

بررسی پارامترهای ساخت کامپوزیت مولایت-آلومینا- کاربیدسیلیسیم به روش درجا توسط احیای کربوترمیک مواد آلومینوسیلیکاتی

پری‌ناز سیف‌اله‌زاده*، مهدی کلانتر، علیرضا مشرقی و سیدصادق قاسمی
دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، گروه مواد، دانشگاه یزد

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۱۱/۲۳ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۰۴/۳۰)

چکیده - آلومینا و آلومینوسیلیسیم به دلیل مقاومت به شوک، خواص ترمومکانیکی و پایداری در دما بالا، در زمینه‌های مختلف مهندسی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این پژوهش، از روش احیای کربوترمیک برای تولید کامپوزیت مولایت-آلومینا-سیلیسیم در فاز جامد استفاده شد. در این فرآیند، مواد اولیه شامل آلومینا، سیلیسیم و کربون است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما، میزان تشکیل مولایت و سیلیسیم در ماتریس آلومینا افزایش می‌یابد. همچنین، تشکیل سیلیسیم در ماتریس آلومینا منجر به بهبود خواص مکانیکی و مقاومت به شوک کامپوزیت می‌گردد. این مطالعه نشان می‌دهد که روش احیای کربوترمیک می‌تواند به عنوان یک روش مناسب برای تولید کامپوزیت‌های با خواص مکانیکی و ترمومکانیکی بالا در دما بالا مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: احیای کربوترمیک، آلومینوسیلیسیم، مولایت، کربون، آلومینا، کاربید

Fabrication of Mullite-Alumina-SiC Composites by In-Situ Reaction during Carbothermal Reduction of Inorganic Materials

P. Seifollahzadeh*, M. Kalantar, A. Mashreghi and S.S. Ghasemi

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Mining and Materials Engineering,
University of Yazd, Yazd, Iran

Abstract: Mullite and alumina are common in high-temperature applications because of their low thermal expansion coefficient and good thermal shock resistance. Evolution of SiC in the matrix and using it as reinforcing phase can improve thermo-mechanical properties of these materials. Also, in-situ formation of the reinforcing phases by using inorganic materials is

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: Pseifollahzadeh.mat@stu.yazd.ac.ir

an economical process. In this work, crystallization of SiC as reinforcing phase in the matrix of mullite-alumina by carbothermal reaction processes of inorganic materials (andalusite and kaolinite) was studied. According to the ratio of C/SiO₂ and process conditions, some properties of the composite such as phase transformation, microstructure and physical and mechanical properties were investigated. The results showed that optimal ratio of C/SiO₂ and firing temperature of densification to form SiC crystals were 3.5 and 1600°C for andalusite and 5.5 and 1500°C for kaolinite.

Keywords: Carbothermal Reduction, Andalusite, Kaolinite, Alumina, Mullite, SiC

۱- مقدمه

عمر سرامیک‌ها یا کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی در دمای بالا به عواملی چون ترکیب شیمیایی، ریزساختار، ترکیب فازی و درجه تراکم ماده وابسته است [۱، ۲]. کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی بر پایه مولایت - آلومینا سرامیک‌های کاربردی در دمای بالا محسوب می‌شوند که به دلیل مقاومت به اکسیداسیون بالا و پایداری گرمایی و شیمیایی خوب آن‌ها است. تنها نقطه ضعف آنها خواص مکانیکی و مقاومت به شوک گرمایی ضعیف‌شان است که می‌توان با ورود یک فاز ثانویه چون کاربیدسیلیسیم (SiC) آن را تا حد قابل قبولی بهبود بخشید. کاربیدسیلیسیم از مدول الاستیک بالا، مقاومت به خوردگی، مقاومت به اکسیداسیون و استحکام گرم خوبی برخوردار است. بدین ترتیب سرامیک‌های تقویت شده با کاربیدسیلیسیم خواص ترمومکانیکی بالایی از خود نشان می‌دهند. به عبارت دیگر آلومینا، مولایت و کاربیدسیلیسیم به دلیل ویژگی‌های مکانیکی خوب و مقاومت در برابر حملات شیمیایی در بین سرامیک‌های مهندسی از اهمیت بالایی برخوردارند [۳، ۴]. با ساخت کامپوزیت از نوع مولایت-آلومینا-کاربید سیلیسیم می‌توان ترکیبی از خواص برجسته سرامیک‌های فوق را ایجاد نمود و در ضمن چقرمگی را که از محدودیت‌های اصلی سرامیک‌های اکسیدی چون آلومینا و مولایت است [۵، ۶] افزایش داد. افزایش چقرمگی می‌تواند به دلیل ایجاد فصل مشترک بین‌فازی به عنوان مسیری پیچیده برای رشد ترک و همین‌طور موانع سخت و قوی کاربیدسیلیسیم به عنوان یک ماده کوالانت، به خصوص به شکل ویسکر و حالت رشته‌ای، در برابر رشد ترک باشد. روش سنتی ساخت این کامپوزیت آمیختن مواد اولیه

مولایت، آلومینا، سیلیس و کاربیدسیلیسیم و طی کردن مراحل پرس و تفجوشی است [۷-۱۰]. روش‌های جدید شامل تفجوشی واکنشی مخلوط پودری مواد آلومینوسیلیکاتی و کربن سیاه است. به طوری که از احیای کربوترمال ترکیبات آلومینوسیلیکاتی توسط کربن فاز کاربیدسیلیسیم به شکل درجا^۱ در زمینه مولایت یا آلومینا شکل می‌گیرد [۱۱-۱۳]. یکی از مشکلات تهیه این کامپوزیت اکسیدشدن کاربیدسیلیسیم است که برای جلوگیری از آن لازم است تفجوشی و پخت در کوره‌ای با اتمسفر خنثی (آرگون، نیتروژن و...) انجام شود. تراکم‌پذیری کامل این کامپوزیت معمولاً در روش پرس گرم حاصل می‌شود و می‌تواند خواص ترمومکانیکی بالایی ایجاد کند، در حالی که در تفجوشی معمولی ضعیف عمل می‌نماید. معمولاً عوامل مختلفی چون نوع ترکیب آلومینوسیلیکاتی مورد استفاده مانند کائولینیت [۱۱-۱۴]، سیلیمانیت [۱۵-۱۷]، آندالوزیت [۴]، زیرکن [۷، ۱۵، ۸]، نسبت کربن و ماده آلومینوسیلیکاتی در مخلوط اولیه تحت عنوان نسبت C/SiO₂ [۱۶]، نحوه و میزان فشار پرس در تراکم اولیه [۱۷]، [۱۸] و شرایط پخت و تفجوشی چون دمای پخت [۷-۱۰] در کیفیت کامپوزیت به دست آمده همچون ریزساختار، ترکیب فازی و خواص مکانیکی تاثیرگذار است.

