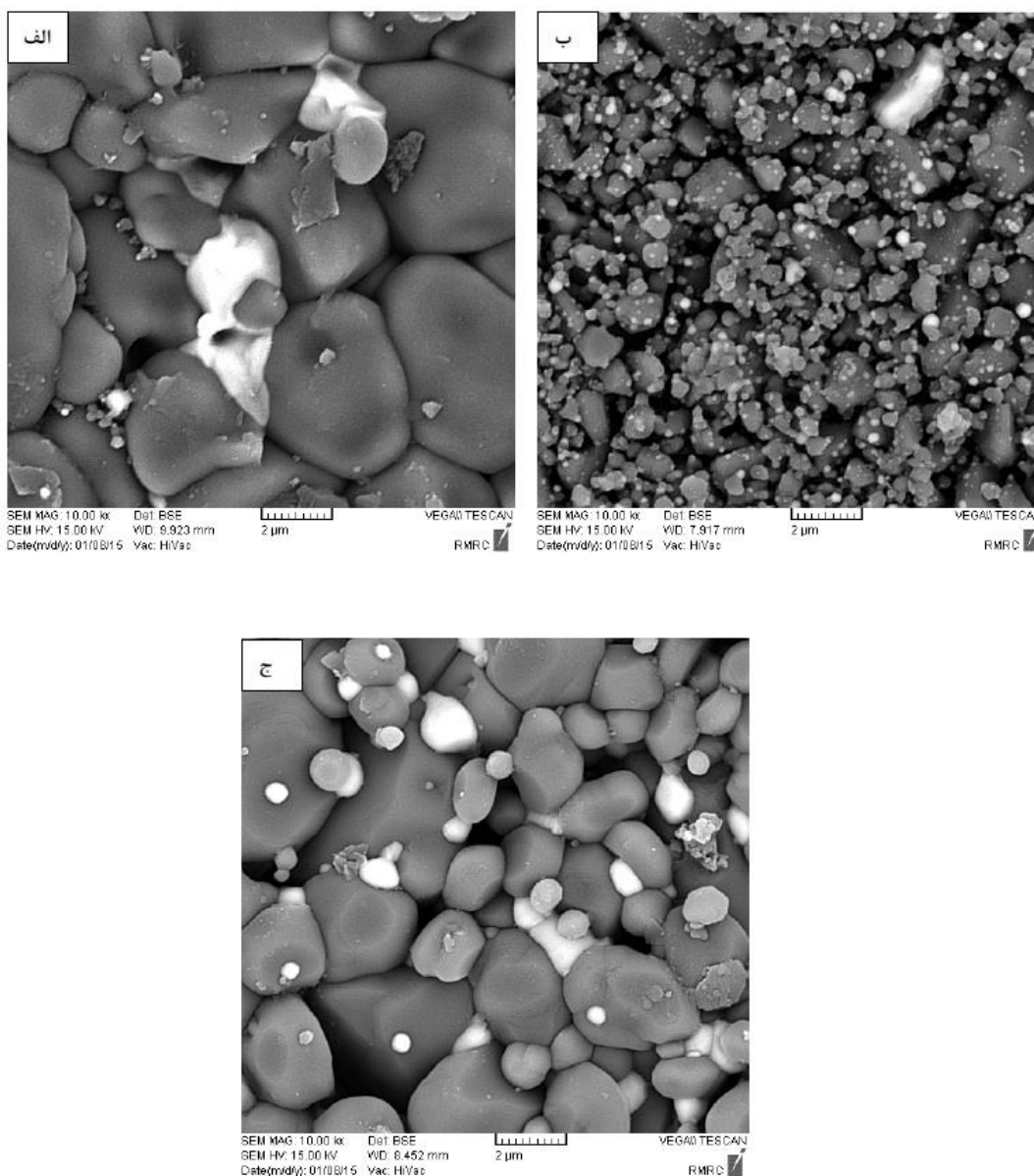
شکل (۴): نمودار تعادلی $Al_2O_3-Nb_2O_5$ [۱۵]

