

اللَّهُ الرَّحْمَنُ الرَّحِيمُ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گروه نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

سنتز نانوکامپوزیت های زیست فعال و مطالعه ی خواص فیزیکی آنها

دانشجو:

وحید پارسا

استاد راهنما:

دکتر حمید هراتی زاده

دکتر عباس یوسفی

بهمن ماه ۱۳۹۱

تقدیم به

پدر فداکارم:

او که بی دریغ کوشید تا دانش بجویم

به مادرو، همسر مهربانم:

که فروغ محبتشان شور انگیز و امید بخش است

و به خواهر و برادر عزیزم:

که باد لکرمی هایشان مرایاری کردند.

## تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش خدای سبحان را که توانایی و بضاعت انجام این پژوهش را به من عنایت کرد تا از این گذر برای کشف حقیقت، گوشه‌ای از هستی بیکران را برملا سازم و با یافته‌های نو، خود را در برابر عظمت حق تعالی کوچکتر احساس کنم و برای پرواز به سوی حقایق ناب‌تر گام بردارم.

سپاسگزار کسانی‌ام که سرآغاز من هستند. استاتیدی که سپیدی را بر تخته سیاه زندگی نگاشتند و مادری که تار مویی از او به پای من سیاه نماند و اما در این میانه فراموش نخواهم کرد گام‌های نخست را که به یاری دست‌های خسته پدر آغاز کردم.

ارج می‌نهم زحمات بی‌دریغ استاتید راهنمای بزرگوام، آقایان دکتر حمید هراتی‌زاده و دکتر عباس یوسفی که بدون راهنمایی‌های دلسوزانه ایشان این اثر به انجام نمی‌رسید. برای ایشان از پیشگاه پروردگار، سلامت و سعادت آرزومندم.

از کلیه اعضای خانواده گرامی و عزیزم، به سبب همکاری و یاری همیشگی‌شان بی‌نهایت سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر مجتبی قطعی و دکتر مأموری که در جریان این پروژه کمک فراوانی به من نمودند تشکر می‌نمایم. همچنین از اساتید گرانمایه آقایان دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مجتبی قطعی که زحمت داوری این پایان‌نامه را برعهده داشتند نهایت تشکر را دارم.

همچنین از دوستان گرانقدرم آقایان جواد محمدیان، یونس ظهرابی، علی اکبر زاده، بهزاد کریم مسلک، میثاق قزلو، امید ملکان که همیشه اینجانب را مورد لطف و محبت خود قرار داده و به من درس صداقت و مهرورزی آموختند، تشکر فراوان دارم.

از تمام دوستان عزیزم در تیم تحقیقاتی، به خصوص جواد محمدیان، میثاق قزلو، علی اکبر زاده، امید ملکان، صمد امامی، و خانم‌ها مریم برزگر، فاطمه باقری، افسانه ابارشی، مرضیه گلی، رؤیا حسینیان که من را در مراحل مختلف پایان‌نامه یاری رساندند و لحظاتی سرشار از صفا و صمیمیت را در کنار خود برایم به یادگار گذاشتند، کمال تشکر را دارم.

در پایان از تمامی عزیزانی که بر اثر غفلت، نامشان از قلم افتاده، صمیمانه پوزش می‌خواهم و برایشان آرزوی موفقیت دارم.

## تعهدنامه

اینجانب وحید پارسا دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانوفیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه

سنتز نانو سرامیک های زیست فعال و مطالعه ی خواص فیزیکی آنها

تحت راهنمایی: دکتر حمید هراتی زاده و دکتر عباس یوسفی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « *Shahrood University of Technology* » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجودات زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

## چکیده

در این تحقیق تولید نانوذرات زیرکونیای تتراگونال شبه پایدار با افزودن ۳٪ مولی اکسید ایتريم به سه روش آسیاب کاری مکانیکی خشک، آسیاب کاری مکانیکی تر و محلول رسوبی و انجام عملیات حرارتی بررسی شد. سپس ساخت نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا با استفاده از روش آسیاب کاری مکانیکی مورد مطالعه قرار گرفت و تأثیر درصدهای حجمی مختلف آلومینا و همچنین تأثیر دماهای بازپخت مختلف بر روی خواص مکانیکی نانو کامپوزیت های تولید شده بررسی گردید. برای آنالیز ساختاری نمونه‌ها از پراش پرتو  $X$  و برای مطالعه مورفولوژی نمونه‌ها از میکروسکوپ روبشی الکترونی و برای بررسی خواص مکانیکی نیز از دستگاه میکروسختی ویکرز استفاده شده است.

یافته‌های آزمایش در مورد تولید زیرکونیای تتراگونال شبه پایدار نشان داد که با افزودن سه درصد مولی اکسید ایتريم به زیرکونیا و انجام عملیات حرارتی روی پودرهای حاصل، به هر سه روش یاد شده میتوان این ماده را در دمای اتاق تولید کرد. بطوریکه در طیف های  $XRD$  نمونه های تولید شده به هر سه روش، پیک های مربوط به زیرکونیای تتراگونال مشاهده شد.

همچنین در این پایان نامه به تولید نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا به روش آسیاب کاری، پرس سرد و بازپخت در اتمسفر هوا پرداختیم. با انجام تست های مکانیکی و مقایسه درصدهای مختلف حجمی آلومینا در نانوکامپوزیت به این نتیجه رسیدیم که نانوکامپوزیت شامل ۱۰ درصد حجمی آلومینا که در دمای  $1600^{\circ}C$  بازپخت شده است، دارای بیشترین چگالی است، نمونه ی شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا که در دمای  $1700^{\circ}C$  بازپخت شده بود کمترین تخلخل را نسبت به سایر نمونه ها داشت. میکرو سختی نانوکامپوزیت های آلومینا-زیرکونیا تولید شده اندازه گیری شد و بیشترین سختی مربوط به نمونه ی شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا که در دمای  $1700^{\circ}C$  بازپخت شده، می باشد. با مقایسه نتایج بدست آمده می توان دریافت که نمونه ی اخیر، به دلیل سختی زیاد گزینه ی مناسبی برای کاربرد در ابزارهایی که عدم نفوذپذیری در آنها مهم است، می باشد.

## فهرست مطالب

ج	تقدیر و تشکر
ه	چکیده
۱	فصل اول
۲	۱-۱ معرفی بیومتریال
۲	۲-۱ طبقه بندی بیومتریال
۴	۳-۱ بیوسرامیک های نانو ساختار برای کاشتنی های زیستی- پزشکی
۵	۱-۳-۱ کاشتنی های ارتوپدی
۶	۲-۳-۱ کاشتنی های دندان
۷	۴-۱ پوشش الماسی نانو ساختار
۸	۱-۴-۱ ساختار پوشش الماسی نانو ساختار
۸	۵-۱ پوشش های هیدروکسی آپاتیت نانو ساختار
۱۱	فصل دوم
۱۲	۱-۲ مقدمه
۱۳	۲-۲ منابع زیرکونیا
۱۳	۳-۲ ساختار بلوری و نانو بلوری
۱۴	۲-۴ انواع زیرکونیای تتراگونال پایدار شده در دمای اتاق
۱۴	۲-۴-۱ زیرکونیای به صورت جزئی پایدار شده (PSZ)
۱۴	۲-۴-۲ زیرکونیای تتراگونال بس بلور (TZP)

- ۳-۴-۲ زیرکونیای کامل پایدار شده (FSZ) ----- ۱۴
- ۵-۲ خواص مکانیکی ----- ۱۵
- ۲-۵-۱ سختی ----- ۱۵
- ۲-۵-۲ چقرمگی ----- ۱۵
- ۶-۲ مشخصه های نوری زیرکونیا ----- ۱۸
- ۷-۲ گذار فاز و تولید زیرکونیا ----- ۱۹
- ۸-۲ فرسایش ----- ۲۱
- ۹-۲ مشخصه یابی بیولوژیکی ----- ۲۳
- ۱-۹-۲ زیست سازگاری ----- ۲۳
- ۲-۹-۲ درجه سمیت ----- ۲۴
- ۳-۹-۲ پرتوزایی ----- ۲۴
- ۱۰-۲ ویژگی های خاص زیرکونیا ----- ۲۴
- ۱۱-۲ کاربرد های زیرکونیا ----- ۲۵
- فصل سوم ----- ۲۸
- ۱-۳ تولید مکانوشیمیایی نانو ذرات زیرکونیا؛ مکانیزم شکل گیری و گذار فاز ----- ۲۹
- ۲-۳ استفاده از زیرکونیا در ترمیم دندانپزشک ----- ۳۴
- ۳-۳ تکنولوژی جدید زیرکونیا برای کاربردهای دندان ----- ۳۵
- ۳-۴ بازپخت ماکروویو نانوکامپوزیت آلومینا- زیرکونیا. ----- ۳۹
- ۵-۳ تاثیر عملیات حرارتی در فرایند سینتر روی مشخصه یابی سیستم های  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ----- ۴۳



۶-۳ تاثیر PH روی اگلومره شدن پودرهای نانوکامپوزیت  $Al_2O_3-ZrO_2$  تولید شده با روش ژل اسید

تاریخ ۴۷-----

فصل چهارم ۵۲-----

۱-۴ مقدمه ۵۳-----

۲-۴ دستگاههای مورد استفاده برای تهیه مواد ۵۳-----

۱-۲-۴ آسیاب گلوله‌های سیاره‌ای ۵۳-----

۲-۲-۴ میکروویو ۵۵-----

۳-۲-۴ دستگاه پرس ۵۵-----

۴-۲-۴ XRD ۵۶-----

۵-۲-۴ کوره الکتریکی تیوبی ۵۷-----

۳-۴ مواد مصرفی ۵۷-----

۴-۴ پایدارسازی فاز تتراگونال زیرکونیا ۵۹-----

۱-۴-۴ چرا فاز تتراگونال؟ ۵۹-----

۲-۴-۴ تهیه ی زیرکونیای تتراگونال شبه پایدار به روش آسیاب کاری خشک ۵۹-----

۳-۴-۴ تهیه ی زیرکونیای تتراگونال شبه پایدار به روش آسیاب کاری تر ۶۴-----

۴-۴-۴ تهیه ی زیرکونیای تتراگونال شبه پایدار به روش محلول رسوبی ۶۶-----

۵-۴ تهیه نانوکامپوزیت زیرکونیا - آلومینا ۶۸-----

۱-۵-۴ بازپخت کردن ۶۸-----

۶-۴ ارزیابی نمونه‌های سنتز شده ۶۹-----

- ۱-۶-۴ بررسی تأثیر درصدهای مختلف حجمی ترکیبات، روی مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت های زیرکونیا-آلومینای سنتز شده ----- ۶۹
- ۲-۶-۴ بررسی تأثیر دمای بازپخت، روی مورفولوژی سطح و اندازه ی دانه های نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا ----- ۷۵
- ۷-۴ مطالعه خواص ساختاری نمونههای نانو کامپوزیت زیرکونیا-آلومینا سنتز شده با آسیاب سیارهای ۷۸
- ۸-۴ مطالعه خواص فیزیکی نانو کامپوزیت زیرکونیا/آلومینا ----- ۸۷
- ۱-۸-۴ چگالی سنجی ----- ۸۷
- ۲-۸-۴ تأثیر دمای بازپخت روی تخلخل نمونه های نانو کامپوزیت زیرکونیا-آلومینا با درصدهای مختلف حجمی آلومینا و زیرکونیا ----- ۹۲
- ۳-۸-۴ تأثیر دمای بازپخت روی چگالی نمونه های نانو کامپوزیت زیرکونیا-آلومینا با درصدهای مختلف حجمی آلومینا و زیرکونیا ----- ۹۶
- ۹-۴ سختی سنجی ----- ۹۹
- ۱-۹-۴ تأثیر درصد های حجمی مختلف ودمای بازپخت روی میکرو سختی ----- ۹۹
- ۲-۹-۴ تأثیر زمان آسیاب کاری روی میکرو سختی ----- ۱۰۱
- ۳-۹-۴ تأثیر روش ترکیب مواد نانو کامپوزیت روی میکروسختی نمونه ها ----- ۱۰۲
- ۴-۱۰ نتیجه گیری ----- ۱۰۵
- پیشنهاداتی برای ادامه کار ----- ۱۰۶
- منابع ----- ۱۰۷

## فهرست شکل ها

- شکل ۱-۲: ساختار بلوری زیرکونیا ( $a$ ) مونوکلینیک ( $b$ ) تتراگونال ( $c$ ) مکعبی ..... ۱۳
- شکل ۲-۲: استحکام شکست برای یک زیرکونیای سفت کننده ی سرامیک های مهندسی. .... ۱۶
- شکل ۳-۲: مکانیزم گذار در یک کامپوزیت که شامل مقداری ذرات ریز زیرکونیای تتراگونال است. .... ۱۷
- شکل ۴-۲: دیاگرام فاز دما-فشار زیرکونیا. .... ۱۹
- شکل ۵-۲: دیاگرام فاز زیرکونیا با درصد های مولی مختلف ایتریا ..... ۲۰
- شکل ۶-۲: دیاگرام فرایند فرسایش در سطح. .... ۲۲
- شکل ۷-۲: جوانه زنی در یک سطح دانه خاص، باعث تشکیل میکروترکها و تنش روی دانه های همسایه میشود. .... ۲۳
- شکل ۸-۲: رشد ناحیه ی تغییری شکل یافته، باعث منبسط شدن میکروترکهای شکل یافته و زبری سطح می شود. مسیر های قرمز رنگ نشان دهنده ی نفوذ آب بعلت شکل گرفتن میکروترکها در اطراف دانه هاست. .... ۲۳
- شکل ۹-۲: کاربرد زیرکونیا بعنوان جایگزین فولاد. .... ۲۵
- شکل ۱۰-۲: کاربرد لوله های زیرکونیایی برای لوله کشی در محیط های خورنده. .... ۲۶
- شکل ۱۱-۲: کاربرد زیرکونیا در ترمیم های دندانی. .... ۲۶
- شکل ۱۲-۲: کاربرد زیرکونیا در ساخت سنگ های تزئینی ..... ۲۷
- شکل ۱۳-۲: کاربرد زیرکونیا بعنوان عایق حرارتی ..... ۲۷
- شکل ۱-۳: الگوی  $XRD$  نمونه های ( $a$ ) مخلوط استوکیومتری پودر  $ZrCl_4/CaO$  ( $b$ ) پودرهای اولیه پس از ۵۰ ساعت آسیاب کاری ( $c$ ) پودر آسیاب شده ای که در دمای  $250^\circ C$  خشک شد ( $d$ )

پودر آسیاب شده ای که در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  خشک شده است (e) پودر آسیاب شده ای که در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  خشک شده است. .... ۳۰

شکل ۲-۳: الگوی پراش پرتو X (a) پودری که ۵ ساعت آسیاب شده است (b) پودر آسیاب شده که در  $250^{\circ}\text{C}$  خشک شده است (c) پودر شسته شده که در  $250^{\circ}\text{C}$  خشک شده است. .... ۳۲

شکل ۳-۳: الگوی پراش پرتو X برای  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  خشک شده در (a) ۴۰۰ (b) ۶۰۰ (c) ۹۰۰  $^{\circ}\text{C}$  (d)  $1200^{\circ}\text{C}$ . .... ۳۳

شکل ۴-۳: تصاویر AFM مربوط به  $3\text{Y-TZP}$  بازپخت شده در (a)  $1350^{\circ}\text{C}$  (b)  $1450^{\circ}\text{C}$ . .... ۳۷

شکل ۵-۳: تصاویر SEM از  $3\text{Y-TZP}$  برای کاربردهای دندان. .... ۳۸

شکل ۶-۳: تصاویر SEM زیرکونیای  $\text{In-Ceram}$ . دانه های زیرکونیا نسبت به دانه های آلومینا

روشن تر ظاهر شده اند. .... ۳۸

شکل ۷-۳: تصاویر SEM از شکست سطوح (a) نزدیک ناحیه ی سطح (b) درون ناحیه ی سطح ،

این نمونه شامل ۳٪ حجمی زیرکونیاست و به مدت ۳۵ دقیقه توسط ماکروویو بازپخت شده

است [۲۴]. .... ۴۲

شکل ۸-۳: تصاویر SEM از شکست سطوح (a) نزدیک ناحیه ی سطح (b) درون ناحیه ی سطح ،

این نمونه شامل ۵٪ حجمی زیرکونیاست و به مدت ۳۵ دقیقه توسط ماکروویو بازپخت شده

است [۲۴]. .... ۴۲

شکل ۹-۳: تصاویر SEM سطح سرامیک  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-XZrO}_2$  (1-X) که به مدت ۲ ساعت در دمای

$1600^{\circ}\text{C}$  بازپخت شده اند. (a) آهنگ گرم و سرد سازی  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و (b)  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  [۲۵]. .... ۴۵

شکل ۱۰-۳: متوسط اندازه ی دانه های کامپوزیت  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  با درصد های مختلف زیرکونیا

با آهنگ های مختلف گرم و سرد سازی [۲۵]. .... ۴۶

- شکل ۳-۱۱: نمودار سختی کامپوزیت  $Al_4O_3-ZrO_2$  با درصدهای مختلف زیرکونیا با آهنگ های مختلف گرم و سردسازی [۲۵]. ۴۶.....
- شکل ۳-۱۲: اثر نشانه گذار روی کامپوزیت  $Al_4O_3-ZrO_2$  با درصدهای مختلف زیرکونیا، که در دمای  $1600^\circ C$  که گرم و سرد سازی با آهنگ  $10^\circ C/min$  انجام شده است [۲۵]. ۴۷.....
- شکل ۳-۱۳: لگوی پراش پرتو X پودرهای کامپوزیت خشک شده در  $1000^\circ C$  به مدت ۲ ساعت، پس از تولید در محلول هایی با (a)  $PH=1$  (b)  $PH=3$  (c)  $PH=6$  (d)  $PH=9$  [۲۶]. ۴۹.....
- شکل ۳-۱۴: الگوی XRD پودرهای کامپوزیت خشک شده در  $1500^\circ C$  به مدت ۲ ساعت پس از تولید از محلول هایی با (a)  $PH=1$  (b)  $PH=3$  (c)  $PH=6$  (d)  $PH=9$  [۲۶]. ۴۹.....
- شکل ۳-۱۵: تصویر SEM نمونه ای با  $PH=6$  که در دمای  $400^\circ C$  بازپخت شده است [۲۶]. ۵۰.....
- شکل ۳-۱۶: تصاویر SEM نمونه هایی که به مدت ۲ ساعت در  $1000^\circ C$  بازپخت شده اند. (a)  $PH=1$  (b)  $PH=6$  [۲۶]. ۵۰.....
- شکل ۳-۱۷: تصویر SEM قرص تهیه شده از نمونه ای با  $PH=6$  که در  $1600^\circ C$  به مدت ۵ ساعت عملیات حرارتی شده و سپس بصورت گرمایی سونش شده است [۲۶]. ۵۱.....
- شکل ۳-۱۸: تصویر TEM پودر تهیه شده از محلولی با  $PH=6$  [۲۶]. ۵۱.....
- شکل ۴-۱: آسیاب سیاره ای پر انرژی موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود. ۵۳.....
- شکل ۴-۲: عملکرد آسیاب سیاره ای ..... ۵۵.....
- شکل ۴-۳: تصویری از دستگاه میکروویو موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود ..... ۵۵.....
- شکل ۴-۴: تصویری از چند قرص تهیه شده با دستگاه پرس دستی. ۵۶.....
- شکل ۴-۵: تصویری از دستگاه پرس موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود. ۵۶.....
- شکل ۴-۶: (a) دورنمایی از دستگاه پراش پرتو x مدل XMD-300 در دانشگاه صنعتی شاهرود (b) محل قرار گرفتن نمونه. ۵۷.....

- شکل ۴-۷: تصویری از کوره الکتریکی مورد استفاده. ۵۷.....
- شکل ۴-۸: نمودار دانه بندی پودر آلومینای اولیه. ۵۸.....
- شکل ۴-۹: نمودار دانه بندی پودر زیرکونیای اولیه. ۵۸.....
- شکل ۴-۱۰: نمایش افزایش حجم زیرکونیا طی تغییر فاز از تتراگونال به مونوکلینیک. ۵۹.....
- شکل ۴-۱۱: طیف *XRD* پودر زیرکونیا و ایتریای  $20h$  آسیاب شده که در دمای  $420^{\circ}C$  به مدت  $2h$  بازپخت شده است. ۶۳.....
- شکل ۴-۱۲: تصاویر *SEM* نمونه ی  $E_2$ . تصویر سمت چپ بزرگنمایی  $1\mu m$ ، سمت راست بزرگنمایی  $500nm$ . ۶۴.....
- شکل ۴-۱۳: طیف *XRD* نمونه ی تهیه شده به روش آسیاب کاری تر. ۶۵.....
- شکل ۴-۱۴: تصاویر *SEM* نمونه تهیه شده به روش آسیاب کاری تر. سمت راست، بزرگنمایی  $1\mu m$  و سمت چپ، بزرگنمایی  $500nm$ . ۶۵.....
- شکل ۴-۱۵: طیف *XRD* نمونه تهیه شده به روش محلول رسوبی. ۶۶.....
- شکل ۴-۱۶: تصاویر *SEM* نمونه ی تهیه شده به روش محلول رسوبی. ۶۷.....
- شکل ۴-۱۷: طیف *XRD* تهیه شده از زیرکونیای تتراگونال توسط *Kuznetsov* و همکارانش [۲۹]. ۶۷.....
- شکل ۴-۱۸: طرح شماتیک برنامه ی بازپخت نمونه ها. ۶۹.....
- شکل ۴-۱۹: طرح شماتیک آماده سازی نمونه ها قبل از قرار گیری در میکروسکوپ الکترون روبشی. ۷۱.....
- شکل ۴-۲۰: تصاویر *SEM* نانو کامپوزیت های سنتز شده با درصدهای حجمی مختلف مواد سازنده که در  $1600$  درجه بازپخت شده اند. ۷۴.....

شکل ۴-۲۱: تصاویر *SEM* مربوط به نانو کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا که شامل ۲۰٪ حجمی آلومیناست. این نمونه در دماهای (a)  $1500^{\circ}C$  (b)  $1600^{\circ}C$  (c)  $1700^{\circ}C$  به مدت ۲ ساعت بازپخت شده است. .... ۷۵

شکل ۴-۲۲: تصاویر *SEM* مربوط به نانو کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا که شامل ۳۰٪ حجمی آلومیناست. این نمونه در دماهای (a)  $1500^{\circ}C$  (b)  $1600^{\circ}C$  (c)  $1700^{\circ}C$  به مدت ۲ ساعت بازپخت شده است. .... ۷۶

شکل ۴-۲۳: تصاویر *SEM* مربوط به نانو کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا که شامل ۴۰٪ حجمی آلومیناست. این نمونه در دماهای (a)  $1500^{\circ}C$  (b)  $1600^{\circ}C$  (c)  $1700^{\circ}C$  به مدت ۲ ساعت بازپخت شده است. .... ۷۶

شکل ۴-۲۴: تصاویر *SEM* مربوط به نانو کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا که شامل ۵۰٪ حجمی آلومیناست. این نمونه در دماهای (a)  $1500^{\circ}C$  (b)  $1600^{\circ}C$  (c)  $1700^{\circ}C$  به مدت ۲ ساعت بازپخت شده است. .... ۷۷

شکل ۴-۲۵: تصاویر *SEM* مربوط به نانو کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا که شامل ۸۰٪ حجمی آلومیناست. این نمونه در دماهای (a)  $1500^{\circ}C$  (b)  $1600^{\circ}C$  (c)  $1700^{\circ}C$  به مدت ۲ ساعت بازپخت شده است. .... ۷۷

شکل ۴-۲۶: نمودار *EDX* از نمونه شامل ۷۰٪ حجمی آلومینا. .... ۷۸

شکل ۴-۲۷: نمودار *EDX* از یک دانه ی آلومینا از نانو کامپوزیت شامل ۷۰٪ حجمی آلومینا. .... ۷۹

شکل ۴-۲۸: نمودار *EDX* از یک دانه ی زیرکونیا از نانو کامپوزیت شامل ۷۰٪ حجمی آلومینا. .... ۷۹

شکل ۴-۲۹: نمودار *EDX* نمونه شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا. .... ۷۹

شکل ۴-۳۰: نمودار *EDX* از یک دانه ی آلومینا از نانو کامپوزیت شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا. .... ۸۰

شکل ۴-۳۱: نمودار *EDX* از یک دانه ی زیرکونیا از نانو کامپوزیت شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا. .... ۸۰

- شکل ۴-۳۲: تصاویر *SEM* نمونه شامل (a) ۷۰٪ حجمی و (b) ۹۰٪ حجمی آلومینا. ۸۱.....
- شکل ۴-۳۳: طیف *XRD* زیرکونیای تتراگونال. ۸۱.....
- شکل ۴-۳۴: طیف *XRD* نمونه ی شامل ۱۰٪ حجمی آلومینا، زمان آسیاب کاری ۲۰ ساعت، دمای بازپخت  $1600^{\circ}C$ . ۸۲.....
- شکل ۴-۳۵: طیف *XRD* نمونه ی شامل ۲۰٪ حجمی آلومینا، زمان آسیاب کاری ۲۰ ساعت، دمای بازپخت  $1600^{\circ}C$ . ۸۲.....
- شکل ۴-۳۶: طیف *XRD* نمونه ی شامل ۳۰٪ حجمی آلومینا، زمان آسیاب کاری ۳۰ ساعت، دمای بازپخت  $1600^{\circ}C$ . ۸۳.....
- شکل ۴-۳۷: طیف *XRD* نمونه ی شامل ۳۰٪ حجمی آلومینا، زمان آسیاب کاری ۲۰ ساعت، دمای بازپخت  $1600^{\circ}C$ . ۸۳.....
- شکل ۴-۳۸: طیف *XRD* نمونه ی شامل ۴۰٪ حجمی آلومینا، زمان آسیاب کاری ۲۰ ساعت، دمای بازپخت  $1600^{\circ}C$ . ۸۴.....
- شکل ۴-۳۹: نمودار تغییرات میانگین اندازه ی بلورکها با درصد زیرکونیا. ۸۵.....
- شکل ۴-۴۰: تغییرات میانگین اندازه ی دانه ها با درصد زیرکونیا (گزارش شده توسط *Rittidench* و همکارانش) [۲۵]. ۸۵.....
- شکل ۴-۴۱: تصاویر *SEM* نانو کامپوزیتهای تولید شده، که شامل (a) ۱۰٪ (b) ۲۰٪ (c) ۳۰٪ و (d) ۴۰٪ آلومینا می باشند. ۸۷.....
- شکل ۴-۴۲: نمودارهای تغییرات تخلخل با دما در درصد های مختلف حجمی آلومینا و زیرکونیا. ۹۴.....
- شکل ۴-۴۳: تصویر *SEM* نمونه ی شامل ۱۰٪ آلومینا که در  $1600$  درجه سانتی گراد بازپخت شده است. ۹۵.....
- شکل ۴-۴۴: نمودارهای تغییرات چگالی با دما برای درصدهای حجمی مختلف آلومینا. ۹۸.....



شکل ۴-۴۵: تصاویر SEM مربوط به (a) نمونه شامل ۸۰٪ آلومینا که در  $1500^{\circ}\text{C}$  بازپخت شده است. (b) نمونه شامل ۸۰٪ آلومینا که در  $1600^{\circ}\text{C}$  بازپخت شده است. (c) نمونه شامل ۸۰٪ آلومینا که در  $1700^{\circ}\text{C}$  بازپخت شده است. (d) نمونه شامل ۱۰٪ آلومینا که در  $1600^{\circ}\text{C}$  بازپخت شده است. ۹۸.....

شکل ۴-۴۶: نمودار تغییرات میکروسختی با درصد زیرکونیا برای نانو کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا که دردمای  $1600^{\circ}\text{C}$  بازپخت صورت گرفته است [۲۵]. ۱۰۰.....

### فهرست جداول

جدول ۱-۱: طبقه بندی بیومواد. ۳.....

جدول ۱-۳: نتایج مشخصه یابی نانو کامپوزیت زیرکونیا-آلومینا، که با ماکروویو بازپخت شده اند [۲۴]. ۴۱.....

جدول ۲-۳: چگالی کامپوزیت های  $(1-X)Al_2O_3-XZrO_2$  که در دماهای مختلف با آهنگ های گرم و سرد سازی مختلف بازپخت شده اند [۲۵]. ۴۴.....

جدول ۱-۴: لیست و تصویر تعدادی از نمونه های آسیاب شده در شرایط مختلف. ۶۱.....

جدول ۲-۴: لیست نانو کامپوزیت های سنتز شده با درصدهای حجمی مختلف. ۷۰.....

جدول ۳-۴: لیست میانگین بلورکهای نانو کامپوزیت های تولید شده به همراه شرایط تولید. ۸۴.....

جدول ۴-۴: تخلخل، چگالی تئوری و تجربی نمونه های تولید شده. ۸۸.....

### فهرست نمودارها

نمودار ۱-۴: تغییرات تخلخل در دماهای مختلف و درصدهای مختلف آلومینا. ۹۲.....

نمودار ۲-۴: تغییرات چگالی با درصدهای حجمی مختلف آلومینا. ۹۶.....

- نمودار ۳-۴: تغییرات میکروسختی زیرکونیا و آلومینا در دماهای بازپخت مختلف. ۹۹.....
- نمودار ۴-۴: تغییرات میکرو سختی با مقادیر مختلف درصد حجمی آلومینا در دماهای بازپخت مختلف. ۱۰۰.....
- نمودار ۵-۴: تغییرات میکرو سختی برای درصد های مختلف حجمی آلومینا در دماهای مختلف در زمانهای آسیاب کاری ۲۰ و ۳۰ ساعت. ۱۰۲.....
- نمودار ۶-۴: تغییرات میکرو سختی نمونه های شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا با زمان آسیاب کاری و دمای بازپخت برای که مواد تشکیل دهنده ی نانو کامپوزیت به دو روش متفاوت با هم ترکیب شده اند. ۱۰۳.....
- نمودار ۷-۴: مقایسه ی تغییرات میکرو سختی نمونه های تولید شده به روش های محلول رسوبی و آسیاب کاری با دما. ۱۰۴.....

# فصل اول

معرفی و دست‌بندی یو متریاں

## ۱-۱ معرفی بیومتریال

ماده ای به عنوان ماده ی پزشکی یا بیومتریال شناخته می شود که به نحوی با فعالیتهای حیاتی و یا با بافتهای بدن انسان در ارتباط باشد. این ارتباط و تماس با بافتها؛ ممکن است کوتاه مدت و یا طولانی باشد. در مواردی این مواد ممکن است جایگزین بافت شده و یا در بافتها جذب شوند و در مواردی دیگر ممکن است بطور غیر مستقیم با بافتهای بدن ارتباط برقرار کنند.

تاکنون تعاریف مختلفی از این مواد به عمل آمده است ولی بطور کلی این مواد را می توان به صورت زیر تعریف نمود. بیومتریالها عبارتند از:

(۱)- موادی که برای مدت طولانی یا برای تمام عمر در بافتهای انسان کاشته می شوند مثل شریانها یا دندانهای مصنوعی مثل مفصل ران یا زانو.

(۲)- موادی که برای استحکام رگ، بافت یا استخوانها به کار گرفته می شوند.

(۳)- موادی که در تماس کوتاه با بافتها و استخوانها هستند. مثل ابزارها و وسایل جراحی و یا تارهای آندوسکوپی.

(۴)- مواد بکار رفته در وسایل ویژه معاینات و تست های پزشکی.

(۵)- موادی که برای گرفتن یا ذخیره کردن خون و پلاسمای خون بکار می روند.

## ۱-۲ طبقه بندی بیومتریال

این مواد بر اساس جنس و یا نحوه کاربرد و محل مورد استفاده، به شکل های مختلف دسته بندی می شوند. از نظر جنس، بیومتریالها به پنج دسته کلی تقسیم می شوند که عبارتند از:

### فلزات، سرامیک ها، پلیمرها، کامپوزیت ها و نانوکامپوزیت ها

از نظر محل و مورد کاربرد، این مواد را می توان به دو دسته بزرگ مواد دندانی و مواد پروتزهای سایر اعضای بدن یا مواد غیر دندانی تقسیم نمود. این مواد به شکل دیگری نیز دسته بندی می شوند. در این گروه بندی بیومتریالها به حالت های محلول یا غیر محلول، فاسد شدنی یا فاسد نشدنی و محصولات در تماس کوتاه مدت یا بلند مدت با ساختمان بیولوژیکی انسان، تقسیم

می شوند. از جمله مواد دندانی آمالگام، جیوه، طلا، سیمان، چینی، آلیاژهای کبالت، نیکل و تیتانیوم، پلاستیک ها و فولاد زنگ نزن را می توان نام برد.

از طرفی مواد غیر دندانی که در کاشتها و پروتزهای بدنی مورد استفاده قرار می گیرند نیز طیف گسترده ای از فلزات و آلیاژهای فلزی، سرامیک ها، پلیمرها و کامپوزیتها را شامل می شود. در شکستگی های استخوانی، فلزات و آلیاژهای فلزی بصورت ورقه، پیچ و میله کاربرد وسیعی دارند. سرامیکها نیز برای ترمیم استخوانها و یا پروتز مفاصل و موارد گوناگون دیگر، از جمله ساخت دریچه های مصنوعی قلب بکار رفته اند. کاربرد سرامیکها و پلیمرها به دلیل خوردگی کم آنها در محیط بدن گسترش چشمگیری یافته است [۱].

در طول چهار دهه ی گذشته، بیومواد گوناگونی توسعه یافته و با موفقیت بعنوان مواد پیوند استخوان و ترمیم دندان ها بکار رفته اند. جایگزین های استخوان و مفاصل از بیو مواد فلزی، بیو سرامیک ها، پلیمرها و کامپوزیت آنها ساخته می شوند. جدول ۱-۱ بیومواد مصرفی برای پیوند استخوان و مصارف دندانی و ویژگی آنها را ارائه کرده است. در اکثر موارد، فلزات و سرامیک ها در بافت های سخت بکار می روند درحالیکه پلیمرها در بافت های نرم استفاده می شوند. کامپوزیت ها بطورگسترده در هردو کاربرد، مورد استفاده قرار می گیرند [۲].

جدول ۱-۱: طبقه بندی بیومواد.

بیو مواد	مزایا	معایب	کاربردها	مثال
فلزات و آلیاژها	بسیار قوی، چقرمه و انعطاف پذیر	چگال، حساس به خوردگی	صفحات استخوان، کاشتنی های تحت بار، سیم دندانی، براکت دندانی	تیتانیوم، فولاد زنگ نزن، آلیاژهای کبالت-کروم و آلیاژهای تیتانیوم
سرامیک	زیست خنثی، زیست فعال، قابل جذب، مقاوم به سایش	ترد، استحکام کم، چقرمگی پایین	مفصل ران، پرکننده ی استخوان، پوشش روی کاشتنی ها، مهندسی بافت و غیره	آلومینا، زیرکونیا، هیدروکسید آپاتیت، تری کلسیم فسفات، شیشه زیستی

بیو مواد	مزایا	معایب	کاربردها	مثال
پلیمر	انعطاف پذیر، قابل اصلاح سازی سطحی، انتخاب گروه های شیمیایی با توجه به کاربرد	غیرمستحکم، ذرات حاصل از اضمحلال سمی هستند	داربست های مهندسی بافت، پیچ استخوان، صفحات استخوان، رهایش دارو	کلاژن، ژلاتین، آلژینات، پلیلاکتیک اسید (PLA)، پلی لاکتیک گلیکواسید (PLGA) و پلی متیل متا کریلات (PMMA)
کامپوزیت	قوی، قابلیت انواع طراحی ها، خواص مکانیکی بالا، قابلیت اطمینان بالا	خواص با تغییر روش ساخت تغییر می کند	پیوند استخوان، کاشتنی گوش میانی، داربست مهندسی بافت، رهایش دارو	کلاژن/هیدروکسیآپاتیت، ژلاتین/هیدروکسی آپاتیت و پلی لاکتیک گلیکواسید/هیدروکسی آپاتیت
نانو کامپوزیت	مساحت سطح بالا، فعالیت سطحی بالا، پیوند های قوی در فصل مشترک، خواص مکانیکی و قابلیت اطمینان بالاتر	روش بهینه ای برای فرآوری ماده وجود ندارد	ارتوپدی، مهندسی بافت، رهایش دارو	نانو کامپوزیت

### ۳-۱ بیوسرامیک های نانو ساختار برای کاشتنی های زیستی- پزشکی

مواد نوینی که ریز ساختار آنها دارای ابعاد نانو متری است، به ویژه در دو دهه ی اخیر اهمیت بسیاری پیدا کرده اند. این مواد نانو ساختار، در مقایسه با موادی که از نظر ترکیب شیمیایی مشابه ولی ریزساختار

میکرونی دارند، دارای خواص مغناطیسی، نوری، الکتریکی و مکانیکی مناسب تری هستند.

به عنوان مثال، سختی نیکل رسوب الکتریکی داده شده با کاهش اندازه ی دانه ها از ابعاد میکرونی تا ۱۰ نانومتر، از ۱۴۰ ویکرز به ۶۵۰ ویکرز افزایش می یابد. به همین ترتیب، سرامیک های نانو ساختار نیز قوی تر و چقرمه تر از سرامیک های درشت دانه هستند.

مواد نانساختار به شکل های متفاوتی چون؛ پودر، معلق و پراکنده در زمینه های جامد موسوم به کامپوزیت و محلول معلق (سوسپانسیون)، پوشش و تکه ای یا توده ای وجود دارند. یکی از انواع این مواد که به سرعت در حال توسعه است، نانوکامپوزیت ها میباشند که در آنها ذرات نانو متری به یک زمینه حاوی مواد با اندازه دانه معمولی یا مواد آمورف استحکام می بخشد. وجود چنین خواصی در مواد نانو متری، متخصصان بیومواد را نیز بر آن داشت تا در این زمینه هم از چنین ویژگی هایی استفاده نمایند.

### ۱-۳-۱ کاشتنی های ارتوپدی

بیش از ۴۵۰۰۰۰ تعویض کامل مفصل ران و زانو در سال ۱۹۹۴ در آمریکا انجام شد و تا امروز با رشد ۱۰٪ در هر سال مواجه بوده است. گفته می شود که عمر استفاده از یک مفصل تعویض شده بین ۱۰ تا ۱۵ سال بوده است.

از عمده دلایل کاهش عمر کاشتنی ها می توان به سایش، شل شدن کاشتنی ها، عدم دریافت پاسخ و تثبیت مناسب بیولوژیکی، عدم استخوان سازی اطراف کاشتنی، عدم پایداری مکانیکی، کاهش تحریک مفصل، وجود درد و در نهایت شکست کاشتنی اشاره کرد. در نتیجه، اجرای مجدد عمل جراحی لازم خواهد بود. این امر به خصوص در مورد بیماران جوان تر و فعال تر بشتر صدق می کند. اگر عمر استفاده مفید از کاشتنی بیش از ۴۰ سال افزایش یابد، ملاحظات موجود در مورد بیماران از بین رفته و مقدار زیادی از هزینه های درمان کاهش می یابد. نشان داده شده است که نرخ سایش اجزای کاشتنی سرامیکی همچون زیرکونیا از انواع فلزی آن بسیار پایین تر است، ولی باید به این نکته توجه کرد که اجزای زیرکونیایی سه برابر از انواع فلزی گرانتتر هستند.

عمده معایب مواد سرامیکی شامل تردی، محدودیت های ایجاد شکل هندسی دلخواه و شکست ناگهانی است. این محدودیت های فیزیکی ساخت مفصل ران سرامیکی را بسیار مشکل و ساخت مفصل زانو را غیرممکن ساخته است. در این بین، هدف اصلی، توسعه تکنولوژی پوشش دهی این کاشتنی ها با سرامیک ها به منظور کاهش نرخ سایش و افزایش عمر کاشتنی بوده است.

### ۱-۳-۲ کاشتنی های دندان

به طور تقریبی در آمریکا ۱۰ میلیون نفر در نواحی فکی و دندانی خود دچار درد هستند. در گذشته کاشتنی های مورد استفاده در این نواحی از مواد پلیمر مانند ویتیک<sup>۱</sup> و سیلاستیک<sup>۲</sup> تولید می شد. مشکل اولیه در مورد این کاشتی ها سایش و زوال اجزاء است. شکست صد در صدی این کاشتنی ها پس از سه سال منجر به جمع آوری چنین تجهیزاتی شد. جراحی مجدد نیز به دلیل از بین رفتن استخوان در بسیاری از بیماران الزامی بوده و سیستم کاشتنی کاملاً موفقی در این زمینه وجود نداشت.

اگر چه استخوان خود بیمار میتواند بخشی از ناحیه اطراف چنین کاشتنی هایی را دوباره سازی نماید ولی در بسیاری از موارد عملکرد مفصل بازگشت مناسبی نداشته و به تجهیزات مصنوعی نیاز است. به دلیل مشکلاتی که تشریح شد، طراحی، تهیه و استفاده از پوشش های بیو سرامیکی نانوساختار در کانون توجه و دستور کار قرار گرفت. از جمله مهمترین پوشش های نانو ساختاری می توان به پوشش های الماسی نانوساختار، پوشش های نانوساختار فلزی-سرامیکی و پوشش هیدروکسی آپاتیت نانوساختار اشاره کرد. پوشش های الماسی نانوساختار روی آلیاژهای کبالت-کروم و تیتانیوم بکار می رود و عمر انواع کاشتنی ها را تا ۴۰ سال افزایش می دهد. پوشش الماسی و کربن شبه الماس نانو ساختار توانایی زیادی برای استفاده به عنوان پوشش کاشتنی زیستی پزشکی دارند که به دلیل سختی بالای آنها، مقاومت سایشی، اصطکاک پایین و خواص سازگاری زیستی است. پوشش الماسی نانوساختار تولید شده به روش رسوب شیمیایی بخار<sup>۳</sup> و حاوی دانه های نانو متری الماس به دلیل ارائه ترکیبی از خواصی چون سختی فوق بالا، چقرمگی مناسب و چسبندگی خوب به آلیاژهای تیتانیومی رواج خاصی یافته است. ساختار و خواص چنین پوشش هایی به آسانی و با توجه به نوع کاربرد آنها با استفاده از انتخاب گازهای مناسب و دیگر شرایط رسوب دهی قابل تغییر است.

پوشش های نانوساختار فلزی-سرامیکی سبب برقراری و ایجاد پیوند فلزی نانوکریستالی در فصل مشترک فلز/پوشش و پیوند سرامیکی با بافت می شود. پیوند پوشش های نانوساختار فلزی-سرامیکی با حرکت از طرف کاشتنی به بافت در سطح مقطع پوشش، از فلزی به کووالانسی تغییر می یابد.

یکی از مزایای چنین ساختار پیوندی، توانایی فایق آمدن بر مشکلات چسبندگی مرتبط با پوشش های سخت سرامیکی روی زیرلایه های فلزی، همزمان با حضور سطحی سخت و مقاوم به سایش است. پوشش های

<sup>۱</sup> Vittek

<sup>۲</sup> Silastic

<sup>۳</sup> Chemical Vapor Deposition



نانوساختار فلزی-سرامیکی سطحی صاف و مقاوم به سایش را ارائه می کنند.

پوشش های نانوساختار هیدروکسی آپاتیت روی فلزات، اتصال بهتری به استخوان را همراه با مقاومت به خراش، استحکام استخوان در فصل مشترک و بهبود نرخ انحلال فراهم می نمایند. هیدروکسی آپاتیت سرامیکی زیست فعال است که ساختار کریستالی مشابه بخش معدنی استخوان طبیعی و دندان دارد. این ماده به دلیل ایجاد پاسخ مناسب بیولوژیک از بافت و تشکیل استخوان در کنار بافت اطرافش جذابیت زیادی در بین مواد کاشتنی دندانی و ارتوپدی دارد. البته کاربرد هیدروکسی آپاتیت به دلیل فراوری مشکل و خواص مکانیکی ضعیف هیدروکسی آپاتیت سنتی به محصولاتی چون پودر، پوشش، بدنه های متخلخل و کاشتنی هایی که تحت بار نیستند محدود شده است. فراوری تولید مواد نانو ساختار درباره ی هیدروکسی آپاتیت نیز اعمال شده تا خواص مکانیکی مطلوب و واکنش پذیری بالای سطحی در سیستم های کاشتنی چند منظوره حاصل شود. با استفاده از این فرایندها، یکنواختی شیمیایی و ریزساختاری برای هیدروکسی آپاتیت حاصل شده و بیوسرامیک های چگال در دمای پایین تف جوشی قابل دستیابی است.

دانه های نانومتری و کسر بالای مرز دانه ها در هیدروکسی آپاتیت نانو ساختار موجب افزایش چسبندگی سلول های استخوان ساز، رشد سلولی و فرایند معدنی شدن می شود.

#### ۴-۱ پوشش الماسی نانوساختار

پوشش های الماسی نانوساختار روی کاشتنی های فلزی از جنس آلیاژ کبالت-کروم و تیتانیوم بکار می رود و عمر کاشتنی ها را تا ۴۰ سال افزایش می دهد. پوشش الماسی و کربن شبه الماس نانوساختار توانایی زیادی برای استفاده به عنوان پوشش کاشتنی زیستی پزشکی دارند که به دلیل سختی بالای آنها، مقاومت سایشی، اصطکاک پایین و خواص سازگاری زیستی است. رشد الماس از فاز گاز در سال ۱۹۱۱ میلادی توسط ون بولتون<sup>۱</sup> گزارش شده است. وی از استیلن در حضور بخار جیوه در  $100^{\circ}C$  استفاده کرد.