در یک کار پژوهشی از سیلیمانیت (یکی از انواع مواد آلومینوسیلیکاتی) برای تهیه کامپوزیت مولایت-آلومینا استفاده شد که به دلیل دارا بودن اندکی ZrO₂ به عنوان ماده افزودنی خواص بهتری از نمونه‌های بدون ZrO₂ از خود نشان داد [۱۷]. نتایج حاصل از بررسی مقاومت به سایش کامپوزیت‌های مولایت - آلومینای به دست آمده از طریق واکنش سنتز [۱۸] نشان‌دهنده افزایش مقاومت سایشی

کامپوزیت تا میزان دو الی سه برابر نسبت به آلومینای خالص است. به دلیل ضریب انبساط گرمایی پایین و نزدیک به هم Al_2O_3 ، ZrO_2 و مولایت امروزه زیرکن به عنوان یک ماده آلومینوسیلیکاتی به همراه آلومینا و کربن مورد احیای کربوترمیک قرار می گیرد و کامپوزیت با زمینه مولایت - آلومینا - زیرکونیا و فاز استحکام دهنده کاربیدسیلیسیم را تشکیل می دهد که خواص ترمومکانیکی قابل توجهی را داراست [۱۷، ۱۹]. به همین دلیل این نوع کامپوزیت ها گزینه مناسبی برای استفاده در صنعت دیرگداز، به خصوص زمانی که خواص مکانیکی و مقاومت به شوک گرمایی بالایی نیاز باشد، هستند. اثر سرعت پخت بر ساخت کامپوزیت های Al_2O_3 -SiC نیز مورد بررسی قرار گرفته که مویید وجود یک سرعت بهینه برای ساخت کامپوزیت مورد نظر است [۲۰]، به طوری که در سرعت های بالا فرصت کافی برای تکمیل واکنش تفجوشی وجود ندارد و در سرعت های پایین احتمال درشت دانه شدن کامپوزیت نهایی و در نتیجه افت خواص زیاد است.

بررسی اثر تغییرات دمای پخت بر فازهای تشکیل شده از ماده اولیه سیلیمانیت نشان می دهد که در دمای کم تر از 1650° درجه سانتی گراد فقط فاز مولایت وجود دارد و تشکیل فازهای Al_2O_3 -SiC و Al_2O_3 -SiC از دمای 1650° درجه سانتی گراد شروع می شود و در دمای 1700° درجه سانتی گراد شدت می یابد [۱۶]. هم چنین اثر نوع کربن اولیه مورد استفاده (کربن سیاه و زغال چوب فعال شده) مورد مطالعه قرار گرفته است که نشان دهنده غالب بودن فاز Al_2O_3 -SiC و مقدار جزئی فاز مولایت با حضور کربن سیاه به عنوان احیاکننده و غالب بودن فاز مولایت با حضور زغال چوب فعال شده است [۱۶]. این موضوع می تواند به دلیل دخالت ناخالصی های موجود در زغال چوب باشد که اجازه کامل شدن واکنش ها را نمی دهند. در همین پژوهش اثر نوع اتمسفر (آرگون و نیتروژن) نیز مورد مطالعه قرار گرفته است که نشان می دهد در اتمسفر نیتروژن علاوه بر فازهای یاد شده فاز سیالون که نوعی دیرگداز با خواصی هم چون استحکام دما بالا و مقاومت به شوک گرمایی

است نیز تشکیل می شود. سیالون هم چنین برخلاف فازهایی نظیر آلومینا در برابر فلزات مذاب غیر آهنی مقاومت به ترشوندگی و مقاومت به سایش خوبی را از خود نشان می دهد. در این پروژه سعی بر این است تا چگونگی تبلور فازهای مولایت، آلومینا و کاربیدسیلیسیم و تغییرات خواص کامپوزیت حاصل با استفاده از انواع ترکیبات آلومینوسیلیکاتی چون کائولینیت و آندالوزیت و با نسبت مختلف از C/SiO_2 در مخلوط اولیه و پخت در دماهای مختلف تحت شرایط بستر محافظ (مخلوط پودر آلومینا و کک) مورد بررسی قرار گیرد.

۲- مواد و روش پژوهش

۲-۱- مواد و فرایند تهیه نمونه های کامپوزیتی

مواد خام اولیه مواد معدنی فرآوری شده آلومینوسیلیکاتی آندالوزیت و کائولینیت با ترکیب داده شده در جدول ۱ و کربن سیاه (با خلوص ۹۹/۹۹) است. هریک از مواد اولیه ازالک بامش ۳۲۵ عبور داده شد، سپس با کربن با نسبت های مولی ۳/۵ و $C/SiO_2 = 5/5$ به روش تر در در یک آسیای جارمیل^۲ مخلوط و همگن سازی شد. فرایند همگن سازی به مدت ۸ ساعت و با سرعت ۵۰rpm و با استفاده از گلوله های آلومینایی انجام پذیرفت. درصد وزنی هر یک از مواد در مخلوط اولیه بر حسب نسبت مولی مورد استفاده در جدول ۲ آورده شده است.

دوغاب حاصل از جارمیل به مدت ۲۴ ساعت درون خشک کن با دمای $110 \pm 5^\circ$ درجه سانتی گراد قرار گرفت و پس از خشک شدن از الک با مش 270° عبور داده شد. به پودر حاصل ۵ درصد چسب CMC به عنوان بایندر اضافه شد و مخلوط سپس تحت پرس با فشار 100MPa قرار گرفت تا قرص هایی به قطر 50° و ضخامت ۴ میلی متر تهیه شود. قرص های به دست آمده درون بوتله گرافیتی و در غلافی از مخلوط پودر آلومینا و کک قرار گرفت تا از اکسیداسیون کربن و کاربیدسیلیسیم تشکیل شده جلوگیری شود. تفجوشی نمونه های کائولینیتی و آندالوزیتی به ترتیب در دماهای