و Nb^{+5} است که نفوذ یون ها در امتداد مرز دانه تسریع می کند و از طرف دیگر یون های Nb^{+5} رفتار شبیه به یون آهن (Fe^{+3}) دارد که هر دوی آنها رفتار مشابه ای در زمان تف جوشی کردن زیرکونیا دارند. گوا و شیائو [۱۶] نشان دادند که افزودن مقدار کمی اکسید آهن (Fe_2O_3) نرخ Fe^{+3} فشرده سازی نمونه های زیرکونیا را افزایش یافته است. که این افزایش در نرخ فشرده سازی از جسم حاوی یون های Fe^{+3} به دلیل افزایش در ضریب نفوذ Zr^{+4} است. بر این اساس، یون Nb^{+5} داخل ساختار دانه زیرکونیا منجر به تشکیل نقص خواهد شد. بنابراین، شبیه به رفتار یون درون زیرکونیا، بخصوص نواقص ناشی از افزودن یون های Nb^{+5} نرخ نفوذ یون های Zr^{+4} را بالا می برد [۱۷-۱۸]. یونهای Nb^{+5} ممکن است جایگزین یونهای Zr^{+4} که منجر به جای خالی کاتیون بشوند. چنانکه نفوذ جای خالی مهاجرت یون Nb^{+5} در طول تف جوشی افزایش و میزان نفوذ را در طول تف جوشی تسریع می کند. ضریب نفوذ به انرژی فعال سازی بستگی دارد، در حالیکه انرژی فعال سازی به استحکام پیوند از کاتیونها و آنیونها بستگی دارد. شعاع یونی نیوبیوم (0.69\AA) کوچکتر از اکسیژن (1.38\AA) و زیرکونیوم (0.79\AA) است و در اثر اضافه شدن نیوبیوم پیوند بین زیرکونیا و اکسیژن ضعیف می شود. پیوند ضعیف فرکانس پرش یون Zr^{+4} را افزایش خواهد داد و بر این اساس، انرژی فعال سازی کاهش و نرخ تراکم پذیری افزایش می یابد [۱۹-۲۰]. شکل (۵-ج) توزیع مناسب ذرات را در ساختار نشان می دهد که اندازه دانه های آلومینا ریزتر از اندازه دانه های آلومینا در ترکیب آلومینا-اکسیدنیوبیوم است که این بخاطر حضور ذرات زیرکونیا است. اکسید نیوبیوم زمانی که در زیرکونیا حل می شود عیوب اصلی ساختار و در نتیجه خواص زیرکونیا را تغییر می دهد. زمانی که اکسید نیوبیوم به نمونه آلومینا-زیرکونیا اضافه شود تنها می تواند بصورت جانشینی در زیرکونیا حل شود، زیرا بدیهی است حل شدن آن بطور بین نشین با توجه به شعاع نسبتا زیاد از Nb^{+5} (0.69\AA) با توجه به فاصله ها در شبکه زیرکونیا غیر ممکن است. احتمال تشکیل محلول جامدی وجود دارد که متشکل از زیرکونیوم و نیوبیوم