الماس، سخت ترین ماده شناخته شده است. سختی سایر مواد سخت رایج مثل نیتريد بور، حداکثر به ۴۷٪ از سختی الماس می رسد. تغییر در ریزساختار مواد منجر به تولید مواد فوق سخت شده است. برای مثال، ابر شبکه های<sup>۲</sup> بس بلور نیتريد فلزات انتقالی میتوانند به مقدار سختی در حدود  $50\text{ GPa}$  در مواد با اندازه دانه  $5-7\text{ nm}$  برسند [۲]. کامپوزیت هایی که در شرایط مناسب تولید شده و حاوی نانوذرات نیتريد فلزات انتقالی در

<sup>۱</sup> Von Bolton

<sup>۲</sup> Super lattice

زمینه آمورف نیتريد سيليسيم باشند، سختی بیش از  $50\text{ GPa}$  و به بازه سختی الماس که در حدود  $70-100\text{ GPa}$  است نزدیک می شوند. گستره وسیع ساختار های کربن مصنوعی که در فشار پایین تولید می شوند، پوشش هایی با مقدار سختی از  $10\text{ GPa}$  برای کربن آمورف تا  $100\text{ GPa}$  برای الماس بلوری ایجاد می کند [۲]. به همین دلیل، پوشش های پایه کربن در شکل ها و ساختارهای مختلف و عناوینی چون الماس، کربن شبکه الماس<sup>۱</sup>، الماس نانوساختار و کربن آمورف چهار وجهی، انتخاب غالب برای مواد سخت و فوق سخت هستند. این پوشش ها در کاربرد هایی نظیر ابزارآلات ماشین کاری که نیاز به مقاومت سایشی بالایی وجود دارد، مورد استفاده قرار می گیرند. پیشرفت های اخیر در تولید پوشش های الماس نانوساختار ترکیب بی نظیری از سختی بالا، چقرمگی بالا و اصطکاک پایین را ارائه می نماید.

رسوب شیمیایی بخار (CVD) با استفاده از گازهای حاوی هیدروکربن غنی از هیدروژن موفق ترین روش برای تولید لایه های شبه پایدار الماسی با درجه کریستالی شدن بالاست.

#### ۱-۴-۱ ساختار پوشش الماسی نانو ساختار

مخلوط رایج مورد استفاده برای تولید لایه های الماسی میکروکریستالی با خلوص بالا از یک تا سه درصد متان به همراه هیدروژن تشکیل یافته است. سایر پارامترهای رسوب گذاری مثل دمای زیرلایه، دمای فاز گاز و شرایط آماده سازی زیرلایه بر ساختار و مورفولوژی پوشش مؤثر است. مخلوط مذکور پوششی با دانه های میکرونی و سطحی زبر را تولید میکند. برای بسیاری از کاربردها سطح زبر نامطلوب است زیرا موجب ایجاد خراش روی ماده مقابل می شود.

با انتخاب مناسب نوع گاز و غلظت آن می توان پوشش های الماسی نانوساختار را با سطحی سخت، صاف و مقاوم به سایش رشد داد. چسبندگی لایه های الماسی رایج روی زیرلایه فلزی بسیار مورد اهمیت است زیرا تنش های باقی مانده حرارتی، نیروی محرکه کافی را برای اشاعه ترک فراهم میکند.

#### ۱-۵ پوشش های هیدروکسی آپاتیت نانو ساختار

هیدروکسی آپاتیت پوشش سرامیکی است که برای کاشتنی های ارتوپدی و دندانیه مورد استفاده قرار می گیرد. هیدروکسی آپاتیت بسیار شبیه به بخش معدنی استخوان و دندان است و خواص همبندی با استخوان خوبی از خود نشان می دهد. البته چقرمگی پایین واستحکام خمشی ضعیف آن، استفاده از آن را در کاربردهای تحت بار محدود ساخته است. به همین دلیل از آن به عنوان پرکننده در نواقص کوچک استخوانی و پوشش روی

<sup>1</sup> *Diamond Like Carbon*

مواد کاشتنی مستحکم مانند تیتانیوم استفاده می شود. پوشش های کلسیم فسفات که معمولا حاوی ۷۰٪ هیدروکسی آپاتیت هستند اغلب به روش پاشش پلاسمایی اعمال می شوند تا فرآیند استخوان سازی و تثبیت کاشتنی را تسریع نمایند. پوشش های هیدروکسی آپاتیت از مقبولیت زیادی در دندانپزشکی برخوردارند.

اهمیت ساختار نانومتری پوشش های هیدروکسی آپاتیت طی سال ها ناشناخته بود. فرآوری تولید مواد کامپوزیتی با هیدروکسی آپاتیت نانومتری امکان طراحی سطوح و مواد نوین با ساختاری شبیه استخوان را فراهم آورده است. چنین مواد نوینی، یکنواختی شیمیایی و ریزساختار بالایی را در پوشش ها ایجاد می کند و تولید سرامیک های چگال را در دمای تف جوشی پایین میسر می سازد. چگالی پودر هیدروکسی آپاتیت با استفاده از نانو ذرات به مقادیر ۹۸٪ چگالی تئوری می رسد. و استحکام پیوند و استحکام فشاری و چقرمگی شکست بسیار مناسبی قابل دست یابی است. دانه های نانومتری و کسر بالای مرزخانه ها در هیدروکسی آپاتیت نانوساختار می تواند چسبندگی، رشد و معدنی شدن سلول های استخوان ساز را به نحو مطلوب افزایش دهد. در تحقیقات اخیر نانوذرات زیرکونیا برای افزایش چقرمگی به زمینه هیدروکسی آپاتیت افزوده شده است. نانوکامپوزیت حاصل، چگالی بیش از ۹۸٪ مقادیر تئوری را دارد و پس از تف جوشی، اندازه دانه ها به حد اکثر  $125\text{nm}$  می رسد. پراکندگی زیرکونیای نانومتری در زمینه هیدروکسی آپاتیت به نحو قابل ملاحظه ای چقرمگی شکست را افزایش می دهد و آنرا برای کاربرد های تحت بار مناسب می سازد.

تقریبا تمامی پوشش های بیوسرامیکی اعمالی روی کاشتنی های دندانی با استفاده از تکنیک پاشش پلاسمایی ایجاد می شوند ولی استفاده از این پوشش ها با محدودیت هایی چون شکست داخلی، تخلخل و عدم قابلیت پیش بینی ترکیب شیمیایی پوشش روبرو است. نرخ انحلال اینگونه پوشش ها نیز غیر قابل پیش بینی است. یکی از دلایل عدم کنترل پذیری این فرآیند پوشش دهی، دمای فوق العاده بالایی است که برای ذوب ذرات اولیه پودر استفاده می شود و رسیدن به ساختار و شیمی مطلوب در پوشش نهایی را با مشکل مواجه می گرداند.

اختلاف زیاد موجود بین خواص حرارتی زیرلایه فلزی و پوشش باعث شل شدن کاشتنی در بدن و کاهش مقاومت به خوردگی آن می شود. استفاده از پوشش های کامپوزیتی فلزی/ بیوسرامیکی یکی از راه های کاهش چنین مشکلاتی است. پوشش های نوین کامپوزیتی همچون پوشش های هیدروکسی آپاتیت/نیوبیوم، هیدروکسی آپاتیت/تیتانیوم و هیدروکسی آپاتیت/تننتالیوم بر روی زیرلایه های فلزی اعمال شده و رفتار خوردگی، سازگاری زیستی و چسبندگی پوشش به زیر لایه این پوشش ها با انجام آزمون های خوردگی، کاشت کاشتنی

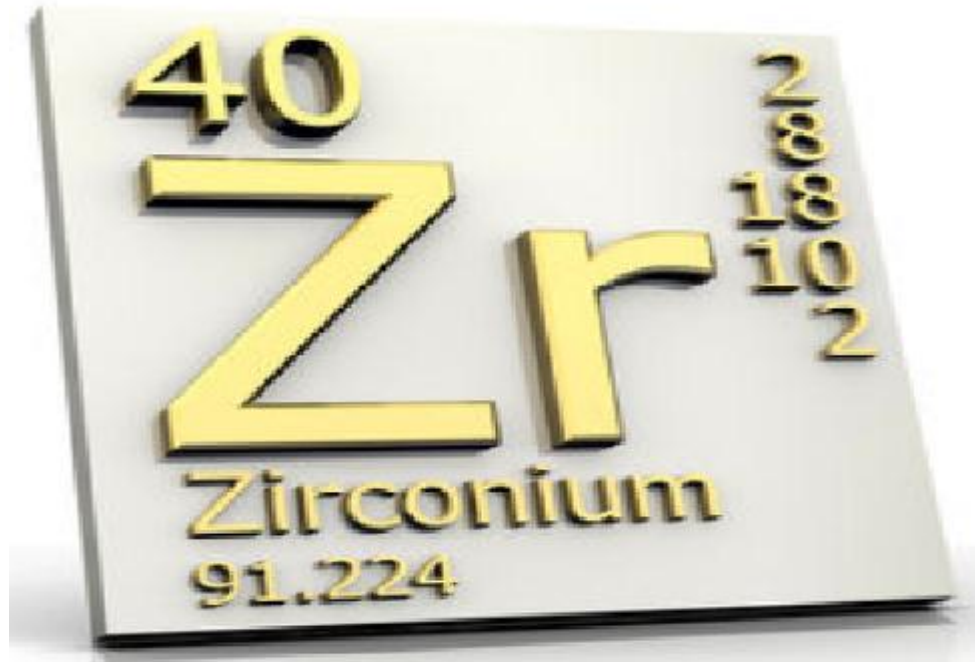
در بدن حیوانات و آزمون های هیستوپاتولوژیک (به منظور ارزیابی پاسخ بافت به کاشتنی و میزان عفونت زایی کاشتنی در بدن) بررسی شده است. نتایج حاکی از افزایش مقاومت به خوردگی کاشتنی، افزایش سازگاری زیستی، بهبود رفتار تشکیل بافت بر روی سطح کاشتنی و افزایش استحکام پیوند در فصل مشترک پوشش/کاشتنی بوده است. حضور فاز ثانویه فلزی در پوشش های کامپوزیتی فلزی/بیوسرامیکی موجب بهبود عملکرد این پوشش ها در آزمون های مختلف شده است. اگر چه کلسیم فسفات خواص مطلوبی همچون سازگاری زیستی، همبندی با استخوان، فعالیت زیستی و پیوند مستقیم با فصل مشترک استخوان را فراهم میکند ولی بدنه ی اصلی آن فاقد چقرمگی شکست و استحکام خمشی مورد نیاز برای کاربرد های تحت بار است [۲].

# فصل دوم

معرفی، خواص و کاربردهای زیرکونیا

## ۱-۲ مقدمه

زیرکونیا، اکسید فلز زیرکونیوم است. زیرکونیوم یک فلز است که دارای عدد اتمی ۴۰ و عدد جرمی ۹۱/۲۲۴ می باشد.



زیرکونیا به خاطر چقرمگی زیادی که نسبت به سرامیک های دیگر دارد، یک سرامیک صنعتی خیلی مهم برای کاربردهای ساختاری است.

زیرکونیا یک سرامیک اساسی است که معمولاً در کاربردهای اساسی در مهندسی نظیر ابزار برش، سنسورهای گازی و بعنوان ماده نسوز مورد استفاده قرار می گیرد. بسته به کاربرد مورد نظر، زیرکونیا با پایدارسازهایی برای دستیابی به استحکام بالا و دوام در برابر شکست خوب ناخالص سازی می شود [۳].

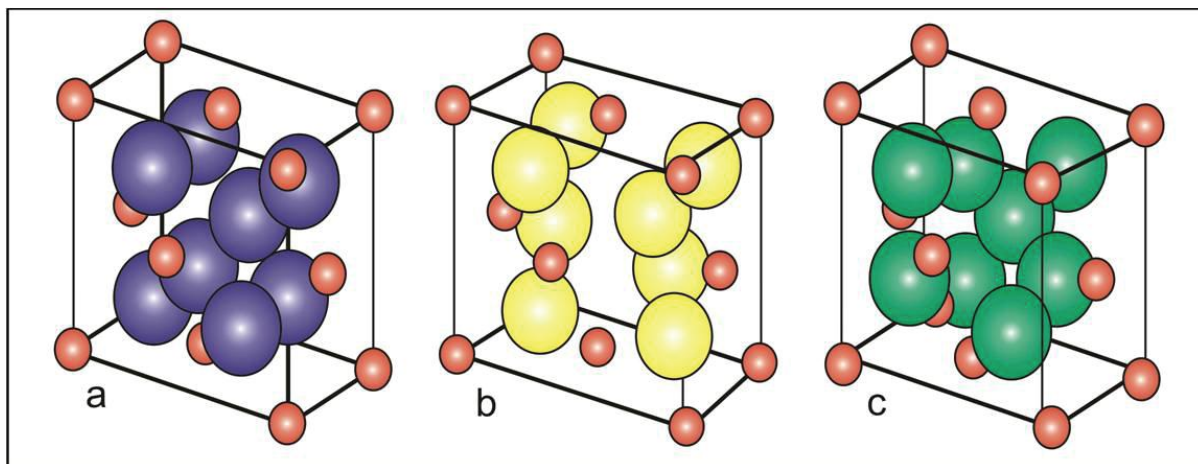
بعلاوه، زیرکونیا بخاطر رسانندگی یونی بالا کاربرد سنسوری نیز دارد. در دمای  $1270^{\circ}C$  زیرکونیا به صورت ساختار تتراگونال وجود دارد؛ و میتوان در دمای اتاق با اضافه کردن مقادیر کم (زیر ۸٪ مولی) ناخالصی های  $Ca^{2+}$  و  $Y^{3+}$  این فاز را پایدار کرد. این زیرکونیای ناخالص دارای چقرمگی بالا در حد  $17MPa.m^{1/2}$  است. فاز دمای بالای زیرکونیا ساختار مکعبی است، که میتوان آن را با اضافه کردن مقادیر قابل توجه (بیش از ۸٪ مولی) ناخالصی در دمای اتاق پایدار کرد. این شکل زیرکونیا دارای یک رسانندگی یونی بالا است؛ و بعنوان ماده برای سنسور اکسیژن و پیل های سوختی جامد مورد استفاده قرار می گیرد.

## ۲-۲ منابع زیرکونیا

زیرکون یک فلز خاکستری - سفید براق است، که ممکن است در حالت پودری بصورت آبی - مشکی دیده شود. زیرکونیا یک اکسید است که دارای یک مقاومت کششی بالا، سختی بالا و مقاومت به خوردگی بالا است. در طبیعت نمی توان آنرا بصورت اکسید خالص پیدا کرد. منبع اصلی زیرکونیوم، زیرکونات ( $ZrO_2-SiO_2$ ) و بدلایت است و زیرکونیا از این دو ماده بصورت شیمیایی استخراج می شود. زیرکونات فراوانتر است، اما خلوص کمتری دارد و احتیاج به فرایندهای زیادی دارد تا به زیرکونیا تبدیل شود. بدلایت شامل ۹۶/۵٪ تا ۹۸/۵٪ زیرکونیا است، به همین خاطر این ماده بعنوان منبعی با خلوص بالا برای بدست آوردن فلز زیرکونیوم و ترکیبات زیرکونیا شناخته شده است.

## ۳-۲ ساختار بلوری و نانو بلوری

در فشار محیط، زیرکونیای خالص در دماهای مختلف دارای سه فاز کریستالی است. در دمای اتاق تا  $1170^{\circ}C$  دارای فاز مونوکلینیک، و دارای فاز تتراگونال بین دماهای  $1170^{\circ}C$  تا  $2370^{\circ}C$  و دارای فاز مکعبی بالای دمای  $2370^{\circ}C$  تا نقطه ی جوش است [۲]. گذار فاز معکوس در زیرکونیای خالص از فاز تتراگونال به مونوکلینیک در  $950^{\circ}C$  اتفاق می افتد، که این امر با یک انبساط حجمی ۰.۴٪ همراه است. این انبساط تولید یک تنش برشی می کند، و این تنش از باز شدگی و پیشرفت ترکها جلوگیری میکند؛ بنابراین چقرمگی زیرکونیا در دمای اتاق نسبت به سایر سرامیک ها بیشتر است [۳].



شکل ۲-۱: ساختار بلوری زیرکونیا (a) مونوکلینیک (b) تتراگونال (c) مکعبی

در بسیاری از کاربردهای مهندسی از فازهای تتراگونال و مکعبی استفاده میشود. در حقیقت مهندسان از

هر سه فاز زیرکونیا به صورت خالص خیلی کم استفاده میکنند. عموماً زیرکونیا با اکسیدهای نظیر  $Y_2O_3$  که فازهای دمای بالا را در دمای اتاق پایدار میکنند ناخالص میشود.

این پدیده اثر زیادی روی خواص مکانیکی و الکتریکی زیرکونیا دارد، گرچه بخش زیادی از موضع اتمی و ساختار الکتریکی  $Zr^{4+}$  در هر سه شکل وابسته به ناخالصی است [۶].

## ۲-۴ انواع زیرکونیای تتراگونال پایدار شده در دمای اتاق

وارد کردن ناخالصی در زیرکونیا منجر به پایداری فاز تتراگونال در ناخالصی های پایین (برای استحکام مکانیکی) یا پایداری فاز مکعبی در ناخالصی های زیاد (برای رسانندگی یونی زیاد) در دمای اتاق میشود. پایدار سازی فاز تتراگونال در دمای اتاق میتواند به شکلهای مرسوم که در زیر بیان میکنیم باشد.

### ۲-۴-۱ زیرکونیای به صورت جزئی پایدار شده (PSZ)

زیرکونیایی است که شامل یک ماتریس از سرامیک ترد (شکننده) و ذرات تتراگونال پخش شده در آن است، ناخالصی ای که فاز تتراگونال را پایدار میکند میتواند یکی دو ماده  $Ca^{2+}$  (Ca-PSZ) یا  $Mg^{2+}$  (Mg-PSZ) باشد.

### ۲-۴-۲ زیرکونیای تتراگونال بس بلور (TZP)

زیرکونیایی است که شامل یک ماتریس از  $ZrO_2$  پایدار شده است که قبلاً در شکل تتراگونال با اضافه کردن ناخالصی هایی نظیر  $Ce^{4+}$  (Ce-TZP) و  $Y^{3+}$  (Y-TZP) پایدار بوده است.

### ۲-۴-۳ زیرکونیای کامل پایدار شده (FSZ)

منتسب به یک ماده است که به شکل مکعبی به طور کامل پایدار بوده است. زیرکونیای پایدار شده در پوشش های مانع در برابر حرارت (TCB)<sup>۱</sup> که در جاهایی نظیر، بوش سیلندر محفظه احتراق (در موشک جت یا توربین)، در قسمت انتقال، نازل هدایت پره و روتور توربین آبی کاربرد دارد.

این یکی از استفاده های فراوان سرامیک ها برای کاربرد های TCB به خاطر رسانندگی گرمایی پایین و پایداری در دماهای بالا در، اکسایش و کاهش های محیطی، ضریب انبساط حرارتی مشابه آلیاژهای آهن، استحکام بالا و بهره وری خوب است که میتوان آنرا بر روی سطح فلزات به کار برد. استفاده از زیرکونیا میتواند

<sup>۱</sup> Thermal coatings barrier



دمای کار موتور را تا  $200^{\circ}C$  افزایش دهد، که نتیجه آن بازده بالاتر است [۶].

## ۲-۵ خواص مکانیکی<sup>۱</sup>

اندازه گیری خواص مکانیکی زیرکونیای مکعبی وتتراگونال بینهایت سخت است زیرا برای اندازه گیری به دماهای زیاد نیاز داریم. به خاطر اهمیت این مواد در کاربردهای مهندسی خواص مکانیکی زیرکونیای مکعبی وتتراگونال برای تعداد زیادی از زیرکونیا های پایدار شده تعیین شده است.

### ۲-۵-۱ سختی

سختی برای زیرکونیای مونوکلینیک تقریباً  $9/2 GPa$  [۵]، برای نمونه هایی با چگالی بیش از ۹۸٪ در حدود  $5/2 GPa - 4/1 GPa$  می باشد. مقادیر سختی برای زیرکونیای آمورف بین  $5 GPa$  و  $25 GPa$  نوسان میکند. سختی برای زیرکونیای پایدار شده با  $1/5\% mol$  ایتریا کمی افزایش میابد و در حدود  $11 GPa$  است، با افزایش مقدار ناخالصی ایتریا مقدار سختی تقریباً  $15 GPa$  میشود [۸].

### ۲-۵-۲ چقرمگی

بدست آوردن چقرمگی زیرکونیای مونوکلینیک خالص بخاطر مشکلاتی که در حین بازپخت این نمونه پیدا میکنیم، دشوار است. عموماً، اگر یک چگالی کامل برای خواص مکانیکی مد نظر باشد، مواد به حرارت دیدن در یک دمایی که بیشتر از دمای گذار از مونوکلینیک به تتراگونال است، نیاز دارند (درجه کلون ۱۴۷۱). تعداد کمی مطالعات وجود دارد که نشان می دهد که زیرکونیای مونوکلینیک نانو کریستال می تواند با چگالی کامل در  $1270^{\circ}C$  درجه کلون بازپخت شود [۳].

آزمایش هایی با نمونه های زیرکونیای مونوکلینیک متخلخل انجام شد و دوام شکست پیش بینی شد.  $2/06 \pm 0/04 MPam^{1/2}$  برای یک نمونه با چگالی  $92/2 \pm 0/4\%$  بدست آمد. دوام شکست  $2/6 MPam^{1/2}$  برای نمونه با چگالی کامل پیش بینی شد [۷]. عدد کمی بزرگتر در حد  $3/7 \pm 0/3 MPam^{1/2}$  برای نمونه هایی با چگالی ۹۵٪ بدست آمد. ظاهراً دوام شکست این فاز از زیرکونیا واقعا پایین است. چقرمگی زیرکونیای مکعبی نیز کم است، و توسط چی یانگ<sup>۲</sup> و همکارانش  $2/8 MPam^{1/2}$  گزارش شده است [۱۰].

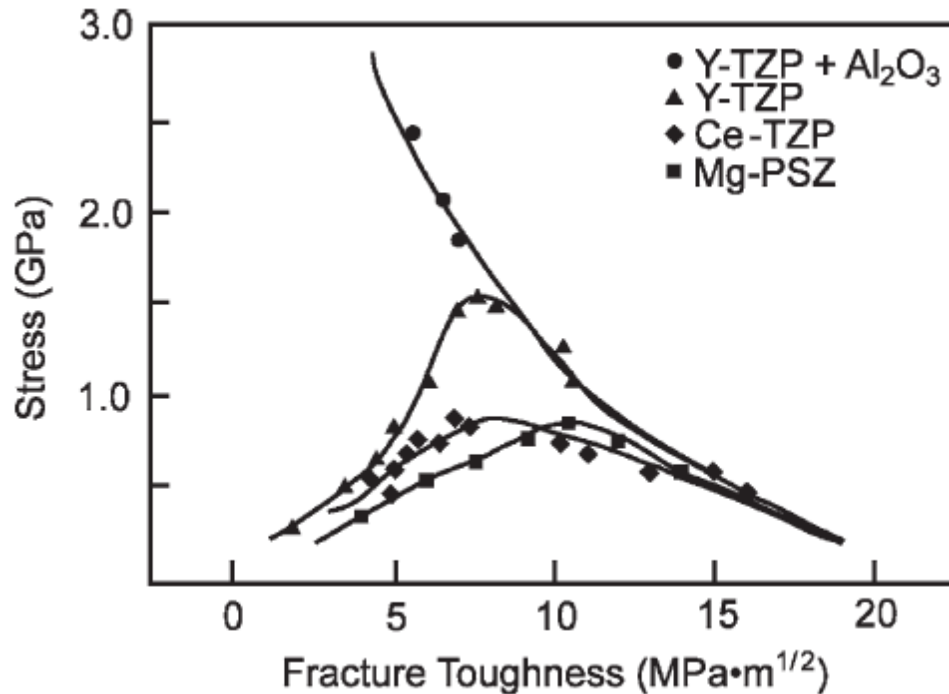
اضافه کردن عناصر آلیاژی نظیر  $Y^{3+}$  و  $Ce^{3+}$  و  $Mg^{2+}$  میتواند منجر به پایدارسازی زیرکونیای تتراگونال

<sup>۱</sup> Mechanical properties

<sup>۲</sup> Chiang

شود، که نتیجه آن افزایش در دوام شکست می باشد. با اضافه کردن مقدار عناصر پایدار ساز، فاز مکعبی پایدار می شود، که در این حالت دوام شکست افزایش نمی یابد. برای افزایش دوام نیاز به حضور فاز تتراگونال شبه پایدار داریم.

همانطور که در شکل ۲-۲ می توان دید، دوام شکست زیرکونیای تتراگونال بس بلور (*TZP*) و زیرکونیایی که بطور جزئی پایدار شده است (*PSZ*) به یک مقدار ماکزیمم میل می کنند [۱۱].



شکل ۲-۲: استحکام شکست برای یک زیرکونیای سفت کننده ی سرامیک های مهندسی.

پایداری فاز تتراگونال توسط سه فاکتور زیر قابل کنترل است [۱۱ و ۱۳ و ۱۴]:

(۱) اندازه دانه

(۲) محدود کردن بواسطه ی یک ماتریس در بر گیرنده

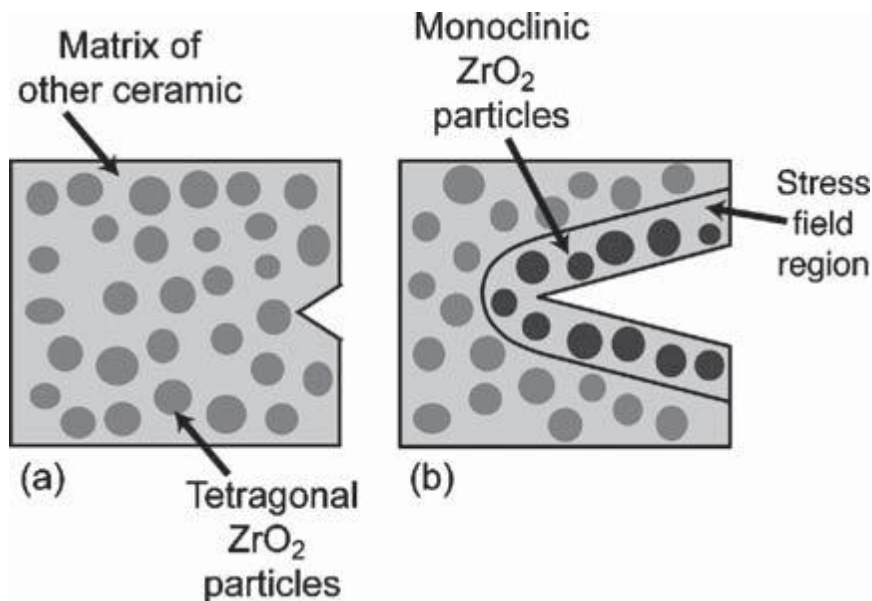
(۳) افزودن مقداری ناخالصی

معمولا ذرات خیلی ریز تتراگونال بعنوان فاز تقویت کننده به یک ماتریس از مواد دیگر اضافه می شود. همانطور که در شکل ۳-۲ نشان داده شده است، زیرکونیای مکعبی و مونوکلینیک، آلومینا،  $Si_3N_4$  و غیره شکننده هستند و بعنوان ماتریس بکار می روند. این کار باعث بالا رفتن دوام کلی کامپوزیت

می شود.

این مکانیزم استحکام به افزایش مقدار گذار به فاز مونوکلینیک وابسته است. چون که فاز مونوکلینیک حجم بیشتری را نسبت به فاز تتراگونال اشغال می کند، نیروهای آن از انتشار ترک ها جلوگیری می کند و خرابی فجیع مواد به علت شکست را به شدت کاهش می دهد. بعلاوه گذار از تتراگونال به مونوکلینیک با جذب انرژی همراه است که شکست را کند می کند.

گذار با بکار بردن تنش روی مواد تحریک می شود. در اصل یک کامپوزیت سرامیکی که با بکار بردن تنش تهیه می شود، ممکن است دارای ترک باشد (شکل ۲-۳). اگر یک کامپوزیت شامل ذرات تتراگونال شبه پایدار باشد یک تنش بزرگ در صفحه ی کوچک ترک می تواند باعث گذار از تتراگونال به مونوکلینیک شود که این ذرات حجم مواد را در ناحیه ی شکست افزایش می دهند که باعث بسته شدن ترک می شود (شکل ۲-۳). تغییر مثبت در حجم در خلال گذار از تتراگونال به مونوکلینیک، کوچک اما مفید است. اگر افزایش حجم زیاد باشد، میتواند باعث تکه تکه شدن مواد شود. کاهش حجم نمی تواند باعث کرنشی شود که ترک را ببندد. زیرکونیا کاملا منحصر به فرد است و در ساختارهای مونوکلینیک و تتراگونال دارای چگالی های نزدیک است. زمانیکه مقدار ناخالصی افزایش یابد، پایداری فاز تتراگونال بیشتر می شود و گذار نیز خیلی کندتر می شود.



شکل ۲-۳: مکانیزم گذار در یک کامپوزیت که شامل مقداری ذرات ریز زیرکونیای تتراگونال است.

براوو لئون<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۳] و همچنین *Sakuma* و همکارانش [۱۴] دریافتند که چقرمگی برای نمونه هایی با مقادیر کم ایتریا (کمتر از ۳mol%) بیشترین مقدار را دارد. مقادیر دوام در برابر شکست<sup>۱/۲</sup> برای نمونه هایی شامل ۱mol% ایتریا با اندازه دانه ۹۰nm و همچنین نمونه ای شامل ۱/۵mol% ایتریا با اندازه دانه ۱۱۰nm توسط *Bravo-leon* بدست آمد. این می تواند به پایداری کمتر فاز تتراگونال با تراکم کمتر ناخالصی منسوب شد، که گذار به فاز مونوکلینیک می تواند با بکار بردن تنش راحت اتفاق بیفتد.

## ۲-۶ مشخصه های نوری زیرکونیا

سیستم های سرامیکی که در دندانپزشکی مورد استفاده قرار میگیرند باید دارای شفافیت مناسبی برای حفظ زیبایی دندان باشند و همچنین بطور همزمان باید دارای یک استحکام مناسب برای جویدن نیز باشند. با توجه به مواد سرامیکی متداول در دسترس، این دو خاصیت نمی تواند توسط یک تک ماده بدست آید. بنابراین زمانیکه یک شیشه یا سرامیک دارای فلدسپر بعنوان یک ماده روکش زیبا مورد استفاده قرار میگیرد باید از یک ماده اکسید سرامیکی بعنوان یک زیرساز<sup>۲</sup> استفاده شود.

زیرکونیا دارای یک ضریب شکست بالا، ضریب جذب بالای اپتیکی در طیف مادون قرمز و مرئی است. بنابراین زیرکونیا نمی تواند بعنوان یک ماده ترمیمی بصورت تکی مورد استفاده قرار بگیرد. لذا زیرکونیا باید با یک سرامیک نیمه شفاف که مشخصاتی خیلی مشابه دندان طبیعی از خود نشان می دهد روکش داده شود. دندانهای سیاه، پینها و هسته های فلزی می توانند بصورت مناسبی توسط زیرکونیا جایگزین شوند. تغییر در اندازه و توزیع دانه ها، روشهای صنعتی بدست آمده برای براده برداری، افزایشده های متنوع، پایداریها و رنگدانه ها، روی تخلخل مواد و همچنین روی رفتار اپتیکی آنها تاثیر می گذارد و باعث بهبود درجه شفافیت نهایی آنها می شود.

زیرکونیای *۳Y-TZP* خالص سفید است. این ماده تا حد زیادی با محصولات مربوط به زیبایی اندامهای مصنوعی سازگار است، و یک زیرلایه ی جدید بوجود می آورد که ماسک گذاری آن توسط شیشه یا لایه های فلدسپار دار دشوار است. محلول هایی که دارای رنگدانه های نانویی اکسید آهن یا لانتانیم هستند راحت تر پوشش داده می شوند [۱۷].

---

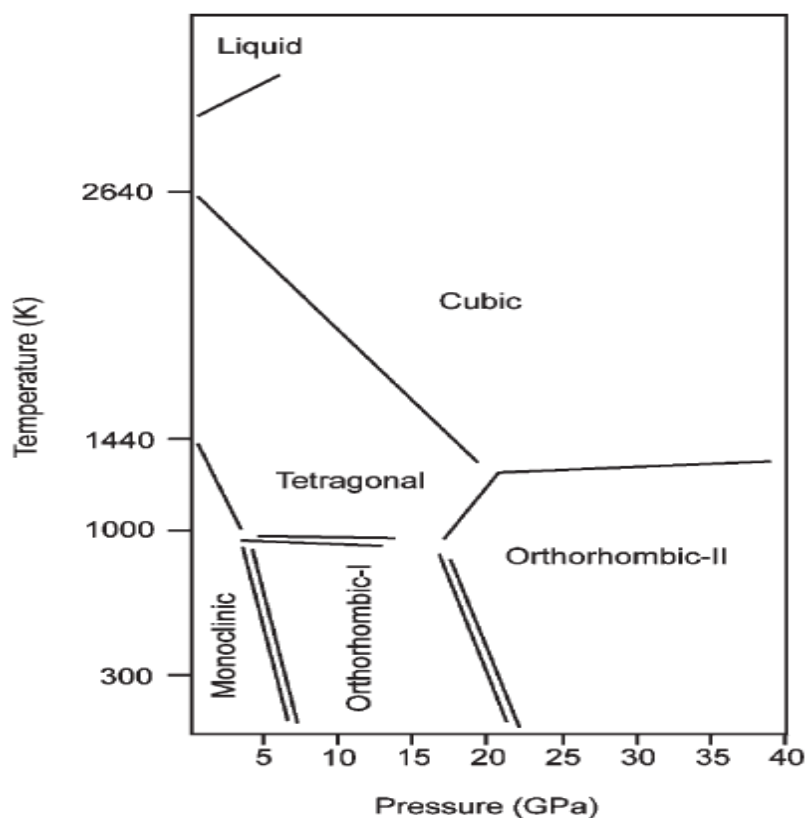
<sup>۱</sup> *Bravo-leon*

<sup>۲</sup> *Infrastructures*

## ۷-۲ گذار فاز و تولید زیرکونیا

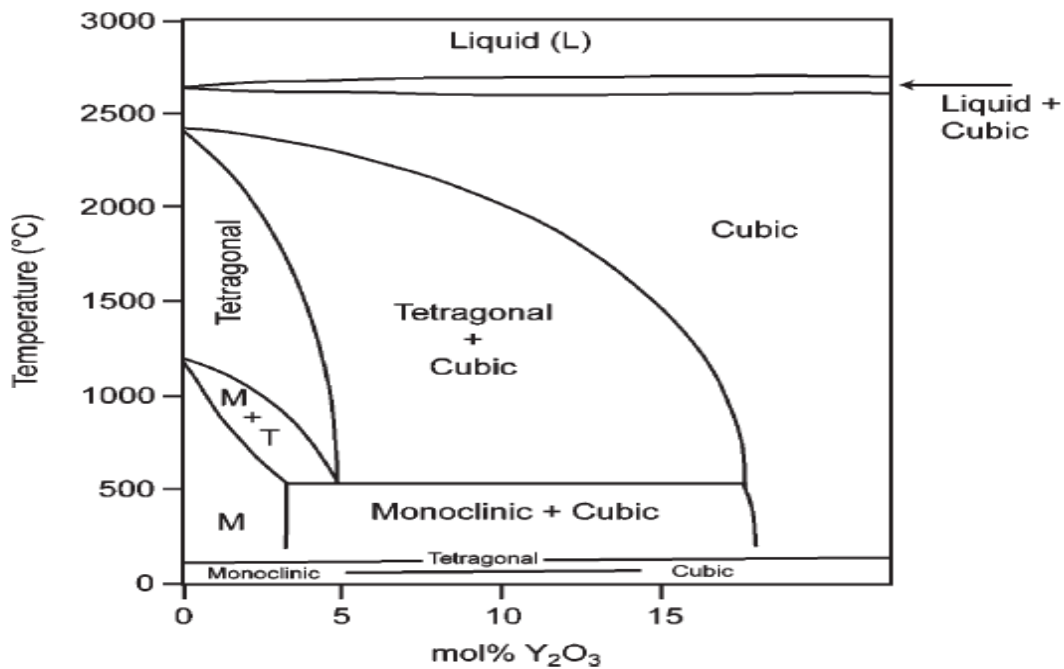
فاز مونوکلینیک زیرکونیا در دمای ۱۴۶۱ درجه کلوین بمحض گرمتر شدن شروع به گذار فاز به تتراگونال می کند، حداکثر گذار در دمای ۱۴۷۱ درجه کلوین رخ می دهد و در دمای ۱۴۸۰ درجه کلوین گذار تمام می شود. در صورتیکه ماده را سرد کنیم گذار فاز تتراگونال به مونوکلینیک در دمای ۱۳۲۶ درجه کلوین شروع می شود و حداکثر گذار در ۱۳۲۲ درجه کلوین میباشد، و گذار فاز در ۱۲۹۴ درجه کلوین تمام می شود [۱۸].

فاز تتراگونال در دمای  $2584 \pm 15$  درجه کلوین [۱۸] به مکعبی تبدیل می شود، این دمای گذار پیدا شده وابسته به اتمسفر هواست و می تواند جابجا شود. در یک جو کاهنده، گذار در حدود ۲۳۲۳ درجه کلوین جابجا می شود، و در هوای معمولی تقریباً در ۲۵۶۳ درجه کلوین جابجا می شود. با گرما دهی ماده در دمای ۲۹۶۳ درجه کلوین میجوشد. پایداری فاز بصورت تابعی از فشار برای این مواد در شکل خالص آنها در شکل ۴-۲ نشان داده شده است [۱۹].



شکل ۴-۲ : دیاگرام فاز دما-فشار زیرکونیا.

از زیرکونیای خالص که از مونوکلینیک به تتراگونال تغییر فاز میدهد در عمل به ندرت استفاده می شود، زیرا این گذار باعث پیدایش ترک می شود و گاهی اوقات باعث فروپاشی کامل نمونه می شود. کرنش نمونه ای که تحت گذار است به جهت گیری خاص دانه بستگی دارد، و ماکزیمم کرنش در شبکه ۴٪ است، که قابل توجه است و قرار گرفتن نمونه در یک سیکل سرد سازی و گرم سازی باعث افزایش شکست می شود. برای جلوگیری از این گذار مخرب، پایدارسازی ساختارهای مکعبی و تتراگونال زیرکونیا می تواند در دمای اتاق با اضافه کردن یونهای ناخالصی سه ظرفیتی نظیر  $Y^{3+}$  و  $Ce^{3+}$  و یونهای ناخالصی دو ظرفیتی نظیر  $Ca^{2+}$  یا یونهای ناخالصی چهار ظرفیتی انجام شود. ناخالص کردن زیرکونیا نه تنها برای خواص مکانیکی این ماده، بلکه برای خواص الکتریکی آن نیز دست آوردهای زیادی دارد. بخصوص  $Y^{3+}$  محدوده انحلال پذیری زیادی در زیرکونیا دارد و می تواند برای پایدارسازی هر دو فاز تتراگونال و مکعبی مورد استفاده قرار بگیرد. برای اینکه خنثایی بار حفظ شود، یک تهی جای اکسیژن برای هر جفت از کاتیون های ناخالصی به ساختار اضافه می شود. و این موضوع باعث افزایش زیادی در رسانندگی یونی می شود. پایدارسازی ساختارهای تتراگونال و مکعبی زیرکونیا نیاز به مقادیر متفاوتی از ناخالصی دارند. فاز تتراگونال در غلظت های کم ناخالصی پایدار می شود و فاز مکعبی در غلظت های بیشتر ناخالصی پایدار می شود، شکل ۲-۵ دیاگرام فاز  $ZrO_2-Y_2O_3$  در نواحی مختلف دمایی را نشان میدهد [۲۰]



شکل ۲-۵: دیاگرام فاز زیرکونیا با درصد های مولی مختلف ایتریا

همانطور که قبلاً ذکر شد راه دیگر پایدار سازی ساختار تتراگونال در دمای اتاق تشکیل پودرهایی با اندازه

بلورک های نانویی و بازپخت این نمونه ها می باشد. برای بدست آوردن پودرهای PSZ مواد باید شامل کریستال ها یا دانه هایی زیر یک اندازه بحرانی معین باشند.

پایدارسازی فاز تتراگونال در دمای اتاق بعلت کاهش در اندازه بلورک ها به یک اختلاف انرژی منسوب می شود که تقریباً از روابط زیر تبعیت میکند:

برای نمونه پودری داریم:

$$\frac{1}{d_{critical}} = -\frac{\Delta H_{\infty} T}{6\Delta\gamma T_b} + \frac{\Delta H_{\infty}}{6\Delta\gamma}$$

برای نمونه قرص سینتر شده:

$$\frac{1}{d_{critical}} = -\frac{\Delta H_{\infty} T}{6\Delta\Sigma T_b} + \frac{\Delta H_{\infty} + \Delta u_{se}}{6\Delta\Sigma}$$

که  $d_{critical}$  اندازه ی بحرانی دانه هاست،  $\Delta H_{\infty}$  آنتالپی گذار فاز از تتراگونال به مونوکلینیک در یک نمونه با تعداد نا محدود اندازه دانه است،  $T$  دمای گذار است،  $\Delta\gamma$  اختلاف انرژی سطحی در بلورکهای پودری است،  $\Delta\Sigma$  اختلاف انرژی سطح مشترک در قرص های سینتر شده است،  $T_b$  دمای گذار برای نمونه ای با دانه های بزرگ است،  $\Delta U_{se}$  انرژی کرنش در خلال گذار است.

از این معادلات می توان دید که مواد مشابه در شکل جامد دارای دمای گذاری پایین تر نسبت به حالت پودری هستند. این تفاوت بعلت انرژی کرنشی  $\Delta U_{se}$  در خلال گذار است که بخاطر قابلیت هندسی موادی که بصورت قرص هستند فقط در نمونه های قرص وجود دارد و در نمونه های پودری وجود ندارد.

## ۲-۸ فرسایش<sup>۱</sup>

فرسایش زیرکونیوم در دمای پایین یک پدیده ی خودبخودی است که با حضور آب چه بصورت بخار و چه بصورت مایع بدتر می شود. علت فرآیند فرسایش مواد می تواند فرسایش سطحی، میکروترکها و کاهش مقاومت

<sup>۱</sup> Aging

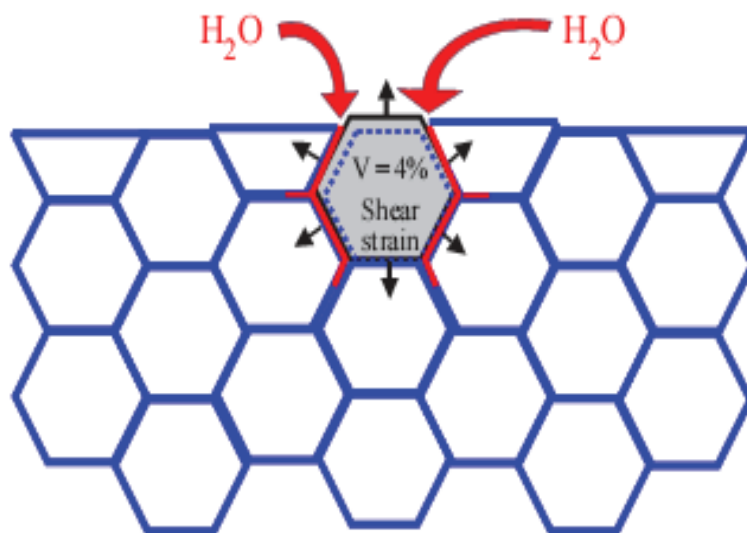
در دوره های متوسط و طولانی باشد.

فرسایش در خلال یک گذار آهسته سطحی در فاز پایدار مونوکلینیک اتفاق می افتد. این گذار از ذرات تکی روی سطح در خلال یک مکانیزم خوردگی در اثر تنش آغاز می شود. در گذار اولیه ذرات خاصی می توانند به حالت غیر تعادلی نظیر: اندازه ذرات بزرگ، مقدار کم ایتریا، هدایت خاص از سطح، حضور تنش های باقی مانده، یا حتی حضور فاز مکعبی در ماده وجود داشته باشند. گذار در خلال جوانه زنی و فرایند رشد اتفاق می-افتد. مرحله ی رشد دانه وابسته به پارامترهای میکروساختار متنوعی نظیر تخلخل، تنش های باقی مانده و اندازه ذرات و غیره است.

تلاشهای انجام شده جهت مینیمم کردن فرسایش در دماهای پایین  $3Y-TZP$  به نتیجه های زیر رسید:

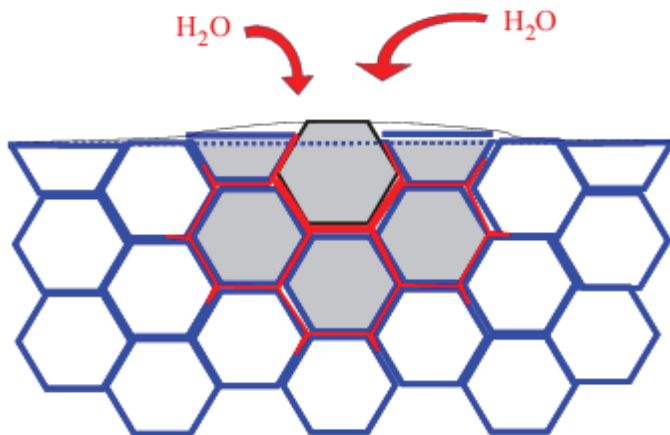
کاهش اندازه های ذرات، افزایش درصد اکسید پایدار ساز، یا حتی تشکیل کامپوزیت هایی با اکسید آلومینیوم. افزایش ذرات آلومینا از وارفتگی شبکه زیرکونیای تتراگونال تحت تنش در خلال فرسایش جلوگیری میکند، و از آنجا که وارفتگی عامل فرسایش است این عمل باعث جلوگیری از فرسایش می شود [۱۷].

طریقه های مختلف فرسایش در شکل های شکل ۲-۶ تا شکل ۲-۸ نشان داده شده است.