جدول ۱- ترکیب شیمیایی مواد اولیه مورد استفاده

L.O.I	MgO	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O+Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	درصد جرمی
								نام کانی
۰/۱	۰/۳	-	۰/۷۷	۱/۱۲	۰/۵	۳۷/۶۴	۵۹/۵۸	آندالوزیت
۱۲/۶	۰/۲۴	۰/۲	۰/۶۵	۰/۸۳	۱/۱۱	۴۷/۳۵	۳۷	کائولینیت

جدول ۲- درصد وزنی مخلوط مواد اولیه برحسب نسبت C/SiO₂ معادل

C/SiO ₂	کربن (wt%)	آندالوزیت (wt%)	کائولینیت (wt%)	کد نمونه
۳/۵	۲۴/۹	-	۷۵/۱	K3.5
۵/۵	۳۴/۲۵	-	۶۵/۷۵	K5.5
۳/۵	۲۰/۸۵	۷۹/۱۵	-	A3.5
۵/۵	۲۹/۲۸	۷۰/۷۲	-	A5.5

پنج نمونه برای هر تست در نظر گرفته شد که متوسط آن‌ها در جدول ۳ آورده شده است.

۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تحلیل گرمایی و وزنی

نتایج مربوط به تحلیل گرمایی برای نمونه K5.5 (شکل ۱- الف) یک قله گرماگیر را در دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد که می‌تواند مربوط به تبدیل کائولینیت به متاکائولن باشد. به‌طور کلی درجه انجام این واکنش (تبدیل کائولینیت به متاکائولن) از ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد قید می‌شود اما باید توجه داشت که این واکنش در حدود ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به حداکثر شدت خود می‌رسد. به عبارتی کائولینیت با از دست دادن آب مولکولی خود تجزیه می‌شود و ماده تقریباً بی‌شکلی را به نام متاکائولن به وجود می‌آورد [۲۱]. در ادامه لایه‌های متاکائولن متراکم می‌شوند و فازی را از نوع اسپینل به وجود می‌آورند. مولایتی شدن می‌تواند مربوط به قله گرماگیر در محدوده ۹۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد. در این دما ساختمان اسپینل با آزاد نمودن سیلیس به فازی به نام مولایت تبدیل می‌شود [۱۱، ۲۱]. سیلیس آزاد شده در ادامه با

۲-۲- آزمایش‌ها و ارزیابی خواص

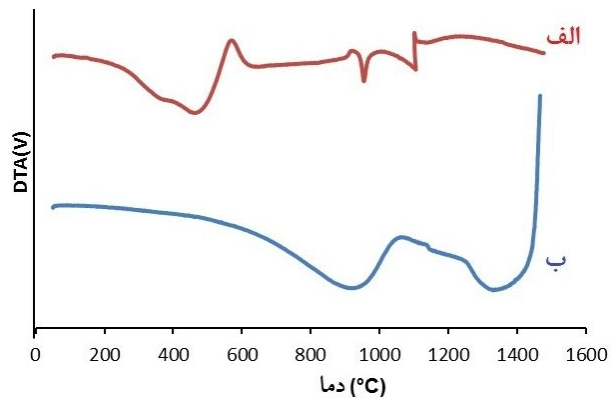
برای تعیین دمای مولایتی شدن و تشکیل کاربیدسیلیسیم نمونه‌هایی از مخلوط اولیه مورد تحلیل حرارتی^۳ و وزنی^۴ (مدل Bahr ThermoanalytSTA504) تحت اتمسفر آرگون (دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۱۰ °C/min) قرار گرفت تا بدین ترتیب حداقل دمای لازم برای کلسیناسیون و پخت مشخص شود. نمونه‌های تحلیل گرمایی و پخت‌شده برای تعیین ترکیب فازی مورد تحلیل پراش اشعه ایکس^۵ (مدل Philips 1500D) قرار گرفت. مشاهدات ریزساختاری نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶ (مدل Cam Scan MV2300) انجام گرفت. نمونه‌ها پیش از مشاهده پولیش شد و مورد حکاکی شیمیایی در محلول HF قرار گرفت. چگالی نسبی از نسبت چگالی تجربی (روش ارشمیدس) به چگالی نظری محاسبه شد. خواص مکانیکی توسط آزمایش خمش سه نقطه‌ای بر روی نمونه‌هایی به ابعاد ۴×۵×۵۰ mm^۳ انجام گرفت. در اندازه‌گیری خواص حداقل

مختلف سیلیس در هنگام سرد کردن مطابق منحنی تعادلی عمل نمی‌نمایند بلکه در حالت غیرتعادلی به صورت فازهای نیمه پایدار، که سیلیکای شیشه‌ای از آن نوع است، ظاهر می‌شوند [۲۱]. تحلیل گرمایی برای نمونه A5.5 (شکل ۱-ب) یک قله گرم‌گیر در حدود ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد که مربوط به مولایتی شدن است و یک قله مربوط به احیای کربوترمیک و تشکیل کاربیدسیلیسیم در دمای نزدیک به ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود.

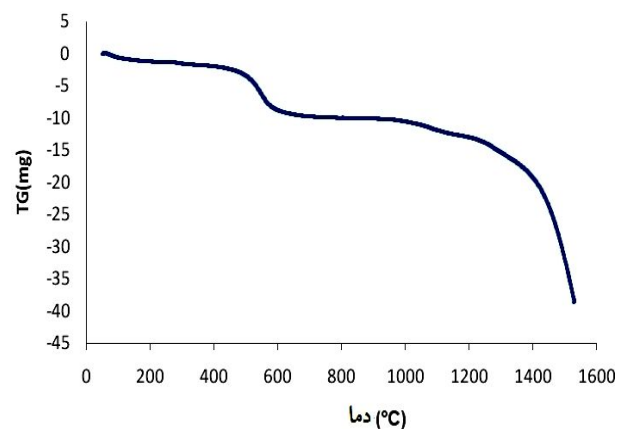
در مورد آندالوزیت هرچند مولایتی شدن از دمای کم‌تری شروع می‌شود (۷۰۰ درجه سانتی‌گراد)، که می‌تواند به دلیل وجود ناخالصی‌ها باشد، اما تا دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ادامه می‌یابد و پس از آن احیای کربوترمیک و تشکیل کاربیدسیلیسیم شروع می‌شود و تا ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد ادامه می‌یابد. این نشان از سخت‌تر مولایتی شدن و همین‌طور احیا شدن آندالوزیت نسبت به کائولینیت است که می‌تواند به دلیل درصد آلومینا بالاتر، فشردگی بالاتر، ساختار بلوری و پایداری ترمودینامیکی بیش‌تر آن باشد. فازهای نهایی پس از کامل شدن احیای کربوترمال، کاربیدسیلیسیم و کوراندوم هستند. مولایت و فازهای شیشه‌ای به‌عنوان فازهای میانی جامد شناخته شده‌اند. آندالوزیت ابتدا به مولایت و سیلیکای شیشه‌ای تجزیه می‌شود و سپس تا دمای حدود ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد ساختار خود را تقریباً حفظ می‌کند و در این دما است که سیلیکای بتا (SiC-) شروع به تشکیل شدن می‌کند و پس از آن کوراندوم شکل می‌گیرد [۴].