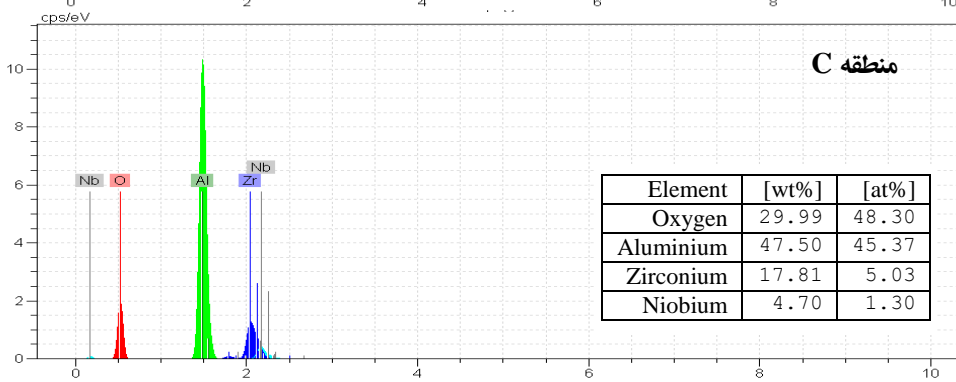
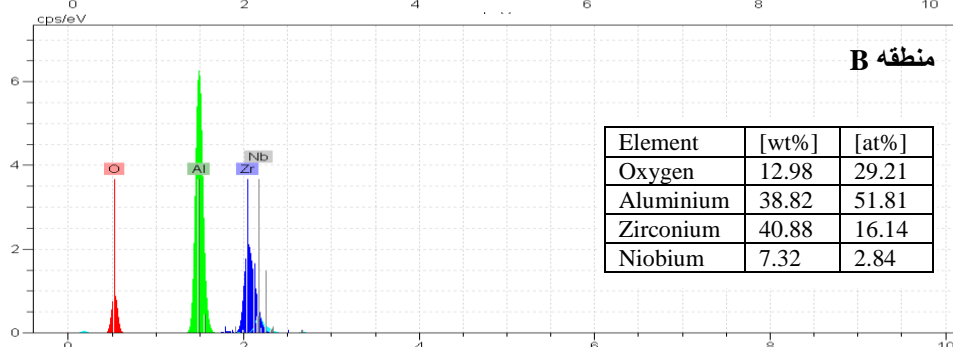
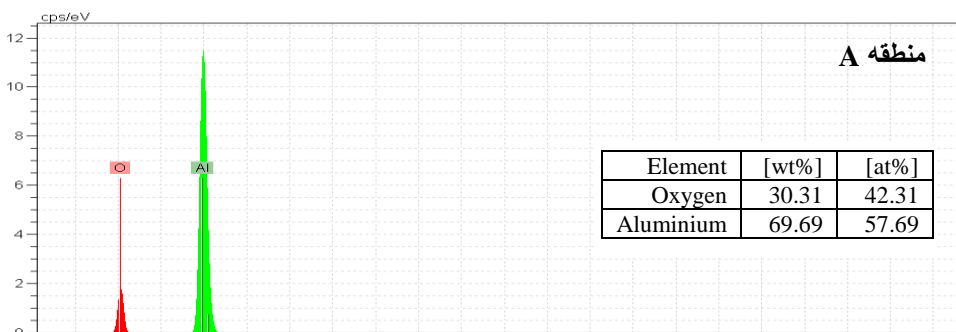
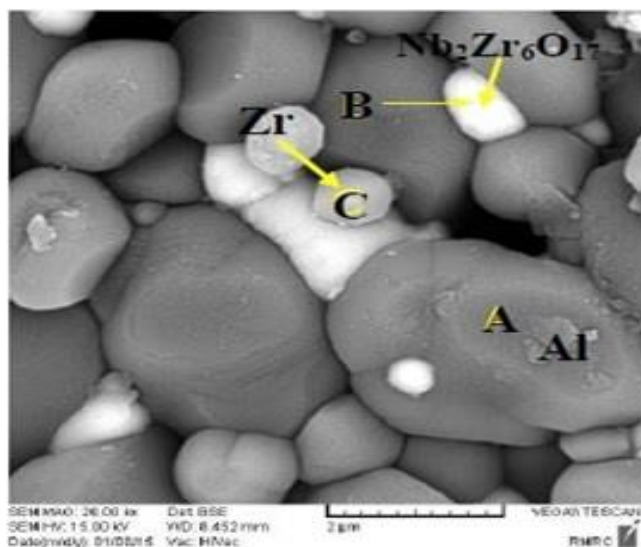
شکل (۵) تصاویر SEM نمونه ها را نشان می دهد که در تمام آنها توزیع و پراکندگی مناسب ذرات فازهای افزودنی در زمینه هر ساختار دیده می شود. بطوریکه در شکل (۵-الف) فاز افزودنی اکسیدنیوبیوم به وسیله رنگ سفید و فاز زمینه با رنگ تیره مشخص شده است. همان طور که از شکل ها مشخص است نمونه آلومینا-اکسیدنیوبیوم دارای تخلخل کمتر است و نسبت به بقیه تف جوشی مناسبتری صورت گرفته است. زمانی که به کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا، اکسید نیوبیوم افزوده شود تأثیر تف جوشی بهتر می شود که این را می توان از چگالی آلومینا-زیرکونیا که برابر با $3/17$ گرم بر سانتیمتر مکعب و چگالی آلومینا-زیرکونیا-اکسیدنیوبیوم برابر با $3/75$ گرم بر سانتیمتر مکعب است، متوجه شد. در شکل (۵-الف) افزودن اکسید نیوبیوم به آلومینا رفتار فشرده سازی زمینه فاز آلومینا را بهبود می بخشد، این به دلیل شباهت شعاع یونی، یون های Al^{+3} (0.54\AA) و Nb^{+5} (0.69\AA) است که نفوذ یون ها را در امتداد مرز دانه تسهیل می کند و فشرده سازی جسم را افزایش میدهد [۸]. شکل (۵-الف) نشان می دهد که نمونه آلومینا-اکسیدنیوبیوم دارای تف جوشی بهتری نسبت به نمونه ی آلومینا-زیرکونیا-اکسیدنیوبیوم که در شکل (۵-ج) نشان می دهد که این مطلب را از چگالی بدست آمده برای آنها متوجه شد. در ترکیب آلومینا-اکسیدنیوبیوم دانه ها به هم چسبیدگی پیدا کردند که این مطلب را می تواند از روی شکل (۵-الف) به خوبی دید اما هنوز مقداری تخلخل که نقاط تیره رنگ هستند، مشخص است. ذرات سفید رنگ که با توزیع مناسب در کل نمونه پخش شدند اکسیدنیوبیوم هستند که در موقعیت بین دانه ای یا در اتصالات سه گانه دانه های آلومینا قرار می گیرند و با تقویت و تمیز کردن مرز دانه باعث چسبندگی بهتر و در نتیجه افزایش استحکام می شود [۷]. شکل (۵-ج) تأثیر اکسید نیوبیوم را روی آلومینا-زیرکونیا نشان می دهد همان طور که اشاره شد افزودن اکسید نیوبیوم باعث می شود زمینه آلومینا رفتار فشرده سازی بهتری از خود نشان دهد که مکانیزم این فشرده سازی به این صورت انجام می شود. از یک طرف شباهت شعاع یونی، یون های Al^{+3}