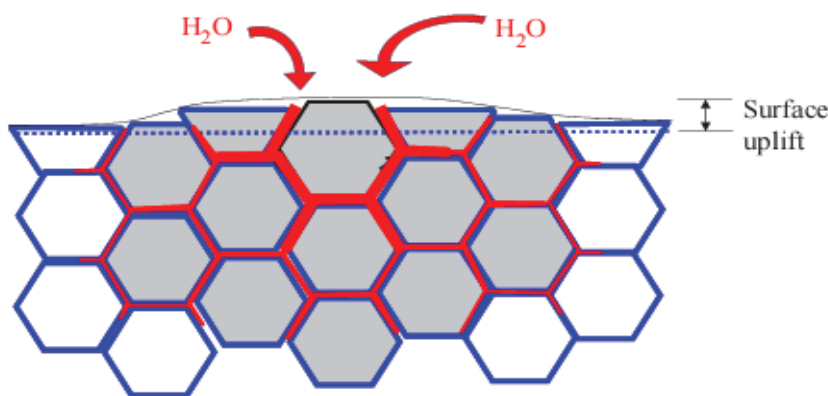


شکل ۲-۶: دیاگرام فرایند فرسایش در سطح.





شکل ۲-۷: جوانه زنی در یک سطح دانه خاص، باعث تشکیل میکروتَرَکها و تنش روی دانه های همسایه میشود.



شکل ۲-۸: رشد ناحیه ی تغییر شکل یافته، باعث منبسط شدن میکروتَرَکهای شکل یافته و زبری سطح می شود. مسیر های قرمز رنگ نشان دهنده ی نفوذ آب بعلت شکل گرفتن میکروتَرَکها در اطراف دانه هاست.

## ۲-۹ مشخصه یابی بیولوژیکی<sup>۱</sup>

### ۲-۹-۱ زیست سازگاری

در محیط مصنوعی و در محیط طبیعی مطالعاتی راجع به زیست سازگاری بالای زیرکونیا انجام شده است، بخصوص زمانیکه این ماده بطور کامل از محتویات رادیواکتیو تصفیه شود. معمولاً سرامیک ها مواد خنثایی هستند، که بصورت موضعی با واکنش بافت های عمومی ناسازگار نیستند. زمانیکه پروتزهای سرامیکی با سطح صاف تولید شوند، آنها میتوانند به بافت چسبانده شوند و میتوانند به عنوان تعمیر کننده به ساختار لثه ی دندان ملحق شوند. بخاطر صافی، سرامیک ها از پلاک شدن بالا جلوگیری میکنند و یک سطح مطلوب برای بافت لثه

<sup>۱</sup> Biological characteristics

دندان تولید می کنند. سرامیک های پایه زیرکونیایی از نظر شیمیایی خنثی هستند، و چسبندگی سلولی خوبی دارند و واکنش های سیستمیکی ناسازگار وابسته به آنها وجود ندارد [۱۷].

## ۲-۹-۲ درجه سمیت<sup>۱</sup>

تست ها در محیط مصنوعی نشان داد که زیرکونیا نسبت به اکسید تیتانیوم و آلومینا خیلی کمتر سمی است. سرطان زایی، تغییرات کروموزمی یا ژنتیکی در فیبروبلاست یا سلولهای خونی دیده نشده است [۱۷].

## ۲-۹-۳ پرتوزایی<sup>۲</sup>

زیرکونیا معمولا با عناصر رادیواکتیو با نیمه عمر طولانی مانند توریم یا اورانیوم همراه است. جداسازی این عناصر دشوار و پر هزینه است. دو نوع تابش آلفا و گاما به زیرکونیا وابسته است. مقداری تابش آلفا در سرامیک های زیرکونیای استفاده شده، در تولید کاشتنی های جراحی بخاطر یونیزلسیون بالای آنها دیده شده، ذرات آلفا سلولهای بافت های نرم وسخت را نابود می کنند. محققان گزارش کرده اند که تابش آلفا در زیرکونیا آزار دهنده نیست [۱۷].

## ۲-۱۰ ویژگی های خاص زیرکونیا

(۱) استحکام بالا

(۲) مقاومت سایشی استثنائی

(۳) سختی بالا

(۴) مقاومت شیمیایی استثنائی

(۵) دیرگدازی بالا

(۶) رسانایی یونی (یون اکسیژن) خوب

(۷) نداشتن خاصیت مغناطیسی

---

<sup>۱</sup> Degree of toxicity

<sup>۲</sup> Radioactivity

۸) عایق الکتریکی بودن

۹) رسانایی گرمایی پایین

## ۲-۱۱ کاربرد های زیرکونیا

۱) زیرکونیا به خاطر سختی بالا، می تواند جایگزینی به جای فولاد باشد از این خاصیت در صنعت و ابزار های برش استفاده می شود (شکل ۲-۹).



شکل ۲-۹: کاربرد زیرکونیا بعنوان جایگزین فولاد.

## ۲) کاربرد در سنسور ها

استفاده از زیرکونیای مکعبی پایدار شده در سنسورهای اکسیژن مشهور است. این نوع از وسایل به خاطر رسانندگی یونی بالای زیرکونیای ناخالص شده با  $Y_2O_3$  یا  $CaO$  به کار می روند. سنسور ساخته شده شامل لوله ی زیرکونیا با یک انتهای بسته است. درون این لوله در معرض هواست و بیرون آن در معرض گازی است که میزان اکسیژن آن باید اندازه گیری شود. زمانیکه یک تفاوت فشار جزئی اکسیژن بین داخل و بیرون ایجاد شد، اکسیژن از این طرف لوله سرامیکی به آن طرف عبور میکند. این انتقال باعث ایجاد یک ولتاژ قابل اندازه گیری میشود.

۳) زیرکونیوم بطور گسترده ، توسط صنایع شیمیایی برای لوله کشی در محیط خورنده استفاده می شود (شکل ۱۰-۲).



شکل ۱۰-۲: کاربرد لوله های زیرکونیایی برای لوله کشی در محیط های خورنده.

۴) اکسید زیرکونیوم ناخالص، زیرکونیا ، برای ساختن ظروف مخصوص ذوب فلز در آزمایشگاه بکار می رود که بتواند در برابر گرمای زیاد مقاوم باشد.

۵) از این ماده در ترمیم های دندان برای ترمیم ریشه ی دندان و ساخت دندان مصنوعی و ساخت پل های دندانی استفاده می شود (شکل ۱۱-۲).



شکل ۱۱-۲: کاربرد زیرکونیا در ترمیم های دندانی.

۶) زیرکونیای مکعبی که به صورت مصنوعی تولید می شود به طور گسترده ای در ساخت سنگ های تزئینی استفاده می شود. زیرکونیای مکعبی شبیه ترین ماده به الماس است (شکل ۲-۱۲).



شکل ۲-۱۲: کاربرد زیرکونیا در ساخت سنگ های تزئینی

۷) فاز مکعبی زیرکونیا همچنین دارای رسانایی گرمایی بسیار پایینی است. از این ماده به عنوان پوشش مانع در برابر حرارت در جت و موتورهای دیزل استفاده می شود (شکل ۲-۱۳). استفاده از زیرکونیای مکعبی در این کاربردها اجازه می دهد تا دمای کار این وسایل را افزایش دهیم و بازده موتور را بالا ببریم.



شکل ۲-۱۳: کاربرد زیرکونیا بعنوان عایق حرارتی

# ۳ فصل سوم

مروری بر پژوهش‌های انجام شده

### ۳-۱ تولید مکانوشیمیایی نانو ذرات زیر کونیا؛ مکانیزم شکل گیری و گذار فاز

در پژوهشی که توسط تقی دلیلی اصفهانی و همکارانش در سال ۲۰۱۲ انجام شده است، یک پودر خشک که مخلوطی از  $ZrCl_4$  بی آب و  $CaO$  است، با نسبت استوکیومتری مشخص برای تولید  $ZrO_2$  آسیاب شد. نتیجه آسایش کاری تشکیل کریستال  $CaO$  و مقداری  $ZrCl_4$  آمورف بود که در حین آسایش کاری علامتی از واکنش شیمیایی دیده نشد. با گرما دادن به پودر آسیاب شده هیدروکسید زیر کونیای آمورف ( $Zr(OH)_4$ ) و کلسیم کلراید ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) بدست آمد. طبق نتایج، در طی مراحل گرمایی  $ZrCl_4$  هیدرولیز شده و توسط  $CaO$  جذب سطحی شده و باعث تولید  $HCl$  و تشکیل  $CaCl_2$  و  $CaClOH$  شد. با عملیات حرارتی روی  $Zr(OH)_4$  زیر کونیا  $ZrO_2$  تولید شد، و اندازه میانگین کریستال بحرانی  $46nm$  بدست آمد [۲۱].

مواد اولیه در این پژوهش  $ZrCl_4$  و  $CaO$  بود. عملیات مکانیکی در یک آسیاب سیاره ای که در آن از ۱۲ تا گلوله آلومینایی با قطر  $10mm$  و ۴ گلوله آلومینایی با قطر  $15mm$  در یک قندانی آلومینایی  $45ml$  انجام شد. نسبت وزنی گلوله ها به پودر ۱:۱۰ و زمان آسایش کاری مورد استفاده در این مطالعه  $5h$  بود. عملیات حرارتی روی پودرها با سرعت گرمادهی  $100 deg/h$  تحت اتمسفر هوا به مدت یک ساعت انجام شد. پودر آسیاب شده در دمای  $250^\circ C$  پخته شد و همه پودرهای اولیه واکنش دادند. واکنش ها ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) و  $Zr(OH)_4$  تولید کردند. جدایی نمک از محلول ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) توسط شستشوی پودر با آب مقطر برای چندین بار انجام شد. پودر شسته شده در یک کوره خشک شد و تمام عملیات حرارتی بعدی در اتمسفر هوا بین  $400^\circ C$  تا  $1200^\circ C$  انجام شد. ترکیب فازی و ساختارهای کریستالی پودرهای تهیه شده در دمای اتاق با استفاده از اندازه گیری های پراش پرتو  $X$  پودری بررسی شد.

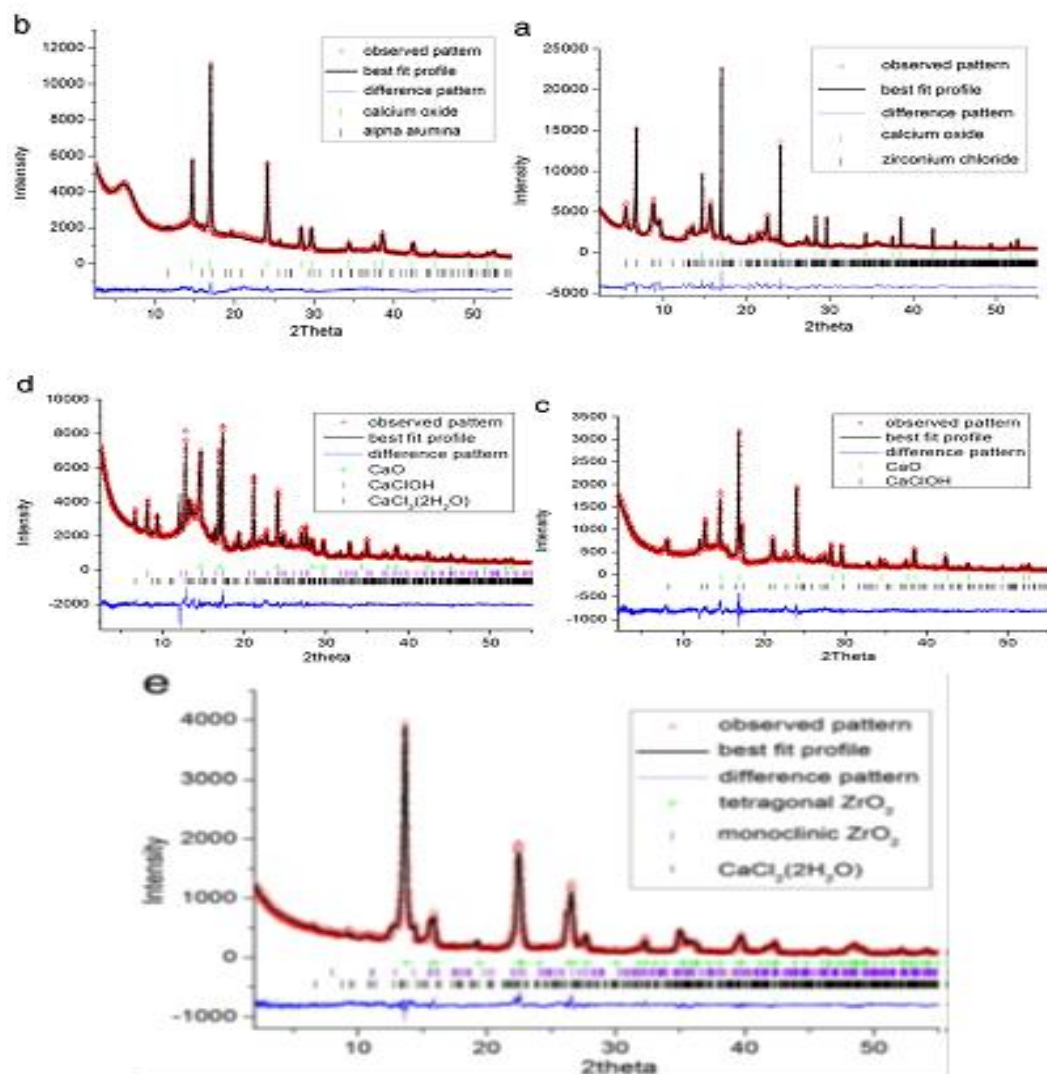
پودر اولیه ی مخلوط شده ی  $ZrCl_4$  و  $CaO$  با نسبت مولار استوکیومتری (شکل ۱a) با هدف انجام واکنش مکانوشیمیایی بر طبق واکنش ۱ آسیاب شد.



الگوهای  $XRD$  مخلوط پودری  $CaO/ZrCl_4$  آسیاب شده برای زمان های مختلف (۳۰ دقیقه تا ۵۰ ساعت) تقریباً یکسان هستند و هیچ نشانه ای از واکنش ناشی از آسیاب کاری برای نمونه ی  $50h$  آسیاب شده همانطور که در شکل ۱-۳ (b) نشان داده شده است، دیده نمی شود. گرچه پیک  $ZrCl_4$  حضور ندارد و توسط

برآمدگی آمورف جایگزین شده است.

شکل ۳-۱) (a-e) الگوهای XRD مخلوط  $ZrCl_4/CaO$  را نشان می دهد.



شکل ۳-۱): الگوی XRD نمونه های (a) مخلوط استوکیومتری پودر  $ZrCl_4/CaO$  (b) پودرهای اولیه پس از ۵۰ ساعت آسیاب کاری (c) پودر آسیاب شده ای که در دمای  $250^{\circ}C$  خشک شد (d) پودر آسیاب شده ای که در دمای  $350^{\circ}C$  خشک شده است (e) پودر آسیاب شده ای که در دمای  $500^{\circ}C$  خشک شده است.

پودرهای اولیه که ۵۰ ساعت آسیاب شده اند و نمونه های آسیاب شده در دمای  $250^{\circ}C$  و  $350^{\circ}C$  و  $500^{\circ}C$  بازپخت شدند. در الگوی XRD نمونه ای که ۵۰h آسیاب شده است پیک های نشان دهنده ی  $CaO$

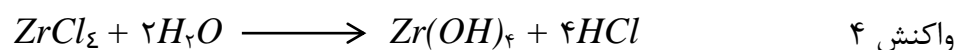


بعلت کاهش در اندازه ی بلورک ها پهن تر هستند، در صورتیکه پیک های وابسته به  $ZrCl_4$  بعلت آسیاب کاری حاضر نیستند. پس از گرم کردن نمونه ی آسیاب شده در دمای  $250^\circ C$  و  $350^\circ C$  پیک های وابسته به  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  ,  $CaClOH/CaO$  ,  $CaO/CaClOH/CaCl_2(2H_2O)$  به ترتیب در امتداد قله آمورف نمایان می شوند (شکل ۱-۳ و شکل ۱-۳). همانطور که در شکل ۱-۳ دیده می شود گرم کردن در دما های بالاتر ( $500^\circ C$ ) منجر به تشکیل زیرکونیا همراه با  $CaCl_2(2H_2O)$  می شود. نمونه های گرم شده در  $250^\circ C$  و  $400^\circ C$  هیچ علامتی از ترکیبات شامل بلورکهای زیرکونیوم دیده نمی شود که نشان دهنده ی این مطلب است که قله های آمورف بیشتر، احتمالاً به ترکیبات زیرکونیوم مربوط است. با تشکیل  $CaClOH$  بدیهی است که واکنش ۱ نمی تواند بطور مستقیم جانشین شود.

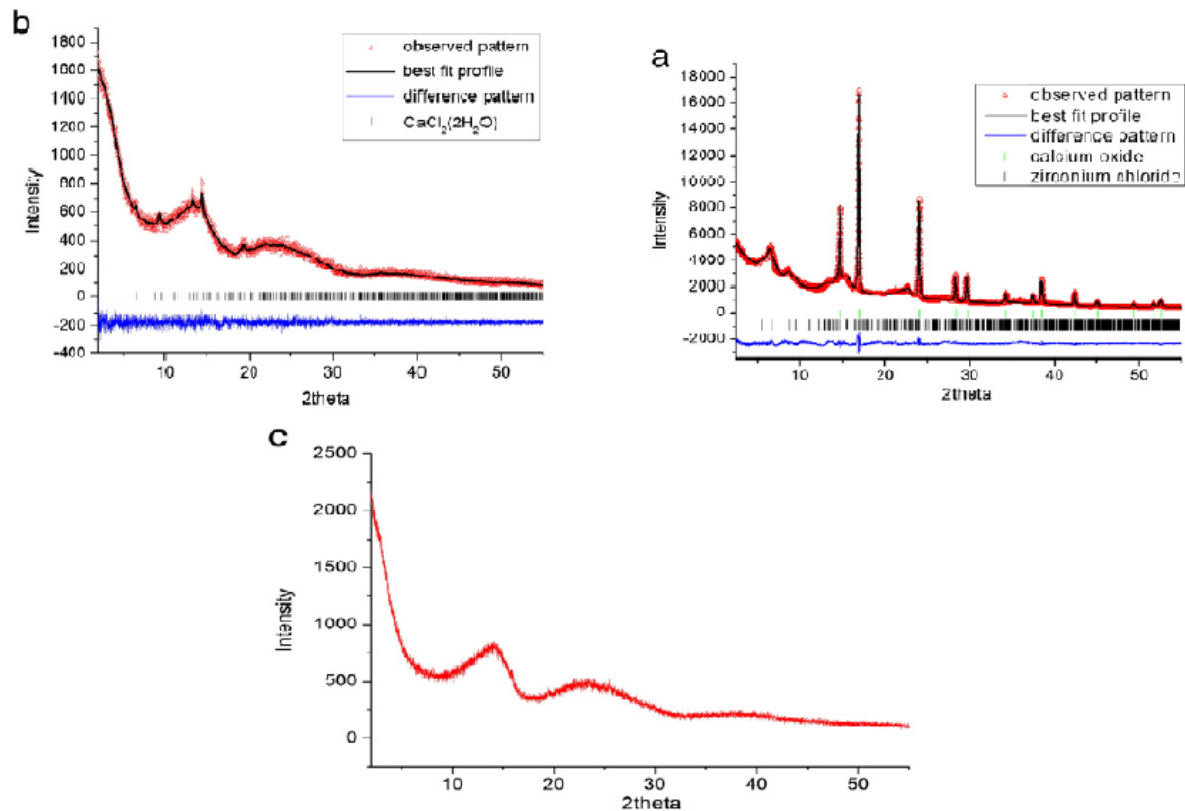
$CaCl_2$  و  $CaClOH$  به ترتیب توسط واکنش های ۲ و ۳ تولید می شوند که  $HCl$  توسط واکنش  $ZrCl_4$  و  $H_2O$  در حضور هوا طبق واکنش ۴ تولید می شود [۲۱].



بنابراین، شکل گیری  $ZrO_2$  نتیجه ی یک سری واکنش آغازی با هیدرولیز  $ZrCl_4$  در خلال عملیات حرارتی پودرهای آسیاب شده می باشد. این واکنش ها طبق معادلات ۴ و ۵ می باشد. طبق واکنش ها برای اینکه مقداری  $CaO$  تولید شود،  $HCl$  مصرف خواهد شد. همانطور که در شکل ۲-۳ دیده می شود افزایش دما تا  $250^\circ C$  منجر به شکل گیری  $CaCl_2(2H_2O)$  و آمورف  $ZrO_2$  می شود. شکل ۲-۳ الگوی پراکندگی پرتو  $X$  پودرها را ( $a$ ) برای ۵ ساعت آسیاب کاری پودر ( $b$ ) کلسینه کردن پودر در دمای  $250^\circ C$  و ( $c$ ) شستن پودرها برای رفع محصول فرعی  $CaCl_2(2H_2O)$  پس از کلسینه کردن پودر در  $250^\circ C$  را نشان می دهد. فعالسازی مکانیکی برای وقوع واکنش ها ضروری هستند، زیرا واکنش پذیری شیمیایی و سینتیک واکنش ها را افزایش می دهند.  $ZrCl_4$  با رطوبت هوا در خلال گرمادهی بر طبق واکنش ۴ واکنش می دهد. در صورتیکه  $CaO$  از لحاظ سینتیکی به پیشرفت واکنش با جذب و واکنش دادن با  $HCl$  (واکنش ۵) کمک می کند. بنابراین  $CaO$  از نظر سینتیکی برای کمک به واکنش به منظور تولید خودبخودی مهم است [۲۱].



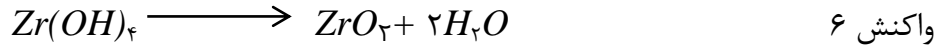
در الگوی XRD برای پودر آسیاب شده (شکل ۲-۳)، پیک ها مربوط به  $ZrCl_4$  آمورف معلوم است. عملیات حرارتی پودرهای آسیاب شده در  $250^\circ C$  باعث مشاهده ی پیک های کریستالی مربوط به  $CaCl_2(2H_2O)$  و دو هاله ی آمورف خیلی پهن در اطراف  $2\theta$  وقتیکه  $2\theta$  مقدار ۲۳ و ۱۴ درجه است، (شکل ۲-۳) میشود. شستن پودرهای کلسینه شده باعث برطرف شدن محصول  $CaCl_2(2H_2O)$  می شود، در صورتیکه هاله ی آمورف مربوط به هیدروکسید زیرکونیوم هنوز وجود دارد (شکل ۲-۳).



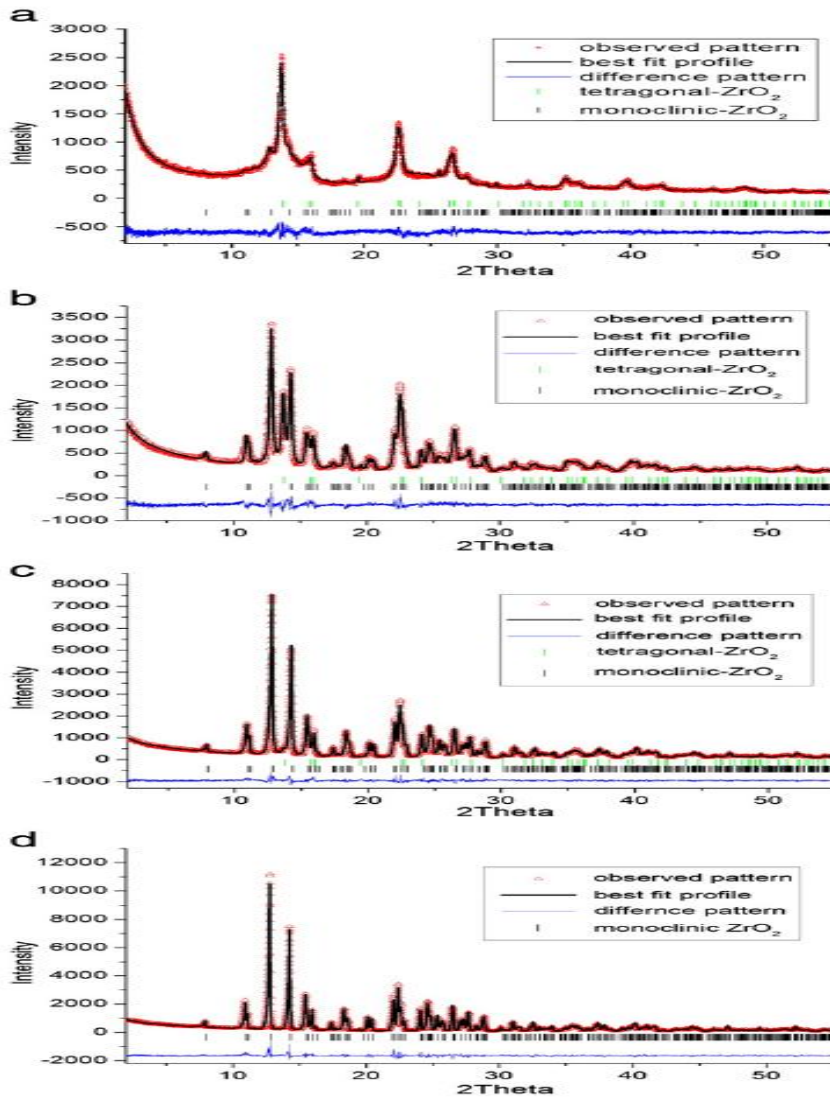
شکل ۲-۳: الگوی پراش پرتو X (a) پودری که ۵ ساعت آسیاب شده است (b) پودر آسیاب شده که در  $250^\circ C$  خشک شده است (c) پودر شسته شده که در  $250^\circ C$  خشک شده است.

در مطالعات دیگر اثر عملیات حرارتی روی گسترش فاز هیدروکسید زیرکونیوم آمورف، خشک کردن در  $400^\circ C$  و  $420^\circ C$  و  $450^\circ C$  و  $500^\circ C$  و  $600^\circ C$  و  $700^\circ C$  و  $800^\circ C$  و  $900^\circ C$  و  $1000^\circ C$  و  $1100^\circ C$  و  $1200^\circ C$  اتفاق می افتد. زیرکونیای آبدار از شستشوی پودر آسیاب شده پس از خشک کردن در دمای  $250^\circ C$  تولید شد. کلسینه کردن در دمای  $400^\circ C$  منجر به تبدیل جزئی  $Zr(OH)_4$  به  $ZrO_2$  تتراگونال و مونوکلینیک می شود که نتیجه ای از تجزیه ی آمورف  $Zr(OH)_4$  می باشد. هیدروکسید زیرکونیوم با از دست دادن آب در

خلال عملیات حرارتی طبق واکنش زیر تبدیل به زیرکونیا می شود.



در دمای  $400^\circ\text{C}$  فاز کریستالی غالب هنوز  $\text{Zr(OH)}_4$  است که با وجود زیرکونیای تتراگونال و مونوکلینیک همراه است. برطبق شکل ۳-۳، این سه فاز با هم در محدوده دمای  $400^\circ\text{C}$  تا  $600^\circ\text{C}$  وجود ندارند. در دمای  $600^\circ\text{C}$  فاز مونوکلینیک غالب است و فقط مقدار کمی هیدروکسید زیرکونیوم آمورف آشکار می شود.



شکل ۳-۳: الگوی پراش پرتو X برای  $\text{Zr(OH)}_4$  خشک شده در (a)  $400^\circ\text{C}$  (b)  $600^\circ\text{C}$  (c)  $900^\circ\text{C}$  (d)  $1200^\circ\text{C}$ .

وابستگی به منبع و شیمی مواد، ساختار مشابه بین فازهای موجود و فازهایی که در خلال شرایط تولید

شکل میگیرند خلوص  $m-ZrO_2$  و خلوص  $t-ZrO_2$  یا مخلوط فازها را تعیین میکنند. در مورد تشکیل و وجود  $t-ZrO_2$  این فاز تا زمانیکه یک اندازه ی بحرانی بعلت انرژی سطحی پایین تر  $t-ZrO_2$  در مقایسه با  $m-ZrO_2$  وجود داشته باشد پایدار است، که پس از تبدیل به  $m-ZrO_2$  با افزایش در اندازه بلورک (در صورتیکه پایدار نباشد با اضافه کردن  $Ca$  و  $Mg$  و غیره پایدار می شود) همراه خواهد بود. اندازه ی بحرانی به فاکتورهای متنوعی نظیر کرنش بین دانه، نقص های ذاتی نظیر تهی جا و غیره وابسته است. در مورد این پژوهش اندازه بحرانی در حدود  $46\text{ nm}$  است.

### ۲-۳ استفاده از زیرکونیا در ترمیم دندانپزشک

ترمیم های پایه زیرکونیایی به چند صورت انجام می شود و میتواند بعنوان پوشش ها، پل ها و اتصالات در موقعیت های کلینیکی متنوع مورد استفاده قرار بگیرد. نمونه زیرکونیایی که در دندانپزشکی استفاده می شود زیرکونیای تتراگونال بس بلور پایدار شده با ایتریا ( $Y-TZP$ ) است که همان اکسید زیرکونیوم است. ایتریا یک اکسید از عنصر فلزی ایتریم با عدد اتمی ۳۹ می باشد.  $Y-TZP$  یک ماده سرامیکی آمورف است که با رسوب مستقیم کریستال ها با یکدیگر بدون مداخله ی هیچ ماتریس دیگری برای ساختن یک پلی کریستال چگال در هوای آزاد شکل میگیرد. ایتریا برای پایدار سازی ساختار و حفظ خواص مرغوبیت مواد به زیرکونیا اضافه می شود [۲۲].

### خواص زیرکونیا

مقاومت خمشی زیرکونیا در حدود  $900\text{ MPa}$  تا  $1100\text{ MPa}$  گزارش شده است [۲۲]. این تقریباً دو برابر سرامیک های اکسید آلومینیوم موجود در بازار و پنج برابر سرامیک های شیشه ای استاندارد است. مقاومت در برابر شکست این مواد نیز مهم است. مقاومت در برابر شکست، توانایی یک ماده در برابر جلوگیری از انتشار شکست داخلی است و یک معیار مهم در اعتبار کلینیکی است. مقاومت در برابر شکست زیرکونیا بین  $8\text{ MPa/m}^2$  تا  $10\text{ MPa/m}^2$  است که تقریباً دو برابر سرامیک اکسید آلومینیوم است. چون ساختار تتراگونال زیرکونیا، بس بلور است، وقتیکه یک ترک گسترش می یابد گذارهای ماده بگونه ای است که ماده بصورت ترمودینامیکی بیشتر به شکل مونوکلینیک تغییر فاز می دهد. این گذار با یک افزایش حجم ۴٪ همراه است، که این افزایش حجم، گسترش بیشتر ترک ها را متوقف می سازد [۲۲].

بدون هیچ ماتریس شیشه ای، مواد ساخته شده از اکسید زیرکونیوم عموماً نسبت به سایر سرامیک ها

قوی ترند و مقاومت در برابر شکست بیشتری دارند. همچنین زیرلایه های شیشه ای دچار خوردگی شیمیایی میشوند که منجر به عیب کلینیکی می شود. ترکیبات آبدار داخل دهان می توانند با شیشه در ماده سرامیکی واکنش دهند و باعث خوردگی شوند و این میتواند سرعت انتشار ترک را افزایش دهد و باعث نقص در ماده گردد.

### تکنیک های جاگذاری

بعلت استحکام ذاتی زیرکونیا، سیمان های متداول نظیر فسفات روی یا پلی کربوکسیل میتواند استفاده شود، این سیمانها بعلت خصوصیات فیزیکی و همچنین کدري ذاتی نمی توانند اولین انتخاب باشند. اینومر شیشه ای، رزین اصلاح شده با اینومر شیشه ای نیز میتوانند بطور شایسته ای استفاده شوند و پتانسیل خوبی برای افزایش زیبایی دارند. بعلاوه، در این سیمانها تمیز کردن سیمان اضافی لبه ها آسان است. در مورد یک نمونه ی کوتاه یا بسیار نوک تیز، سیمان رزین ممکن است بهتر باشد.

### ۳-۳ تکنولوژی جدید زیرکونیا برای کاربردهای دندانی

سرامیک های پایه زیرکونیایی که اخیرا برای ترمیم مواد دندانی تولید شده اند دارای خواص مهمی هستند و در جامعه پزشکی مورد توجه قرار گرفته اند. خواص زیرکونیا از هر سرامیک دندانی دیگری بیشتر است، و این امکان وجود دارد که بعنوان ثابت کننده دندان های آسیاب مصنوعی مورد استفاده قرار گیرند. این قابلیت ها برای دندانسازی خیلی مهم است و از نظر زیبایی نیز مطلوب است. رفتارهایی که روی سطح تنش ایجاد می کنند، نظیر ساییش یا دریل کاری باعث گذارفاز از تتراگونال به مونوکلینیک می شود که با افزایش حجمی که ایجاد می شود، تنش های سطحی بوجود می آیند و به موجب آن مقاومت خمشی کاهش می یابد. همیشه تغییر کامل فاز مواد باعث کاهش ماندگاری می شود. فرسایش در دمای پایین زیرکونیا با حضور آب بطور قابل توجهی بدتر می شود. نتیجه ی این فرایند فرسایش، تخریب سطح و بیرون آمدن دانه ها و ترکهای میکروبی و همچنین شدت یافتن تخریب می باشد.

### انواع مختلف سرامیک های زیرکونیایی در دسترس برای کاربردهای پزشکی

گرچه انواع زیادی از سیستم های سرامیکی شامل زیرکونیا در دسترس هستند، اما فقط سه نوع از آنها تا این تاریخ در دندانپزشکی استفاده میشوند که شامل موارد زیر است [۲۳]:

- ۱- زیرکونیای تتراگونال پلی کریستال نا خالص شده با کاتیون ایتریا ( $3Y-TZP$ )<sup>۱</sup>
- ۲- زیرکونیای بطور جزئی پایدار شده با کاتیون منیزیم ( $Mg-PSZ$ )<sup>۲</sup>
- ۳- زیرکونیای سفت شده با آلومینا ( $ZTA$ )<sup>۳</sup>

### $3Y-TZP$

$3Y-TZP$ ، زیرکونیای بیومدیگالی است که معمولا شامل ۳٪ مولی ایتریا بعنوان پایدار کننده می باشد. هنگام پایدارسازی کاتیونهای  $Y^{3+}$  و  $Zr^{4+}$  بصورت رندم در سرتا سر مکانهای کاتیون های فعال توزیع می شوند، خنثایی الکتریکی توسط اکسیژن در جاهای خالی حاصل می شود.  $3Y-TZP$  برای ترمیم های استخوان ران در پروتزهای جانشین کردن مفصل ران می تواند مورد استفاده قرار بگیرد. این ترمیم ها به دو صورت انجام می شوند:

- ۱- قالب ها قبل از سینتر شدن برش می خورند و سپس در دمای بالا سینتر می شوند.
- ۲- ابتدا قالب ها سینتر می شوند و سپس بصورت سخت برش می خورند.

$3Y-TZP$  در دسترس در دندانپزشکی برای ساخت روکش های دندانی و ثابت کردن جزئی دندانهای مصنوعی استفاده می شود. خواص مکانیکی  $3Y-TZP$  بشدت به اندازه دانه ها وابسته است. بالای یک اندازه ی بحرانی دانه،  $3Y-TZP$  کمتر پایدار است و بیشتر در معرض گذار خودبخودی از فاز تتراگونال به مونوکلینیک است و اگر اندازه ی دانه ها کمتر از  $1\mu m$  باشد سرعت گذار پایین تر است، و زیر یک اندازه دانه ی بحرانی ( $0.2\mu m$ ) مشخص گذار ممکن نیست و منجر به کاهش مقاومت شکست می شود. در نتیجه شرایط سینتر کردن اثر شدیدی روی پایداری و خواص مکانیکی محصول نهایی دارد بطوریکه اندازه ی دانه را دیکته میکند. دمای سینتر بالاتر و زمانهای سینتر بیشتر باعث بزرگتر شدن اندازه ی دانه ها می شود [۲۳].

$3Y-TZP$  در دسترس برای برش نرم ترمیم کننده های مورد استفاده در دندانپزشکی، دارای دماهای سینتر نهایی مختلفی وابسته به تولید کننده از  $1350^{\circ}C$  تا  $1550^{\circ}C$  است. این ناحیه ی وسیع از دماهای سینتر احتمالا روی اندازه ی دانه و بعدها روی پایداری فاز، برای کاربردهای دندانی تاثیر دارد. *Chevalier* و همکارانش نشان دادند که وجود زیرکونیای مکعبی در  $3Y-TZP$  برای کاربردهای بیوپزشکی

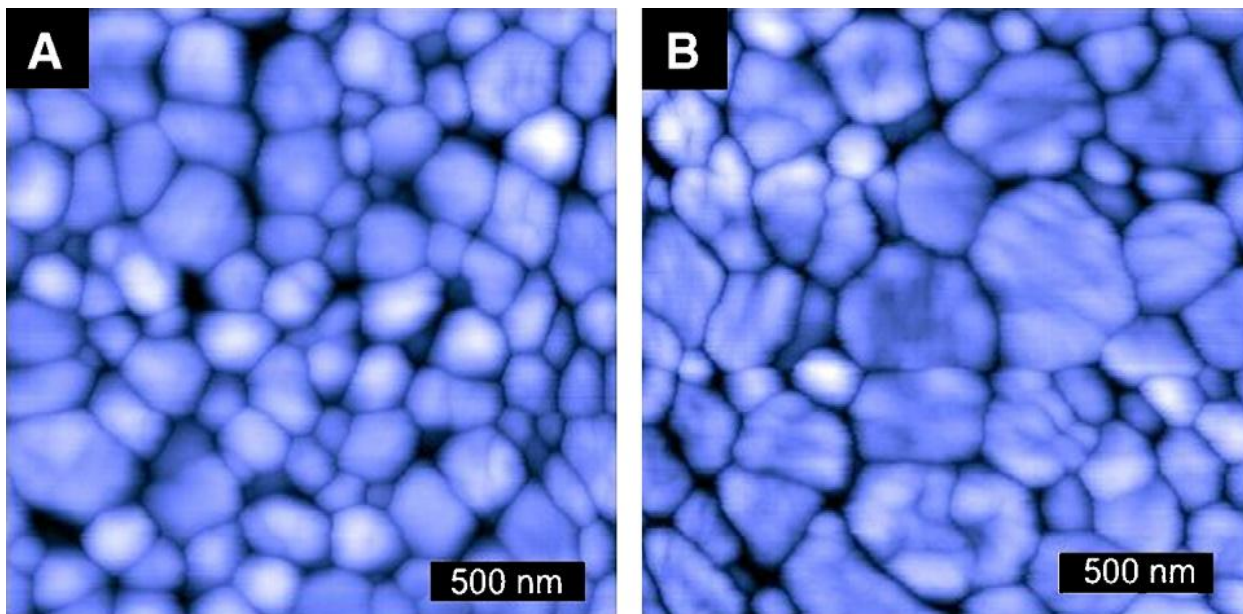
<sup>۱</sup> Tetragonal zirconia polycrystal

<sup>۲</sup> Partially stabilized zirconia

<sup>۳</sup> Zirconia toughened alumina

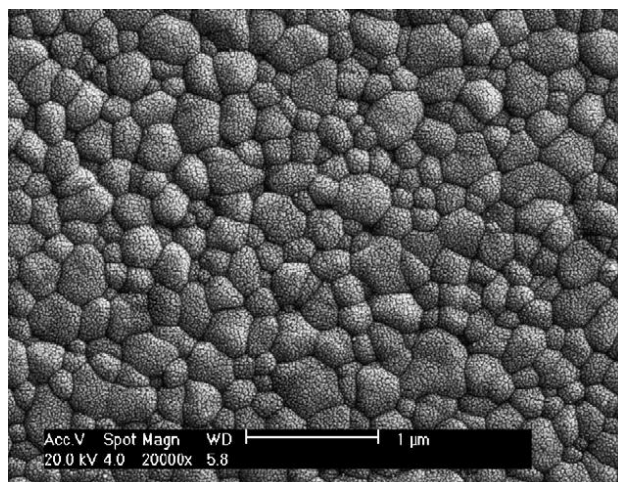
خوشایند نیست و علت آن توزیع متغیر یونهای پایدار کننده ی ایتریا است. دانه های مکعبی غنی شده با ایتريم اطراف دانه های تتراگونال را خالی میکنند و کمتر پایدارند. همانطور که قبلا ذکر شد، در ترمیم کننده هایی که توسط برش نرم تولید می شوند و بعد بازپخت می گردند، از القای استرس در گذار از تتراگونال به مونوکلینیک جلوگیری می شود و منجر به سطح نهایی واقعا آزاد از فاز مونوکلینیک با تعدیل سایش کمتر می شود و نیاز به سندبلاست است. تعداد زیادی از سازنده های  $3Y-TZP$  سفید برای کاربردهای دندان، ساییدن یا سندبلاست کردن را برای جلوگیری از گذار تتراگونال به مونوکلینیک و جلوگیری از تشکیل عیب ها روی سطح که می تواند در دراز مدت برای کارایی مضر باشد، با وجود کاهش ظاهری در استحکام بعلت القای استرس فشاری، پیشنهاد نمی کنند [۲۳].

ساختار میکروبی سرامیک های  $3Y-TZP$  برای کاربردهای دندان شامل دانه های کوچکی (به قطر ۰.۵-۲ میکرو متر بسته به دمای سینتر) در شکل ۳-۴ نشان داده شده است.



شکل ۳-۴: تصاویر *AFM* مربوط به  $3Y-TZP$  بازپخت شده در (a)  $1350^{\circ}C$  (b)  $1450^{\circ}C$

تصاویر *SEM* این ماده در شکل ۳-۵ نمایش داده شده است. این ماده خصوصیات مکانیکی بالایی نسبت به بقیه ی سرامیک های دندان در دسترس دارد و مقاومت خمشی این ماده در محدوده ی  $8-6 MPa$  میباشد. و استحکام شکستش در محدوده ی  $1000-800 MPa$

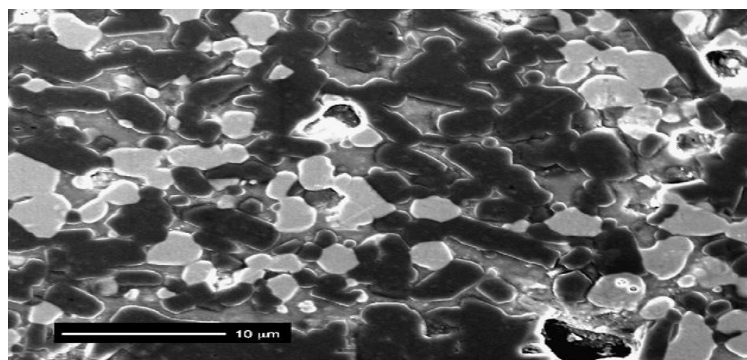


شکل ۳-۵: تصاویر SEM از 3Y-TZP برای کاربردهای دندانانی.

### ZTA

دستاورد دیگر برای بکاربردن سودمندانه، قابلیت تغییر شکل تنش القایی یک زیرکونیا است که با یک ماتریس آلومینایی ترکیب شده و تولید ZTA می باشد. یک محصول دندانانی تجاری در دسترس، زیرکونیای Ceria، با اضافه کردن ۳۳%Vol از زیرکونیای In-Ceram پایدار شده به آلومینای In-Ceram توسعه یافته است و می تواند بوسیله ی ریخته گری لغزشی یا برش نرم بعمل آید [۲۳].

اولین سینتر در  $1100^{\circ}\text{C}$  برای ۲ ساعت اتفاق می افتد. قبل از این کامپوزیت سرامیکی متخلخل با شیشه نفوذ کننده وجود داشته است. ساختار میکرووی زیرکونیای In-Ceram در شکل ۳-۶ نشان داده شده است، دانه های زیرکونیا نسبت به آلومینا روشن تر ظاهر شده اند.



شکل ۳-۶: تصاویر SEM زیرکونیای In-Ceram. دانه های زیرکونیا نسبت به دانه های آلومینا روشن تر ظاهر شده اند.

یکی از مزایای ریخته گری لغزشی این است که افت حجمی خیلی محدود است. مقدار تخلخل ها نسبت



به  $3Y-TZP$  بیشتر است و بین ۸ تا ۱۱ درصد می باشد. این توضیحات عموماً خواص مکانیکی پایین تر زیرکونیای  $In-Ceram$  در مقایسه با  $3Y-TZP$  را نشان می دهد. سرامیک های  $Ce-TZP$  معمولاً پایداری گرمایی و مقاومت در برابر فرسایش در دماهای پایین بهتری نسبت به  $3Y-TZP$  را در شرایط گرمایی و سنی یکسان از خود نشان می دهند [۲۳].

تصور می شود که زیرکونیای  $In-Ceram$  برای برش در مقایسه با سرامیک ریخته گری شده به روش لغزشی بعلت پایداری فرایند خواص مکانیکی بهتری از خود نشان بدهد. در برخی از  $ZTA$  هایی که اخیراً برای کاربردهای بیوپزشکی توسعه یافته اند، با ریزتر شدن دانه های زیرکونیا و پخش یکنواخت این دانه-ها در یک ماتریس آلومینا خواص مکانیکی خوبی بدست آمده است. این یکنواختی به سهولت توسط فرایند  $sol-gel$  بدست می آید. کاهش در حجم ترک های میکروبی بوجود آمده در ماتریس آلومینا با تغییر شکل ذرات همراه است.

### پایدار سازی جزئی زیرکونیا ( $Mg-PSZ$ )

تعداد قابل توجهی از تحقیقات به پایدارسازی زیرکونیا توسط منیزیم برای کاربردهای بیوپزشکی اختصاص یافته است. این مواد اساساً بخاطر وجود تخلخل زیاد موفقیت آمیز نبوده اند، اندازه ی دانه های بزرگ ( $30-60 \mu m$ ) میتواند باعث خوردگی شود. ساختار میکروبی شامل ذرات تتراگونال در داخل یک ماتریس زیرکونیای مکعبی است. مقدار  $MgO$  در ترکیب مواد تجاری معمولاً در محدوده ی ۸ تا ۱۰ درصد مولی می-باشد. بعلاوه در یک دمای سینتر بالا (بین  $1680$  تا  $1800^\circ C$ ) سیکل خنک سازی باید دقیقاً کنترل شود. بعلت دشوار بودن تولید  $Mg-PSZ$  ماده متشکله ی جسم جدید فاقد  $SiO_2$ ، سیلیکات های منیزیم می تواند در مقدار کمتر  $Mg$  در دانه ها و افزایش گذار  $m \rightarrow t$  تشکیل شود. این امر می تواند منجر به خواص مکانیکی پایین تر و پایداری کمتر ماده شود [۲۳].