۳-۲- نتایج تحلیل پرتوی ایکس

تحلیل پرتوی ایکس از نمونه‌های تحلیل گرمایی (اتم‌سفر آرگون) و نمونه‌های تف‌جوشی شده (لایه محافظ) تقریباً نتایج مشابهی را می‌دهند که می‌تواند دلیل بر عمل‌کرد مناسب بستر محافظ (مخلوط پودر آلومینا و کک) بر روی نمونه‌ها به‌عنوان لایه محافظ در ضمن تف‌جوشی باشد. با وجود این در مورد آندالوزیت نمونه تحلیل گرمایی شده (A5.5) در اتم‌سفر آرگون



شکل ۱- تحلیل حرارتی نمونه تف‌جوشی شده در اتم‌سفر آرگون: الف) K5.5 و ب) A5.5

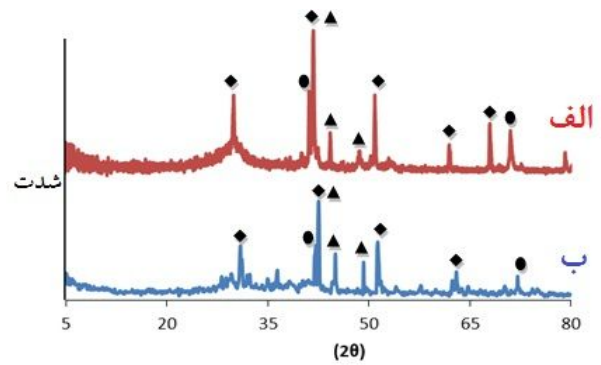


شکل ۲- تحلیل وزنی نمونه K5.5 تف‌جوشی شده در اتم‌سفر آرگون

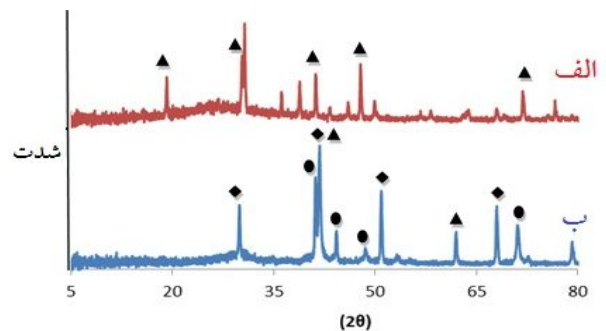
کربن واکنش می‌دهد و موجب تکمیل واکنش احیای کربوترمیک می‌شود. احیای کربوترمیک در دمای بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام و کاربیدسیلیسیم شکل می‌گیرد. تحلیل وزنی نمونه K5.5 (شکل ۲) کاهش وزن قابل توجهی به‌خصوص در دماهای بالاتر از خود نشان می‌دهد که می‌تواند مربوط به مصرف کربن و شکل‌گیری CO در فرایند احیای کربوترمیک باشد. لازم به یادآوری است که فشار جزئی CO تولید مولایت از کائولینیت را کنترل می‌کند و به روند ادامه واکنش کمک می‌نماید [۱۱]. تغییر شیب در نزدیکی دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند مربوط به تشکیل فاز آلومینوسیلیکاتی شیشه‌ای (آمورف) باشد، زیرا نه تنها فازهای

فاز غالب در زمینه کوراندوم است (شکل ۳- الف)، در حالی که برای همین نمونه در شرایط تفجوشی تعداد بیش‌تری قله مربوط به فاز مولایت در زمینه کامپوزیت دیده می‌شود (شکل ۳- ب) که نشان‌دهنده نیاز آندالوزیت به محیط احیایی قوی‌تر است و بستر محافظ نمی‌تواند شرایط احیایی کافی برای تشکیل فازهای کاربیدسیلیسیم و کوراندوم را فراهم نماید، به‌طوری که شدت قله‌های مربوط به کاربیدسیلیسیم برای نمونه تفجوشی شده در اتمسفر آرگون قوی‌تر از نمونه تفجوشی شده در بستر محافظ است.

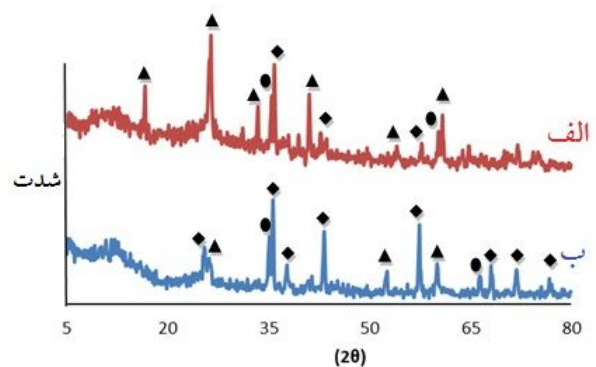
در طیف پرتوی ایکس برای نمونه K5.5 تفجوشی شده در اتمسفر بدون لایه محافظ (شکل ۴- الف) در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد فقط فاز مولایت دیده شده که می‌تواند نقش اتمسفر هوا در اکسیداسیون و جلوگیری از تشکیل کاربیدسیلیسیم را نشان دهد در حالی که برای لایه محافظ برای همان نمونه (شکل ۴- ب) فازهای آلومینا، مولایت و کاربیدسیلیسیم مشاهده می‌شوند که نقش موثر لایه محافظ را به‌خوبی نشان می‌دهد. در طیف پرتوی ایکس برای نمونه K3.5 تفجوشی شده در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۵- ب) مقداری از قله فاز مولایت مشاهده می‌شود و قله‌های مربوط به تبلور کاربیدسیلیسیم ضعیف‌تر است در حالی که برای نمونه K5.5 شرایط برای تبلور فاز کاربیدسیلیسیم و شکل‌گیری فاز آلومینا به‌عنوان فاز غالب فراهم شده است (شکل ۴- ب). به‌عبارتی با افزایش مقدار کربن از ۳/۵ به ۵/۵ قله‌های مولایت حذف و کوراندوم مشاهده می‌شود و این بدین دلیل است که با افزایش مقدار کربن، سیلیس موجود در مولایت قادر خواهد بود با کربن واکنش دهد و به کوراندوم و کاربید سیلیسیم تبدیل شود و گاز CO آزاد کند (واکنش ۱) که البته به‌دلیل وجود محیطی محافظت شده (که شرایط احیایی و خنثی را کاملاً ایجاد نمی‌کند) تشکیل کاربیدسیلیسیم مشکل‌تر است. مقایسه نتایج XRD برای نمونه‌ی A3.5 (شکل ۵- الف) و نمونه‌ی K3.5 (شکل ۵- ب) نشان می‌دهد که برای نمونه آندالوزیتی فاز مولایت و برای نمونه کائولینیتی فاز کوراندوم غالب است.