های آلومینا که ذرات از رشد دانه های آلومینا جلوگیری به عمل می آورند. شکل (۵) نشان می دهد که ذرات زیرکونیا تا حدودی از تف جوشی بهتر آلومینا در حضور اکسید نیوبیوم جلوگیری کرده که فرض بر این است که کسر حجمی بالا زیرکونیا یکی از دلایل آن باشد. شکل ها به وضوح نشان می دهد که نمونه آلومینا-اکسیدنیوبیوم چگالی بالاتر و تخلخل کمتر نسبت به کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا-اکسیدنیوبیوم دارد.

است که اکسید زیرکونیوم نیوبیوم $Nb_2Zr_6O_{17}$ نام دارد و این فاز جدید در مرزدانه مستقر است که باعث استحکام و تقویت مرزدانه می شود و از طرفی باعث افزایش اندازه دانه های آلومینا می شود. فازهای اکسیدزیرکونیوم نیوبیوم را می توان با رنگ سفید در اتصالات سه گانه دانه ها یا در موقعیت بین دانه ای، درون دانه های آلومینا را دید که این نتیجه مطابق با نتایج حسن و همکارانش [۷] هست که وجود این فاز را اثبات کردند. ذرات خاکستری رنگ، زیرکونیا هستند در موقعیت بین دانه ای، دانه