### ۳-۴ بازپخت ماکروویو نانوکامپوزیت آلومینا- زیرکونیا.

منزس<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۸ [۲۴] در طی تحقیقات خود دریافتند که، در مواد سرامیکی، دماهای بالایی برای بازپخت پودرهای سرامیکی برای دست یابی به چگالی خوب، مورد نیاز است که این امر باعث بزرگ شدن اندازه ی دانه ها می شود. بنابراین رسیدن به مواد چگال با مقیاس نانو و اندازه ی دانه های زیر میکرومتر

<sup>۱</sup> Menezes

دشوار است.

برای غلبه بر مشکل بزرگی دانه ها، تکنیک های بازپخت و چگالش غیر مرسوم پیشنهاد می شود. این تکنیک ها شامل استفاده از بازدارنده های رشد دانه در محلول جامد یا جلوگیری از تشکیل فازهای ثانویه ی جدا، چگالش در فشار زیاد، سینتر جرقه ای پلاسما، چگالش توسط تکان دادن، القای گرما با فرکانس بالا می باشد. این مسیر تولید برای خیلی از کاربردها غیر تجاری است و بکاربردن موفقیت آمیز آنها دشوار است.

بازپخت با ماکروویو در چند سال اخیر بعنوان یک پیشنهاد بیان شده است. این روش یک روش غیر تماسی است، و گرما توسط امواج الکترومغناطیسی به محصولات انتقال داده می شود، مقدار زیادی از گرما می تواند به داخل ماده منتقل شود، و اثر بازپخت در دماهای بالا را به حداقل برساند. روش دیگر تکنیک های گرمایش هیبریدی ماکروویو است که این ترکیب گرمایش ماکروویو مستقیم با منبع گرمای مادون قرمز است. سیستم گرمایش هیبریدی خیلی آسان تر نمونه را در دماهای پایین و دماهای بالا گرم می کند و گرما را در داخل حجم سرامیک پخش می کند [۲۴].

موادی که در این کار استفاده شد، پودر آلومینای تجاری با خلوص ۹۹/۹۹۵٪ و اندازه ی میانگین ذرات  $0.23\mu m$  و پودر زیرکونیای پایدار شده با ایتریا با خلوص ۹۹/۹٪ و اندازه ی دانه های  $78nm - 58$  بود. برای رفع همجوشی های سخت قبل از بهم فشردگی، پودرها به مدت ۲۴ ساعت در اتانول در یک ظرف پلی اتیلنی توسط گلوله های زیرکونیایی مخلوط شدند. در این فرایند مقداری منیزیم کلرات ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) که قبلا در اتانول حل شده است برای بدست آوردن یک دوغاب باغلظتی در حدود  $100 Ppm$  اضافه شد. این ترکیب در دمای اتاق تحت کمپرس هوا و هم زدن مداوم خشک شد. پودرها توسط پرس تک محور در  $30 MPa$  پرس شدند و قرص هایی به قطر  $10mm$  بدست آمد. همچنین پرس توسط یک دستگاه پرس ایزوستاتیک سرد در  $200 MPa$  انجام شد. کامپوزیت ها شامل یک و سه و پنج درصد حجمی نانو زیرکونیا بودند. قرص ها در یک کوره الکتریکی در دمای  $600^\circ C$  با آهنگ  $5^\circ C/min$  برای ۲ ساعت برای حذف چسب نگه داشته شد. پس از رفع چسب، نمونه ها در یک کوره ماکروویو  $2/45GHz$  نیز بازپخت شد. یک توان ورودی  $1/8KW$  در فرایند بازپخت استفاده شد. چگالی نهایی قرص ها توسط روش ارشمیدس اندازه گیری شد. ساختار میکروبی نمونه ها- ی بازپخت شده با ماکروویو، برای مشاهده ی شکست سطح، توسط میکروسکوپ الکترون روبشی مشاهده شد. اندازه ی متوسط دانه ها نباید از روی سطوح صیقل داده شده و سطوح گرما دیده تعیین شود زیرا دمای بالا در این فرایندها به شدت اندازه دانه ها را تغییر می دهد و باعث اشتباه در تفسیر اندازه ی دانه ها می شود [۲۴].

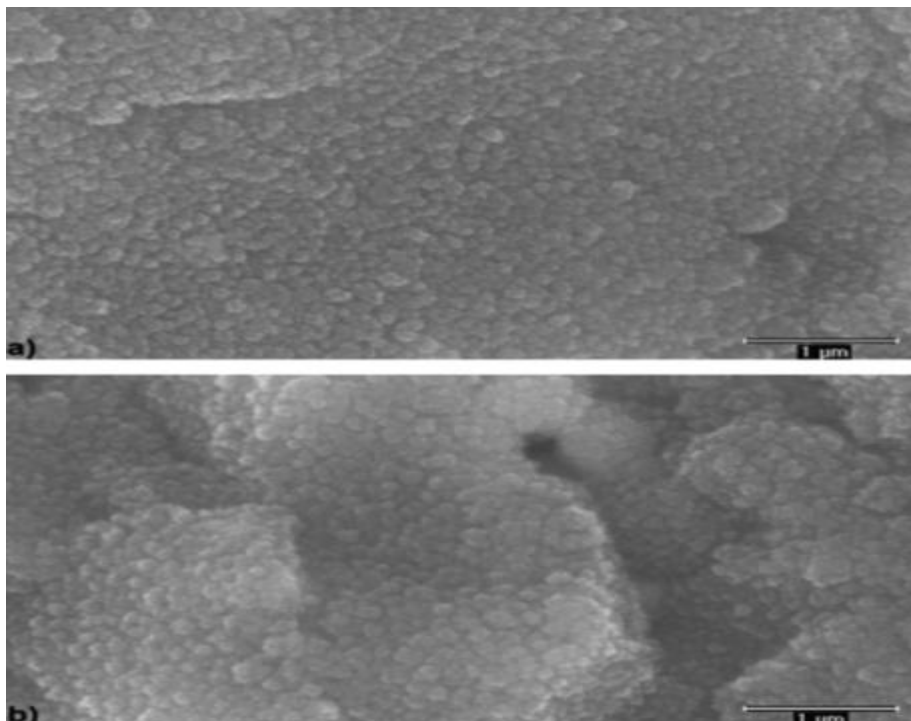
جدول ۱-۳ نتایج مشخصه یابی نانو کامپوزیت های  $Al_2O_3/ZrO_2$  بازپخت شده با ماکروویو هیبریدی سریع را نشان می دهد. نمونه هایی که شامل ۱٪ و ۳٪ زیرکونیا هستند پس از ۳۰ دقیقه گرما دهی تقریباً به چگالی کامل می رسند. مشاهده شد که چگالی نانو کامپوزیت های ۱٪ و ۳٪ به هیچ وجه با زمان بازپخت افزایش پیدا نمی کنند. نمونه هایی که در آنها ۵٪ زیرکونیا حضور داشت پس از ۳۰ دقیقه گرما دهی چگالی کمتری داشتند؛ اما چگالی آنها به شدت با زمان بازپخت افزایش پیدا میکند و پس از ۳۵ دقیقه گرمادهی به حد اکثر چگالی می رسند [۲۴].

جدول ۱-۳: نتایج مشخصه یابی نانو کامپوزیت زیرکونیا-آلمینا، که با ماکروویو بازپخت شده اند [۲۴].

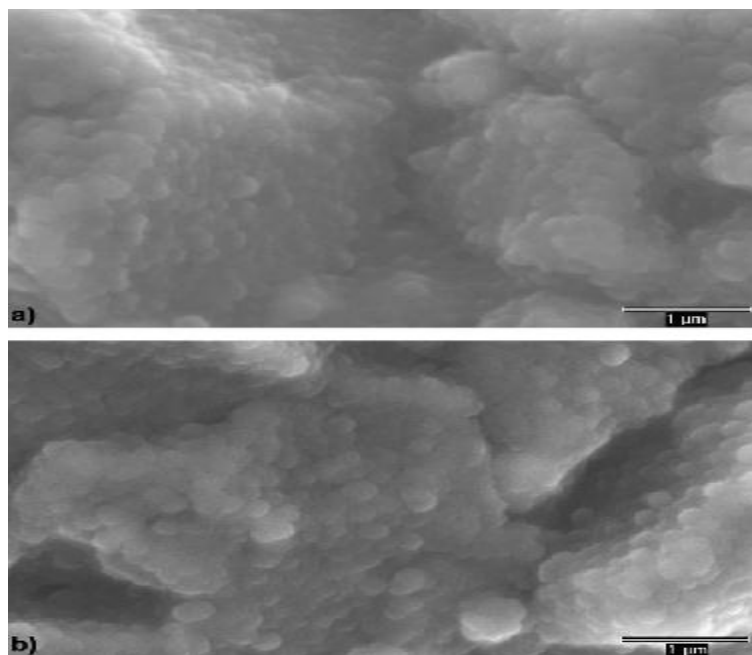
Sample	ZrO <sub>2</sub> amount (vol.%)	Sintering time (min)	Density (%TD)	Average grain size (μm)	
				Near-surface	Interior
AZ1	1	30	98.8 ± 0.2	-	-
AZ2	1	35	99.0 ± 0.3	-	-
AZ3	3	30	99.3 ± 0.2	-	-
AZ4	3	35	99.1 ± 0.2	0.18 ± 0.03	0.17 ± 0.03
AZ5	5	30	97.6 ± 0.3	-	-
AZ6	5	35	99.0 ± 0.3	0.20 ± 0.05	0.18 ± 0.04

مقایسه ی مقادیر چگالی بدست آمده، نشان داد که نانو کامپوزیت های بازپخت شده با ماکروویو به بالاترین مقادیر چگالی می رسند. عموماً نانوپودر ها به ندرت به مقادیر بالای چگالش در فرایند بازپخت میرسند و علت این است که پودر ها در خلال گرما دهی آگلومره می شوند. بنابراین چگالی کامل نانو کامپوزیت های آلمینا-زیرکونیا با بکار بردن فشار یا عوامل کمکی دیگر برای فرایند بازپخت دست یافتنی است.

تصاویر SEM در شکل ۳-۷ و شکل ۳-۸، شکاف سطح را در بازپخت با ماکروویو برای نانو کامپوزیت با ۳ و ۵٪ حجمی زیرکونیا را نشان می دهد. تصاویر میکروبی دو ناحیه تقریباً یکسان است و شکست های درون دانه ها را نشان می دهند، همانطور که دیده می شود توزیع یکنواختی در اندازه ی دانه بدون هیچ ترک یا تخلخل و رشد غیر عادی دانه مشاهده می شود. رشد دانه ها خیلی پایین است و نسبت اندازه ی ذرات به میانگین اندازه ی دانه ها ۱:۲ بدست آمد [۲۴].



شکل ۳-۷: تصاویر SEM از شکست سطوح (a) نزدیک ناحیه ی سطح (b) درون ناحیه ی سطح ، این نمونه شامل ۳٪ حجمی زیرکونیاست و به مدت ۳۵ دقیقه توسط ماکروویو بازپخت شده است [۲۴].



شکل ۳-۸: تصاویر SEM از شکست سطوح (a) نزدیک ناحیه ی سطح (b) درون ناحیه ی سطح ، این نمونه شامل ۵٪ حجمی زیرکونیاست و به مدت ۳۵ دقیقه توسط ماکروویو بازپخت شده است [۲۴].

نتایجی که اینجا بدست آمد نشان داد که گرمای ماکروویو هیبریدی یک روش با پتانسیل بالا برای تولید نانوکامپوزیت آلومینا-زیرکونیا با ساختار میکرووی یکنواخت با وجود چرخه ی بازپخت کوتاه برای رشد دانه های تحت فشار در نانوکامپوزیت های سرامیکی است.

نمونه هایی که شامل ۱٪ و ۳٪ زیرکونیا هستند، به چگالی بیشتری نسبت به نمونه هایی با ۵٪ زیرکونیا پس از ۳۰ دقیقه گرمادهی دست یافتند. پس از ۳۵ دقیقه بازپخت، نمونه های موجود چگالی یکسانی داشتند. دلیل چگالش نمونه ها رفتار مواد در مراحل بازپخت می تواند باشد. بیشترین اثر ماکروویو در اواسط مرحله ی سینتر اتفاق می افتد، با کاهش اثر، چگالش کاهش می یابد. در مواد مورد مطالعه در مرحله ی نهایی بازپخت، کاهش نفوذ امواج ماکروویو روی چگالش تاثیر می گذارد. این کاهش، با کاهش قابلیت چگالش نانوکامپوزیت های ۵٪ در مقایسه با نانوکامپوزیت های ۱٪ و ۳٪ همراه است و می تواند دلیلی برای کاهش چگالی مواد پس از ۳۰ دقیقه سینتر باشد [۲۴].

### ۳-۵ تاثیر عملیات حرارتی در فرایند سینتر روی مشخصه یابی سیستم های

#### سرامیکی $Al_2O_3-ZrO_2$

طی یک پژوهش در سال ۲۰۰۹ که توسط ریتیدج<sup>۱</sup> و تانکاسیری<sup>۲</sup> انجام شد [۲۵]، سرامیک های  $Al_2O_3-ZrO_2$  که شامل ۵-۵۰٪  $mol$  زیرکونیا بودند، توسط روش واکنش حالت جامد تهیه شد. چگالی ماده حجمی، متوسط اندازه ی دانه ها و میکروسختی سیستم های سرامیکی  $Al_2O_3-ZrO_2$  تابعی از درصد  $ZrO_2$  است. چگالی کامپوزیت  $Al_2O_3-ZrO_2$  میتواند با کنترل دقیق فرایندهایی شامل دما و آهنگ گرم و سرد سازی کنترل شود. این کامپوزیت با درصدهای  $ZrO_2$  بیشتر دارای چگالی بیشتر است و اندازه ی دانه های آنها کوچکتر هستند. مقادیر سختی بیشتر کامپوزیت  $Al_2O_3-ZrO_2$  با وارد کردن مقداری بین یک تا ده درصد مولی  $ZrO_2$  بدست می آید و مقادیر سختی با افزایش مقدار زیرکونیا تمایل به کاهش دارند. فهمیده شد که گرم و سرد کردن سریع می تواند رشد دانه را کنترل کند و موادی با سختی بیشتر حاصل شود [۲۵].

کامپوزیت  $Al_2O_3-ZrO_2$  با  $(1-X)Al_2O_3-XZrO_2$  که  $X$  در آنها مقادیر ۰/۱۵ و ۰/۲۵ و ۰/۳۵ و ۰/۴۵ و ۰/۵۰ بود تهیه شد. از  $ZrO_2$  و  $Al_2O_3$  بعنوان مواد اولیه استفاده شد و از الکل ایزوپروپیل بعنوان حلال استفاده گردید. همه ی این ۶ دسته مختلف در ایزوپروپیل الکل در یک آسیاب گلوله ای به مدت ۲۴ ساعت آسیاب

<sup>۱</sup> Rittidech

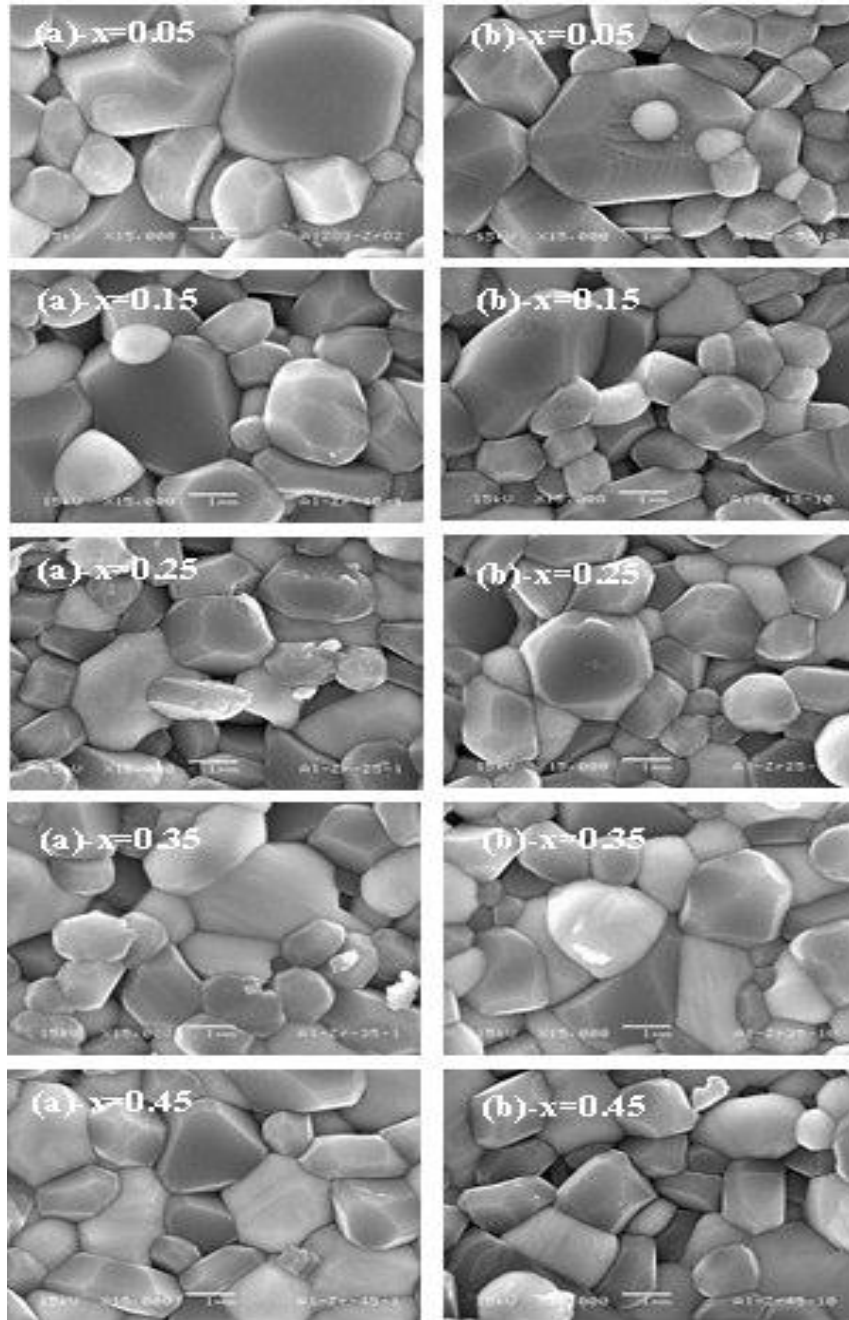
<sup>۲</sup> Tunkasiri

کاری شدند و در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  با آهنگ  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  بازپخت انجام شد، سرعت سرد سازی نیز  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  بود. پودرها توسط پرس تک محور در  $3\text{MPa}$  پرس شدند و قرص هایی بدست آمد. چگالی قرص ها توسط روش ارشمیدس محاسبه شد.

داده های چگالی نمونه های بازپخت شده در جدول ۳-۲ نشان داده شده است. چگالی نمونه های حجمی، کمی با آهنگ گرم و سرد سازی افزایش می یابد اما بدیهی است که چگالی با افزایش  $X$  بخاطر چگالی بیشتر  $\text{ZrO}_2$  تمایل به افزایش دارد. مشاهده شد که چگالی بین  $3.97\text{g}/\text{cm}^3$  و  $4.84\text{g}/\text{cm}^3$  بود. تصاویر  $\text{SEM}$  نمونه های  $\text{ZTA}$  در شکل ۳-۹ نشان داده شده است [۲۵].

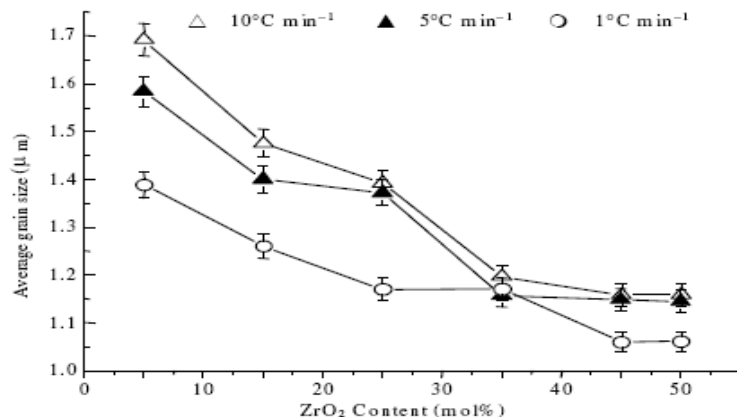
جدول ۳-۲: چگالی کامپوزیت های  $(1-X)\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}X\text{ZrO}_2$  که در دماهای مختلف با آهنگ های گرم و سرد سازی مختلف بازپخت شده اند [۲۵].

Heating/ cooling rates $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Densities ( $\text{g cm}^{-3}$ )					
	$x = 0.05$	$x = 0.15$	$x = 0.25$	$x = 0.35$	$x = 0.45$	$x = 0.50$
1	3.97	4.13	4.27	4.45	4.65	4.84
3	4.15	4.16	4.31	4.46	4.58	4.71
5	4.01	4.18	4.25	4.49	4.62	4.82
7	4.02	4.14	4.31	4.48	4.64	4.72
10	4.24	4.21	4.32	4.45	4.68	4.75



شکل ۳-۹: تصاویر SEM سطح سرامیک  $(1-X)Al_2O_3-XZrO_2$  که به مدت ۲ ساعت در دمای  $1600^\circ C$  بازپخت شده اند. (a) آهنگ گرم و سرد سازی  $1^\circ C/min$  و (b)  $10^\circ C/min$  [۲۵]

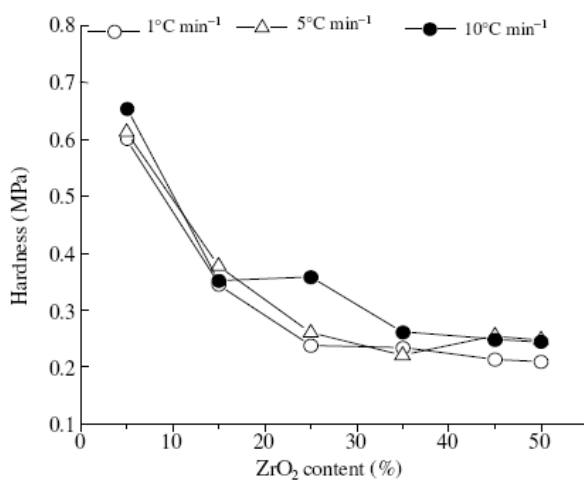
در این تصاویر مشخصه های میکروساختاری یکسانی در نمونه ها مشاهده می شود؛ یعنی اندازه ی دانه ها یکنواخت است و دانه ها به هم نزدیک هستند. میانگین اندازه ی ذرات از تصاویر SEM نمونه ها، تعیین شد و در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است [۲۵].



شکل ۳-۱۰: متوسط اندازه ی دانه های کامپوزیت  $Al_2O_3-ZrO_2$  با درصد های مختلف زیرکونیا با آهنگ های مختلف گرم و سرد سازی [۲۵].

بدیهی است که آهنگ گرم و سرد سازی برای توسعه ی میکروساختارهای سرامیکی مهم است. در واقع متوسط اندازه ی ذرات با کاهش آهنگ گرم و سرد سازی کاهش میابد. ممکن است فرض شود که گرمادهی در زمان کوتاه تر در فرایند بازپخت، مانع رشد دانه می شود در صورتیکه آهنگ های آهسته ی گرم و سرد سازی باعث افزایش اندازه ی دانه ها می شود. بعلاوه افزایش درصد زیرکونیا باعث کاهش اندازه ی متوسط دانه ها می شود. این نتایج نشان می دهد که افزایش زیرکونیا باعث کاهش رشد دانه های کامپوزیت  $Al_2O_3-ZrO_2$  و یکنواختی میکروساختار می شود [۲۵].

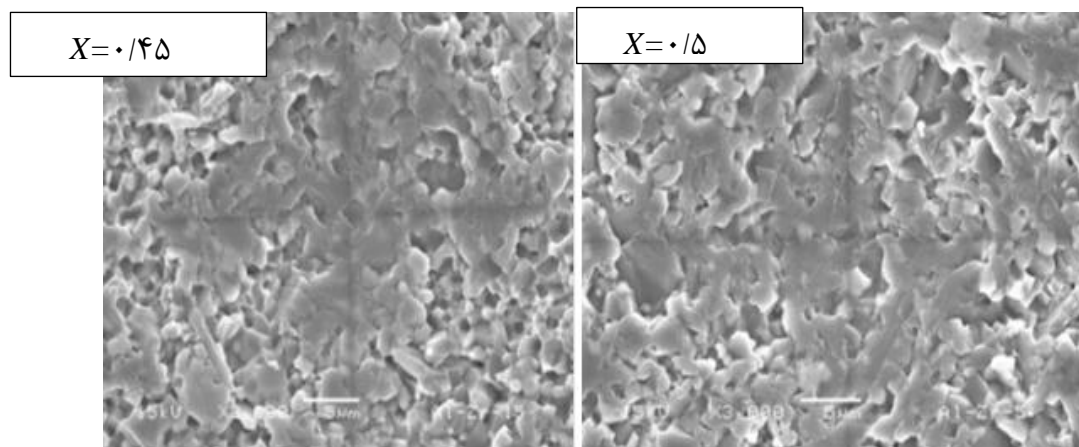
شکل ۳-۱۱ اثر آهنگ گرم و سرد سازی را روی سختی کامپوزیت  $Al_2O_3-ZrO_2$  نشان می دهد.



شکل ۳-۱۱: نمودار سختی کامپوزیت  $Al_2O_3-ZrO_2$  با درصد های مختلف زیرکونیا با آهنگ های مختلف گرم و سرد سازی [۲۵].



آهنگ سریع تر گرم و سرد سازی باعث افزایش تقریبی سختی می شود. ماکزیمم سختی  $0.168 \text{ Mpa}$  با آهنگ سردسازی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  بدست آمد و اثر فرورفتگی و ترک ها در شکل ۳-۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۲: اثر نشانه گذار روی کامپوزیت  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  با درصد های مختلف زیرکونیا، که در دمای  $1600^\circ\text{C}$  که گرم و سرد سازی با آهنگ  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  انجام شده است [۲۵].

مشاهده می شود که غلظت بالای زیرکونیا در  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  سرامیک باعث کاهش سختی می شود. بنابراین اضافه کردن بهینه ی  $\text{ZrO}_2$  پارامتر مهمی در توسعه ی میکروساختارهای سرامیکی و خواص مکانیکی است [۲۵].

میکروساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  به شدت با ترکیب و شرایط عملیات حرارتی، متنوع است. آهنگ افزایش و کاهش دما و ترکیبات سرامیک ها یک پارامتر مهم در کنترل خواص سرامیک هاست. فهمیده شد که اندازه ی دانه های کوچکتر با آهنگ های سریع گرم و سرد سازی در زمان کوتاهتر بدست می آید. هرچه در کامپوزیت  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  مقدار  $\text{ZrO}_2$  بیشتر باشد اندازه ی دانه ها و مقدار سختی کاهش میابد [۲۵].

### ۳-۶ تاثیر PH روی اگلومره شدن پودرهای نانوکامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ تولید شده با روش ژل اسید تارتاریک

در تحقیقی که توسط مصطفی تانسر<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۶] در سال ۲۰۱۲ انجام شده است، نانوکامپوزیت آلومینا-زیرکونیا با ۲۰٪ حجمی زیرکونیا (ZTA) با روش سل-ژل توسط اسید تارتاریک تولید شد. ماده ی متشکله ی ژل از محلولی با PH مختلف آماده شد و سپس در  $100^\circ\text{C}$  و  $150^\circ\text{C}$  خشک شد. برای

<sup>۱</sup>Mustafa Tuncer

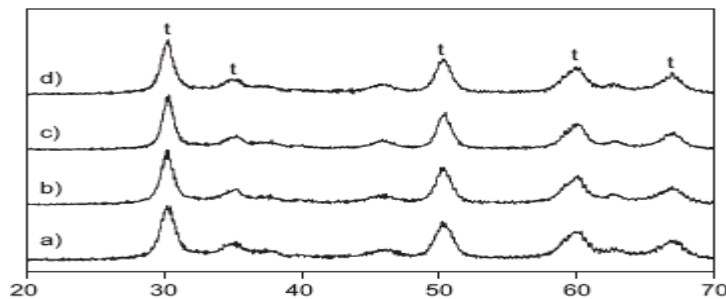
مشخصه یابی پودرهای تولید شده از *XRD* و *SEM* و *TEM* استفاده شد. کنترل حالت آگلومره شدن توسط تغییر *PH* محلول انجام شد. کمترین حالت آگلومره شدن پودرها در  $PH=6$  و بیشترین حالت آگلومره شدن  $PH=1$  بدست آمد، درجه ی آگلومره شدن در  $PH=1$  برابر ۱۶۴۲۵ و در  $PH=6$  برابر ۱۰۲ بدست آمد. وابستگی آگلومره شدن به *PH* توسط رفتار تجربی اسید تارتاریک در محیط هایی با *PH* مختلف توضیح داده شد. نتایج *XRD* نشان داد که پودرها در  $1000^{\circ}C$  کاملاً در فاز تتراگونال هستند. در دمای  $1500^{\circ}C$  زیرکونیای تتراگونال با مقدار کمی فاز مونوکلینیک و  $\alpha-Al_2O_3$  مشاهده می شود.  $\alpha-Al_2O_3$  در کامپوزیت نانو کریستال در محدوده ی پایداری دمایی زیادی برای فاز تتراگونال تا بالای دمای  $1500^{\circ}C$  حضور دارد. تصاویر *TEM* توزیع یکنواخت ذرات آلومینا و زیرکونیا را تایید می کند [۲۶].

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  و  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  بعنوان مواد اولیه استفاده شدند. آب مقطر بعنوان حلال و اسید تارتاریک بعنوان عامل ژل مورد استفاده قرار گرفتند. *PH* محلول با  $NH_4OH$  تنظیم شد. عمل ژل شدن ابتدا با انحلال اسید تارتاریک در  $100\text{ }Cm^3$  آب، در یک بشر انجام شد و مقدار مورد نیاز نیترات آلومینیم و زیرکونیوم اکسی کلراید و ایتیریم کلراید برای اینکه در نهایت کامپوزیتی با ۲۰٪ حجمی زیرکونیا (که با ۲٪ مولی ایتیریا پایدار شده) داشته باشیم به محلول اسید تارتاریک اضافه شد. محلول در دمای اتاق دائماً هم زده شد تا یک محلول کاملاً شفاف بدست آمد. *PH* محلول پس از آنکه یک محلول کاملاً شفاف بدست آمد، اندازه گیری شد و مقدار  $PH=1$  بدست آمد. محلول هایی با *PH* های مختلف (۳ و ۶ و ۹) با اضافه کردن آمونیاک به محلول بدست آمد. محلول به مدت یک ساعت در دمای  $80^{\circ}C$  نگهداری شد و سپس محلول تا  $200^{\circ}C$  گرم شد تا آب موجود در آن بخار شود، و نهایتاً یک ژل چسبناک مایل به زرد شکل گرفت. ژل حاصل را برای از بین بردن مواد عالی موجود در آن روی یک چراغ گرمکن در دمای  $400^{\circ}C$  به مدت ۸ ساعت قرار دادیم. ماده ی ژل سرامیکی بدست آمده را فشرده کرده و به مدت یک شبانه روز در دمای  $90^{\circ}C$  قرار دادیم. عملیات حرارتی روی ژل بدست آمده در دماهای  $1000^{\circ}C$  و  $1500^{\circ}C$  به مدت ۲ ساعت انجام شد. کامپوزیت سرامیکی نانو پودر توسط یک غربال با اندازه ی دانه های ۹۰ میکرون جداسازی شد. ساختار کریستالی *ZTA* توسط *XRD* مطالعه شد و میانگین اندازه ی بلورکها توسط رابطه ی دبای-شرر محاسبه گردید. محصولات بازپخت شده توسط چسب الماس پولیش شد و در  $1250^{\circ}C$  به مدت ۵ ساعت سونش حرارتی انجام گرفت و سپس تصویر برداری توسط *SEM* صورت گرفت. نمونه ها برای *SEM* پوشش طلا داده شدند و برای بدست آوردن تصاویر نانوکریستالی از *TEM* استفاده شد [۲۶].

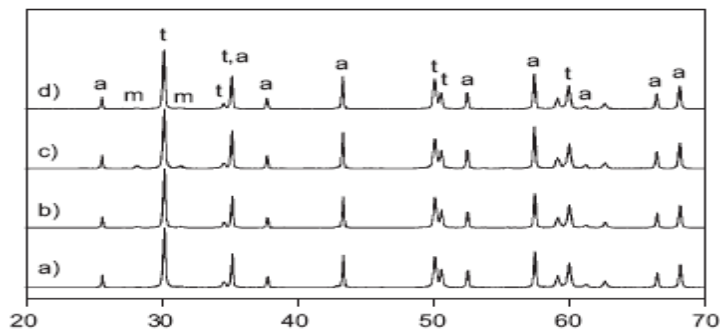
پودرها خرد شده و مقداری *PVA* به آنها به عنوان چسب اضافه شد، سپس برای مطالعه ی رفتار

سینترینگ، پودرها پرس شدند. محصولات در  $1500^{\circ}\text{C}$  و  $1600^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت بازپخت شدند. چگالی وابسته به سرامیک ها توسط روش ارشمیدس اندازه گیری شد. سختی نمونه ها نیز به روش سختی سنجی ویکرز اندازه گیری شد. قبل از اندازه گیری سختی، عیوب سطحی نمونه ها توسط سمباده زنی با سمباده های  $2400$  و  $4000$  رفع شد و سپس نمونه ها توسط یک نوار چرخان از الماس صیقل داده شدند.

الگوی  $XRD$  پودرهای تهیه شده از ژل با  $PH$  های مختلف که به مدت ۲ ساعت در  $1000^{\circ}\text{C}$  بازپخت شده اند در شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است. در تمام مقادیر  $PH$ ، پیک های مربوط به فاز تتراگونال زیرکونیا و  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  مشاهده می شوند. اندازه ی بلورکهای  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  بین ۹ تا  $12\text{nm}$  تغییر می کند. پس از بازپخت در  $1500^{\circ}\text{C}$  مخلوطی از زیرکونیای تتراگونال با مقدار کمی زیرکونیای مونوکلینیک و  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  در تمام پودرها مشاهده می شود (شکل ۳-۱۴). اندازه ی بلورکها در این دما بین ۴۶ تا  $52\text{nm}$  متغیر است. در این مطالعه، ذرات زیرکونیا در ماتریس آلومینا پخش شده اند، که این پخش شدگی مانع از گذار فاز تتراگونال به مونوکلینیک در این محدوده ی دمایی می شود [۲۶].

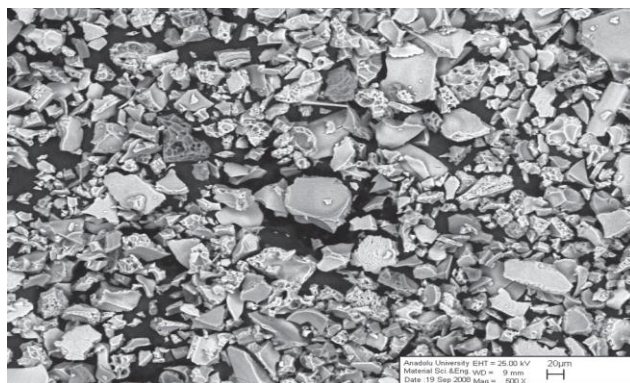


شکل ۳-۱۳: الگوی پراش پرتو  $X$  پودرهای کامپوزیت خشک شده در  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت، پس از تولید در محلول هایی با (a)  $PH=1$  (b)  $PH=3$  (c)  $PH=6$  (d)  $PH=9$  [۲۶].

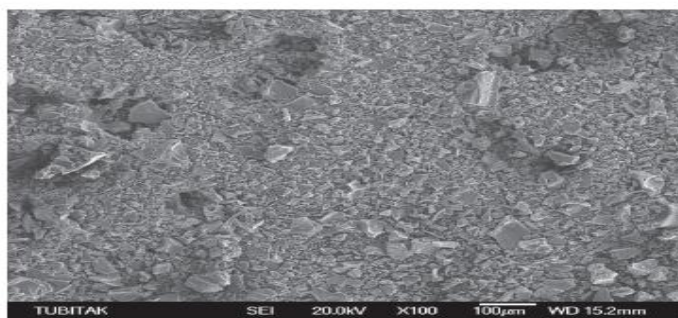


شکل ۳-۱۴: الگوی  $XRD$  پودرهای کامپوزیت خشک شده در  $1500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت پس از تولید از محلول هایی با (a)  $PH=1$  (b)  $PH=3$  (c)  $PH=6$  (d)  $PH=9$  [۲۶].

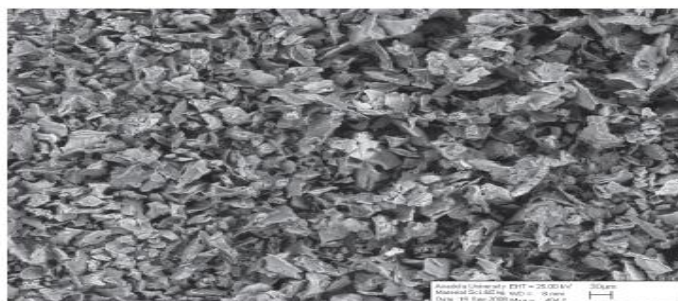
تصویر SEM نمونه ای با  $PH=6$  در شکل ۳-۱۵ آمده است. پودرها دارای مورفولوژی پولکی با دانه های پهن هستند. ساختار متخلخل پودرها نتیجه ی رفع عناصر گازی در خلال سوختن می باشد. بیشترین آگلومره شدن پودرها در  $PH=1$  (شکل ۳-۱۶-*a*) و کمترین میزان آگلومره شدن در  $PH=6$  (شکل ۳-۱۶-*b*) بدست آمد. محصولی که با  $PH=6$  بدست آمد دارای یک مساحت سطح بزرگ است [۲۶].



شکل ۳-۱۵: تصویر SEM نمونه ای با  $PH=6$  که در دمای  $400^{\circ}C$  بازپخت شده است [۲۶].



a)

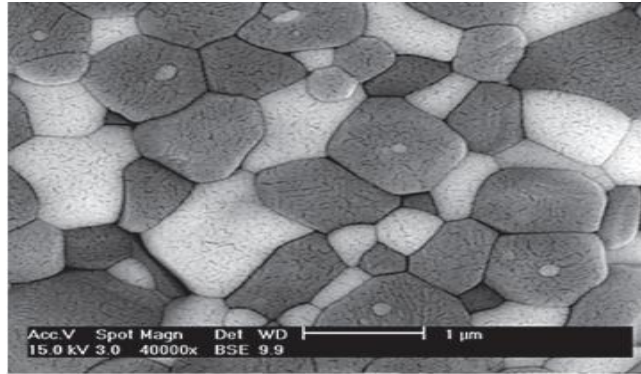


b)

شکل ۳-۱۶: تصاویر SEM نمونه هایی که به مدت ۲ ساعت در  $1000^{\circ}C$  بازپخت شده اند. *a*)  $PH=1$  *b*)  $PH=6$  [۲۶].

توزیع یکنواخت ذرات برای بهتر شدن میکرو ساختار با خواص ممتاز بسیار با اهمیت است. تصویر SEM

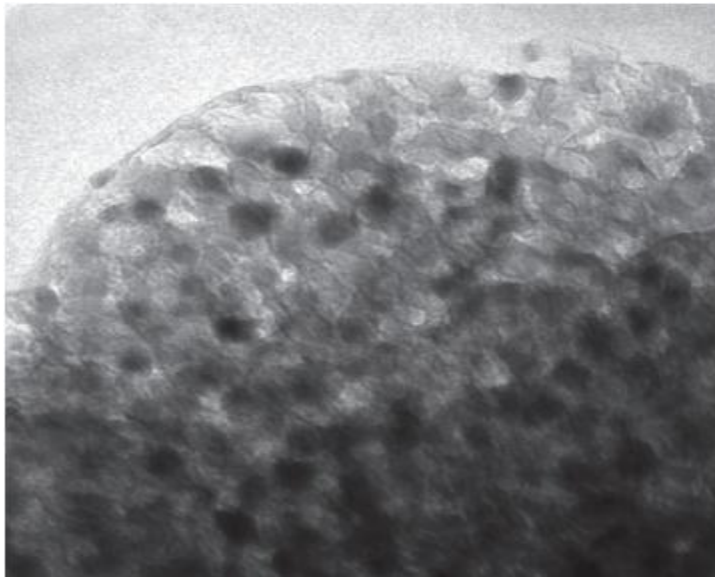
قرص تهیه شده از نمونه ای با  $PH=6$  که در  $1600^{\circ}C$  به مدت ۵ ساعت بازپخت شده و سپس در  $1250^{\circ}C$  به مدت ۵ ساعت سونش حرارتی شد، در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است [۲۶].



شکل ۳-۱۷: تصویر *SEM* قرص تهیه شده از نمونه ای با  $PH=6$  که در  $1600^{\circ}C$  به مدت ۵ ساعت عملیات حرارتی شده و سپس بصورت گرمایی سونش شده است [۲۶].

دانه های روشن در این تصویر مربوط به زیرکونیا و دانه های تاریک مربوط به آلومینا می باشد.

تصویر *TEM* نمونه ای با  $PH=6$  که ۲ ساعت در  $1000^{\circ}C$  بازپخت شده است در شکل ۳-۱۸ آمده است. نقاط روشن مربوط به ذرات آلومینا و نقاط تاریک مربوط به ذرات زیرکونیا است [۲۶].



شکل ۳-۱۸: تصویر *TEM* پودر تهیه شده از محلولی با  $PH=6$  [۲۶].

# ۴ فصل چهارم

مراحل آزمایش و آنالیز داده ها

## ۱-۴ مقدمه

رشد نانوساختارها به دو روش پایین به بالا و بالا به پایین صورت می‌گیرد. در این پایان‌نامه با استفاده از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای ساخته شده در دانشگاه صنعتی شاهرود، و همچنین با استفاده از روش محلول رسوبی موفق به تولید نانوذرات زیرکونیا با روش بالا به پایین شده‌ایم. نانوذرات تولید شده توسط میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی و پراش اشعه ایکس مورد مطالعه قرار گرفته است.

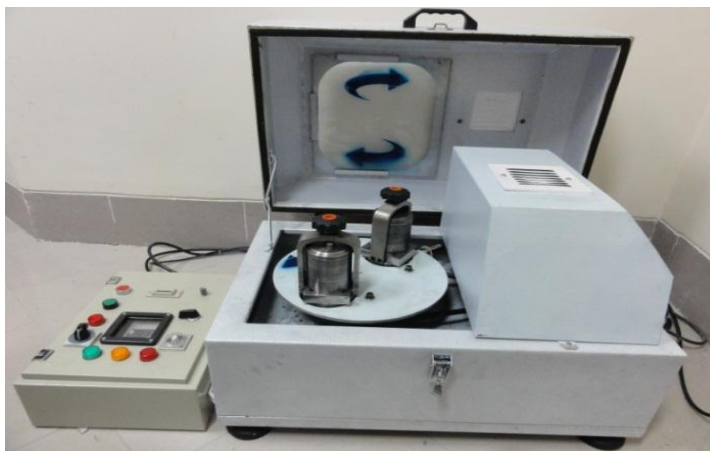
همچنین در این پایان‌نامه پودرهای نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا در شرایط مختلف و ترکیب حجمی متفاوت با استفاده از آسیاب سیاره‌ای تولید شدند، و جهت انجام آنالیزها و تست‌های مختلف، با استفاده از پرس دستی ساخته شده در دانشگاه صنعتی شاهرود، به قرص تبدیل شدند.

برای انجام تحقیقات پایان‌نامه وسایلی همچون آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای، دستگاه پرس دستی، میکروویو و کوره الکتریکی به کار برده شده است.

## ۲-۴ دستگاه‌های مورد استفاده برای تهیه مواد

### ۱-۲-۴ آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای

به منظور تولید نانوذرات زیرکونیا و پودر نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا از دستگاه آسیاب سیاره‌ای استفاده شده است. تصویر این آسیاب که در دانشگاه صنعتی شاهرود مونتاژ شده است در شکل ۱-۴ آمده است.



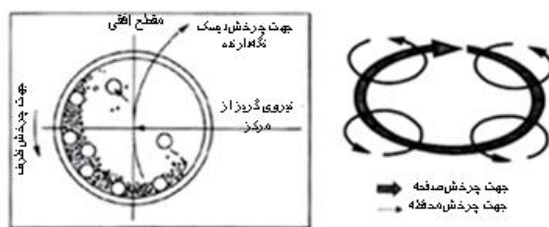
شکل ۱-۴: آسیاب سیاره‌ای پر انرژی موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

به این خاطر به این نام گفته می‌شود که محفظه آن حرکتی مانند سیاره دارد. محفظه‌ای که فرآیند آسیاب-کاری در آن انجام می‌شود بر روی یک دیسک چرخان قرار گرفته است. یک موتور الکتریکی باعث می‌شود تا دیسک به دور محور خود بچرخد. محفظه آسیاب‌کاری دارای دو حرکت می‌باشد که محفظه بر روی دیسک به دور محور خود می‌چرخد (چرخش وضعی) و همچنین حرکت دیسک به دور محورش باعث حرکت مجموعه محفظه آسیاب‌کاری به دور مرکز جرمش می‌شود (چرخش انتقالی). نیروی گریز از مرکز تولید شده بوسیله حرکت محفظه آسیاب‌کاری به دور محور خودش و چرخش دیسک نگه‌دارنده محفظه بر روی محتوای محفظه آسیاب‌کاری که شامل مواد و گلوله‌های آسیاب می‌باشد، عمل می‌کند.