شکل ۳- تحلیل پرتوی ایکس برای نمونه A5.5 و عملیات حرارتی در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد: الف) تحلیل حرارتی شده در اتمسفر آرگون و ب) تفجوشی شده در بستر محافظ
▲: مولایت ◆: کوراندوم ●: کاربید سیلیسیم



شکل ۴- تحلیل پرتوی ایکس نمونه کائولینیت تفجوشی شده در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد: الف) K5.5 در اتمسفر هوا و ب) K5.5 در بستر محافظ
▲: مولایت ◆: کوراندوم ●: کاربید سیلیسیم

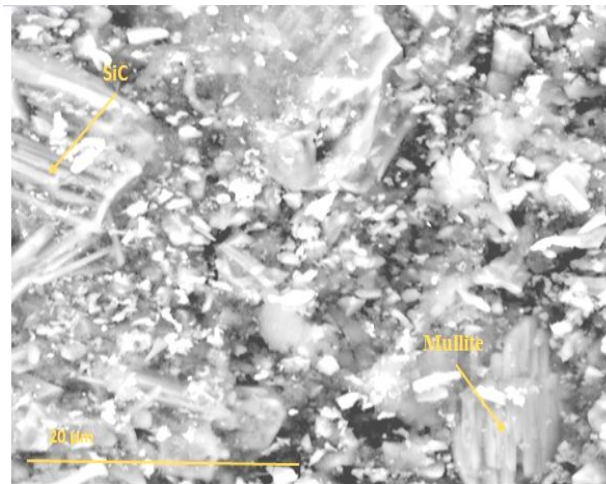


شکل ۵- تحلیل پرتوی ایکس نمونه‌های تفجوشی شده در بستر محافظ: الف) A3.5 در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و ب) K3.5 در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد
▲: مولایت ◆: کوراندوم ●: کاربید سیلیسیم

۳-۳- ریزساختار

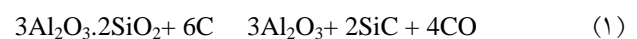
در تأیید نتایج XRD برای نمونه A3.5 که فاز غالب مولایت است تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (شکل ۶) به خوبی غالب بودن فاز مولایت را تأیید می‌کند. مکانیزم تولید مولایت به صورت زیر تخمین زده شده است.

آلومینا و سیلیکای شیشه‌ای از طریق جوانه زنی و رشد زمینه سیلیسی که آلومینا در آن حل شده و نفوذ کرده است، با هم واکنش می‌دهند و زمانی که جوانه‌های مولایت اشباع شدند واکنش کامل می‌شود. پس هرچه حل شدن و نفوذ در سیلیکای شیشه‌ای راحت‌تر باشد تشکیل مولایت راحت‌تر می‌شود [۳]. مشاهدات میکروسکوپی نشان می‌دهد که برای نمونه‌های K5.5 به دلیل یک محیط با شدت احیایی بالاتر (در مقایسه با K3.5) کربن فعال‌تر عمل می‌نماید و به خوبی ویسکرزهای کاربیدسیلیسیم قابل مشاهده است (شکل ۷- الف و ب). برای نمونه‌های A5.5 احیای کربوترمیک بهتر عمل می‌کند و مشاهدات میکروسکوپی به خوبی ویسکرزهای کاربیدسیلیسیم را نشان می‌دهد. در حالی که برای A3.5 به طور محسوسی شدت حضور ویسکرزهای کاربیدسیلیسیم کم‌تر است (شکل ۸- الف و ب). زیرا که وجود کربن اضافی می‌تواند اکسیداسیون فرایند را که به دلیل وجود بستر محافظ و عدم ایجاد محیطی کاملاً احیایی یا خنثی رخ می‌دهد، جبران نماید و هم به تولید گاز CO کمک کند. آزاد شدن گاز مونوکسید کربن در احیایی کردن اتمسفر کوره و همین‌طور تکمیل واکنش احیای کربوترمیک نیز بسیار موثر است. این نکته را باید در نظر داشت که وجود نسبت C/SiO_2 بالاتر، هم برای کائولینیت (شکل ۹- الف و ب) و هم برای آندالوزیت (شکل ۸- الف و ب) کربن باقی‌مانده به‌جا گذاشته است که به‌عنوان ناخالصی عمل می‌کند و در صورت سوزاندن، تخلخل بجا می‌گذارد و در هر صورت خواص مکانیکی را کاهش می‌دهد. بدین ترتیب لازم است برای انتخاب نسبت C/SiO_2 بهینه، مشکل‌های مربوط به کربن



شکل ۶- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌ی A3.5

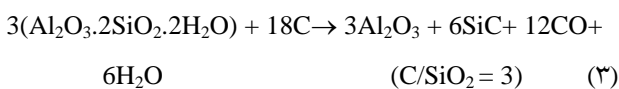
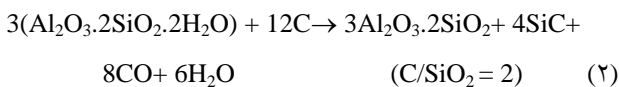
این در حالی است که دمای پخت برای نمونه‌ی آندالوزیتی (۱۶۰۰ درجه‌سانتی‌گراد) بالاتر از نمونه‌ی کائولینیتی (۱۵۵۰ درجه‌سانتی‌گراد) است. یعنی کربن موجود در ترکیب اولیه نمونه‌های آندالوزیتی قادر نیست با مولایت واکنش و تشکیل کوراندوم یا کاربیدسیلیسیم دهد و به صورت مولایت باقی می‌ماند. این نتایج نشان‌دهنده پایداری بالاتر آندالوزیت نسبت به کائولینیت و احیای مشکل‌تر آن با کربن با نسبت معادل C/SiO_2 است.