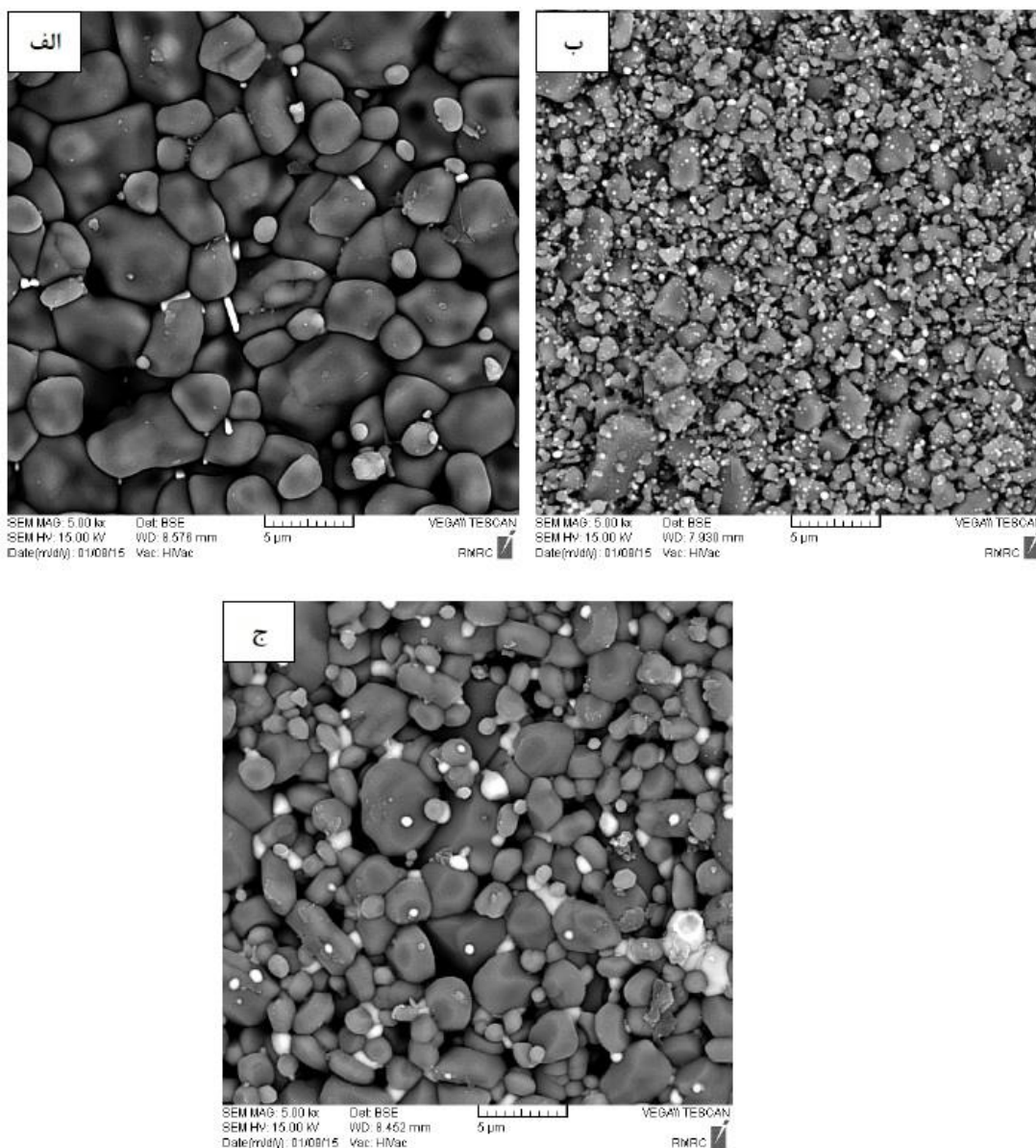
شکل (۵): ریزساختار نمونه ها: (الف): $Al_2O_3+Nb_2O_5$ ، (ب): ZTA، و (ج): $ZTA+Nb_2O_5$



شکل (۶): آنالیزهای عنصری (EDS) نمونه ZTA+ Nb_2O_5 در مناطق A، B، C

که شامل عناصر مختلفی است که تشکیل محلول جامد حاصل از این عناصر را نشان می دهد. این منطقه (B) وجود فاز جدیدی که متشکل از عناصر زیر کونیوم، اکسیژن و نیوبیوم است را نشان می دهد که اکسید زیر کونیوم نیوبیوم $Nb_2Zr_6O_{17}$ نام دارد این فاز همچنین توسط حسن و همکارانش [۷] مشاهده گردید و این فاز در مرزخانه ها مستقر است که باعث افزایش استحکام و تقویت مرزخانه می شود.