هنگامیکه محفظه و دیسک در خلاف جهت یکدیگر می‌چرخند، نیروی گریز از مرکز در جهات موافق و مخالف عمل می‌کنند. که باعث می‌شود گلوله‌ها وقتی به دیوارها چسبیده‌اند و همراه محفظه می‌چرخند بر روی مواد اثر اصطکاکی داشته باشند و هنگامیکه نیروی گریز از مرکز ناشی از حرکت محفظه و دیسک در خلاف جهت یکدیگر عمل می‌کنند گلوله‌ها از دیواره محفظه جدا شده و در داخل آن حرکت آزادانه انجام می‌دهند و به دیواره رو به رو برخورد می‌کنند و اثر ضربه‌ای دارند (شکل ۴-۲). برخورد گلوله‌ها با یکدیگر به طور قابل ملاحظه‌ای اثر برخورد را تشدید می‌کند.

انرژی برخورد به سرعت آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای وابسته است. وقتیکه سرعت کم می‌شود گلوله‌ها انرژی-شان کاهش می‌یابد و وقتیکه انرژی به اندازه کافی کم شد عمل خردایش مواد انجام نمی‌شود و فقط عمل مخلوط شدن اتفاق می‌افتد [۲۷].





شکل ۴-۲: عملکرد آسیاب سیاره‌ای

#### ۴-۲-۲ مایکروویو

برای خشک‌سازی پودرهایی که به روش محلول رسوبی تهیه شدند از دستگاه مایکروویو موجود در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شده است.

شکل ۴-۳ تصویری از دستگاه مایکروویو استفاده شده در این پروژه را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۳: تصویری از دستگاه مایکروویو موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود

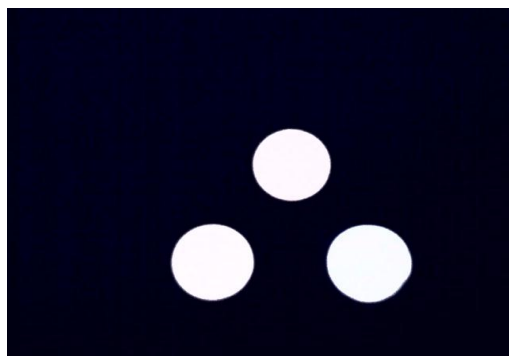
#### ۴-۲-۳ دستگاه پرس

به منظور فشردن نمونه‌ها و تهیه قرص از دستگاه پرس دستی ۴۰ تنی استفاده گردید (شکل

۴-۵). جهت انجام پرس از یک قالب استوانه‌ای از جنس فولاد ضد زنگ که سخت کاری شده بود، استفاده

گردید که قطر داخلی محفظه استوانه‌ای ۱۰ میلی‌متر بود. نمونه‌ها را تحت ۹ تن نیرو (فشار  $110\text{ KPa}$ )

به قرص تبدیل کردیم. تصویر چند قرص تهیه شده با دستگاه پرس دستی در شکل ۴-۴ آمده است.



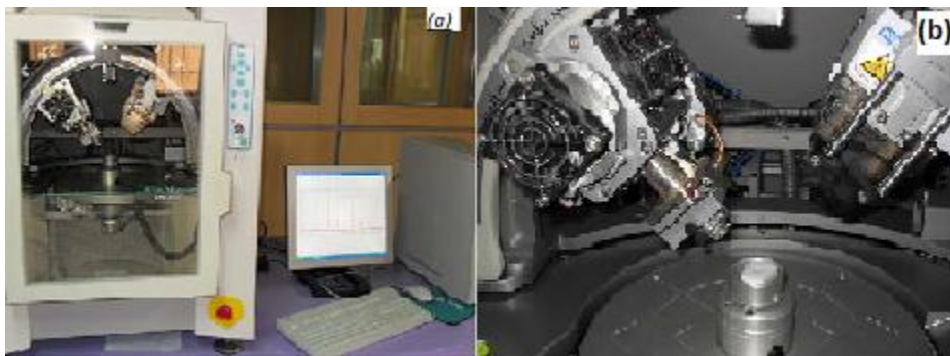
شکل ۴-۴: تصویری از چند قرص تهیه شده با دستگاه پرس دستی.



شکل ۴-۵: تصویری از دستگاه پرس موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

#### XRD ۴-۲-۴

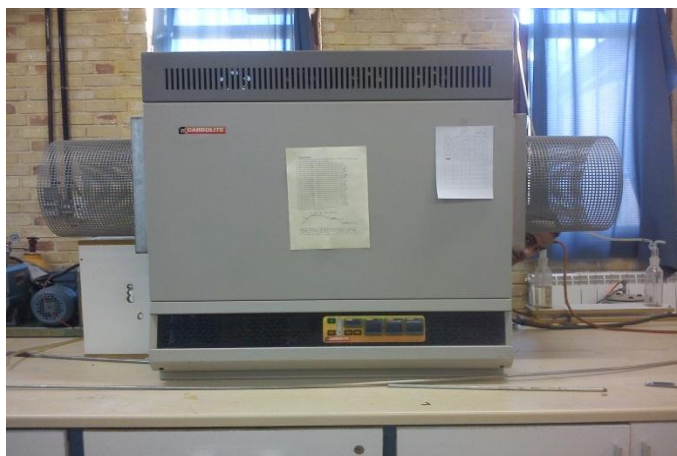
مشخصه یابی ساختاری نمونه ها توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل *Advance Bruker D8* با تابش پرتو ایکس ( $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ ) *Cu-K $\alpha$*  در محدوده زاویه تابش ۲۰-۷۰ انجام شد. شکل ۴-۶، تصویر این دستگاه را نشان می دهد.



شکل ۴-۶: (a) دورنمایی از دستگاه پراش پرتو  $x$  مدل XMD-300 در دانشگاه صنعتی شاهرود (b) محل قرار گرفتن نمونه.

#### ۴-۲-۵ کوره الکتریکی تیوبی

به منظور عملیات حرارتی و کلسینه کردن نمونه های تهیه شده از کوره الکتریکی با ماکزیمم دمای ۱۸۰۰ درجه سلسیوس استفاده شد. لوله ی کوره از جنس آلومینا با قطر داخلی ۷/۵ و قطر خارجی ۸/۵ سانتیمتر می باشد. شکل ۴-۷ تصویری از این کوره را نشان می دهد.

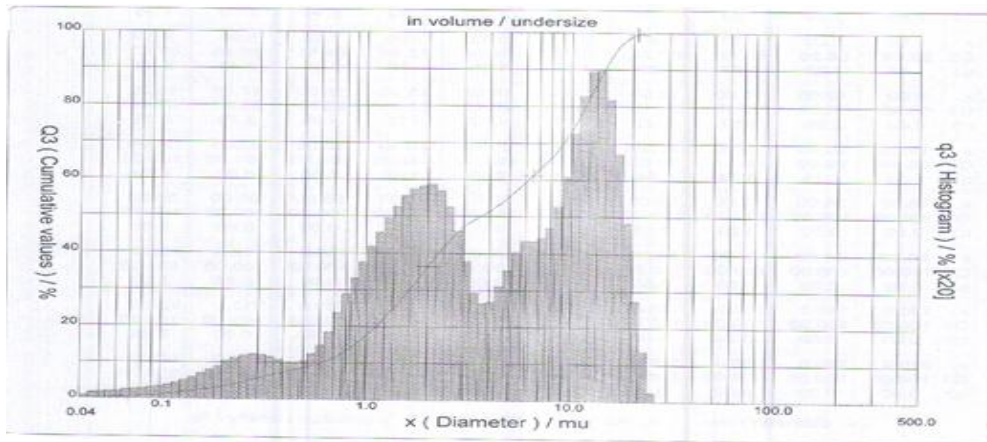


شکل ۴-۷: تصویری از کوره الکتریکی مورد استفاده.

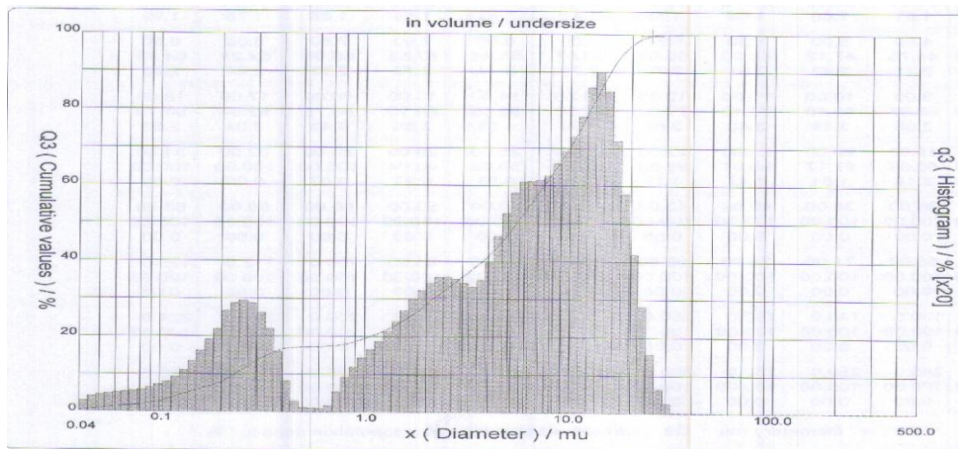
#### ۴-۳ مواد مصرفی

برای آسیاب کاری از ایتریا با خلوص ۹۹/۹۹ درصد، ساخت شرکت مرک آلمان و آلومینا با خلوص ۹۹/۹۹ و اندازه میکرومتری و همچنین زیرکونیای صنعتی با اندازه میکرومتری استفاده شد. از اکسید ایتریم بعنوان عامل

پایدار ساز فاز تترائگونال زیرکونیا استفاده شد. نمودار دانه بندی پودر های اولیه ی آلومینا و زیرکونیا در شکل های ۴-۸ و ۴-۹ آمده است.



شکل ۴-۸: نمودار دانه بندی پودر آلومینای اولیه.



شکل ۴-۹: نمودار دانه بندی پودر زیرکونیای اولیه.

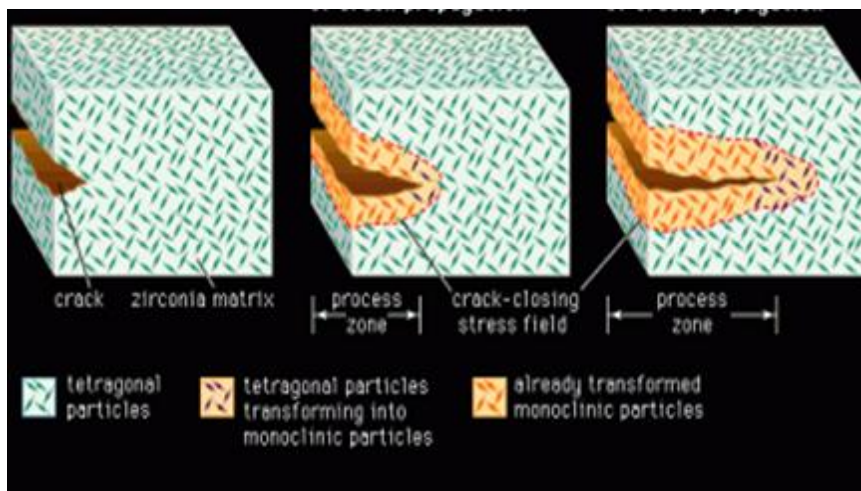
۹۰٪ اندازه ی دانه های پودر آلومینای اولیه در حد  $14/5 \mu m$  و ۹۰٪ اندازه ی دانه های پودر زیرکونیای اولیه در حد  $15/69 \mu m$  است.

برای پایدارسازی فاز تترائگونال زیرکونیا، ۳٪ مولی ایتریا و ۹۷٪ مولی زیرکونیا را با هم آسیاب کاری نمودیم و در دماهای مختلف به مدت ۴ ساعت بازپخت نمودیم. برای ساخت نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا از درصدهای حجمی مختلف زیرکونیا و آلومینا استفاده شد.

## ۴-۴ پایدارسازی فاز تتراگونال زیرکونیا

### ۴-۴-۱ چرا فاز تتراگونال؟

همانطور که در فصول گذشته ذکر شد، زیرکونیا در دماهای مختلف دارای سه فاز مختلف مونوکلینیک، تتراگونال و مکعبی است، که در دماهای مختلف این فازها به یکدیگر تبدیل می شوند و این تبدیل فازها برگشت پذیر میباشند. هنگامیکه زیرکونیای تتراگونال به مونوکلینیک تغییر فاز می دهد، شاهد یک افزایش ۴٪ در حجم ماده حاصل هستیم (شکل ۴-۱۰)، از آنجائیکه یکی از کاربردهای نانوکامپوزیت سنتز شده در این پایان نامه جهت مصارف ترمیم دندان می باشد، ما بر آن شدیم که در این کار از فاز تتراگونال بهره بگیریم زیرا در صورت تغییر فاز زیرکونیا از تتراگونال به مونوکلینیک افزایش حجمی که ایجاد می شود از گسترش ترکهای احتمالی در ماده جلوگیری می کند. برای پایدارسازی فاز تتراگونال زیرکونیا در دمای اتاق نیز از ۳٪ مولی اکسید ایتیم بعنوان عامل پایدارساز استفاده کردیم، و در این پایان نامه موفق شدیم فاز تتراگونال را به سه روش مختلف در دمای اتاق پایدار سازیم.



شکل ۴-۱۰: نمایش افزایش حجم زیرکونیا طی تغییر فاز از تتراگونال به مونوکلینیک.

### ۴-۴-۲ تهیه ی زیرکونیای تتراگونال شبه پایدار به روش آسیاب کاری خشک

به منظور انجام آزمایش و تهیه نمونه ها، ابتدا برای حذف آلودگی های ممکن محفظه و گلوله های آسیاب- کاری، گلوله ها را به همراه مقداری استون در قندانی ریخته و برای حذف آلودگی های احتمالی باقی مانده به مدت یک ساعت آسیاب کاری انجام میدهم. سپس گلوله ها و قندانی را با استون و سپس با آب مقطر شستشو

داده و با سشوار خشک میکنیم. برای پایدارسازی فاز تتراگونال زیرکونیا به ۰.۳٪ مولی اکسید ایتیریم نیاز داریم،  
 طریقه ی محاسبه ی وزن پودرها برای اینکه در ترکیب دو پودر ۰.۳٪ مولی اکسید ایتیریم و ۰.۹۷٪ مولی اکسید  
 زیرکونیوم داشته باشیم به صورت زیر است:

جرم مولی زیرکونیا  $123/32 \text{ gr/mol}$  و جرم مولی اکسید ایتیریم  $225/81 \text{ gr/mol}$  میباشد. برای محاسبه ی  
 وزن ۰.۳٪ مولی ایتیریا و ۰.۹۷٪ مولی زیرکونیا از روابط زیر استفاده میکنیم:

$$Y_2O_3: 225/81 \text{ gr/mol} \times 0.03 \text{ mol} = 6/77 \text{ gr}$$

$$ZrO_2: 123/32 \text{ gr/mol} \times 0.97 \text{ mol} = 119/52 \text{ gr}$$




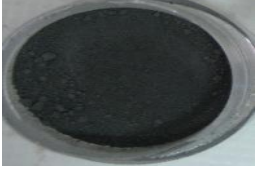

حال برای آنکه وزن هر یک از پودر ها را در ۵ gr مخلوط پودری بدست آوریم، وزن کل مخلوط پودری را  
 که در بالا بدست آوردیم، با هم جمع میکنیم و مقدار هر یک از پودرها را برای اینکه ۵ gr از مخلوط دو پودر  
 داشته باشیم، با استفاده از تناسب های زیر بدست می آوریم.







$$\begin{array}{ccc} 6/77 & 126/3 & \\ & 5 & \longrightarrow 0.27 \text{ gr } (Y_2O_3) \\ ? & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} 119/52 & 126/3 & \\ & 5 & \longrightarrow 4.73 \text{ gr } (ZrO_2) \\ ? & & \end{array}$$

۰.۳٪ مولی پودر ایتیریا با خلوص ۹۹/۹۹٪ به همراه ۰.۹۷٪ مولی پودر زیرکونیای صنعتی را در یک قندانی از  
 جنس تفلون پلی آمید که تمیز کرده ایم، ریختیم و این پودرها را در زمان های مختلف توسط یک آسیاب  
 سیاره ای پر انرژی آسیاب کاری کردیم و پودر های آسیاب شده را در دماهای مختلف بازپخت نمودیم.  
 لیست تعدادی از نمونه های تولید شده به این روش به همراه شرایط مختلف آسیاب کاری و دماهای  
 مختلف بازپخت در جدول ۴-۱ است.

جدول ۴-۱: لیست و تصویر تعدادی از نمونه های آسیاب شده در شرایط مختلف

کد نمونه	جنس قنادانی	جنس گلوله	زمان آسیاب کاری (ساعت)	دمای بازپخت (°C)	تصویر پودر حاصل
C <sub>۱۰</sub>	فولاد	فولاد	۱۰	-	
C <sub>۱۰</sub>	فولاد	فولاد	۱۰	۴۲۰	
C <sub>۱۰</sub>	فولاد	فولاد	۱۰	۵۰۰	
C <sub>۱۵</sub>	فولاد	فولاد	۱۵	-	
C <sub>۱۵</sub>	فولاد	فولاد	۱۵	۴۲۰	

کد نمونه	جنس قندانی	جنس گلوله	زمان آسیاب کاری (ساعت)	دمای بازپخت (°C)	تصویر پودر حاصل
C15	فولاد	فولاد	۱۵	۵۰۰	
D1.	تفلون	آلومینا	۱۰	-	
D1.	تفلون	آلومینا	۱۰	۴۲۰	
D1.	تفلون	آلومینا	۱۰	۵۰۰	
D2.	تفلون	آلومینا	۲۰	-	
D2.	تفلون	آلومینا	۲۰	۴۲۰	

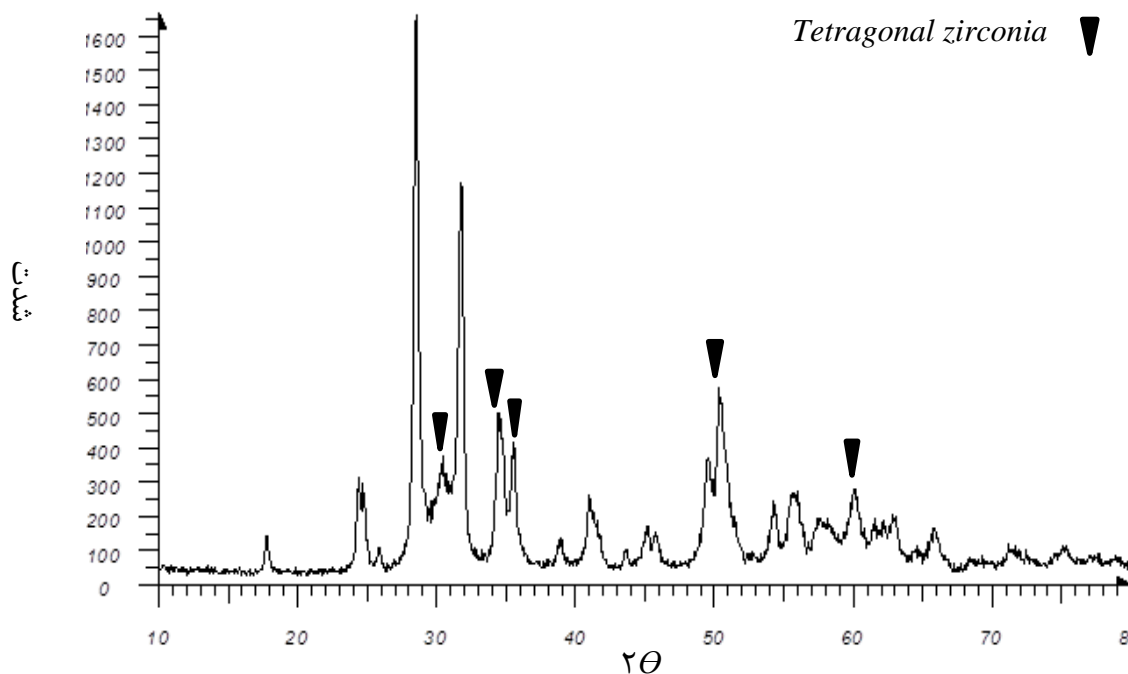
همانطور که مشاهده می شود نمونه هایی که در قندانی فولادی آسیاب کاری شده اند یا نمونه هایی که برای آسیاب کاری آنها از گلوله های فولادی استفاده شده است، قبل از بازپخت دارای رنگ خاکستری و سیاه



هستند و پس از بازپخت قهوه ای رنگ شده اند، علت رنگ تیره ی این نمونه ها ناخالصی آهنی است که در حین آسیاب کاری وارد پودرهای اولیه می شود، از آنجائیکه این پودر بمنظور استفاده در ترمیم های دندانی سنتز می شود و بحث زیبایی و رنگ در این کاربرد اهمیت ویژه ای دارد، لذا تولید نمونه ها توسط آسیاب کاری با قندانی فولادی و گلوله های فولادی را بخاطر رنگ نامطلوب آنها کنار گذاشتیم.

برای انجام آسیاب کاری از ۱۲ گلوله آلومینایی به قطر ۵mm و یک گلوله به قطر ۲۰mm استفاده شد، و نسبت وزنی گلوله ها به پودر ۱۰:۱ بود.

طیف XRD نمونه ی  $E_2$  در زیر آمده است.



شکل ۴-۱۱: طیف XRD پودر زیرکونیا و ایتریای  $20h$  آسیاب شده که در دمای  $420^{\circ}C$  به مدت  $2h$  بازپخت شده است.

در این طیف پیک های مربوط به فاز تتراگونال در  $2\theta = 30$  و  $2\theta = 35$  و  $2\theta = 50$  و  $2\theta = 60$  مشاهده می شود.

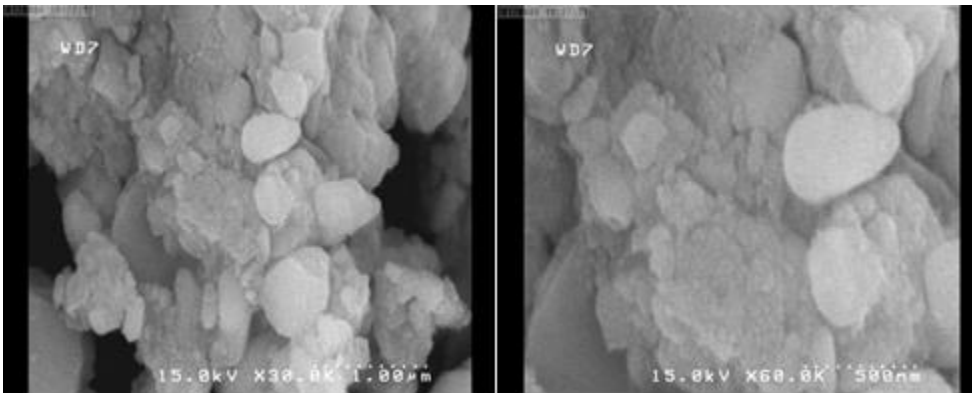
با استفاده از رابطه شرر ( معادله ۴-۱) اندازه بلورکها را می توان محاسبه کرد.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1-4)$$

در این فرمول  $\lambda$  طول موج پرتو  $X$  و  $\beta$  تمام پهنا در نیمه بیشینه ( $FWHM$ <sup>۱</sup>) قله پراش در زاویه  $2\theta$  است. در این رابطه،  $\beta$  بر حسب رادیان می‌باشد.

متوسط اندازه ی بلورکها توسط رابطه ی دبای-شرر محاسبه شد و مقدار  $24/5nm$  بدست آمد.

تصاویر  $SEM$  این نمونه در زیر آمده است.



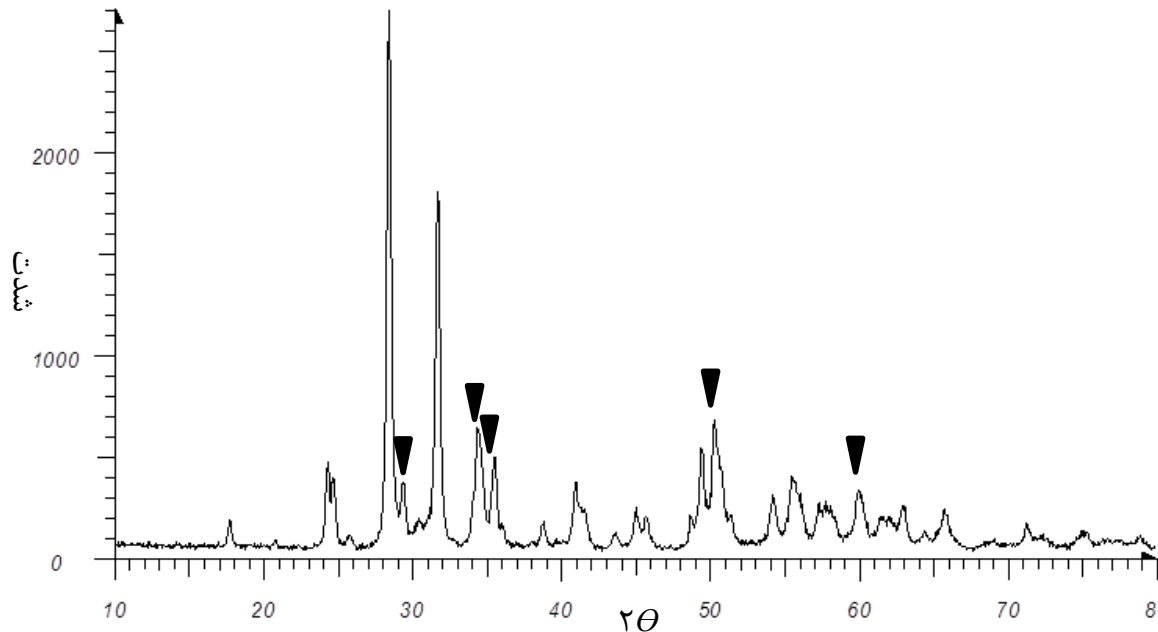
شکل ۴-۱۲: تصاویر  $SEM$  نمونه ی  $E_2$ . تصویر سمت چپ بزرگنمایی  $1\mu m$ ، سمت راست بزرگنمایی  $500nm$ .

این تصاویر نیز تایید کننده ی نانو متری بودن ذرات هستند.

#### ۴-۳-۴ تهیه ی زیرکونیای تتراگونال شبه پایدار به روش آسیاب کاری تر

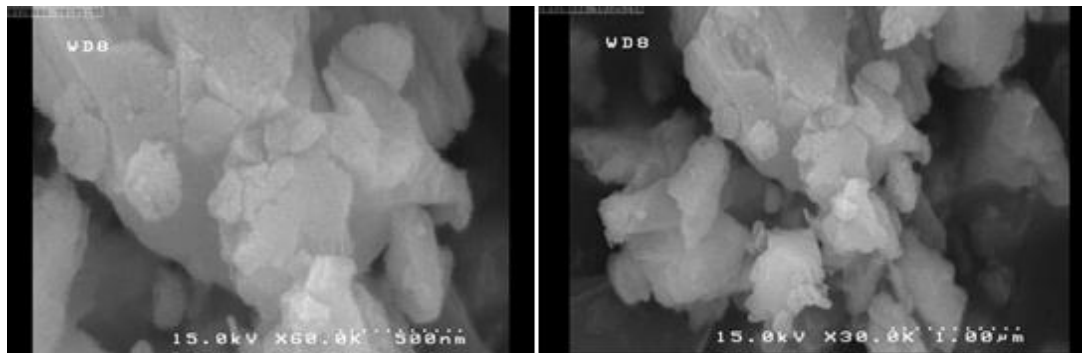
در این روش نیز مواد اولیه شامل ۳٪ مولی ایتریا و ۹۷٪ مولی زیرکونیای صنعتی را در یک قندانای از جنس تفلون به همراه ۱۲ گلوله آلومینایی به قطر  $5mm$  و یک گلوله به قطر  $10mm$  ریخته و  $40ml$  اتانول را به آن اضافه می‌کنیم و مواد حاصل را توسط یک آسیاب سیاره ای به مدت ۵ ساعت آسیاب کاری نمودیم. محلول رسوبی حاصل را در یک بشر  $600ml$  ریخته و در یک ماکروویو با توان  $720$  وات به مدت ۵ دقیقه خشک میکنیم. پودر حاصل را در دمای  $420^\circ C$  به مدت ۲ ساعت بازپخت میکنیم. طیف  $XRD$  پودر بازپخت شده در شکل ۴-۱۳ آمده است، همانطور که مشاهده می‌شود در این طیف نیز پیک های مربوط به فاز تتراگونال زیرکونیا وجود دارند.

۱- Full Width of Half Maximum (FWHM)



شکل ۴-۱۳: طیف *XRD* نمونه ی تهیه شده به روش آسیاب کاری تر.

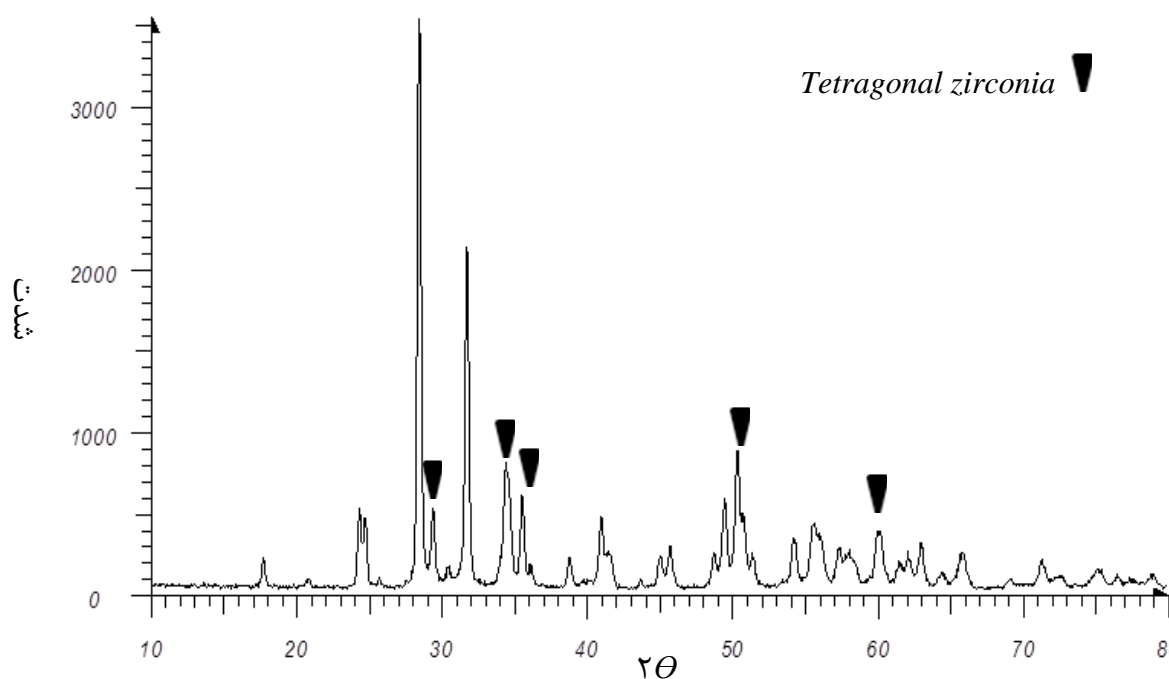
به وضوح می توان دید که شدت پیک ها در این طیف نسبت به شدت پیک ها در شکل ۴-۱۱ بیشتر است و این نشان دهنده ی این مطلب است که در روش آسیاب کاری تر ماده حاصل کریستالی تر است و جهت گیری در راستای صفحات بلوری نسبت به روش آسیاب کاری خشک بیشتر است. پهنای پیک ها در این طیف نسبت به طیف پودری تهیه شده به روش آسیاب کاری خشک کمتر است، و این بیانگر بزرگتر بودن میانگین اندازه بلورکها در این روش است. میانگین اندازه بلورکها محاسبه شده به روش دبای-شرر حدود  $30\text{ nm}$  است. تصاویر *SEM* این نمونه در شکل ۴-۱۴ آمده است، همانطور که مشاهده می شود اندازه ذرات در این تصویر نیز نانو متری است.



شکل ۴-۱۴: تصاویر *SEM* نمونه تهیه شده به روش آسیاب کاری تر. سمت راست، بزرگنمایی  $1\ \mu\text{m}$  و سمت چپ، بزرگنمایی  $500\text{ nm}$ .

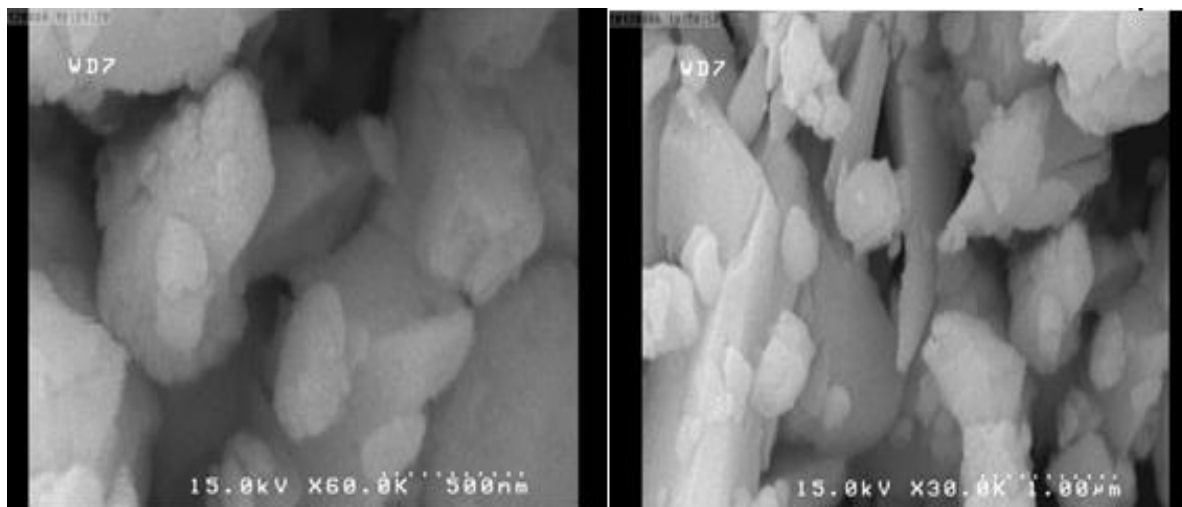
#### ۴-۴-۴ تهیه ی زیرکونیای تتراگونال شبه پایدار به روش محلول رسوبی

در این روش نیز مواد اولیه (۳٪ مولی اکسید ایتیریم با خلوص ۹۹/۹۹٪ و پودر زیرکونیای صنعتی) را در یک بشر ۱۰۰ ml ریخته و ۳۰ ml اتانول به آن اضافه میکنیم. این بشر را روی یک همزن مغناطیسی در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت هم میزنیم، نهایتاً محلول رسوبی حاصل را در یک ماکروویو با توان ۷۰۰ وات به مدت ۵ دقیقه خشک کرده و در یک کوره محفظه ای در دمای  $420^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت بازپخت کردیم. طیف *XRD* پودر بازپخت شده در شکل ۴-۱۵ آمده است، در این طیف نیز پیک های مربوط به فاز تتراگونال زیرکونیا وجود دارند.



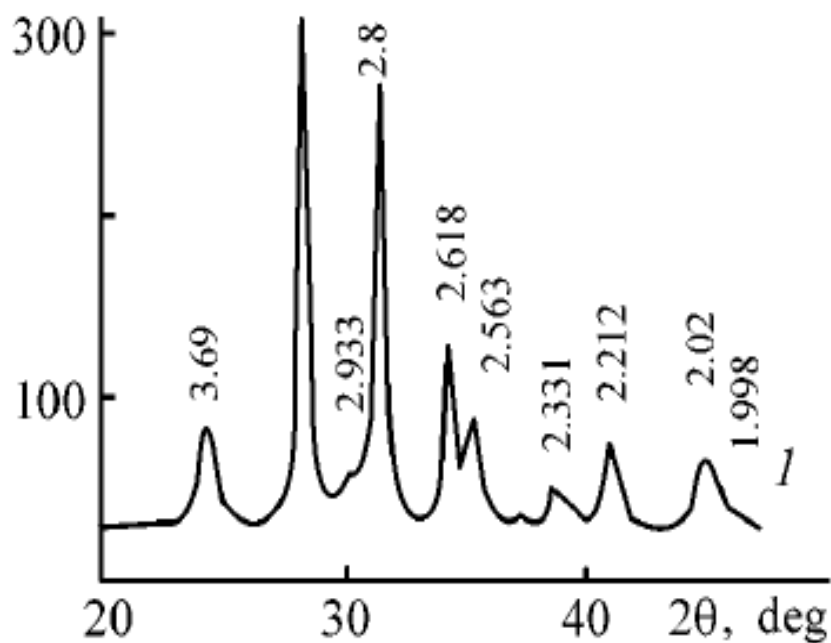
شکل ۴-۱۵: طیف *XRD* نمونه تهیه شده به روش محلول رسوبی.

شدت پیک ها در این طیف از شدت پیکها در دو نمودار شکل ۴-۱۱ و شکل ۴-۱۳ بیشتر است و این نشان دهنده این امر است که در این مورد پودر بدست آمده نسبت به دو پودر قبلی کریستالی تر است و جهت گیری در راستای صفحات بلوری نسبت به روش آسیاب کاری خشک و تر بیشتر است. میانگین اندازه بلورکهای محاسبه شده به روش دبای-شرر حدود  $30\text{ nm}$  است. تصاویر *SEM* این نمونه در شکل ۴-۱۶ آمده است.



شکل ۴-۱۶: تصاویر SEM نمونه‌ی تهیه شده به روش محلول رسوبی.

طیف XRD هر سه نمونه با طیف XRD کار Kuznetsov و همکارانش [۲۹] که در زیر آمده است همخوانی کامل دارد.



شکل ۴-۱۷: طیف XRD تهیه شده از زیرکونیای تتراگونال توسط Kuznetsov و همکارانش [۲۹].

#### ۴-۵ تهیه نانوکامپوزیت زیرکونیا - آلومینا

در قسمت دوم کار پایان نامه به ساخت نانوکامپوزیت زیرکونیا - آلومینا پرداختیم.

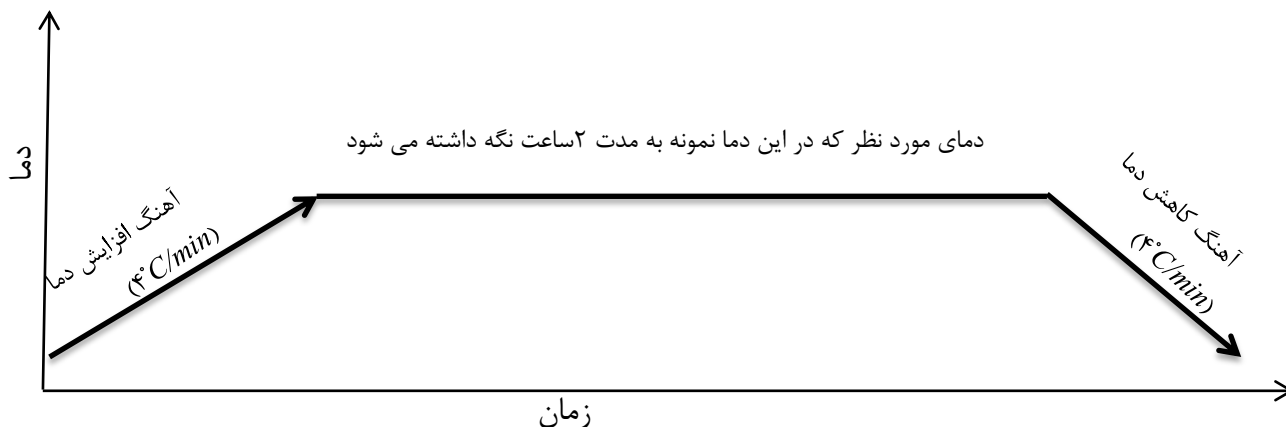
برای تهیه نانوکامپوزیت، مخلوط پودری زیرکونیا و ایتریا و آلومینا با درصدهای حجمی مختلف و نسبت وزنی گلوله به پودر مشخص در قندانی از جنس تفلون پلی آمید ریخته و در زمانهای مختلف عمل آسیاب کاری را انجام دادیم تا اندازه ذرات نانو متری شود.

در مرحله دوم تولید نانوکامپوزیت، برای چسبندگی بیشتر ذرات پودر در حین عملیات پرس از چسب *PVA* استفاده کردیم.

پس از آماده سازی پودر نانوکامپوزیت، آنرا با استفاده از دستگاه پرس دستی به قرص تبدیل کردیم. برای اینکار از یک قالب استوانه‌ای با قطر سطح مقطع ۱ سانتی‌متر استفاده کردیم. پرس و قرص شدن پودرها در فشار  $110\text{ KPa}$  انجام گرفت.

#### ۴-۵-۱ بازپخت کردن

پس از انجام پرس کامپوزیت زیرکونیا-آلومینا، قرص‌های تولید شده جهت بازپخت در درون کوره ی  $1800$  درجه سلسیوس که سه منطقه داشت، قرار گرفته است. در این پروژه برای تمامی نمونه‌ها، سه دمای بازپخت  $1500$  و  $1600$  و  $1700$  درجه سانتی‌گراد و نرخ رشد دمایی  $4$  درجه بر دقیقه در نظر گرفته شد و نمونه‌ها به مدت  $2$  ساعت در دمای مورد نظر قرار گرفتند و نرخ کاهش دما نیز  $4$  درجه بر دقیقه بود. طرح شماتیک برنامه بازپخت در شکل ۴-۱۸ آمده است.



شکل ۴-۱۸: طرح شماتیک برنامه ی بازپخت نمونه ها

با اتمام عملیات بازپخت، نمونه‌ها آماده انجام آنالیزهای چگالی‌سنجی و سختی‌سنجی شده‌اند.

#### ۴-۶ ارزیابی نمونه‌های سنتز شده

در این بخش مورفولوژی، خواص ساختاری و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های زیرکونیا-آلومینا تهیه شده به روش آسیاب کاری مکانیکی و پرس سرد را مورد مطالعه قرار می دهیم.

مورفولوژی سطح نانوساختارها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ( FESEM

۴۱۶۰ Hitachi S- ) انجام شده است.

#### ۴-۶-۱ بررسی تأثیر درصدهای مختلف حجمی ترکیبات، روی مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت های

##### زیرکونیا-آلومینای سنتز شده

در کار حاضر درصدهای حجمی مختلف از زیرکونیا و آلومینا را به همراه ۳٪ مولی اکسید ایتريم توسط یک آسیاب سیاره ای پر انرژی با قندانی تفلونی آسیاب کاری نمودیم. برای انجام آسیاب کاری از گلوله های آلومینایی استفاده شد تا میزان ناخالصی که وارد نانوکامپوزیت می شود، کاهش یابد. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰:۱ بود. پس از اینکه ترکیب پودرها با درصدهای حجمی مختلف آسیاب کاری شدند، پودرهای حاصل توسط یک پرس تک محور تحت فشار  $110\text{MPa}$  به قرص تبدیل شدند. قرص های حاصل در سه دمای ۱۵۰۰ و ۱۶۰۰ و ۱۷۰۰ درجه سانتی گراد بازپخت شدند. لیست نانوکامپوزیت های سنتز شده با درصدهای حجمی مختلف در زیر آمده است.

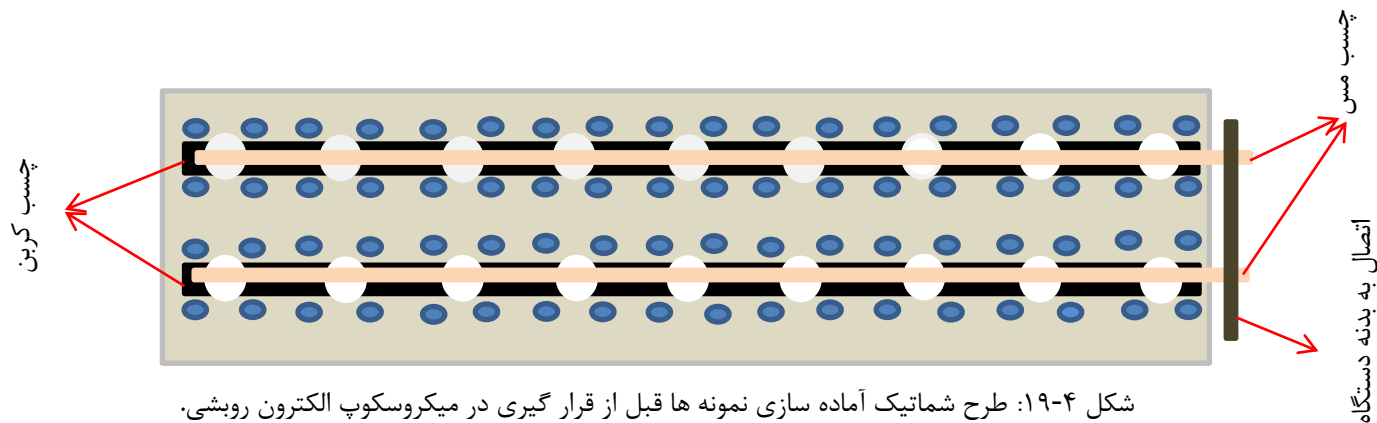
جدول ۴-۲: لیست نانوکامپوزیت های سنتز شده با درصدهای حجمی مختلف.