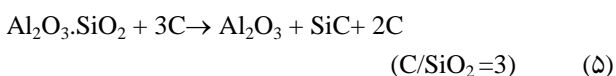
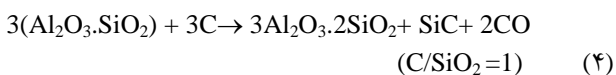
با مقایسه نتایج تحلیل پرتوی ایکس برای نمونه‌های A5.5 (شکل ۳- ب) و A3.5 (شکل ۵- الف) تف‌جوشی‌شده در بستر محافظ در دمای ۱۶۰۰ درجه‌سانتی‌گراد دیده می‌شود که برای نمونه A5.5 فاز کوراندوم غالب و تعداد و شدت قله‌های کاربیدسیلیسیم محسوس‌تر است که می‌تواند عمل‌کرد بستر محیط احیایی قوی‌تر با نسبت $C/SiO_2=5.5$ را نشان دهد. لازم به‌ذکر است افزایش نسبت C/SiO_2 از ۳/۵ به ۵/۵ برای آندالوزیت اهمیت بیش‌تری دارد و به‌طور مؤثرتری در ظهور فاز کوراندوم و کاربیدسیلیسیم عمل می‌نماید، درحالی‌که برای کائولینیت تفاوت عمل‌کرد نسبت C/SiO_2 در حالت ۳/۵ و ۵/۵ خیلی چشم‌گیر نیست.

کاربیدسیلیسیم فراهم تر است. دلیل متفاوت عمل کردن کائولینیت و آندالوزیت برای یک نسبت C/SiO_2 معین (شکل ۵-الف و ب) می تواند مربوط به واکنش احیای کربوترمیک آن ها باشد که به صورت زیر بیان می شود.

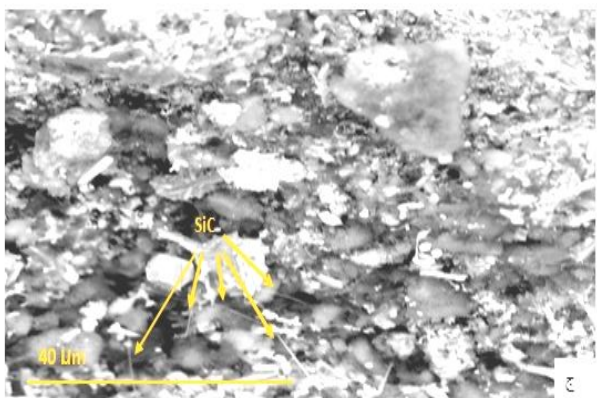
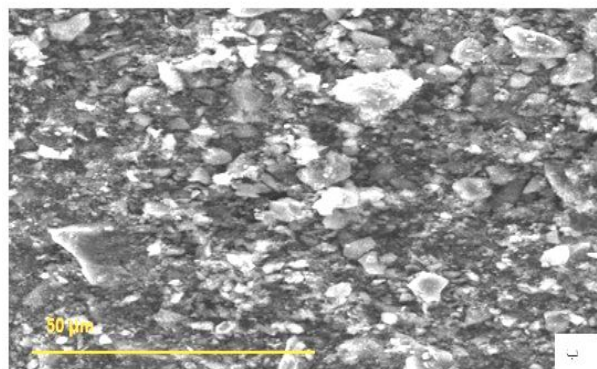
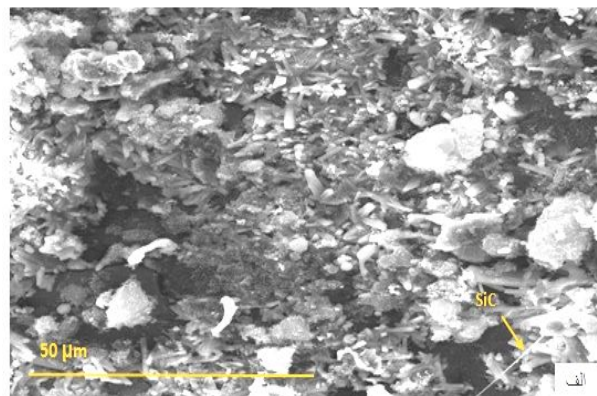
واکنش های احیای کربوترمیک کائولینیت زمانی که فاز نهایی مولایت (واکنش ۲) و آلومینا باشد (واکنش ۳) به قرار زیر است:



واکنش احیای کربوترمیک آندالوزیت زمانی که فاز نهایی مولایت (واکنش ۴) و آلومینا (واکنش ۵) باشد به قرار زیر است:



همان طور که دیده می شود برای داشتن یک کامپوزیت آلومینا- کاربید سیلیسیم نیاز به یک نسبت استوکیومتری C/SiO_2 برابر با ۳ برای هر دو ماده معدنی کائولینیت و آندالوزیت است (واکنش های ۳ و ۵). اما برای آندالوزیت به دلیل پایداری ترمودینامیکی بالاتر نیاز به محیط احیایی قوی تر برای افزایش سنتتیک واکنش ها برای شکل گیری کاربیدسیلیسیم احساس می شود. در نظر گرفتن C/SiO_2 با مقادیر بالاتر از مقدار استوکیومتری در این کار پژوهشی به دلیل ایجاد فشار سنتتیکی لازم برای واکنش های احیا و جبران اتلاف مقداری از کربن به واسطه اکسیداسیون و سوختن آن است چون شرایط محافظتی کامل را نمی توان با بستر محافظ ایجاد نمود. از طرفی لازم به ذکر است که برای داشتن یک کامپوزیت مولایت- کاربید سیلیسیم از کائولینیت، نیاز به نسبت ۲ (واکنش ۲) و برای