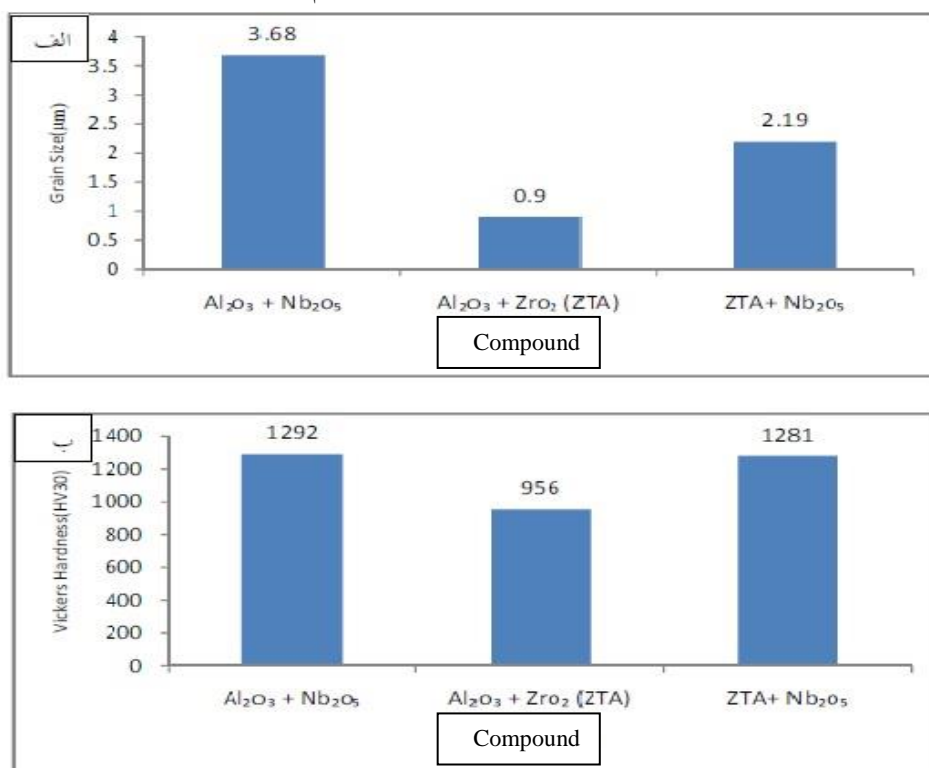
شکل (۶) ریزساختار نمونه کامپوزیتی آلومینا-زیرکونیا-نیوبیا نشان می دهد. فازهای تیره رنگ که با A نشان داده شده مطابق آنالیز عنصری (EDS) مربوط به منطقه A که شامل عناصر Al و O می باشد که فاز زمینه آلومینا را نشان می دهد. فاز خاکستری رنگ که با C نشان داده شده مطابق با آنالیز عنصری آن منطقه شامل پیک های از عناصر مختلف است که این ذرات خاکستری، ذرات فاز زیرکونیا است. از طرفی فازی که با رنگ سفید و پیکان B مشخص شده است با توجه به آنالیز عنصری آن منطقه



شکل (۷): ریزساختار نمونه های کامپوزیتی: (الف): $Al_2O_3+Nb_2O_5$ ، (ب): ZTA، و (ج): $ZTA+Nb_2O_5$ نف جوشی شده در ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد

دانه های آلومینا قرار می گیرند و از رشد دانه های آلومینا جلوگیری می کند. سختی تمام نمونه ها در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد در شکل (۸-ب) نشان داده شده است. بیشترین سختی مربوط به نمونه آلومینا-اکسیدنیوبیوم برابر با ۱۲۹۲HV است که به دلیل تف جوشی عالی تر نمونه و در نتیجه چگالی بالاتر و تخلخل کمتر بدست آمد. سختی نمونه کامپوزیتی آلومینا-زیرکونیا برابر با ۹۵۶HV محاسبه گردید. افزودن اکسیدنیوبیوم به کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا همان طور که شکل (۸-ب) نشان می دهد سختی نمونه را نسبت به کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا خالص افزایش داده است. بهبود سختی در نمونه آلومینا-زیرکونیا-اکسیدنیوبیوم به علت تشکیل فاز $Nb_2Zr_6O_{17}$ است که باعث افزایش انسجام بین دانه ها و تقویت فصل مشترک فاز و مرز دانه زمینه می شود. همچنین بهبود در سختی نمونه ها به تراکم و چگالی بالاتر نمونه ها و تخلخل کمتر وابسته است. کامپوزیت آلومینا-اکسیدنیوبیوم سختی بالاتری نسبت به نمونه آلومینا-زیرکونیا-اکسیدنیوبیوم دارد که دلیل اصلی آن تخلخل کمتر و تراکم و تف جوشی بهتر است.

شکل (۸-الف) اثرات افزودن اکسیدنیوبیوم را روی اندازه دانه های آلومینا نشان می دهد. همان طور که در شکل (۸-الف) نشان داده شده نمونه آلومینا-اکسیدنیوبیوم دارای اندازه دانه های آلومینای ($3/68$ میکرون) بزرگتری نسبت به بقیه نمونه است. اکسیدنیوبیوم اندازه دانه های آلومینا در نمونه آلومینا-اکسیدنیوبیوم را در زمانیکه به عنوان محلول جامد در آلومینا حل شود، افزایش می دهد [۲۱]. میانگین اندازه دانه های آلومینا در کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا برابر با $0/9$ میکرون است. زمانیکه اکسید نیوبیوم به نمونه آلومینا-زیرکونیا افزوده شود میانگین اندازه دانه های آلومینا از $0/9$ به $2/19$ میکرون افزایش می یابد که این نتیجه منطبق با نتایج یانگ و همکارانش [۹] است که نشان دادند افزودن اکسید نیوبیوم، میانگین اندازه دانه های آلومینا زمینه را افزایش می دهد اما همان طور که از شکل (۸-الف) می توان مشاهده کرد میانگین اندازه دانه آلومینا در نمونه آلومینا-زیرکونیا-اکسیدنیوبیوم نسبت به نمونه آلومینا-اکسیدنیوبیوم کاهش می یابد که این بخاطر حضور ذرات زیرکونیا در نمونه است، این ذرات در موقعیت های بین دانه ای،