کد نمونه	درصد حجمی نانو کامپوزیت	زمان آسیاب کاری (ساعت)
$F_1$	۱۰ درصد آلومینا - ۹۰ درصد زیرکونیا	۲۰
$F_2$	۱۰ درصد آلومینا - ۹۰ درصد زیرکونیا	۳۰
$F_3$	۲۰ درصد آلومینا - ۸۰ درصد زیرکونیا	۲۰
$F_4$	۳۰ درصد آلومینا - ۷۰ درصد زیرکونیا	۳۰
$F_5$	۳۰ درصد آلومینا - ۷۰ درصد زیرکونیا	۲۰
$F_6$	۴۰ درصد آلومینا - ۶۰ درصد زیرکونیا	۲۰
$F_7$	۵۰ درصد آلومینا - ۵۰ درصد زیرکونیا	۲۰
$F_8$	۶۰ درصد آلومینا - ۴۰ درصد زیرکونیا	۲۰
$F_9$	۷۰ درصد آلومینا - ۳۰ درصد زیرکونیا	۲۰
$F_{10}$	۸۰ درصد آلومینا - ۲۰ درصد زیرکونیا	۲۰
$F_{11}$	۹۰ درصد آلومینا - ۱۰ درصد زیرکونیا	۲۰
$F_{12}$	۹۰ درصد آلومینا - ۱۰ درصد زیرکونیا	۳۰

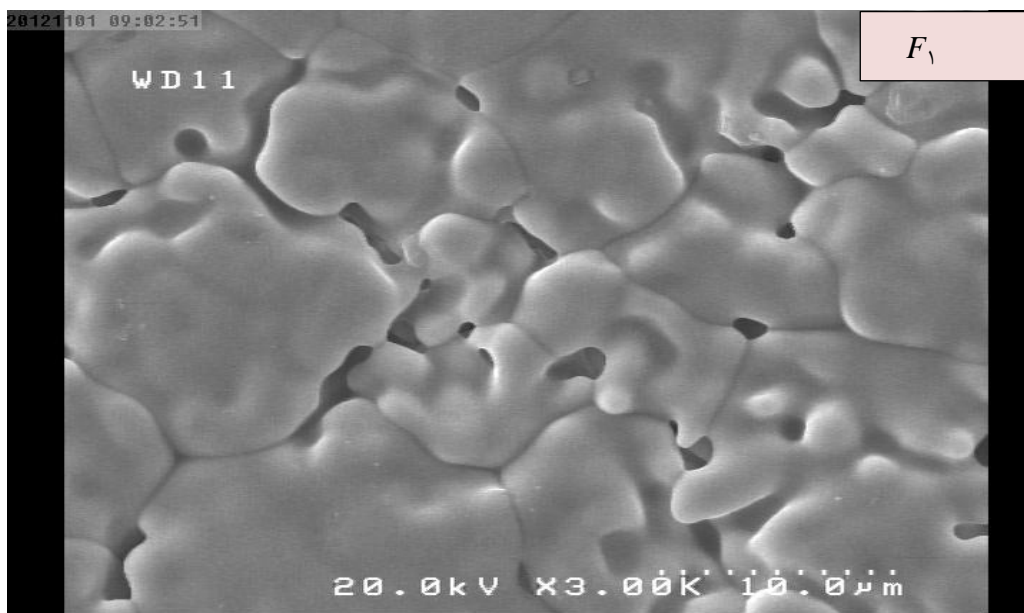
قرص های تهیه شده قبل از تصویر برداری توسط میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی، ابتدا صیقل داده شدند و سپس بصورت گرمایی سونش شدند، این کار برای واضح تر دیده شدن دانه ها صورت می گیرد. برای تهیه ی تصاویر SEM، نمونه ها ابتدا توسط چسب کربن روی یک صفحه ی فلزی که در محفظه ی دستگاه قرار

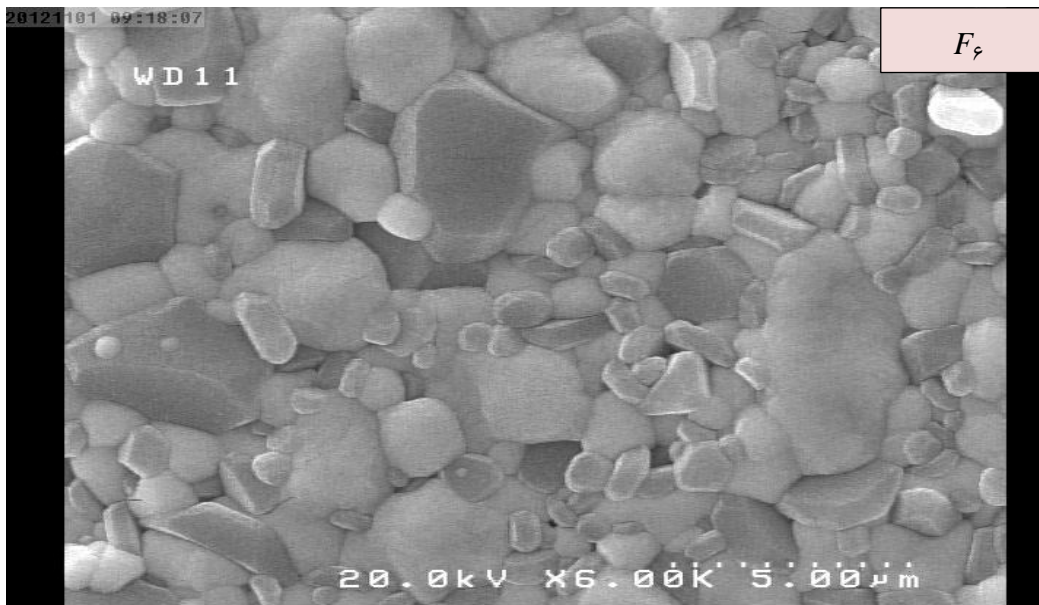
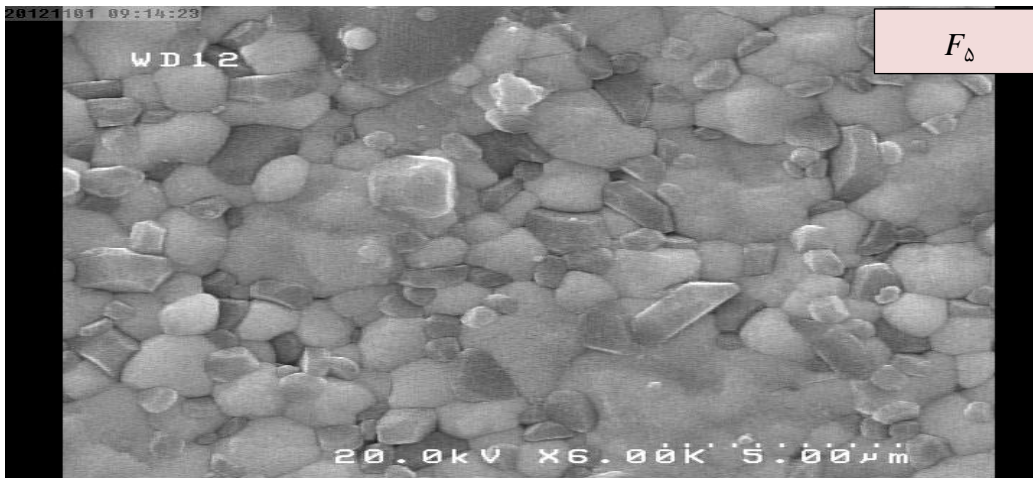
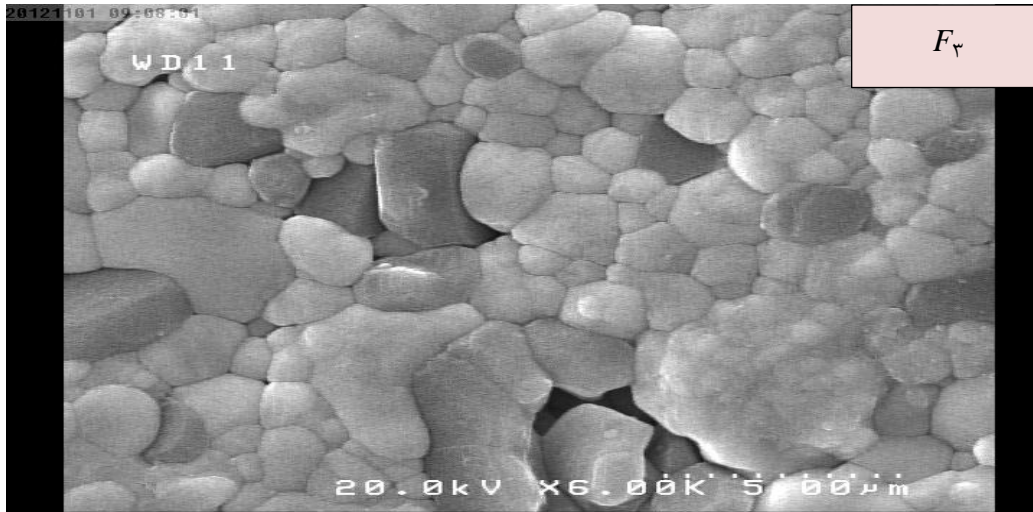


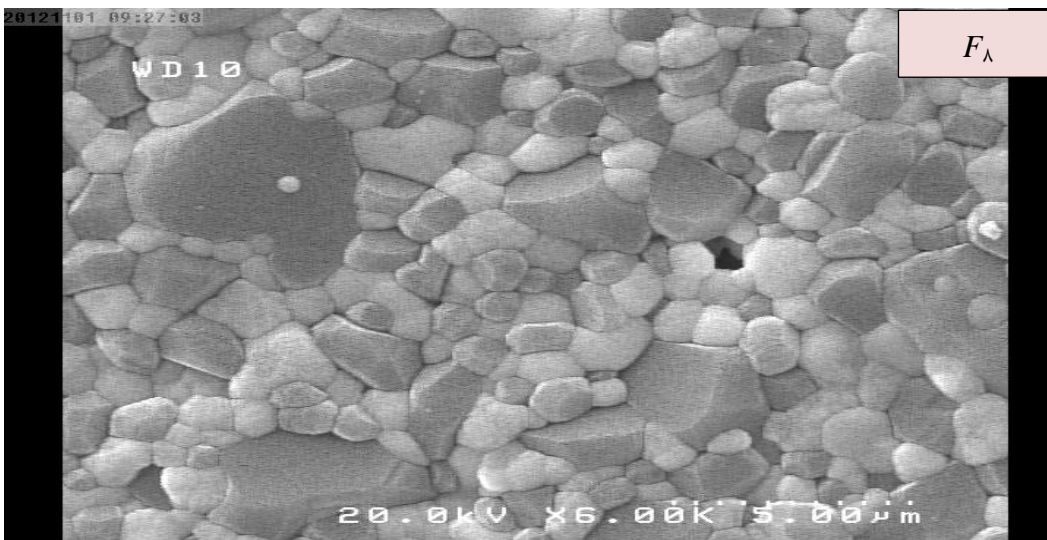
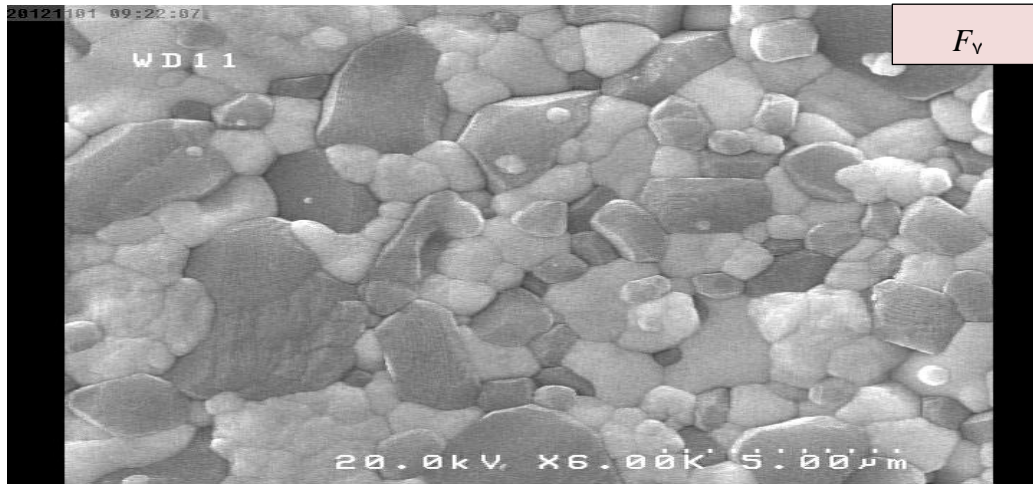
میگیرد، چسبانده شدند و سپس روی تمام نمونه ها با یک لایه ی بسیار نازک طلا پوشش داده شد، سرانجام روی نمونه های پوشش داده شده با طلا را یک نوار باریک چسب مس می چسبانیم و یک سر دیگر این چسب را به بدنه دستگاه متصل میکنیم تا از تجمع الکترون روی نمونه ها جلوگیری شود و تصویر برداری مختل نشود. طرح شماتیک نمونه های آماده شده قبل از قرار گیری در دستگاه در زیر آمده است.

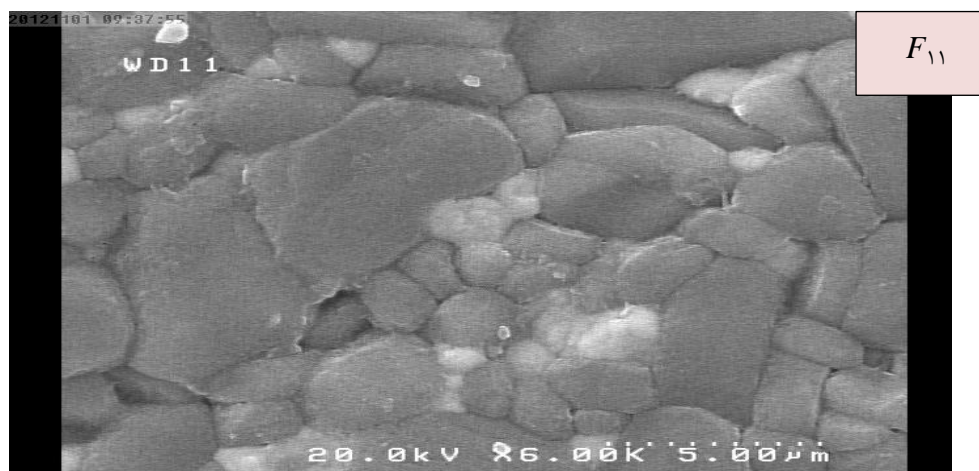
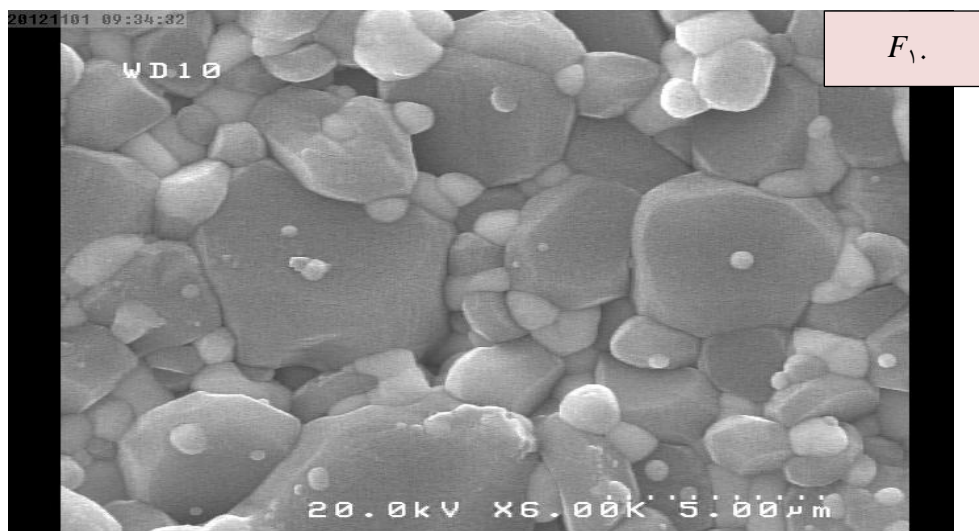


تصاویر SEM نانوکامپوزیت های تهیه شده که در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی گراد بازپخت شدند در زیر آمده است.









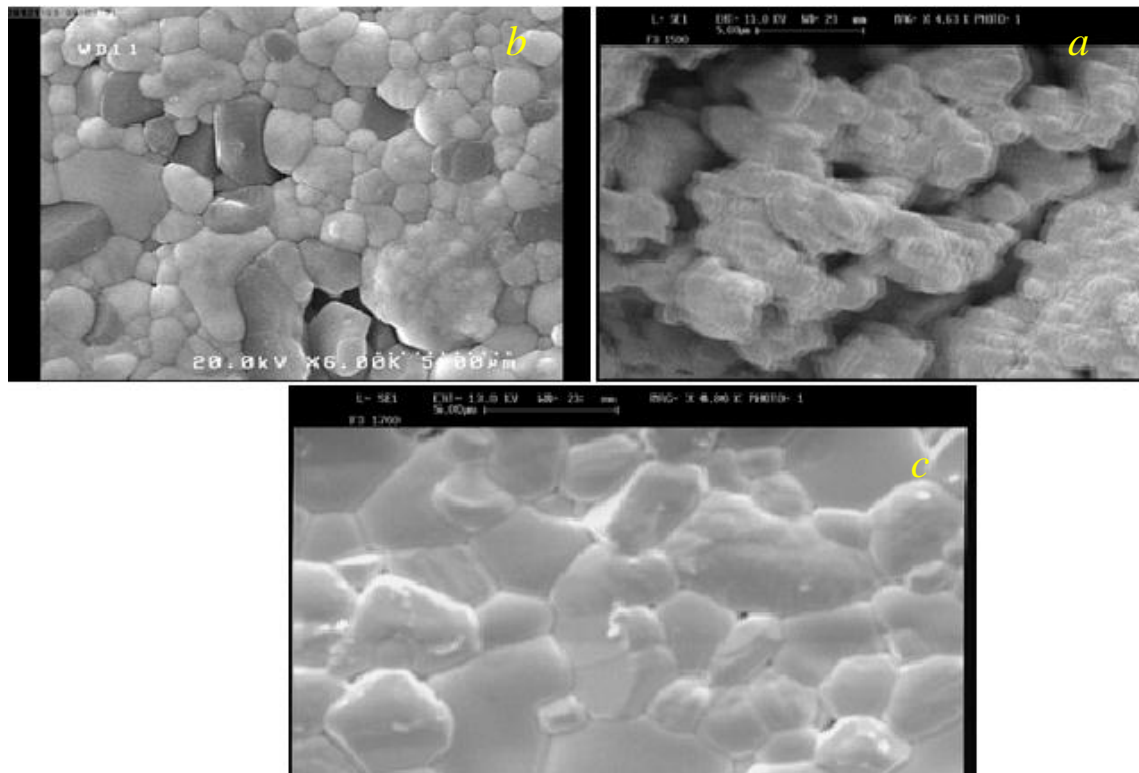
شکل ۴-۲۰ تصاویر SEM نانو کامپوزیت های سنتز شده با درصد های حجمی مختلف مواد سازنده که در ۱۶۰۰ درجه بازپخت شده اند (مطابق با نمونه های جدول ۴-۳).

در تصاویر SEM فوق مکان های روشن نشان دهنده ی ذرات زیرکونیا است. علت روشن تر بودن ذرات زیرکونیا این است که زیرکونیا نسبت به آلومینا نارساناتر است و الکترون ها در این ذرات تجمع میکنند و و بازتاب الکترون در مکان هایی که تجمع کرده اند بیشتر است به همین خاطر ذرات زیرکونیا در این تصاویر روشن تر ظاهر می شوند. همانطور که در تصاویر SEM دیده می شود دانه های زیرکونیا و آلومینا بطور مطلوبی در بین هم قرار گرفته اند که این امر نشان دهنده ی پخش مناسب ذرات توسط فرآیند آسیاب کاری است و همچنین نشان می دهد که نانو کامپوزیت مورد نظر به خوبی شکل گرفته است. با افزایش در صد حجمی آلومینا میانگین اندازه ذرات افزایش میابد. همانطور که در تصاویر SEM فوق دیده میشود اندازه ی دانه های آلومینا از زیرکونیا بزرگتر است پس با افزایش درصد آلومینا تعداد دانه های بزرگتر نیز بیشتر شده و میانگین اندازه ی ذرات

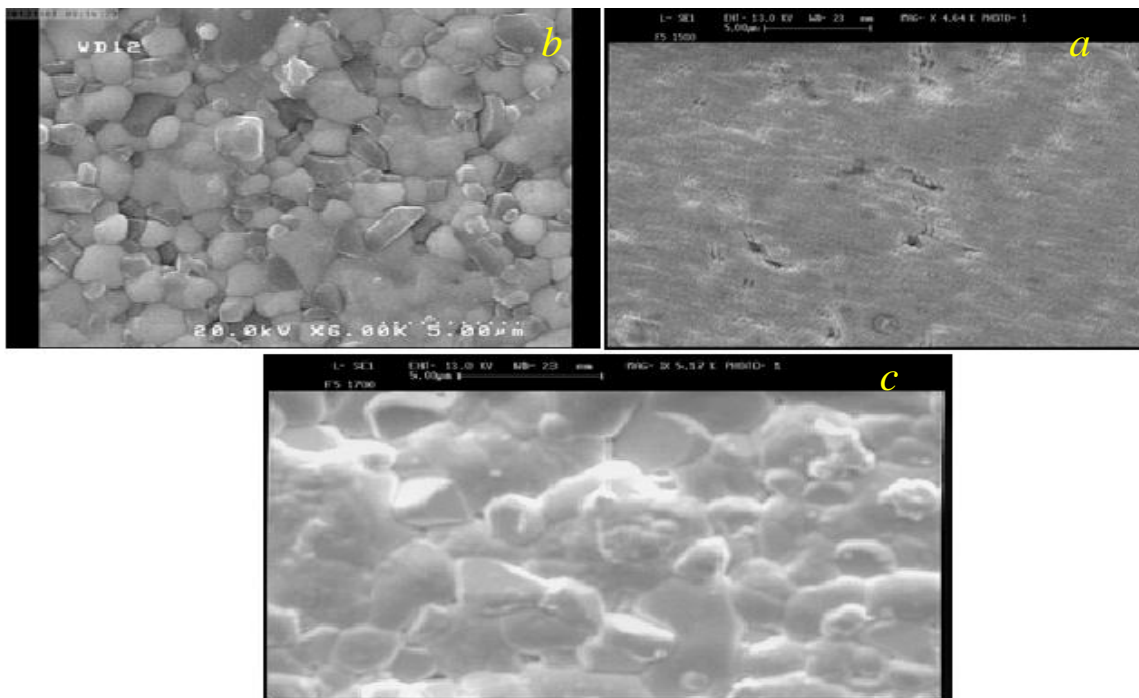
افزایش میابد. چون سختی آلومینا از زیرکونیا بیشتر است لذا سخت تر آسیاب کاری می شود و در آسیاب کاری هم زمان زیرکونیا و آلومینا ذرات زیرکونیا سریعتر به اندازه ی نانو متری می رسند یکی از علل بزرگتر بودن اندازه ی دانه های آلومینا نیز همین امر میتواند باشد.

#### ۴-۶-۲ بررسی تأثیر دمای بازپخت، روی مورفولوژی سطح و اندازه ی دانه های نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا

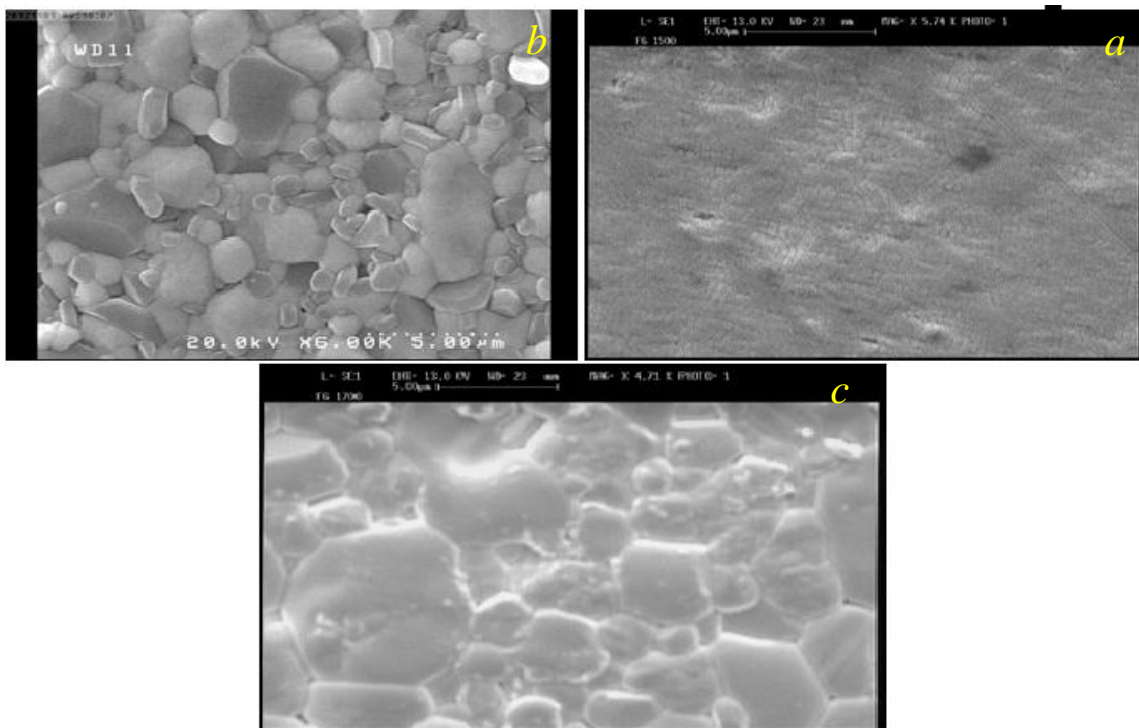
تصاویر *SEM* برخی نانو کامپوزیت های تولید شده در شکل ۴-۲۱ تا شکل ۴-۲۵ آمده است. همانطور که مشاهده می شود، با افزایش دمای بازپخت، دانه ها رشد می کنند و اندازه ی دانه ها افزایش یافته است. در تمام این تصاویر دانه های آلومینا از دانه های زیرکونیا، بعلت سختی بیشتر آلومینا، بزرگتر ظاهر شده اند. اندازه دانه ها در نمونه هایی که در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  بازپخت شده اند، در مقایسه با دو دمای بازپخت دیگر بسیار ریز تر است؛ اما دانه بندی این نمونه ها جالب نشده و تخلخل این نمونه ها نسبت به سایر نمونه ها بیشتر است. لذا می توان نتیجه گرفت که دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  دمای مناسبی برای بازپخت این نانوکامپوزیت ها نیست.



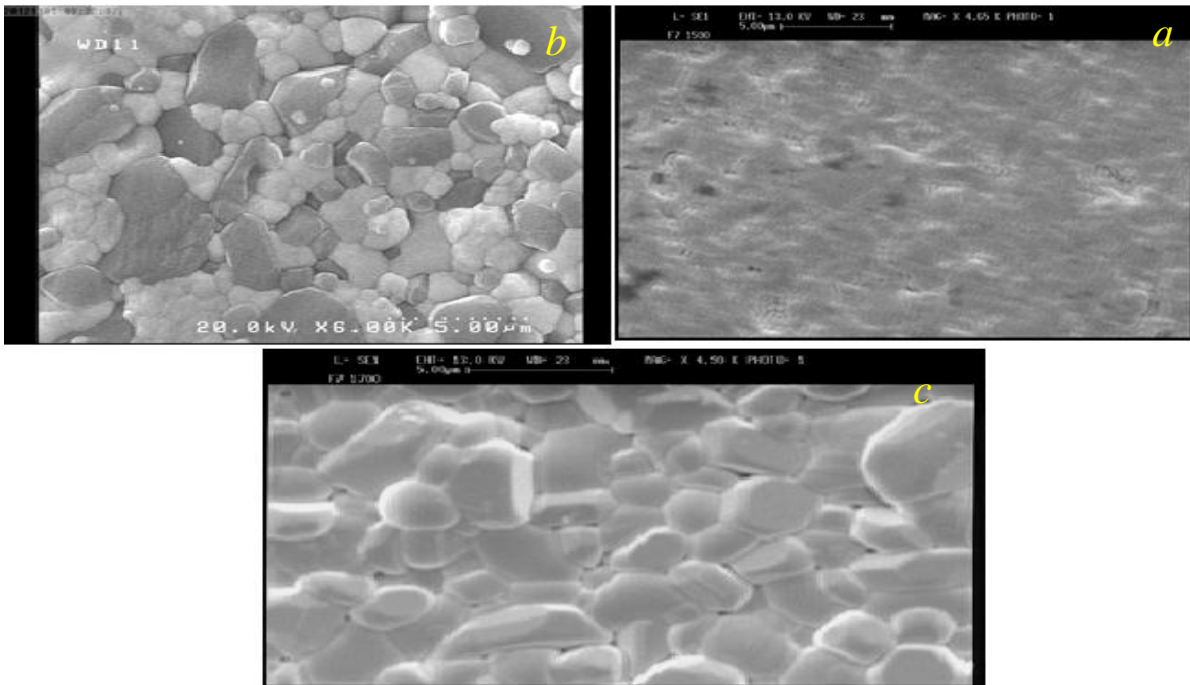
شکل ۴-۲۱: تصاویر *SEM* مربوط به نانو کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا که شامل ۲۰٪ حجمی آلومیناست. این نمونه در دماهای (a)  $1500^{\circ}\text{C}$  (b)  $1600^{\circ}\text{C}$  (c)  $1700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت بازپخت شده است.



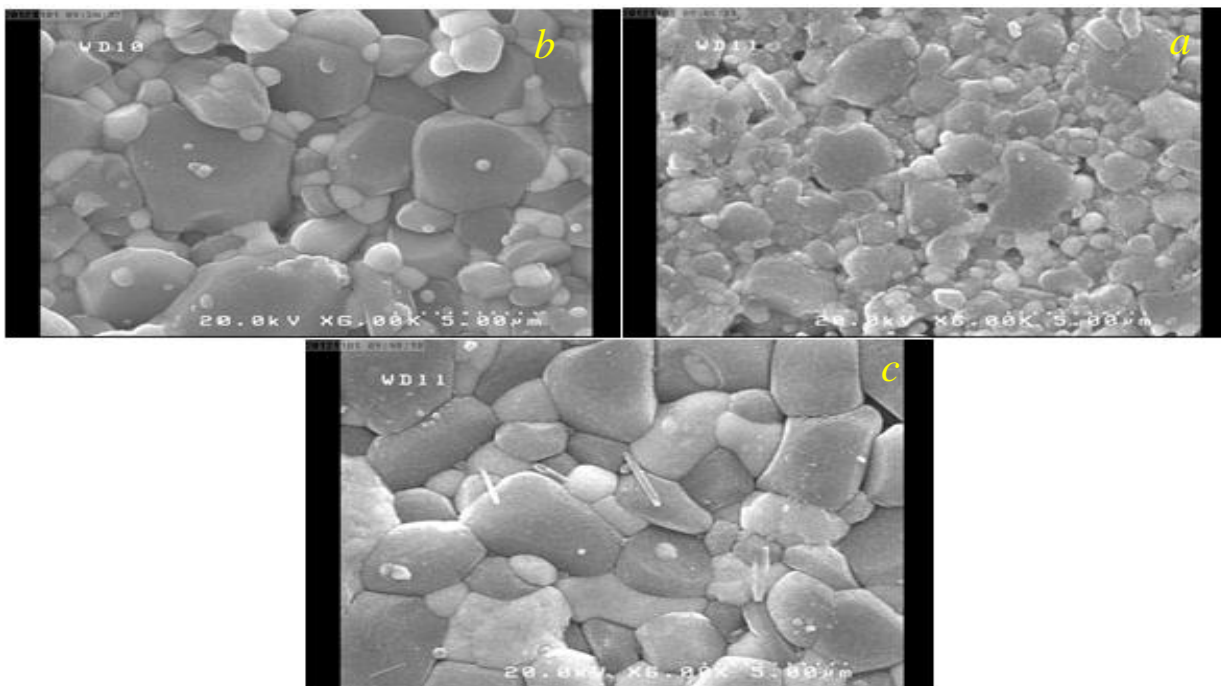
شکل ۴-۲۲: تصاویر SEM مربوط به نانو کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا که شامل ۳۰٪ حجمی آلومیناست. این نمونه در دماهای (a) ۱۵۰۰°C (b) ۱۶۰۰°C (c) ۱۷۰۰°C به مدت ۲ ساعت بازپخت شده است.



شکل ۴-۲۳: تصاویر SEM مربوط به نانو کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا که شامل ۴۰٪ حجمی آلومیناست. این نمونه در دماهای (a) ۱۵۰۰°C (b) ۱۶۰۰°C (c) ۱۷۰۰°C به مدت ۲ ساعت بازپخت شده است.



شکل ۴-۲۴: تصاویر SEM مربوط به نانو کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا که شامل ۵۰٪ حجمی آلومیناست. این نمونه در دماهای (a) ۱۵۰°C (b) ۱۶۰°C (c) ۱۷۰°C به مدت ۲ ساعت بازپخت شده است.



شکل ۴-۲۵: تصاویر SEM مربوط به نانو کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا که شامل ۸۰٪ حجمی آلومیناست. این نمونه در دماهای (a) ۱۵۰°C (b) ۱۶۰°C (c) ۱۷۰°C به مدت ۲ ساعت بازپخت شده است.

در دمای بازپخت  $1700^{\circ}\text{C}$  تعدادی نانو میله روی نمونه ی  $80\%$  حجمی آلومینا، تشکیل شده است که این نانو میله ها از ناخالصی های احتمالی که در ماده وارد شده است، حاصل شده اند؛ زیرا در سایر نمونه هایی که در دمای  $1700^{\circ}\text{C}$  بازپخت شده اند این نانو لوله ها مشاهده نمی شوند.

#### ۷-۴ مطالعه خواص ساختاری نمونه های نانو کامپوزیت زیرکونیا-آلومینا سنتز شده

##### با آسیاب سیاره ای

نمودار های *EDX* نمونه های شامل  $70\%$  و  $90\%$  حجمی آلومینا که در  $1700^{\circ}\text{C}$  بازپخت شده اند، در زیر آمده است. در این نمونه ها از دانه های آلومینا و زیرکونیای هر نمونه نیز بطور جداگانه آنالیز گرفته شده است، همانطور که مشاهده می شود در دانه های آلومینا پیک مربوط به زیرکونیا و در دانه های زیرکونیا پیک مربوط به آلومینا نیز مشاهده می شود. این امر نشان دهنده ی وجود ذرات زیرکونیا در دانه های آلومینا و وجود ذرات آلومینا در دانه های زیرکونیا است. و همچنین نشان دهنده ی پخش مناسب ذرات آلومینا و زیرکونیا در نانو کامپوزیت های مورد نظر است. و این پخش شدگی مناسب باعث بهبود چقرمگی و سختی نانو کامپوزیت های مذکور شده است.



شکل ۴-۲۶: نمودار *EDX* از نمونه شامل  $70\%$  حجمی آلومینا.

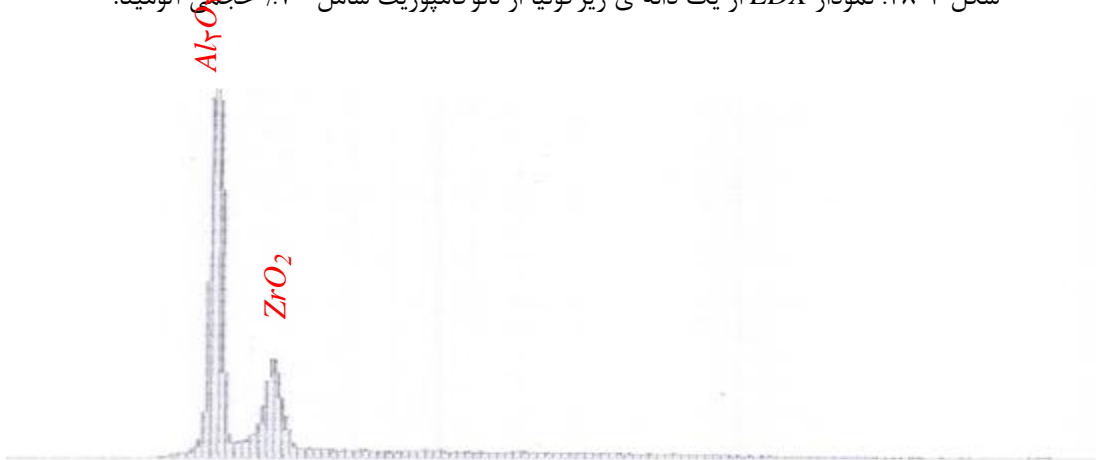




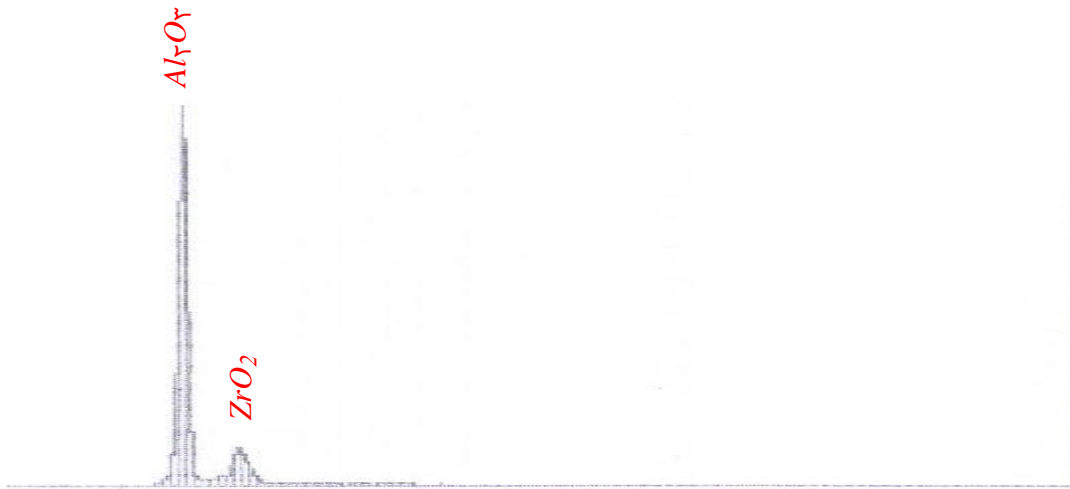
شکل ۴-۲۷: نمودار EDX از یک دانه ی آلومینا از نانوکامپوزیت شامل ۷۰٪ حجمی آلومینا.



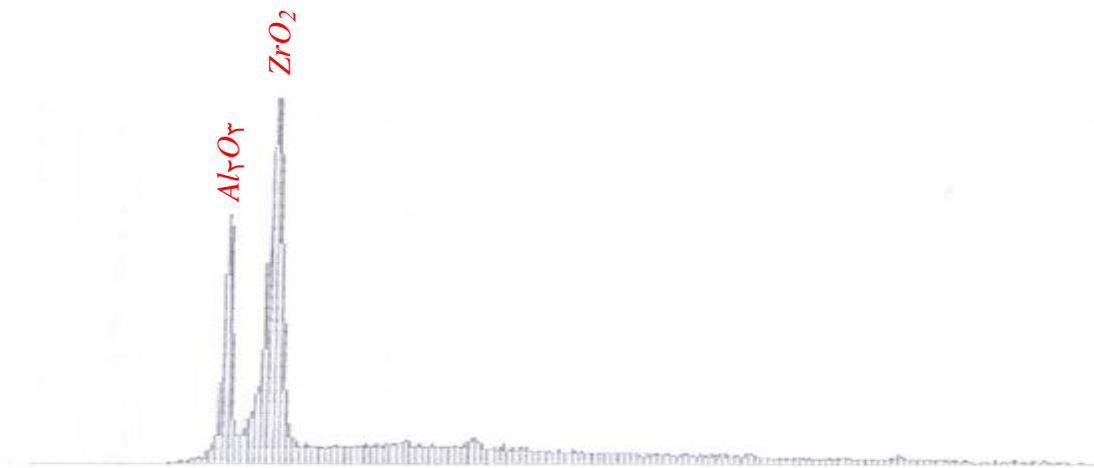
شکل ۴-۲۸: نمودار EDX از یک دانه ی زیرکونیا از نانوکامپوزیت شامل ۷۰٪ حجمی آلومینا.



شکل ۴-۲۹: نمودار EDX نمونه شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا.



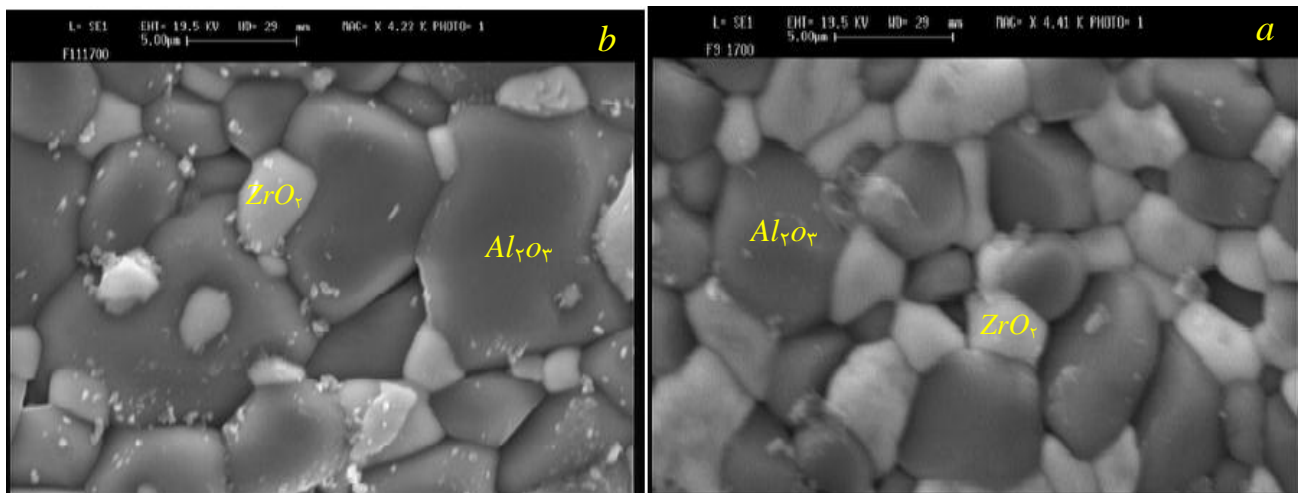
شکل ۴-۳۰: نمودار EDX از یک دانه ی آلومینا از نانوکامپوزیت شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا.



شکل ۴-۳۱: نمودار EDX از یک دانه ی زیرکونیا از نانوکامپوزیت شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا.

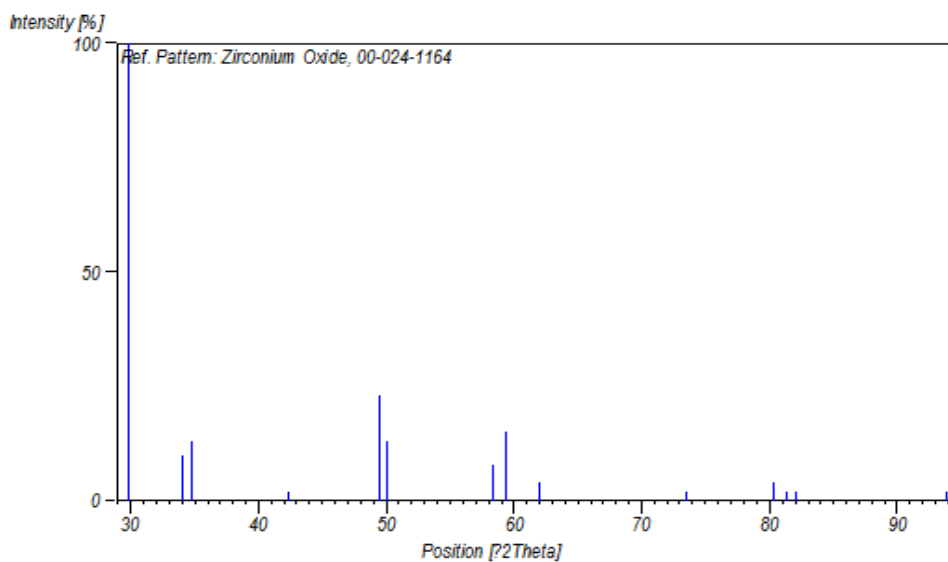
تصاویر SEM نمونه های شامل ۷۰٪ و ۹۰٪ حجمی آلومینا که در  $1700^{\circ}C$  بازپخت شده اند، در شکل

۴-۳۲ آمده است.



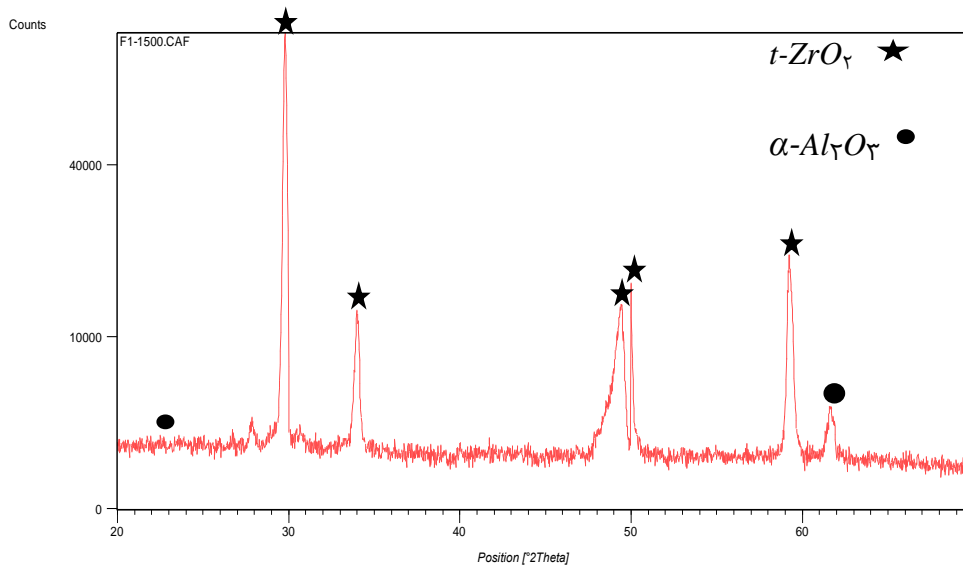
شکل ۴-۳۲: تصاویر SEM نمونه شامل (a) ۷۰٪ حجمی و (b) ۹۰٪ حجمی آلومینا.