شکل ۷. تصویر میکروسکوپی الکترونی برای نمونه

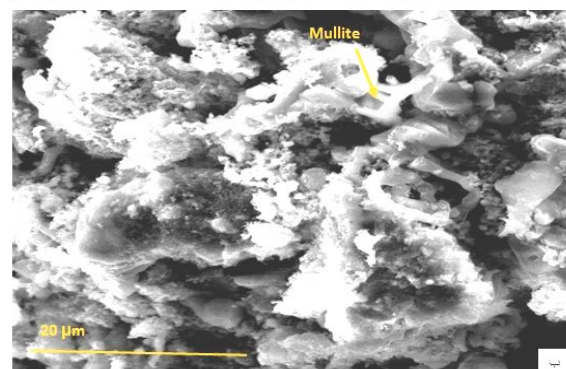
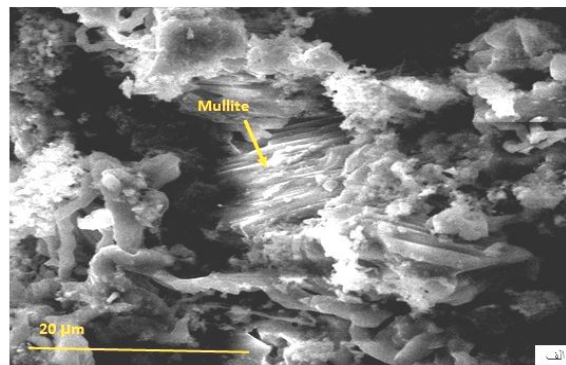
(الف) K5.5، (ب) K3.5 و (ج) K5.5

باقی مانده و قابلیت احیایی و تشکیل کاربیدسیلیسیم و همین طور نتایج مربوط به خواص مکانیکی و فیزیکی با هم در نظر گرفته شود. به طوری که برای کائولینیت با نسبت ۳/۵، دگرگونی های فازی و ریزساختاری کامل است که کامپوزیتی با زمینه آلومینا و کاربیدسیلیسیم نتیجه می دهد، اما برای آندالوزیت در نسبت ۵/۵، شرایط برای شکل گیری فاز استحکام دهنده

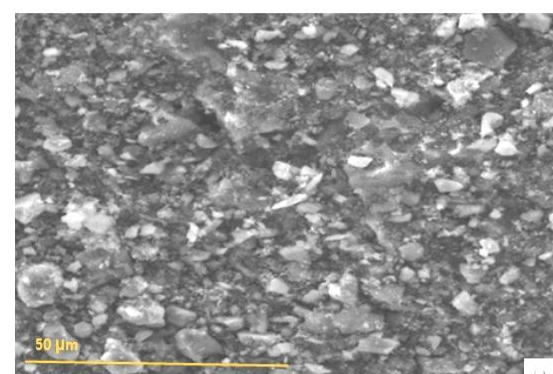
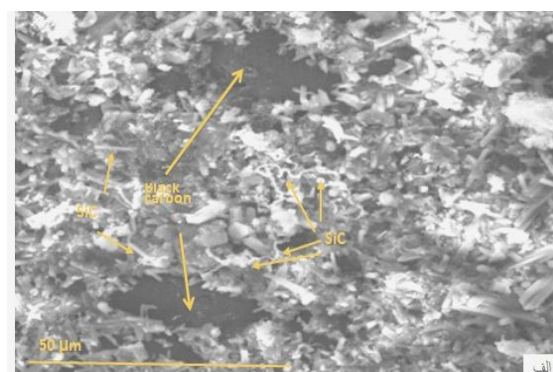
آندالوزیت نیاز به نسبت ۱ (واکنش ۴) است. به همین دلیل در نسبت یکسان از C/SiO_2 برای آندالوزیت تمایل به زمینه مولایتی در کامپوزیت بیش تر است.

۳-۳- خواص فیزیکی و مکانیکی

نتایج خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌های آندالوزیتی و کائولینیتی با نسبت‌های متفاوت در جدول ۳ آمده است. مطابق نتایج جدول ۳ می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش درصد کربن در هر دو نمونه آندالوزیتی و کائولینیتی تراکم‌پذیری و استحکام کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل افزایش درصد کربن باقی مانده یا افزایش تخلخل به خاطر اکسیداسیون بیش تر و سوختن کربن در ضمن فرایند پخت باشد. از طرفی برای نسبت مشابه از C/SiO_2 استحکام نمونه‌های کامپوزیتی حاصل از آندالوزیت بالاتر است که می‌تواند به دلیل شکل‌گیری کم‌تر فاز شیشه در نمونه آندالوزیتی با درصد آلومینای بالاتر نسبت به نمونه‌های کائولینیتی باشد. همین‌طور از آنجایی که به دلیل درصد آلومینا بالاتر، فشردگی بالاتر و پایداری ترمودینامیکی بیش تر دمای لازم برای تکمیل واکنش احیا برای آندالوزیت (۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) بیش از کائولینیت (۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد) است، در نتیجه چگالی نمونه‌های آندالوزیتی بیش از نمونه‌های کائولینیتی است. چرا که با افزایش دمای تف‌جوشی تخلخل‌ها بیش تر پر شده و چگالی و پیروی آن استحکام کامپوزیت بالا می‌رود. تراکم‌پذیری نمونه‌ها معمولاً با تف‌جوشی حالت جامد به همراه مقدار کمی فاز شیشه‌ای که در اثر وجود ناخالصی‌ها به وجود آمده تکمیل می‌شود. با توجه به نتایج جدول ۳ اگرچه به دلیل وجود کربن اضافی و تراکم‌پذیری کم‌تر، استحکام نمونه A5.5 (۲۲۴MPa) کم‌تر از نمونه‌ی A3.5 (۲۳۲MPa) است، اما با در نظر گرفتن مسائل مربوط به قابلیت‌های و تشکیل کاربیدسیلیسیم این تفاوت چندان زیاد به نظر نمی‌رسد به طوری که نسبت بهینه C/SiO_2 برای نمونه‌های آندالوزیتی ۵/۵ در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۸. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مقطع شکست برای نمونه‌های الف) A5.5 و ب) A3.5



شکل ۹. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مقطع شکست برای نمونه‌های الف) K5.5 و ب) K3.5

جدول ۳- استحکام خمشی سه نقطه‌ای و چگالی نسبی

نمونه	استحکام (MPa)	دانسیته نسبی (%)
K3.5	۲۲۱	۹۲/۱
K5.5	۲۰۲	۸۷/۳
A3.5	۲۳۲	۹۲/۸
A5.5	۲۲۴	۸۸/۱

دمای پخت ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و نمونه‌های کامپوزیتی حاصل از آندالوزیت در نسبت ۵/۵ و دمای پخت ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد شرایط بهینه‌ای از نظر ترکیب فازی، ریزساختاری و خواص از خود نشان می‌دهند.