شکل (۸): (الف): اندازه دانه های آلومینا و (ب): سختی ترکیبات مختلف در ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد

۴- نتیجه گیری

- ۱- بررسی ها نشان داد که آسیاکاری مکانیکی، توزیع یکنواخت ذرات زیرکونیا و اکسید نیویوم را در زمینه سبب شده است.
- ۲- با افزودن اکسید نیویوم چگالی نمونه ها افزایش و تخلخل کاهش می یابد و نمونه کامپوزیتی ZTA-1Nb₂O₅ دارای چگالی نسبی و سختی بالاتری نسبت به کامپوزیت خالص آلومینا-زیرکونیا (ZTA) می باشد که به ترتیب برابر با ۹۱ درصد و ۱۲۸۱ HV است.
- ۳- بهبود سختی در نمونه های ZTA-1Nb₂O₅ به علت تشکیل فاز جدید اکسید زیرکونیوم نیویوم (Nb₂Zr₆O₁₇) است.
- ۴- اکسید نیویوم دگرگونی فاز تتراگونال به مونوکلینیک را تسریع می کند.
- ۵- تصاویر SEM و EDS وجود فاز جدیدی از ترکیب فازهای زیرکونیوم و نیویوم را نشان می دهد که این فاز می تواند اکسید زیرکونیوم نیویوم (Nb₂Zr₆O₁₇) باشد.
- ۶- اندازه دانه های زمینه آلومینا با افزودن اکسید نیویوم به نمونه ها افزایش می یابد.
- ۵- مراجع
- [۱] ن، سلطانی، "آشنایی با کامپوزیت های زمینه فلزی، پلیمری، سرامیکی و فرآیندهای ساخت"، چاپ اول، تهران: انتشارات جهان جام جم، ۱۳۸۷.
- [2] Azhar & L. Chun Choong, "Effects of Cr₂O₃ Addition on the Mechanical Properties, Microstructure and Wear Performance of Zirconia Toughened-Alumina (ZTA) Cutting Inserts", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 513, pp. 91- 96, 2012.
- [3] D. Casellas, "Fracture Toughness of Alumina and ZTA Ceramics: Microstructural Coarsening Effects", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 143-144, pp. 148-152, 2003.
- [4] N. A. Rejab & A. Azhar, "The Relationship between Microstructure and Fracture Toughness of Zirconia Toughened Alumina (ZTA) Added with MgO and CeO₂", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 41, pp. 522-530, 2013.
- [5] N. A. Rejab & A. Azhar, "The Effects of CeO₂ Addition on the Physical, Microstructural and Mechanical Properties of Ytria Stabilized Zirconia Toughened Alumina (ZTA)", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 36, pp. 162-166, 2013.
- [۶] م. گودرزی، ع. سعیدی و ع. شفیعی، "اثر مقدار آلومینیوم مصرفی بر تولید کامپوزیت زمینه آلومینیوم تقویت شده با ذرات TiN+Al₂O₃ به روش آلیاژسازی مکانیکی"، مجله علمی و پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال پنجم، شماره اول، بهار ۱۳۹۰.
- [7] A. M. Hassan, M. Awaad & S. M. Naga, "Toughening and Strengthening of Nb₂O₅ Doped Zirconia/Alumina (ZTA) Composites", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 48, pp. 338-345, 2015.
- [8] A. M. Hassan, M. Awaad & S. M. Naga, "Densification Behavior and Mechanical Properties of Niobium-Oxide-Doped Alumina Ceramics", Journal of Ceramics Science and Technology, Vol. 05, No. 01, pp. 51-56, 2014.
- [9] Y. F. Hsu, S. F. Wang, Y. R. Wang & S. C. Chen, "Effect of Niobium Doping on the Densification and Grain Growth in Alumina", Ceramics International, Vol. 34, pp. 1183-1187, 2008.
- [10] P. D. E. Louis Winnubst & T. H. P. Leuwerink, "Effect of Calcination on the Sintering of Gel-Derived, Zirconia-Toughened Alumina", Journal of American Ceramic Society, Vol. 77, pp. 2376-2380, 1994.
- [11] R. Gopi Chandran & K. C. PATIL, "Combustion Synthesis and Properties of Mullite-Zirconia Composites", Journal of Materials Science, Vol. 31, pp. 5773-5779, 1996.
- [۱۲] ف، وحیدیان و م، رضوانی، "بررسی سینترپذیری و تبلور شیشه سرامیک SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ تقویت شده با ذرات نانومتر زیرکونیا"، مجله علمی و پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ششم، شماره اول، بهار ۱۳۹۱.
- [13] K. Maiti & A. Sil, "Microstructural Relationship with Fracture Toughness of Undoped and Rare Earths (Y, La) Doped Al₂O₃-ZrO₂ Ceramic Composites", Ceramic International, Vol. 37, pp. 2411-2421, 2011.