در این تصاویر دانه های زیرکونیا و آلومینایی که در هر نمونه از آنها نمودار های EDX تهیه شده است نشان داده شده است. پخش مناسب دانه ها در این تصاویر نیز مشهود است. طیف XRD مربوط به زیرکونیای تتراگونال در زیر آمده است.

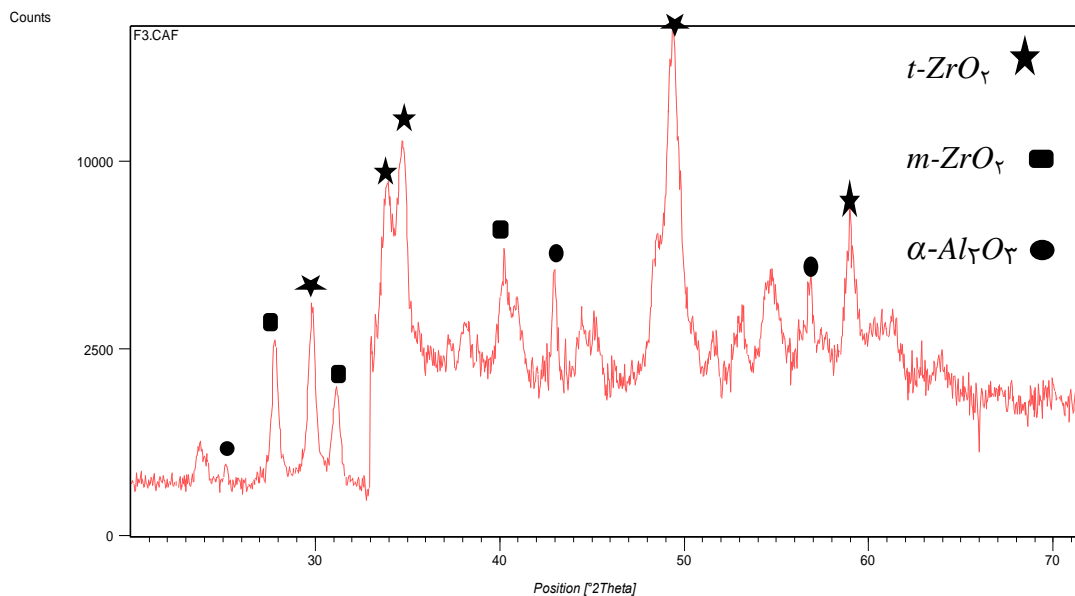


شکل ۴-۳۳: طیف XRD زیرکونیای تتراگونال.

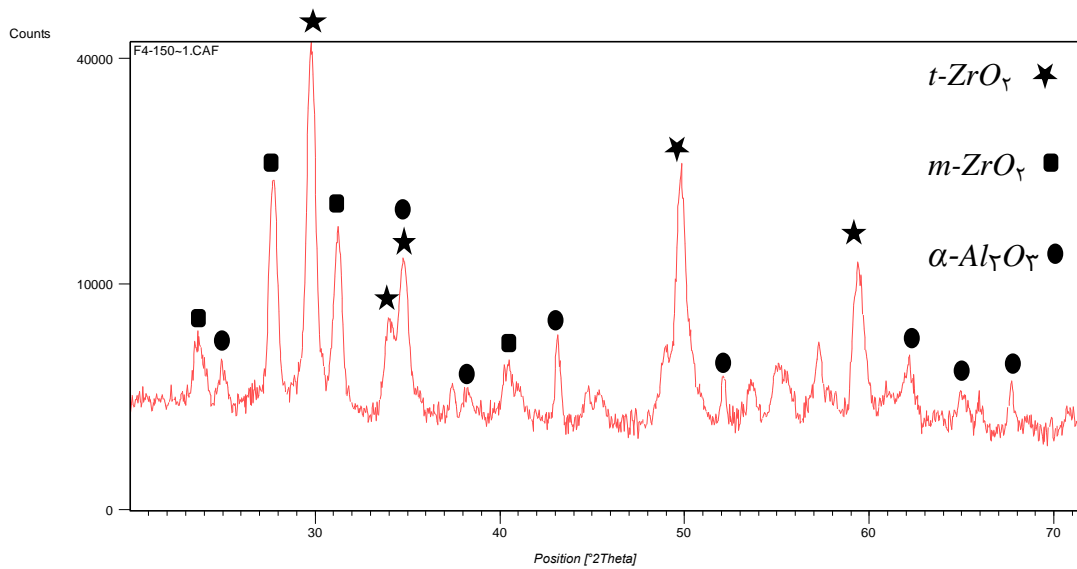
طیف های XRD که در زیر آمده اند، مربوط به نانوکامپوزیت های سنتز شده با در صد های حجمی مختلف مواد سازنده نانوکامپوزیت، که در دمای °C ۱۶۰۰ بازپخت شده اند، می باشد.



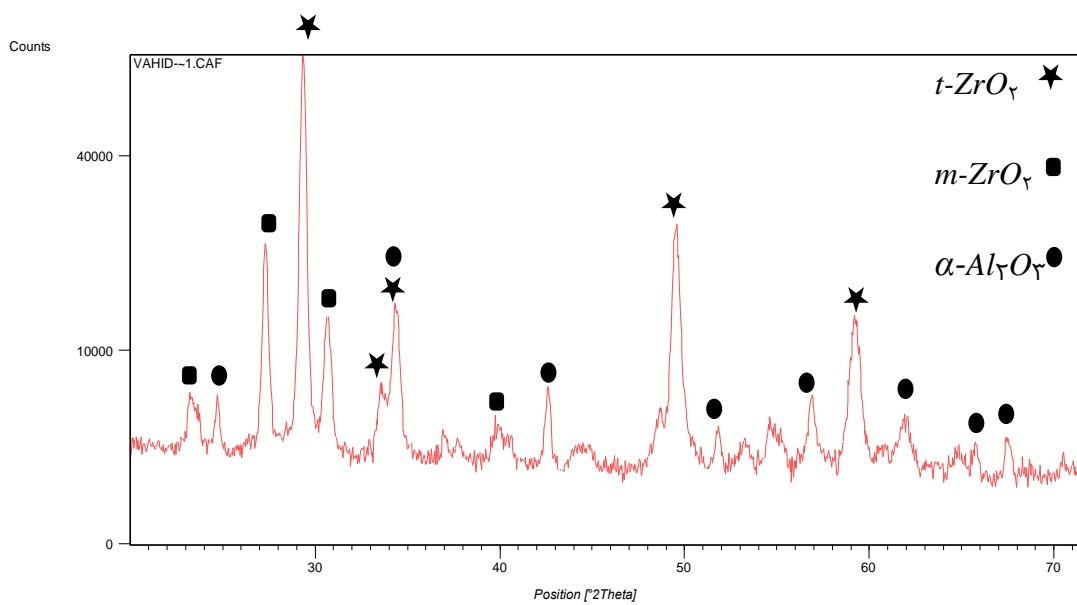
شکل ۴-۳۴: طیف  $XRD$  نمونه ی شامل ۱۰٪ حجمی آلومینا، زمان آسیاب کاری ۲۰ ساعت، دمای بازپخت  $1600^\circ\text{C}$ .



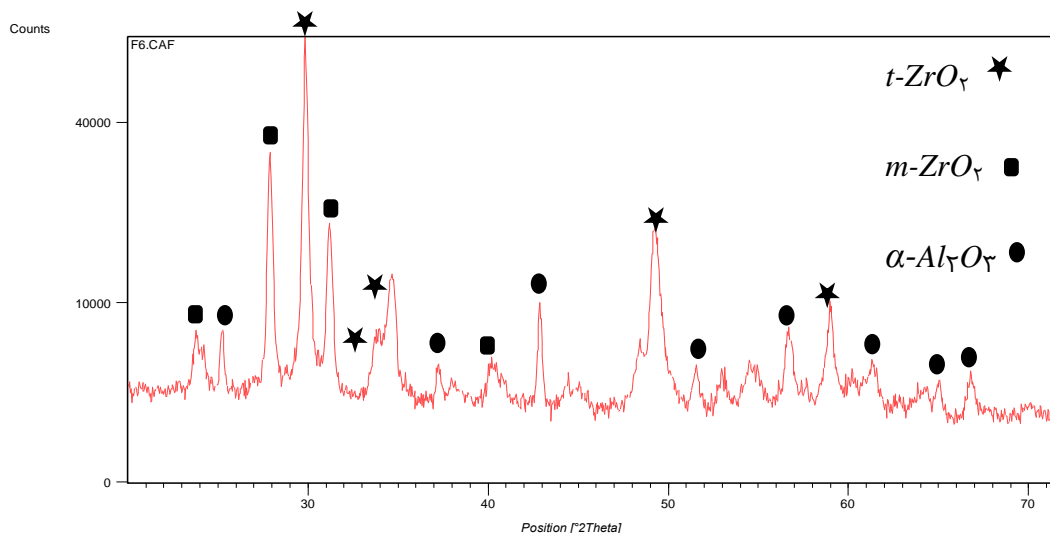
شکل ۴-۳۵: طیف  $XRD$  نمونه ی شامل ۲۰٪ حجمی آلومینا، زمان آسیاب کاری ۲۰ ساعت، دمای بازپخت  $1600^\circ\text{C}$ .



شکل ۴-۳۶: طیف  $XRD$  نمونه ی شامل ۳۰٪ حجمی آلومینا، زمان آسیاب کاری ۳۰ ساعت، دمای بازپخت  $1600^{\circ}C$ .



شکل ۴-۳۷: طیف  $XRD$  نمونه ی شامل ۳۰٪ حجمی آلومینا، زمان آسیاب کاری ۲۰ ساعت، دمای بازپخت  $1600^{\circ}C$ .



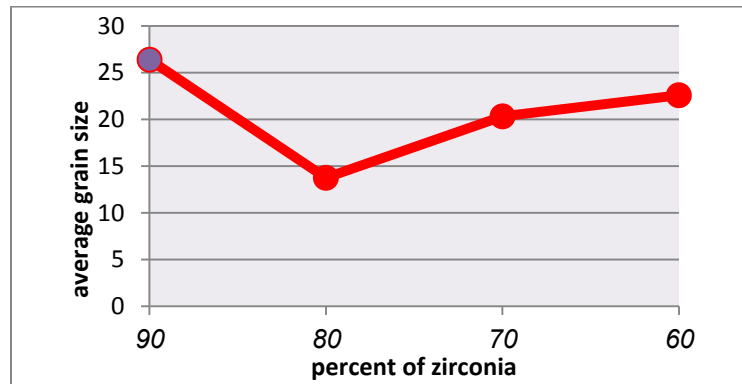
شکل ۴-۳۸: طیف  $XRD$  نمونه ی شامل ۴۰٪ حجمی آلومینا، زمان آسیاب کاری ۲۰ ساعت، دمای بازپخت  $1600^{\circ}C$ . اندازه ی بلورکها برای نمونه های فوق، با استفاده از رابطه ی دبای-شرر محاسبه شد. شرایط تولید نمونه ها و اندازه ی بلورکهای هر نمونه در جدول زیر آمده است.

جدول ۴-۴: لیست میانگین بلورکهای نانو کامپوزیت های تولید شده به همراه شرایط تولید.

کد نمونه	درصد حجمی آلومینا	زمان آسیاب کاری (ساعت)	دمای بازپخت ( $^{\circ}C$ )	میانگین اندازه ی بلورکها (nm)
$F_1$	۱۰	۲۰	۱۶۰۰	۲۶/۴
$F_3$	۲۰	۲۰	۱۶۰۰	۱۳/۷۵
$F_4$	۳۰	۳۰	۱۶۰۰	۱۸
$F_5$	۳۰	۲۰	۱۶۰۰	۲۰/۳۳
$F_6$	۴۰	۲۰	۱۶۰۰	۲۲/۶

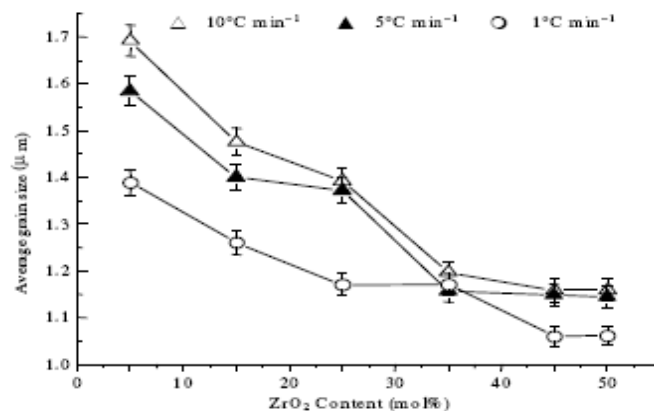
همانطور که مشاهده می شود میانگین اندازه ی بلورکها در نمونه ی  $F_1$  نسبت به نمونه ی  $F_2$  بزرگتر است، در صورتیکه چون درصد حجمی زیرکونیا در نمونه ی  $F_1$  نسبت به نمونه ی  $F_2$  بیشتر است، انتظار داشتیم که اندازه ی بلورکها ی نمونه ی  $F_1$  نسبت به نمونه ی  $F_2$  کوچکتر باشد، اما در واقع عکس این مطلب در محاسبات دیده می شود. با توجه به تصاویر  $SEM$  علت این پدیده می تواند جوش خوردگی دانه ها در نمونه ی  $F_1$  باشد.

در سایر نمونه ها انتظار افزایش اندازه ی بلورک ها با افزایش درصد حجمی آلومینا به خوبی برآورده شده است. نمودار تغییرات میانگین اندازه ی بلورکها در شکل ۴-۳۹ نشان داده شده است.



شکل ۴-۳۹: نمودار تغییرات میانگین اندازه ی بلورکها با درصد زیرکونیا.

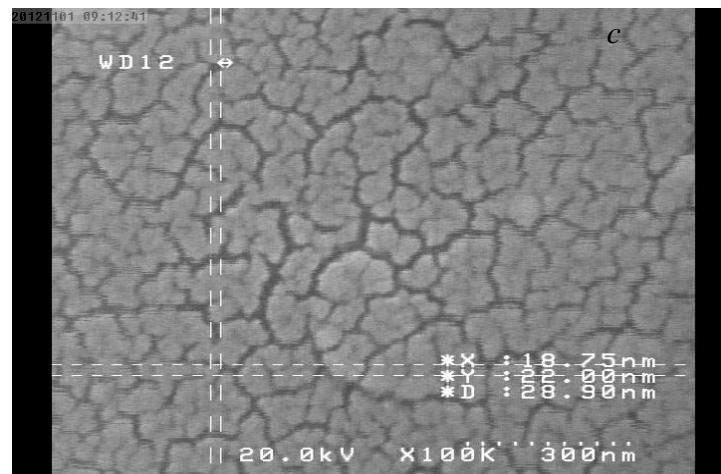
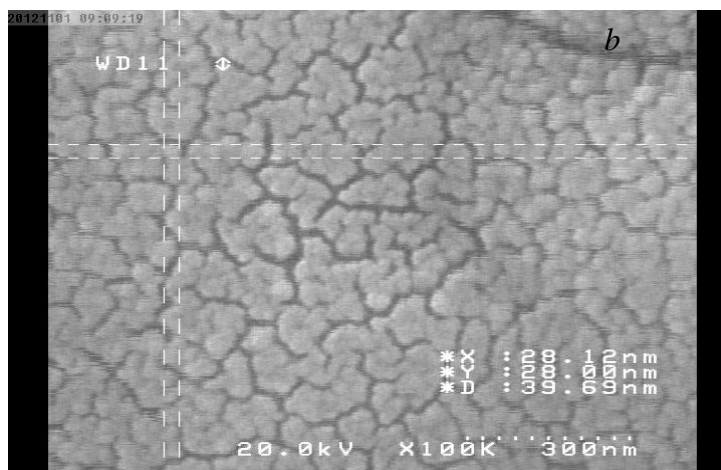
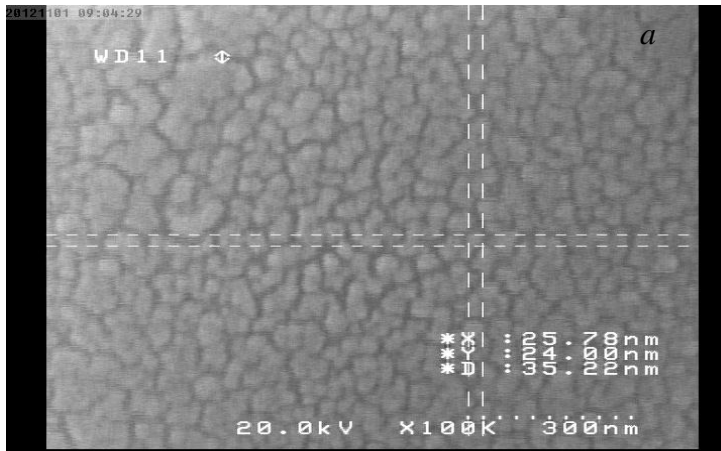
همانطور که مشاهده می شود نتیجه ی تغییرات بجز مورد استثنایی نانوکامپوزیت شامل ۹۰ درصد زیرکونیا که دانه های آن بخاطر جوش خوردگی بصورت غیر عادی بزرگ شده اند، با نتیجه ی کار ریتیدچ<sup>۱</sup> و همکارانش (شکل ۴-۴۰) که آنها نیز کاهش میانگین اندازه ی دانه ها را با افزایش درصد زیرکونیا گزارش کرده اند همخوانی دارد.



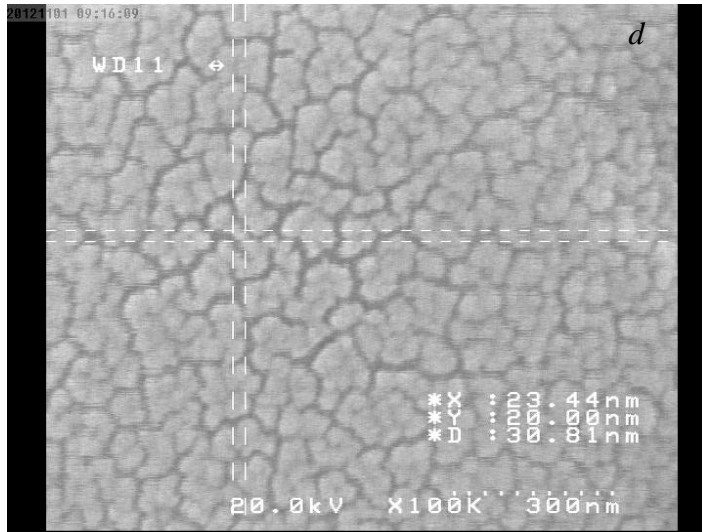
شکل ۴-۴۰: تغییرات میانگین اندازه ی دانه ها با درصد زیرکونیا (گزارش شده توسط Rittidench و همکارانش) [۲۵].

در ضمن نانومتر بودن اندازه ی بلورکهای این نانوکامپوزیت ها توسط تصاویر SEM، که در زیر آمده است تایید شد.

<sup>۱</sup> Rittidench







شکل ۴-۴: تصاویر SEM نانو کامپوزیتهای تولید شده، که شامل (a) ۱۰٪، (b) ۲۰٪، (c) ۳۰٪ و (d) ۴۰٪ آلومینا می باشند.

## ۸-۴ مطالعه خواص فیزیکی نانوکامپوزیت زیرکونیا/آلومینا

### ۱-۸-۴ چگالی سنجی

پس از انجام عملیات بازپخت، چگالی قرص های تولید شده به روش ارشمیدس اندازه گیری شد و با مقدار

تئوری آن که با استفاده از رابطه ۴-۲ محاسبه شده است، مقایسه شد [۲۸].

$$\rho_{\text{تئوری}} = \frac{\rho_{Al_2O_3} \rho_{ZrO_2}}{w_{Al_2O_3} \rho_{ZrO_2} + w_{ZrO_2} \rho_{Al_2O_3}} \quad ۲-۴$$

که  $w_{Al_2O_3}$  درصد وزنی آلومینا،  $w_{ZrO_2}$  درصد وزنی زیرکونیا،  $\rho_{ZrO_2}$  چگالی زیرکونیا و  $\rho_{Al_2O_3}$  چگالی

آلومینا می باشد.

برای اندازه گیری چگالی نمونه ها به روش ارشمیدس ابتدا وزن قرص را اندازه گیری کرده و یک بشر حاوی آب را روی ترازو قرار دادیم و عدد ترازو را صفر کرده، و قرص را به مدت ۱۰ دقیقه در آب به حالت معلق قرار دادیم تا آب در تخلخل های قرص نفوذ کند، عددی که ترازو نشان میدهد در واقع حجم قرص است، زیرا قرصی که به حالت معلق در آب قرار گرفته است به اندازه ی حجم خودش آب را جابجا میکند و این حجم آب جابجا شده (حجم قرص) به اندازه ی وزن آب جابجا شده یک نیروی رو به پایین به ترازو وارد میکند و ترازو وزن آب جابجا شده را نشان میدهد، از آنجا که چگالی آب برابر یک است، پس عددی که ترازو نشان میدهد در واقع حجم آب جابجا شده یا همان حجم قرص است.

با داشتن چگالی اندازه‌گیری شده و چگالی تئوری نانوکامپوزیت می‌توان میزان تخلخل هر نانوکامپوزیت را با کمک فرمول‌های زیر محاسبه کرد [۲۸].

$$\rho_c = V_{AL_2O_3} \rho_{AL_2O_3} + (1 - V_{AL_2O_3} - X) \rho_{ZrO_2} \quad (3-4)$$

که  $X$  حجم تخلخل،  $\rho_{AL_2O_3}$  چگالی آلومینا،  $V_{AL_2O_3}$  درصد حجمی آلومینا در کامپوزیت و  $\rho_{ZrO_2}$  چگالی زیرکونیا می‌باشد. با تخلخل صفر، چگالی تئوری کامپوزیت،  $\rho_{c,th}$  می‌باشد.

$$\rho_{c,th} = V_{AL_2O_3} \rho_{AL_2O_3} + (1 - V_{AL_2O_3}) \rho_{ZrO_2} \quad (4-4)$$

با مقایسه روابط (۳-۴) و (۴-۴) داریم:

$$X = \frac{\rho_{th} - \rho_c}{\rho_{ZrO_2}} \quad (5-4)$$

در این پایان‌نامه، برای انجام محاسبات، چگالی زیرکونیا  $5/68 \text{ g/cm}^3$ ، آلومینا  $3/95 \text{ g/cm}^3$  در نظر گرفته شده است.

مقدار چگالی تئوری و تجربی و میزان تخلخل هر یک از نمونه‌ها در جدول ۴-۵ آمده است.

جدول ۴-۵: تخلخل، چگالی تئوری و تجربی نمونه‌های تولید شده.

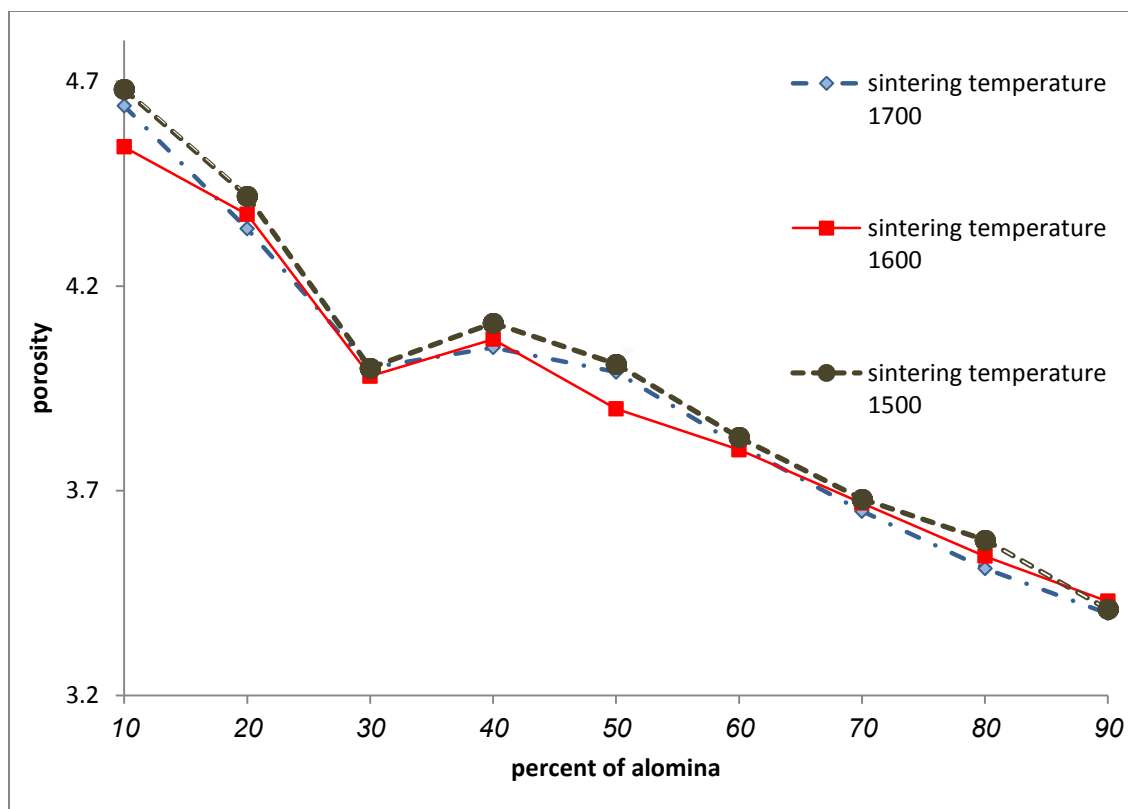
کد نمونه	چگالی تئوری ( $\text{gr/cm}^3$ )	دمای بازپخت ( $^{\circ}\text{C}$ )	چگالی تجربی ( $\text{gr/cm}^3$ )	میزان تخلخل
$F_1$	۵/۵۲	۱۵۰۰	۴/۹۴	۴/۶۸
		۱۶۰۰	۵/۵۹	۴/۵۳
		۱۷۰۰	۵/۰۱	۴/۶۳

کد نمونه	چگالی تئوری ( $gr/cm^3$ )	دمای بازپخت ( $^{\circ}C$ )	چگالی تجربی ( $gr/cm^3$ )	میزان تخلخل
$F_{\gamma}$	۵/۵۲	۱۵۰۰	۵/۵۶	۴/۵۴
		۱۶۰۰	۵/۳۴	۴/۵۸
		۱۷۰۰	۵/۵۵	۴/۵۴
$F_{\gamma}$	۵/۳۳	۱۵۰۰	۵/۱۸	۴/۴۲
		۱۶۰۰	۵/۴۵	۴/۳۷
		۱۷۰۰	۵/۶۶	۴/۳۶
$F_{\epsilon}$	۴/۹۰	۱۵۰۰	۵/۱۶	۳/۹۹
		۱۶۰۰	۵/۰۲	۴/۰۲
		۱۷۰۰	۵/۱۵	۳/۹۹
$F_{\delta}$	۴/۹۰	۱۵۰۰	۵/۱۵	۴/۰۰
		۱۶۰۰	۵/۲۱	۳/۹۸
		۱۷۰۰	۵/۱۱	۴/۰۰
$F_{\epsilon}$	۴/۹۸	۱۵۰۰	۵/۰۰	۴/۱۱
		۱۶۰۰	۵/۱۸	۴/۰۷
		۱۷۰۰	۵/۳۱	۴/۰۵

کد نمونه	چگالی تئوری ( $gr/cm^3$ )	دمای بازپخت ( $^{\circ}C$ )	چگالی تجربی ( $gr/cm^3$ )	میزان تخلخل
$F_5$	۴/۹۰	۱۵۰۰	۵/۱۵	۴/۰۰
		۱۶۰۰	۵/۲۱	۳/۹۸
		۱۷۰۰	۵/۱۱	۴/۰۰
$F_6$	۴/۹۸	۱۵۰۰	۵/۰۰	۴/۱۱
		۱۶۰۰	۵/۱۸	۴/۰۷
		۱۷۰۰	۵/۳۱	۴/۰۵
$F_7$	۴/۸۱	۱۵۰۰	۴/۵۸	۴/۰۰
		۱۶۰۰	۵/۱۸	۳/۹۰
		۱۷۰۰	۴/۷۰	۳/۹۹
$F_8$	۴/۶۴	۱۵۰۰	۴/۶۱	۳/۸۳
		۱۶۰۰	۴/۷۴	۳/۸۰
		۱۷۰۰	۴/۷۰	۳/۸۱
$F_9$	۴/۴۷	۱۵۰۰	۴/۴۵	۳/۶۸
		۱۶۰۰	۴/۵۳	۳/۶۶
		۱۷۰۰	۴/۶۶	۳/۶۵
$F_{10}$	۴/۲۹	۱۵۰۰	۴/۰۹	۳/۵۸
		۱۶۰۰	۴/۲۹	۳/۵۴
		۱۷۰۰	۴/۴۷	۳/۵۱

کد نمونه	چگالی تئوری ( $gr/cm^3$ )	دمای بازپخت ( $^{\circ}C$ )	چگالی تجربی ( $gr/cm^3$ )	میزان تخلخل
$F_{11}$	۴/۱۲	۱۵۰۰	۴/۰۱	۳/۴۱
		۱۶۰۰	۳/۹۵	۳/۴۳
		۱۷۰۰	۴/۱۱	۳/۴۰
$F_{12}$	۴/۱۲	۱۵۰۰	۴/۱۰	۳/۴۰
		۱۶۰۰	۴/۱۷	۳/۳۹
		۱۷۰۰	۴/۱۴	۳/۳۹

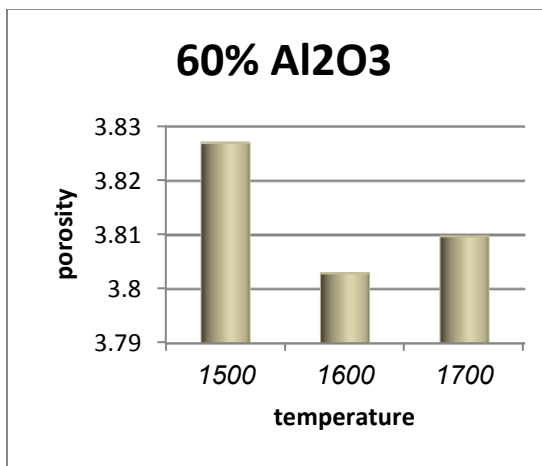
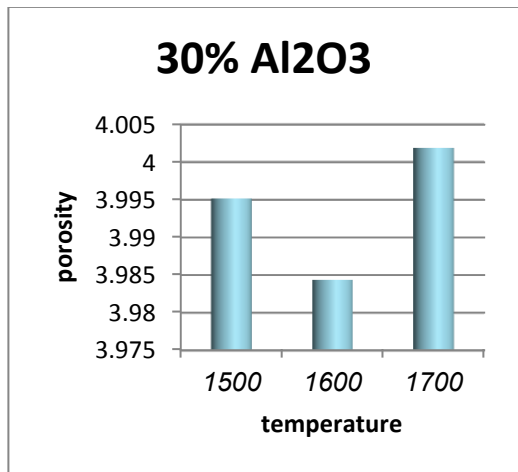
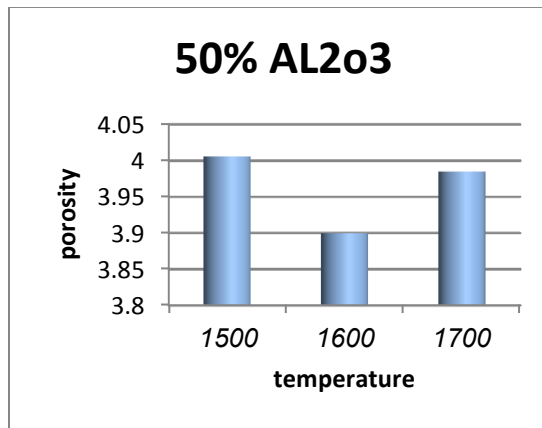
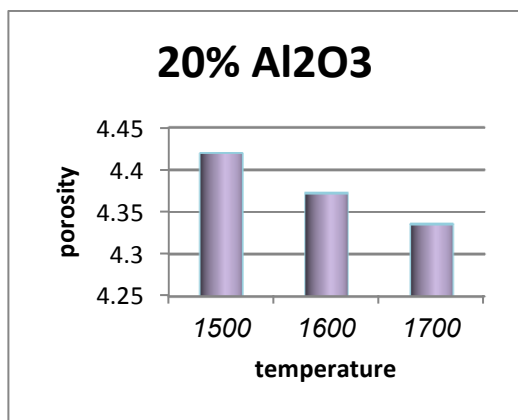
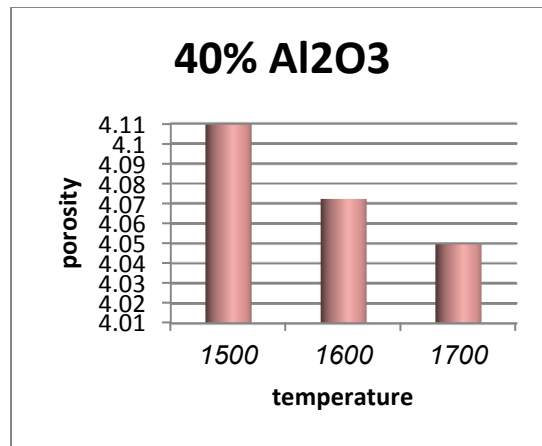
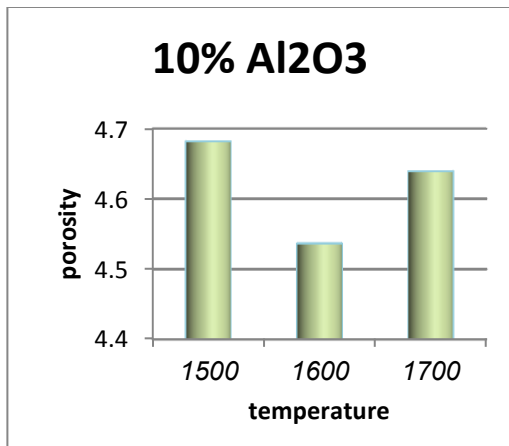
نمودار تغییرات تخلخل با درصدهای مختلف آلومینا برای نانوکامپوزیت های سنتز شده در نمودار ۴-۱ آمده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش درصد آلومینا میزان تخلخل کاهش میابد، علت این امر، این میتواند باشد که چون زیرکونیا از آلومینا چگال تر است لذا برای فشردن ذرات آن و تولید قرص با تخلخل کم به نیروی بیشتری نیاز داریم، ما در اینجا برای پرس همه ی پودرها و تولید قرص نانو کامپوزیت از فشار  $110MPa$  استفاده کردیم، لذا در نمونه هایی که مقدار آلومینا بیشتر است تخلخل کمتر است. از طرف دیگر همانطور که در تصاویر SEM نمونه ها (شکل ۴-۲) دیده می شود اندازه ی دانه های زیرکونیا از دانه های آلومینا کوچکتر است، پس بین دانه های زیرکونیا احتمال وجود فضای خالی بیشتر است، لذا در نمونه هایی که شامل درصد حجمی بیشتر زیرکونیا هستند، تخلخل بیشتر است.

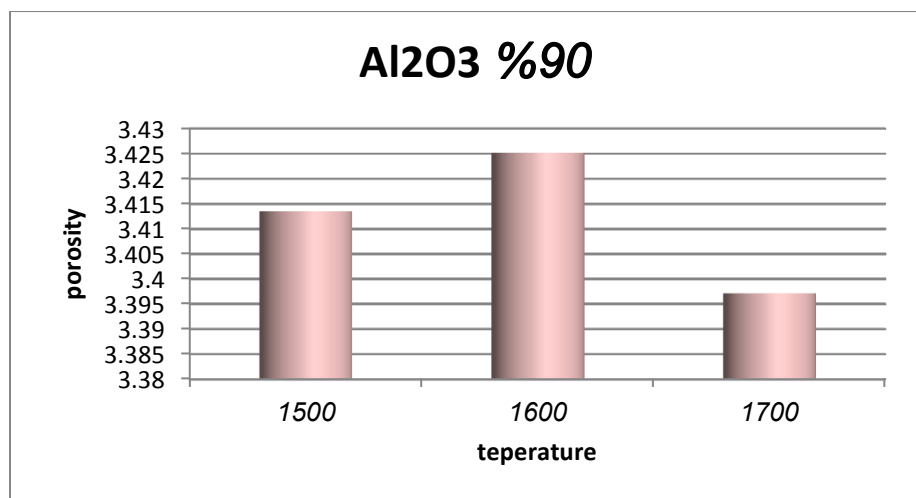
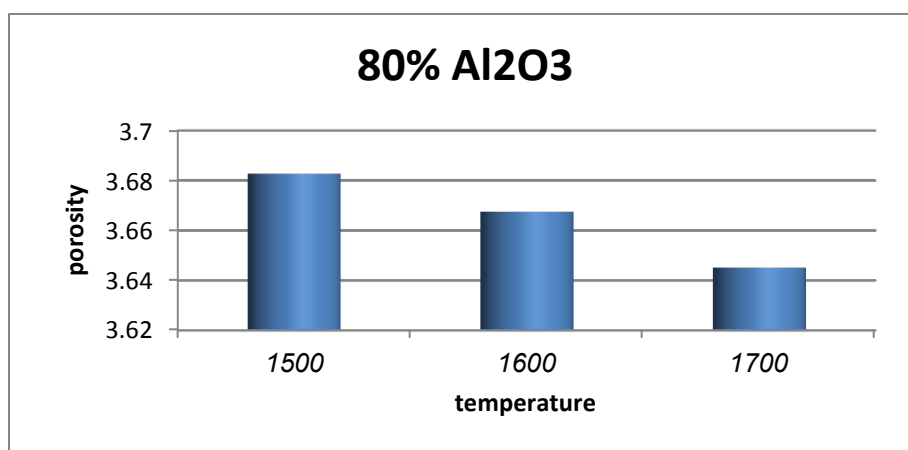
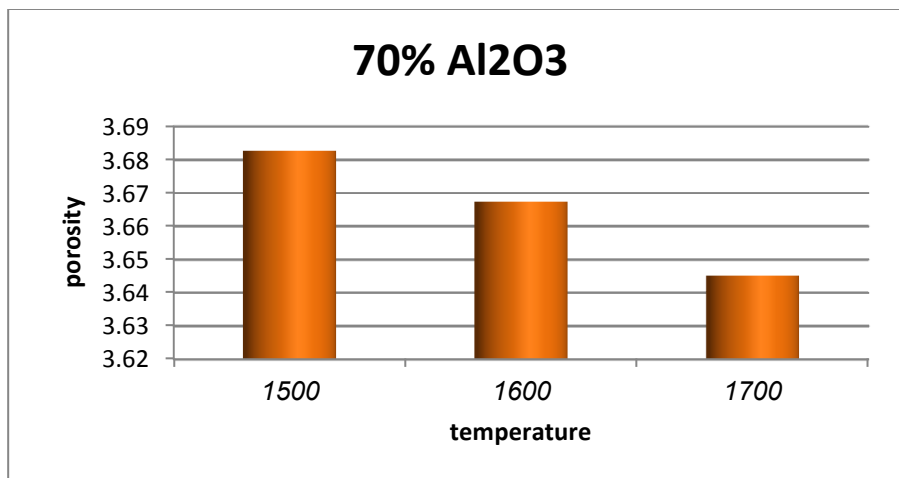


نمودار ۱-۴: تغییرات تخلخل در دماهای مختلف و درصدهای مختلف آلومینا

#### ۲-۸-۴ تاثیر دمای بازپخت روی تخلخل نمونه های نانو کامپوزیت زیرکونیا-آلومینا با درصدهای مختلف حجمی آلومینا و زیرکونیا

نمودار تغییرات تخلخل با دمای بازپخت برای انواع نمونه های نانو کامپوزیت تولید شده، در شکل ۴-۴۲ آمده است. با توجه به این شکل در اکثر نمونه ها با افزایش دمای بازپخت، تخلخل نمونه ها کاهش میابد، زیرا در اثر افزایش دما دانه های نانو کامپوزیت بزرگتر شده و فضاهای خالی بین دانه ها اشغال می شود.

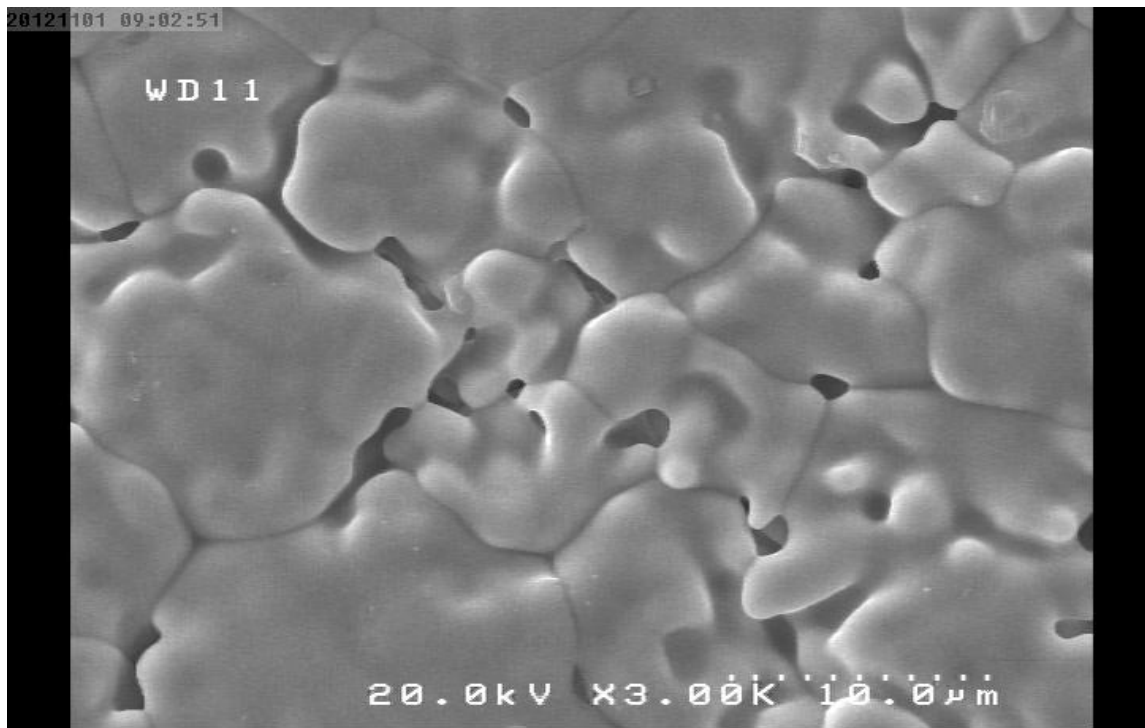




شکل ۴-۴: نمودارهای تغییرات تخلخل با دما در درصد های مختلف حجمی آلومینا و زیرکونیا.

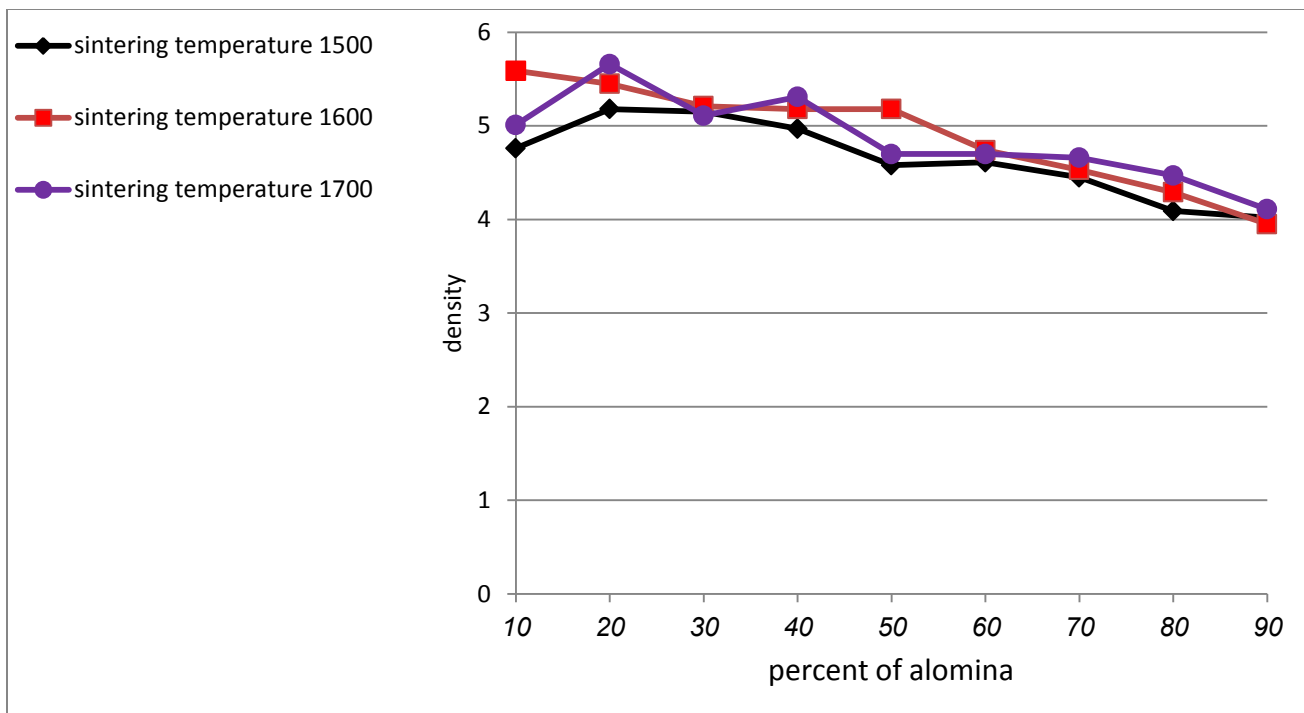


همانطور که در نمودارهای فوق دیده می شود نظم کاهش تخلخل با افزایش دما در نمونه هایی که شامل ۱۰٪ و ۳۰٪ و ۵۰٪ و ۶۰٪ آلومینا هستند، دیده نمی شود. با توجه به شکل ۴-۴۳، تصویر *SEM* نمونه ی شامل ۱۰٪ آلومینا که در ۱۶۰۰ درجه سانتی گراد بازپخت شده، این طور به نظر میرسد که بعلت جوش خوردگی دانه ها در این نمونه، تخلخل این نمونه نسبت به تخلخل همان نمونه که در دماهای ۱۵۰۰ و ۱۷۰۰ درجه سانتی گراد بازپخت شده اند، کمتر شده است.