۳- مخلوط کک و آلومینا به‌عنوان بستر محافظ به‌خوبی عمل نموده، به‌طوری که علاوه بر جلوگیری از سوختن کربن از اکسیداسیون کاربیدسیلیسیم شکل گرفته نیز جلوگیری می‌نماید.

۴- در شرایط بهینه نمونه‌های کامپوزیتی حاصل از آندالوزیت، ریزساختاری همگن‌تر و متراکم‌تر و در نتیجه استحکام بالاتری نسبت به نمونه‌های کامپوزیتی حاصل از کائولینیت از خود نشان می‌دهند.

نتیجه‌گیری

- انتخاب نسبت بهینه برای C/SiO_2 با توجه به شرایط احیایی لازم برای شکل‌گیری کاربیدسیلیسیم از یک‌طرف و کربن باقی‌مانده یا درصد تخلخل ایجاد شده به‌واسطه اکسیداسیون کربن از طرف دیگر صورت می‌گیرد.
- نمونه‌های کامپوزیتی حاصل از کائولینیت در نسبت ۳/۵ و

منابع

- فتیده، ع.ع.، سیف‌اله زاده، پ.، نویدی راد، م.، کاکرودی، م. ق.، "بررسی اثر نوع آگریگیت بر خوردگی تحت مذاب آلومینوم جرم‌های آلومینا بالا"، هشتمین کنگره سرامیک / ایران، تهران، دانشگاه علم و صنعت، ص.ص. ۷۴-۸۰، ۱۳۹۰.
- Resende, W.S., Zirpoli, C., Da Silva, G.L. Sucupira, S.A., "New Refractories for Aluminum Melting Furnaces", *Refractories Applications and News*, Vol. 7, pp. 20-24, 2002.
- Zawrah, M.F., Aly, M., H., "In-situ Formation of Al_2O_3 -SiC-Mullite from Al-Matrix Composites", *Ceramics International*, Vol. 32, pp. 21-28, 2006.
- Amroune, A., Fantozzi, G., Dubois, J., Deloume, J.P., Durand, B., Halimi, R., "Fabrication of Al_2O_3/SiC Powder from Andalusite and Carbon", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 290, pp. 11-15, 2000.
- Homeny, J., Vaughn, W.L., "Silicon Carbide whisker-Alumina Composites: Effect of Whiskers Surface Treatment on Fracture Toughness", *Journal of American Ceramic Society*. Vol. 73, pp. 394-402, 1990.
- Chantikul, P., Anatis, G.R., Lawn, B.R., Marshall, D.B., "A Critical Evaluation of Indentation Technique for Measuring Fracture Toughness. II. Strength Method", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 64, pp. 539-543, 1981.
- Majidian, H., Ebadzadeh, T., Salehi, E., "Effect of SiC Additions on Microstructure, Mechanical Properties and Thermal Shock Behaviour of Alumina-Mullite-Zirconia Composites", *Materials Science and Engineering A*, Vol. A530, pp. 585-590, 2011.
- Majidian, H., Ebadzadeh, T., Salehi, E., "Effect of SiC Particles on Rheological and Sintering Behavior of Alumina-Zircon Composite", *Ceramic International*, Vol. 36, pp. 1669-1673, 2010.
- Rezaie, H.R., Rainforth, W.M., Lee, W.E., "Fabrication and Mechanical Properties of SiC Platelet Reinforced Mullite Matrix Composites", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, pp. 1777-1787, 1999.
- Ando, K., "Crack Healing Behavior and High Temperature Strength of Mullite/SiC Composite Ceramics", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 1313-1319, 2002.
- Han, B., Li, N., "Preparation of $-SiC/Al_2O_3$ Composites from Kaolinite Gangue by Carbothermal Reduction", *Ceramics International*, Vol. 31, pp. 227-231, 2005.
- Bechtold, B.C., Cutler, I.B., "Reaction of Clay and Carbon to Form and Separate Al_2O_3 ", *Journal of American Ceramic Society*. Vol. 63, pp. 271-275,

- 1980.
13. Fagury-Neto, E., Kiminami, R.H.G.A., "Al₂O₃/mullite/SiC Powders Synthesized by Microwave-Assisted Carbothermal Reduction of Kaolin", *Ceramics International*, Vol. 27, pp. 815-819, 2001.
 14. Niyomwas, S., "Effect of Silica Sources on Synthesis of Alumina-Mullite-SiC Composite", *Advanced Materials Research*, Vol. 488-489, pp. 607-611, 2012.
 15. Mariappan, L., Kannan, T.S., Umarji, A.M., "In situ Synthesis of Al₂O₃-ZrO₂-SiC_w Ceramic Matrix Composites by Carbothermal Reduction of Natural Silicates", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 75, pp. 284-290, 2002.
 16. Panda, P.K., Mariappan, L., Jaleel, V.A., Kann, T.S., Dubios, J., Fantozzi, G., "Carbothermal Reduction of Sillimanite", *Journal of Material Chemistry*, Vol. 6, pp. 1395-1400, 1996.
 17. Tripathi, H.S., Das, S.K., Mukherjee, B., Ghosh, A., Banerjee, G., "Synthesis and Thermo-Mechanical Properties of Mullite-Alumina Composite Derived from Sillimanite Beach Sand: Effect of ZrO₂", *Ceramics International*, Vol. 27, pp. 833-837, 2001.
 18. Luo, H.H., Zhang, F.C., Robert, S.G., "Wear Resistance of Reaction Alumina/Mullite Composites", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 478, pp. 270-275, 2008.
 19. Wahsh, M.M.S., Khattab, R.M., Awaad, M., "Thermo-Mechanical Properties of Mullite/Zirconia Reinforced Alumina Ceramic Composites", *Materials and Design*, Vol. 41, pp. 31-36, 2012.
 20. Pathak, L.C., Bandyopadhyay, D., Srikanth, S., Kumar, S., Ramahandrarao, P., "Effect of Heating Rates on Synthesis of Al₂O₃- SiC Composite by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Technique", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 84, pp. 915-920, 2001.
۲۱. رحیمی، ا.، متین، م.، "تکنولوژی سرامیک‌های ظریف، کاشی‌ها، ظروف، سرامیک‌های بهداشتی، عایق‌ها و مقره‌های الکتریکی، لعاب‌ها"، چاپ سوم، صص. ۹۰-۱۱۰، شرکت سهامی انتشار، ۱۳۸۵.