- [14] D. J. kim, H. J. Jung & D. H. Cho, "Phase Transformations of Y_2O_3 and Nb_2O_5 Doped Tetragonal Zirconia During Low Temperature Aging in Air", *Solid State Ionics*, Vol. 80, pp. 67-73, 1995.
- [15] G. K. Layden, "The System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ", *Journal of The American Ceramic Society-Discussions and Notes*, Vol. 46, No. 10, pp. 506, 1963.
- [16] F. Guo & P. Xiao, "Effect of Fe_2O_3 Doping on Sintering of Yttria-Stabilized Zirconia", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 32, pp. 4157-4164, 2012.
- [17] Q. Dong, Z. H. Du, T. S. Zhang, J. Lu, X. C. Song & J. Ma, "Sintering and Ionic Conductivity of 8YSZ and CGO10 Electrolytes with Small Addition of Fe_2O_3 : A Comparative Study", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 7903-7909, 2009.
- [18] M. M. R. Boutz, A. J. A. Winnubst, F. H. Hartgers, A. J. Burggraaf, "Effect of Additives on Densification and Deformation of Tetragonal Zirconia", *Journal of Materials Science*, Vol. 29, pp. 5374-5382, 1994.
- [19] W. H. Rhodes & R. E. Carter, "Cationic Self-Diffusion in Calcia-Stabilized Zirconia", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 49, No. 5, pp. 244-249, 1966.
- [20] R. J. D. Tilley, "Principles and Applications of Chemical Defects", Stanley Thornes Ltd, Cheltenham, U.K., 1998.
- [21] B. F. Pedersen, "The Crystal Structure of Aluminum Niobium Oxide (AlNbO_4)", *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. 16, pp. 421 - 430, 1962.

The effect of niobium oxide (Nb_2O_5) on the sintering behavior of composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Hossein Kharazmipoor^{1*}, Khalil Ranjbar²

1- Msc, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

2- Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Chamran University, Ahvaz, Iran

*Corresponding author: hossienkharazmipoor953@gmail.com

Abstract

In this research, the effect of adding niobium oxide to the microstructure and stability of the zirconia phase in the sintering sample obtained from an alumina-zirconia composite following mechanical milling. To this end, alumina and zirconia powders were used as the raw materials and niobium oxide powder was used as additive. All of the alumina-zirconia composites contained an invariant zirconia content equal to 10 weight percent, and 1 weight percent of niobium oxide was added to composite samples. Composite powders were subjected to axial pressure in tablet casts. Afterwards, samples were exposed to sintering for two hours in a thermal furnace at a temperature of 1300 to 1500°C. X-ray diffraction was used to identify phases, and microstructures were examined through the SEM (scanning electron microscope) method. Examination and experiment results indicated that niobium oxide considerably influenced sintering density, and increased density up to 3.75 g/cm³. On the other hand, the size of background particles increased to 2.19 microns after sintering and the tetragonal phases decreased. In this research, the effect of this oxide on the sintering mechanism of the alumina-zirconia composite and stability of the zirconia tetragonal phase were discussed and analyzed.

Keywords:

Oxide Niobium, Grain Size, Zirconia Phase, Alumina -Zirconia Composite, Sinter.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Hossein Kharazmipoor, Khalil Ranjbar, The effect of niobium oxide (Nb_2O_5) on the sintering behavior of composite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, in Persian, New Process in Material Engineering, 2018, 12(1), 11-24.