شکل ۴-۴۳: تصویر *SEM* نمونه ی شامل ۱۰٪ آلومینا که در ۱۶۰۰ درجه سانتی گراد بازپخت شده است.

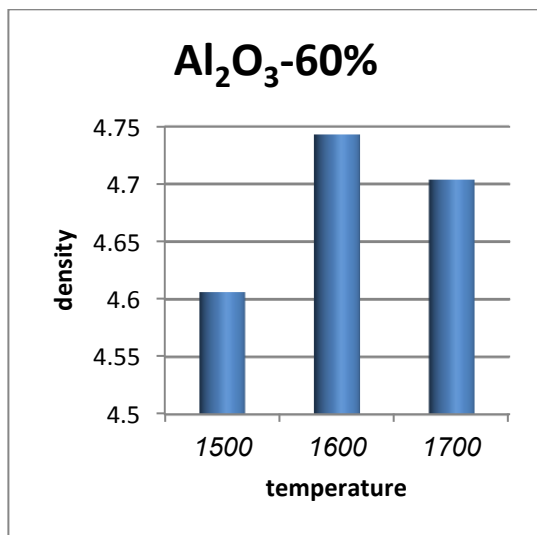
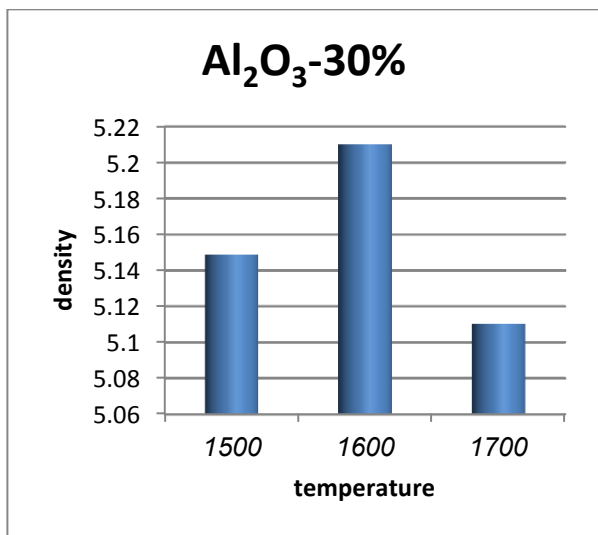
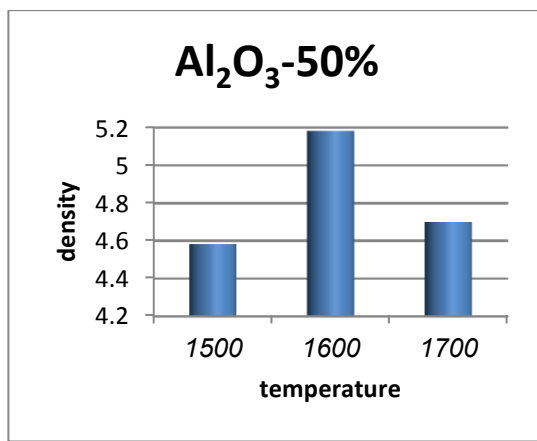
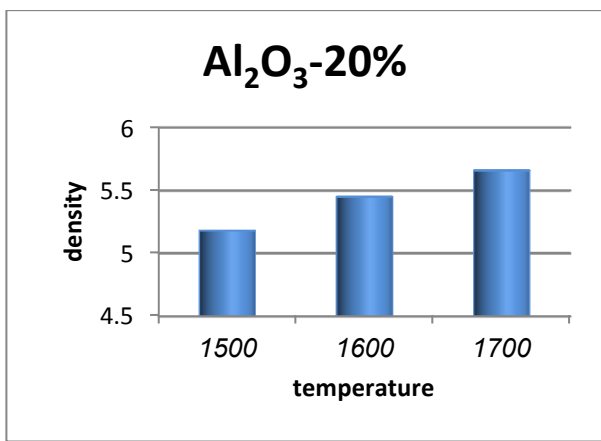
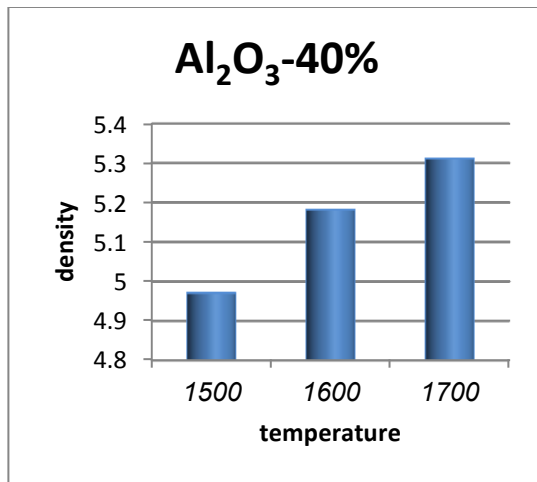
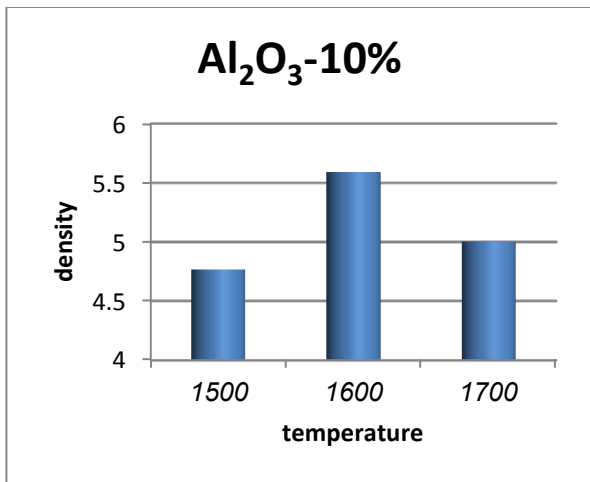
نمودار تغییرات چگالی با درصدهای مختلف آلومینا برای نانو کامپوزیت های سنتز شده در نمودار ۴-۲ آمده است. همانطور که مشاهده می شود چون زیرکونیا از آلومینا چگال تر است، با افزایش درصد آلومینا میزان چگالی کاهش میابد.

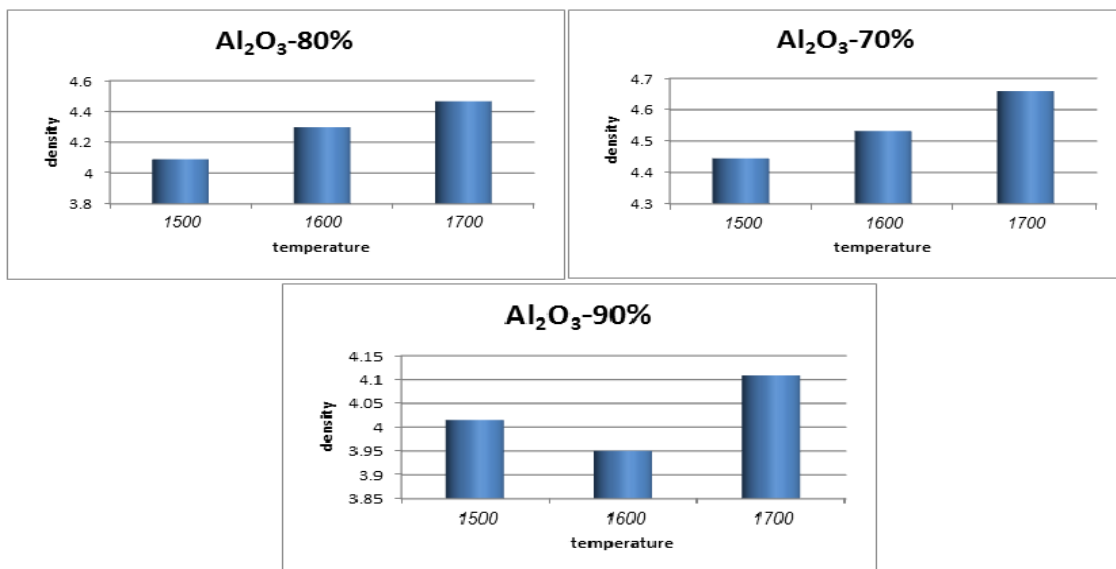


نمودار ۲-۴: تغییرات چگالی با درصد‌های حجمی مختلف آلومینا.

#### ۳-۸-۴ تاثیر دمای بازپخت روی چگالی نمونه های نانو کامپوزیت زیرکونیا-آلومینا با درصد‌های مختلف حجمی آلومینا و زیرکونیا

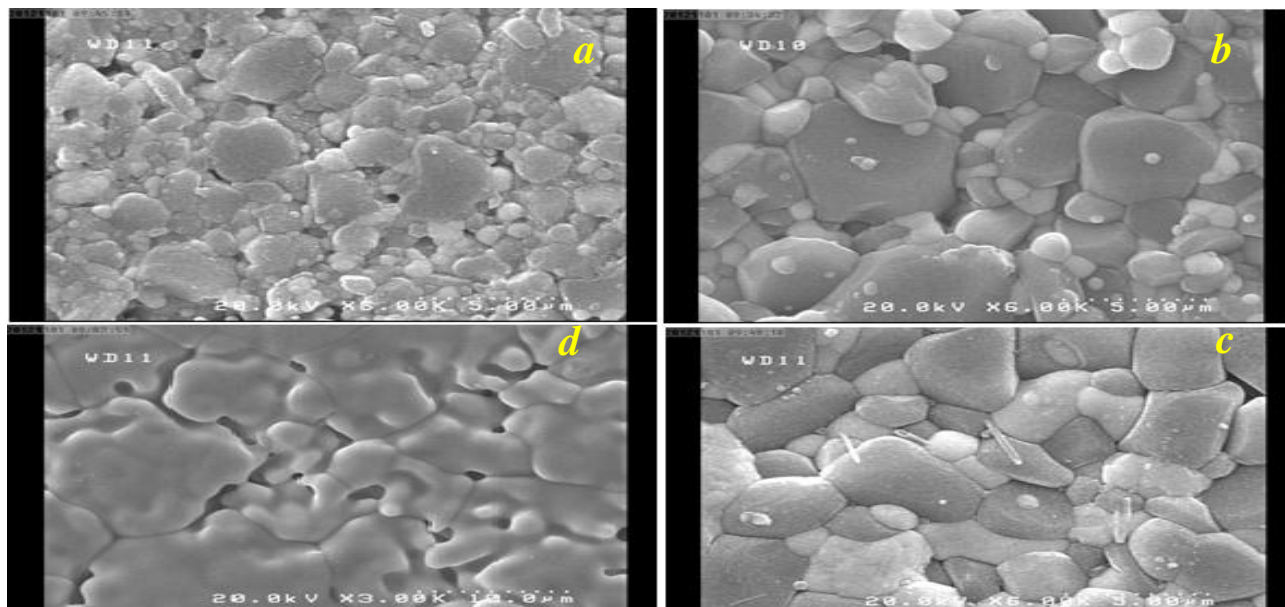
انتظار داریم با افزایش دما، چگالی نمونه ها افزایش یابد. زیرا با افزایش دما تخلخل های موجود در ماده کاهش میابد و ذرات به یکدیگر می چسبند و جرم در واحد حجم افزایش می یابد. نمودارهای تغییرات چگالی برای نمونه های تهیه شده در شکل ۴-۴ آمده است.





شکل ۴-۴: نمودارهای تغییرات چگالی با دما برای درصدهای حجمی مختلف آلومینا.

همانطور که در نمودارهای فوق دیده می شود برای نمونه های شامل ۲۰٪ و ۴۰٪ و ۷۰٪ و ۸۰٪ آلومینا با افزایش دمای بازپخت چگالی نمونه ها افزایش می یابد. در نمونه های شامل ۱۰٪ و ۳۰٪ و ۵۰٪ و ۶۰٪ و ۹۰٪ این افزایش چگالی با دمای سینتر دیده نمی شود. برای بررسی این اختلاف تصاویر SEM چند نمونه در شکل ۴-۴ آمده است.



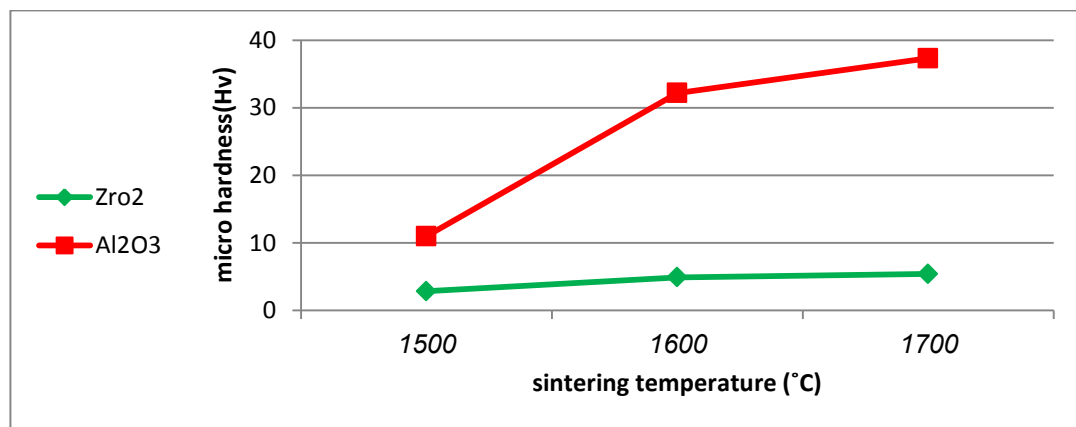
شکل ۴-۵: تصاویر SEM مربوط به (a) نمونه شامل ۸۰٪ آلومینا که در ۱۵۰۰ °C بازپخت شده است. (b) نمونه شامل ۸۰٪ آلومینا که در ۱۶۰۰ °C بازپخت شده است. (c) نمونه شامل ۸۰٪ آلومینا که در ۱۷۰۰ °C بازپخت شده است. (d) نمونه شامل ۱۰٪ آلومینا که در ۱۶۰۰ °C بازپخت شده است.

با توجه به شکل فوق، برای نمونه ای که شامل ۸۰٪ آلومینا است، دیده میشود که فضای خالی بین دانه ها با افزایش دما پر شده و اندازه ی دانه ها بزرگتر می شود لذا چگالی افزایش میابد. اما در تصویر  $d$  که مربوط به نمونه ی شامل ۱۰٪ آلومیناست که در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  بازپخت شده است، دیده می شود که دانه ها به هم جوش خورده اند. لذا چگالی این نمونه در این دما نسبت به چگالی همان نمونه در دماهای بالاتر و پایین تر، بیشتر است.

## ۹-۴ سختی سنجی

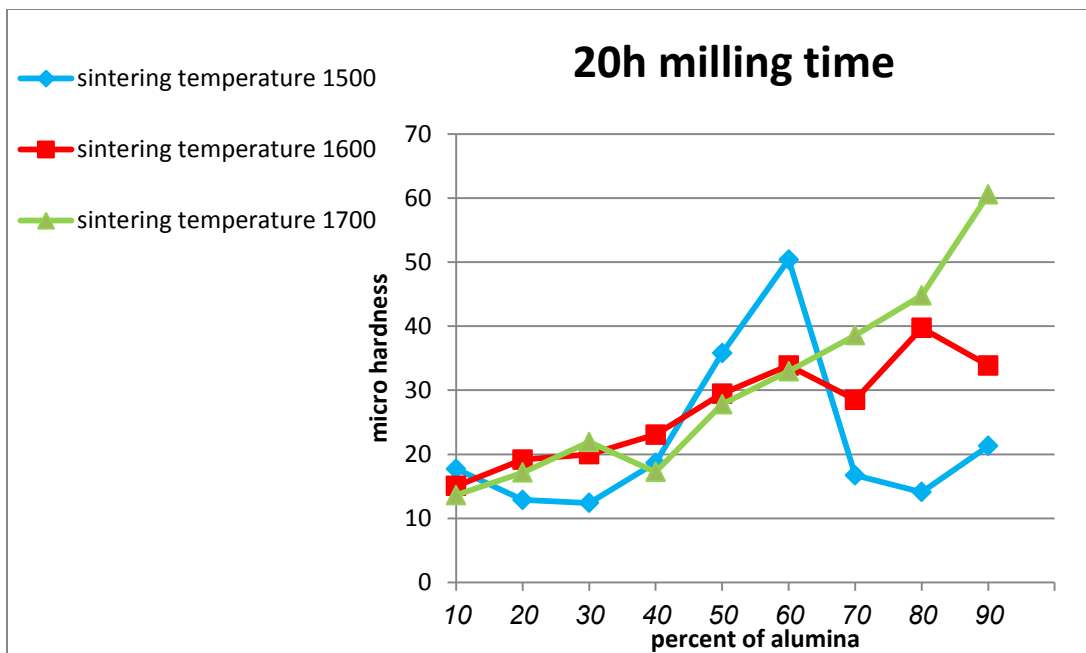
### ۱-۹-۴ تاثیر درصد های حجمی مختلف ودمای بازپخت روی میکرو سختی

سختی نمونه ها با استفاده از دستگاه تست سختی ویکرز اندازه گیری شد. سختی هر نمونه سه بار اندازه گیری شد و مقدار میانگین اندازه گیری ها بعنوان سختی نمونه ها ثبت شد. در نمودار ۳-۴ سختی آلومینا و زیرکونیا که در دماهای مختلف بازپخت شده اند آمده است.



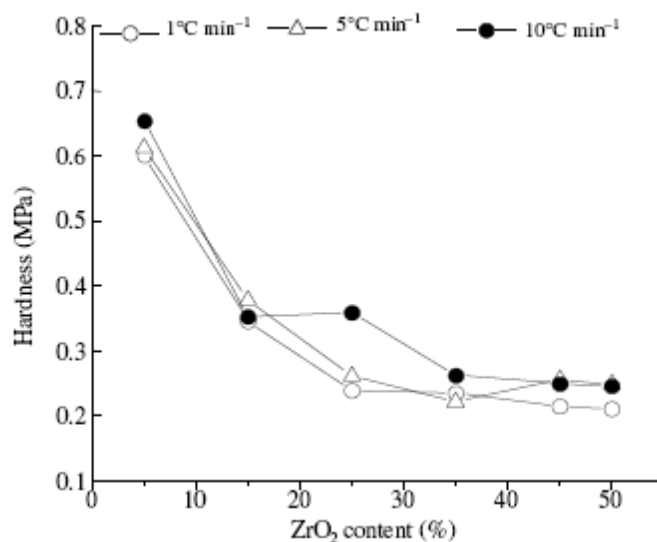
نمودار ۳-۴: تغییرات میکروسختی زیرکونیا و آلومینا در دماهای بازپخت مختلف.

با افزایش دمای بازپخت سختی زیرکونیا و آلومینا زیاد می شود. به وضوح می توان دید که سختی آلومینا خیلی بیشتر از زیرکونیا است و آهنگ افزایش سختی با افزایش دمای بازپخت در آلومینا از زیرکونیا بیشتر است. نمودار تغییرات سختی با درصد های حجمی مختلف آلومینا و زیرکونیا در دماهای مختلف برای نمونه هایی که با ۲۰ ساعت آسیاب کاری تهیه شده اند در نمودار ۴-۴ آمده است.



نمودار ۴-۴: تغییرات میکرو سختی با مقادیر مختلف درصد حجمی آلومینا در دماهای بازپخت مختلف.

با توجه به نمودار فوق، میکرو سختی نمونه هایی که در  $1600^{\circ}\text{C}$  بازپخت شده اند، با افزایش درصد حجمی آلومینا تا ۶۰٪ حجمی روند افزایشی دارند. که این نتیجه با گزارش کار *Rittidench* و همکارانش (شکل ۴-۴۶) در توافق است.

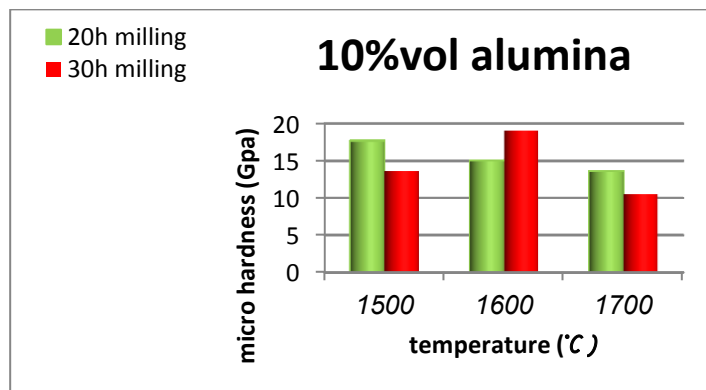


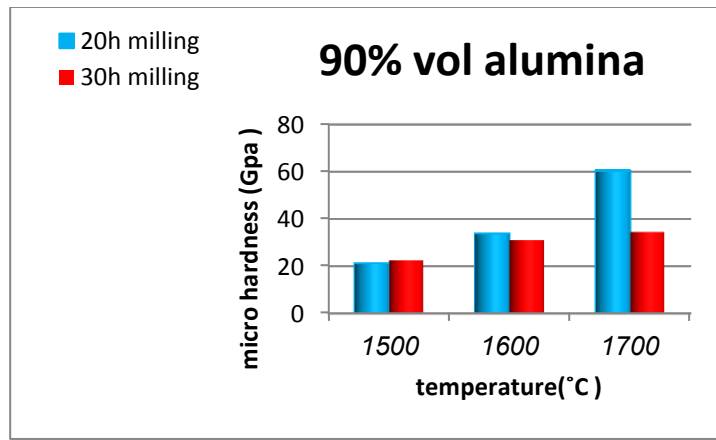
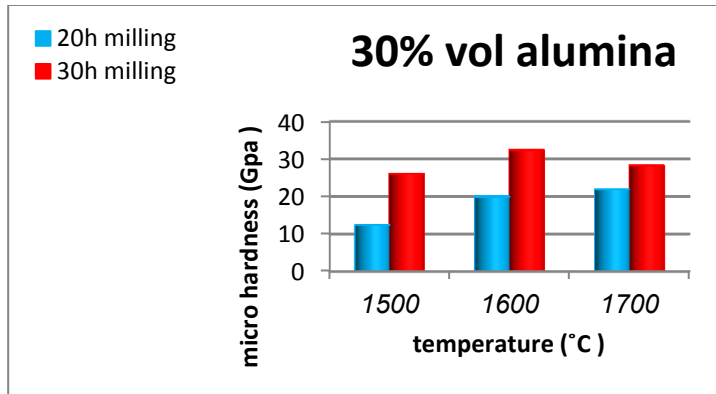
شکل ۴-۴۶: نمودار تغییرات میکروسختی با درصد زیرکونیا برای نانو کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا که در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  بازپخت صورت گرفته است [۲۵].

در ۷۰٪ حجمی یک کاهش چشم گیر در میکرو سختی مشاهده می شود. نکته قابل توجه در نمونه های شامل ۱۰٪ و ۵۰٪ و ۶۰٪ حجمی آلومینا این است که با افزایش دمای بازپخت مقدار میکرو سختی کاهش میابد. بیشترین مقدار میکرو سختی در دمای ۱۵۰۰ °C به نمونه ی شامل ۶۰٪ حجمی آلومینا اختصاص یافته است. در نمونه هایی که در دمای ۱۶۰۰ °C بازپخت شده اند، مشاهده می شود که از با افزایش درصد حجمی آلومینا تا ۶۰٪ حجمی مقدار میکروسختی افزایش می یابد. بیشترین مقدار میکرو سختی در این دمای ۱۶۰۰ °C به نمونه ی شامل ۸۰٪ حجمی آلومینا اختصاص یافته است. با توجه به نمونه هایی که در دمای ۱۷۰۰ °C بازپخت شده اند، با افزایش درصد حجمی آلومینا میکروسختی نمونه ها افزایش می یابد. بیشترین مقدار میکرو سختی در دمای ۱۷۰۰ °C ابتدا برای نمونه ی شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا بدست آمد. در نمونه های شامل ۳۰ و ۷۰ و ۸۰ و ۹۰ درصد حجمی آلومینا مشاهده می شود که با افزایش دمای بازپخت میکروسختی نمونه ها افزایش می یابد. در بین همه ی نانوکامپوزیت های تهیه شده بیشترین میکرو سختی برای نمونه ی شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا، که در ۱۷۰۰ °C بازپخت شده است، بدست آمد و پس از آن نمونه ای که شامل ۶۰٪ حجمی که در دمای ۱۵۰۰ °C بازپخت شده است، بیشترین مقدار سختی را دارد.

#### ۴-۹-۲ تاثیر زمان آسیاب کاری روی میکرو سختی

برای بررسی اثر آسیاب کاری روی میکرو سختی نمونه های تهیه شده، سه نمونه را در دو زمان ۲۰ و ۳۰ ساعت با ثابت نگه داشتن سایر پارامتر ها، آسیاب کاری کردیم. نتایج اندازه گیری میکرو سختی این سه نمونه که در دماهی مختلف بازپخت شده انند در نمودار ۴-۵ آمده است.





نمودار ۴-۵: تغییرات میکرو سختی برای درصد های مختلف حجمی آلومینا در دماهای مختلف در زمانهای آسیاب کاری ۲۰ و ۳۰ ساعت.

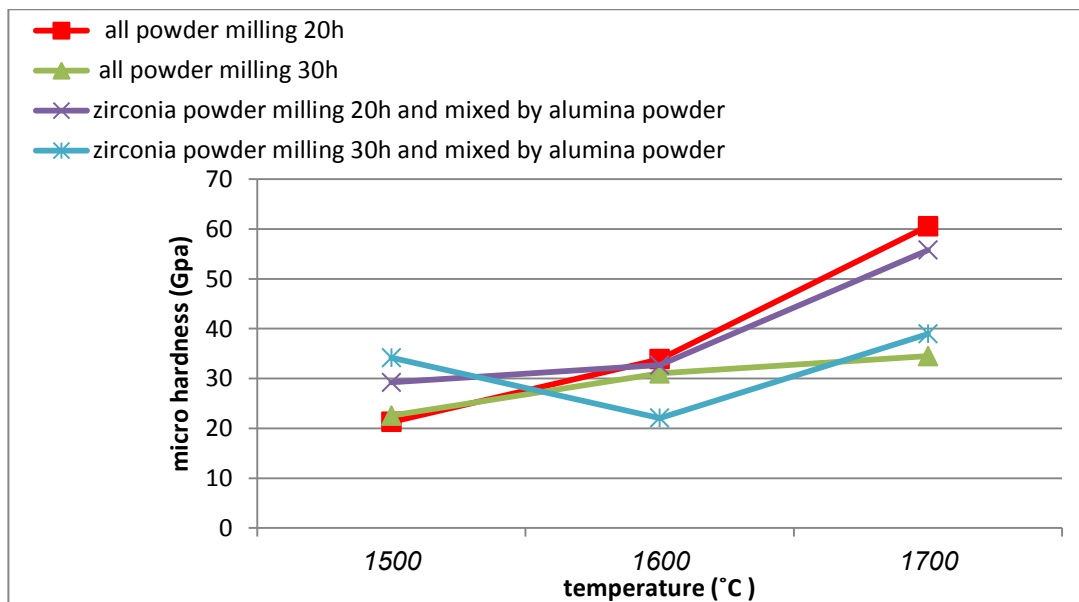
در نمونه های شامل ۱۰٪ حجمی آلومینا افزایش زمان آسیاب کاری در دماهای بازپخت  $1500^{\circ}\text{C}$  و  $1700^{\circ}\text{C}$  باعث کاهش میکرو سختی و در دمای بازپخت  $1600^{\circ}\text{C}$  باعث افزایش میکرو سختی شده است. در نمونه های شامل ۳۰٪ حجمی آلومینا افزایش زمان آسیاب کاری در دماهای بازپخت  $1500^{\circ}\text{C}$  و  $1600^{\circ}\text{C}$  و  $1700^{\circ}\text{C}$  باعث افزایش میکرو سختی شده است. در نمونه های شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا افزایش زمان آسیاب کاری در دماهای بازپخت  $1500^{\circ}\text{C}$  و  $1600^{\circ}\text{C}$  و  $1700^{\circ}\text{C}$  باعث کاهش میکرو سختی نمونه ها شده است.

#### ۳-۹-۴ تاثیر روش ترکیب مواد نانو کامپوزیت روی میکروسختی نمونه ها

دو نمونه به روشی متفاوت با نمونه های دیگر تهیه شد، در تمام نمونه هایی که بررسی کردیم همه ی مواد اولیه با هم در یک آسیاب سیاره ای پر انرژی بطور همزمان در یک محفظه آسیاب کاری شدند. دو نمونه شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا به طریقی متفاوت بصورت زیر تهیه شد و میکرو سختی آن نیز اندازه گیری گردید.



ابتدا با هدف تولید زیرکونیای تتراگونال، ۳٪ مولی پودر ایتریا با ۹۷٪ مولی پودر زیرکونیا به مدت ۲۰ و ۳۰ ساعت آسیاب کاری شدند و سپس پودرهای حاصل در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  بازپخت شدند. سپس ۱۰٪ حجمی از پودر زیرکونیای تتراگونال تولید شده را با ۹۰٪ حجمی پودر آلومینا به مدت ۲ ساعت آسیاب کردیم تا پودرهای تشکیل دهنده ی نانو کامپوزیت حاصل به خوبی با هم ترکیب شوند. از پودر نانو کامپوزیت بدست آمده، توسط دستگاه پرس دستی در فشار  $110\text{MPa}$  قرص هایی تهیه شد، سرانجام این قرص ها در دماهای مختلف بازپخت شدند و سختی آنها اندازه گیری شد. نمودار ۴-۶ تغییرات سختی با دما و زمان آسیاب کاری را برای نمونه هایی که در آنها ابتدا زیرکونیای تتراگونال تولید شده و سپس نانو کامپوزیت از این زیرکونیای تتراگونال و آلومینا تهیه شد را با نمونه های مشابه که در آنها تمام مواد اولیه بصورت همزمان آسیاب کاری شدند را نشان میدهد.



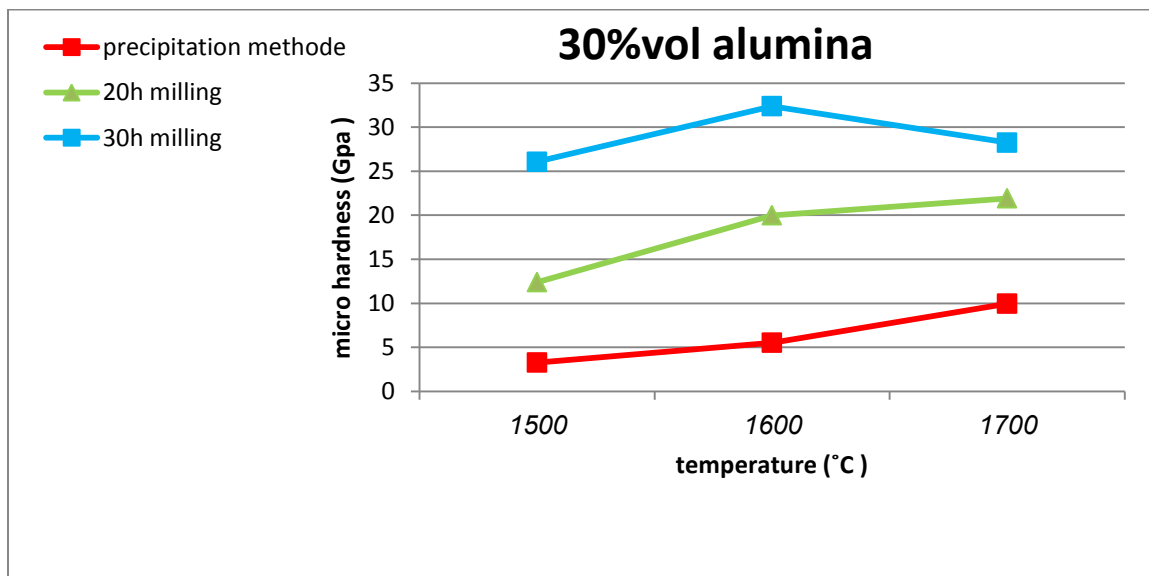
نمودار ۴-۶: تغییرات میکرو سختی نمونه های شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا با زمان آسیاب کاری و دمای بازپخت برای که مواد تشکیل دهنده ی نانو کامپوزیت به دو روش متفاوت با هم ترکیب شده اند.

همانطور که در نمودار ۴-۶ دیده می شود در دمای بازپخت  $1500^{\circ}\text{C}$  سختی نمونه ی نانو کامپوزیت هایی که در آنها ابتدا فاز تتراگونال زیرکونیا تهیه شده و سپس از این پودر برای تهیه ی نانو کامپوزیت استفاده شده، نسبت به نمونه ها یی که در آنها تمام مواد اولیه ی نانو کامپوزیت بصورت همزمان آسیاب کاری شده اند بیشتر است. در این دما با افزایش زمان آسیاب کاری میکرو سختی افزایش یافته است. در دماهای بازپخت  $1600^{\circ}\text{C}$  و  $1700^{\circ}\text{C}$  با افزایش زمان آسیاب کاری سختی نمونه ها کاهش یافته است. در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$ ، نمونه ای که در آن ابتدا زیرکونیا ۳۰ ساعت آسیاب شده و سپس در ترکیب نانو کامپوزیت شرکت داده شده است، کمترین

میکرو سختی را دارد و نمونه ای که تمام مواد اولیه ۲۰ ساعت آسیاب شده اند بیشترین میکرو سختی را داراست. در دمای بازپخت  $1700^{\circ}\text{C}$  نمونه ای که در آن تمام مواد اولیه همزمان ۲۰ ساعت آسیاب شده اند بیشترین میکرو سختی و نمونه ای که به همین طریق با ۳۰ ساعت آسیاب کاری تهیه شده، کمترین میکرو سختی را دارد.

برای تهیه ی یک نمونه نانو کامپوزیت از روش محلول رسوبی که در زیر شرح می دهیم، استفاده شد.

ابتدا ۳۰٪ حجمی زیرکونیا وایتريا (۳٪ مولی ایتريا و ۹۷٪ مولی زیرکونیا) و ۷۰٪ حجمی آلومینا را در یک بشر  $600\text{ ml}$  به همراه  $40\text{ ml}$  اتانول ریخته و به مدت ۲۴ ساعت این ترکیبات را روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق قرار دادیم، سپس محلول رسوبی حاصل را در یک ماکوویو با توان  $720\text{ W}$  به مدت ۵ دقیقه خشک کردیم و از پودر حاصل قرص هایی تهیه شد و این قرص ها در دماهای مختلف بازپخت شدند. میکرو سختی این نمونه ها اندازه گیری شد و با میکرو سختی نمونه هایی که با ۲۰ و ۳۰ ساعت آسیاب کاری تهیه شده بودند، مقایسه شد. نتایج این مقایسه در نمودار ۴-۷ آمده است.



نمودار ۴-۷: مقایسه ی تغییرات میکرو سختی نمونه های تولید شده به روش های محلول رسوبی و آسیاب کاری با دما.

همانطور که در این نمودار دیده می شود میزان میکرو سختی نمونه هایی که به روش محلول رسوبی تهیه شده اند، با افزایش دمای بازپخت نمونه افزایش پیدا میکند. سختی این نمونه ها در مقایسه با نمونه هایی که با روش آسیاب کاری در زمان های ۲۰ و ۳۰ ساعت تهیه شده اند کمتر است.

## ۴-۱۰ نتیجه گیری

با توجه به مباحث انجام شده در بخش‌های قبل، نتایج تجربی آنالیزهای انجام شده روی نمونه‌های سنتز شده را به صورت زیر خلاصه می‌کنیم:

(۱) نانوذرات زیرکونیا با موفقیت با روش آسیاب کاری و محلول رسوبی تولید شدند و توانستیم به ساختار شبه پایدار زیرکونیای تتراگونال دست بیابیم.

(۲) نانوکامپوزیت آلومینا-زیرکونیا نیز با انجام آسیاب کاری پودرهای زیرکونیا و آلومینا و سپس بازیخت قرص‌های تولید شده از این پودرها تولید شدند.

(۳) چگالی نمونه‌های نانو کامپوزیت‌های تولید شده اندازه‌گیری شد، که نمونه‌ی شامل ۱۰٪ حجمی آلومینا که در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  بازیخت شده بود بیشترین چگالی را نسبت به سایر نمونه‌ها داشت.

(۴) تخلخل نانو کامپوزیت‌های آلومینا-زیرکونیای تولید شده نیز اندازه‌گیری شد، که نمونه‌ی شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا که در دمای  $1700^{\circ}\text{C}$  بازیخت شده بود کمترین تخلخل را نسبت به سایر نمونه‌ها داشت.

(۵) میکرو سختی نانوکامپوزیت‌های آلومینا-زیرکونیا تولید شده اندازه‌گیری شد و بیشترین سختی مربوط به نمونه‌ی شامل ۹۰٪ حجمی آلومینا که در دمای  $1700^{\circ}\text{C}$  بازیخت شده، می‌باشد.

(۶) امکان تولید نیمه صنعتی قطعات کوچک این نانوکامپوزیت با توجه به وسعت کاربردهای این نانوکامپوزیت در موارد مختلف، از جمله کاربرد بعنوان کاشتنی در بدن بعلت زیست سازگاری زیاد این نانوکامپوزیت، ساخت قطعات نفوذ ناپذیر با استفاده از نمونه‌هایی که دارای سختی بالایی هستند و... در صنایع مختلف وجود دارد.

## پیشنهاداتی برای ادامه کار

- (۱) تهیه ی نانو کامپوزیت ها با روش پلاسما، چون در این روش اندازه ی دانه های نانو کامپوزیت هایی که بدست می آیند ریزتر و خواص مکانیکی آنها بهتر است.
- (۲) تهیه ی نانو کامپوزیت سه تایی با استفاده از زیرکونیا، آلومینا و اکسید تیتانیوم، چون اکسید تیتانیوم خاصیت خود تمیز شونده گی دارد، به نظر می رسد با تهیه ی این نانو کامپوزیت سه تایی برای کاربرد های دندانانی می توان محصولی با طول عمر بیشتر و پوسیدگی دیرتر تولید کرد.
- (۳) تهیه ی نانو کامپوزیت ها با اضافه کردن نانو ذرات زیرکونیای تتراگونال به ماتریس آلومینای میکرومتری، با درصد های مختلف حجمی دو ماده.
- (۴) تهیه ی نانو کامپوزیت ها با تغییر پارامتر های مختلف آسیاب کاری.
- (۵) تهیه ی نانو کامپوزیت ها با تغییر میزان فشار بکار گرفته شده برای انجام پرس و مقایسه نتایج با نتایج بدست آمده از این حقیق.

## منابع

[۱]- حمید هراتی زاده، عباس یوسفی، محمد حسینی، "سنتز و مطالعه ساختار شیشه سرامیک  
طبی آپاتیت-ولاستونیت"، ۱۳۷۴، مشهد.

[۲]- محمد حسین فتحی، آرش حنیفی، "نانو بیوسرامیک ها"، ۱۳۸۶، اصفهان.

[۳] Olivia A. Graeve, *Zirconia*

[4] Isabelle Denry and et al. "State of the art of zirconia for dental applications" ; *dental materials* 24 ( 2008 ) 299–307

[5] W.H. Tuan, R.Z. Chen, T.C. Wang, C.H. Cheng, P.S. Kuo, "Mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites" ; *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 2827–2833

[6] P. Li, I.-W. Chen, and J.E. Penner-Hahn, "Effect of dopants on zirconia stabilization – An X-ray absorption study" ; I, trivalent dopants, *J. Am. Ceram. Soc.* 77(1) 118–128 (1994).

[7] H. Arashi, T. Suzuki, and S.-I. Akimoto, "Non-destructive phase transformation of ZrO<sub>2</sub> single crystal at high pressure" ; *J. Mater. Sci. Lett.* 6, 106–108 (1987).

[8] R.A. Cutler, J.R. Reynolds, and A. Jones, "Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal, and cubic zirconia" ; *J. Am. Ceram. Soc.* 75(8), 2173–2183 (1992).

[9] J. Eichler, U. Eisele, and J. Rodel, "Mechanical properties of monoclinic zirconia" *J. Am. Ceram. Soc.* 87(7), 1401–1403 (2004).

[10] Y.-M. Chiang, D. Birnie III, and W.D. Kingery, "Physical Ceramics Principles for Ceramic Science and Engineering", Wiley, New York, 1997, p. 484.

[11] U. Messerschmidt, B. Baufeld, and D. Baither, "Plastic deformation of cubic zirconia single crystals" ; *Key Eng. Mater.* 153–154, 143–182 (1998).

[12] S.-K. Chan, Y. Fang, M. Grimsditch, Z. Li, M.V. Nevitt, W.M. Robertson, and E.S. Zouboulis, "Temperature dependence of the elastic moduli of monoclinic zirconia" ; *J. Am. Ceram. Soc.* 74(7), 1742–1744 (1991).

- [13] H.S. Maiti, K.V.G.K. Gokhale, and E.C. Subbarao, "Kinetics and burst phenomenon in ZrO<sub>2</sub> transformation" ; *J. Am. Ceram. Soc.* **55**(6), 317–322 (1972).
- [14] A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven, and M. Rühle, "Stability of tetragonal ZrO<sub>2</sub> particles in ceramic matrices" ; *J. Am. Ceram. Soc.* **65**(12), 642–650 (1982).
- [15] A. Bravo-Leon, Y. Morikawa, M. Kawahara, and M.J. Mayo, Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content, *Acta Mater.* **50**, 4555–4562 (2002).
- [16] T. Sakuma, Y.-I. Yoshizawa, and H. Suto, The microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia prepared by arc-melting, *J. Mater. Sci.* **20**, 2399–2407(1985).
- [17] Cláudia Ângela Maziero Volpato and et al, " Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations"
- [18] O. Ohtaka, T. Yamanaka, and T. Yagi, "New high-pressure and –temperature phase of ZrO<sub>2</sub> above 1000°C at 20 GPa" ; *Phys. Rev. B*, **49**(14), 9295–9298 (1994).
- [19] P. Bouvier, E. Djurado, G. Lucazeau, and T. Le Bihan, "High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia" ; *Phys. Rev. B* **62**(13), 8731–8737 (2000).
- [20] D. Huang, K.R. Venkatachari, and G.C. Stangle, "Influence of yttria content on the preparation of nanocrystalline yttria-doped zirconia" ; *J. Mater. Res.* **10**(3), 762–773 (1995).
- [21] Taghi Dallali Isfahani and et al; "Mechanochemical synthesis of zirconia nanoparticles: Formation mechanism and phase transformation " ; *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*; **31**, 21–27, (2012)
- [22] Richard M. Pprker; "Use of Zirconia in Restorative Dentistry" ; *Materials*
- [23] Isabelle Denry and et al. " State of the art of zirconia for dental applications" ; *dental materials* **24** ( 2008 ) 299–307
- [24] R.R. Menezes, R.H.G.A. Kiminami; " Microwave sintering of alumina–zirconia Nanocomposites." : *journal of materials processing technology* **203** ( 2008 ) 513–517
- [25] A. Rittidech and T. Tunkasiri; " Influence of Heat Treatment in Sintering Process on Characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Ceramics Systems" ; *American Journal of Applied Sciences* **6** (2): 309-312, 2009

[26] Mustafa Tuncer, Hasan Gocmez; " Effects of pH on Agglomeration State of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> (ZTA) Nanocomposite Powders Synthesized by Tartaric Gel Method " ; Original papers; Submitted July 20, 2011; accepted March 28, 2012.

[۲۷] جواد محمدیان، حمید هراتی زاده، " بررسی روش های ساخت نانوذرات مس و سرامیک برای کاربردهای مکانیکی " ، ۱۳۹۰، شاهرود.

[28] Pranav K. Deshpande. "Wear Resistance and Electrical Property of Infrared Processed Copper/Tungsten Carbide Composites". A Phd thesis in Department of Chemical and Materials Engineering, University of Cincinnati. P:45.

[29] P.N. Kuznetsov and et al. "Ultra fast synthesis of metastable tetragonal zirconia by means of mechanochemical activation". Applied Catalysis A: General 227 (2002) 299–307

## ***Abstract***

*In this project nanoparticles of metastable tetragonal zirconia have been synthesized by dry milling method; wet milling method and precipitation solution method. Experimental results show formation of metastable tetragonal zirconia with addition 3mol% yttria into zirconia and sintering this powders is possible.*

*Also in this study, synthesis and characterization of the nanocomposites  $ZrO_2-Al_2O_3$ , were investigated. The high energy ball milling was used to prepare nanocomposite. The microstructure and phases of the prepared nanocomposites were investigated by using XRD and SEM. The mechanical properties (microhardness) were investigated by Vickers. The results showed that nanocomposites improve mechanical properties. rule of  $Al_2O_3$  volume percent and different sintering temperature on the mechanical properties has been investigated.*

*In this study by the high energy planetary ball milling decreasing particle size of  $ZrO_2-Al_2O_3$  powders about 30 nm. The result of Vickers microhardness showed that Vickers microhardness of nanocomposite content 90 vol% that was sintered at 1700°C higher than other nanocomposite.*

***Keywords:*** *Nanocomposite, High energy planetary ball milling, sinter*