

## 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 با انبساط کم و مقاومت به شوک خوب جزء سرامیک‌های دمابالا هستند. وارد نمودن فازت‌کننده می‌تواند از مزایای فاز سرامیک چون استحکام گرم استفاده نمود. وجود کاربید سیلیسیم در سرامیک خواص ترمومکانیکی را بهبود می‌دهد. در فرآیند درجا، که در آن درجه‌های مورد نظر شکست می‌شود، کاهش می‌دهد. در این پژوهش از احیای کربوترمیک کائولین و آندالوز برای تشکیل کاربید سیلیسیم در سرامیک استفاده شد.  $C/SiO_2$  و شرایط و پارامترهای کامپوزیت از نظر ترکیب فازی، ریزساختار و خواص مکانیکی بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد زمانی که  $C/SiO_2$  و در آندالوز / و درجه حرارت در کائولین / و درجه حرارت سرامیک را افزایش دهد، تراکم سیلیسیم و تبلور فاز کاربید سیلیسیم در سرامیک افزایش می‌یابد.

واژگان کلیدی: احیای کربوترمیک، آندالوز، کائولین، 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/SiO<sub>2</sub> 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/SiO<sub>2</sub> 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<sup>۱</sup> 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/SiO<sub>2</sub> [۱۶]، نحوه و میزان فشار پرس در تراکم اولیه [۱۷]، 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 ZrO<sub>2</sub> به عنوان ماده افزودنی خواص بهتری از نمونه‌های بدون ZrO<sub>2</sub> 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

است نیز تشکیل می‌شود. سیالون هم‌چنین برخلاف فازهایی نظیر آلومینا در برابر فلزات مذاب غیرآهنی مقاومت به ترشوندگی و مقاومت به سایش خوبی را از خود نشان می‌دهد. 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 نمونه‌های 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 نسبت‌های مولی ۳/۵ و  $C/SiO_2 = 5/5$  به‌روش تر در یک آسیای جارمیل<sup>۲</sup> مخلوط و همگن‌سازی شد. فرایند همگن‌سازی به‌مدت ۸ ساعت و با سرعت ۵۰rpm و با استفاده از گلوله‌های آلومینایی انجام پذیرفت. درصد وزنی هر یک از مواد در مخلوط اولیه برحسب نسبت مولی مورد استفاده در جدول ۲ آورده شده است.

دوغاب حاصل از جارمیل به‌مدت ۲۴ ساعت درون خشک‌کن با دمای  $110 \pm 5$  درجه‌سانتی‌گراد قرار گرفت و پس از خشک شدن از الک با مش ۲۷۰ عبور داده شد. به پودر حاصل ۵ درصد چسب CMC به‌عنوان بایندر اضافه شد و مخلوط سپس تحت پرس با فشار ۱۰۰MPa قرار گرفت تا قرص‌هایی به قطر ۵۰ و ضخامت ۴ میلی‌متر تهیه شود. قرص‌های به‌دست 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 نمونه‌های کائولینیتی و آندالوزیتی به‌ترتیب در دماهای

کامپوزیت تا میزان دو الی سه برابر نسبت به آلومینای خالص است. به‌دلیل ضریب انبساط گرمایی پایین و نزدیک به هم  $Al_2O_3$ ،  $ZrO_2$  و مولایت امروزه زیرکن به‌عنوان یک ماده آلومینوسیلیکاتی به‌همراه آلومینا و کربن مورد احیای کربوترمیک قرار می‌گیرد و کامپوزیت با زمینه مولایت - آلومینا - زیرکونیا و فاز استحکام‌دهنده کاربیدسیلیسیم را تشکیل می‌دهد که خواص ترمومکانیکی قابل‌توجهی را داراست [۱۷، ۱۹]. به‌همین دلیل این نوع کامپوزیت‌ها گزینه مناسبی برای استفاده در صنعت دیرگداز، به‌خصوص زمانی که خواص مکانیکی و مقاومت به شوک‌گرمایی بالایی نیاز باشد، هستند. اثر سرعت پخت بر ساخت کامپوزیت‌های  $Al_2O_3-SiC$  نیز مورد بررسی قرار گرفته که مویید وجود یک سرعت بهینه برای ساخت کامپوزیت موردنظر است [۲۰]، به‌طوری که در سرعت‌های بالا فرصت کافی برای تکمیل واکنش تف‌جوشی وجود ندارد و در سرعت‌های پایین احتمال درشت‌دانه شدن کامپوزیت نهایی و در نتیجه افت خواص زیاد است.

بررسی اثر تغییرات دمای پخت بر فازهای تشکیل شده از ماده اولیه سیلیمانیت نشان می‌دهد که در دمای کم‌تر از ۱۶۵۰ درجه‌سانتی‌گراد فقط فاز مولایت وجود دارد و تشکیل فازهای  $Al_2O_3$ - و  $SiC$ - از دمای ۱۶۵۰ درجه‌سانتی‌گراد شروع می‌شود و در دمای ۱۷۰۰ درجه‌سانتی‌گراد شدت می‌یابد [۱۶]. هم‌چنین اثر نوع کربن اولیه مورد استفاده (کربن سیاه و زغال چوب فعال‌شده) مورد مطالعه قرار گرفته است که نشان‌دهنده غالب بودن فاز  $Al_2O_3$ - و  $SiC$ - و مقدار جزئی فاز مولایت با حضور کربن سیاه به‌عنوان احیاکننده و غالب بودن فاز مولایت با حضور زغال چوب فعال‌شده است [۱۶]. این موضوع می‌تواند به‌دلیل دخالت ناخالصی‌های موجود در زغال چوب باشد که اجازه کامل شدن واکنش‌ها را نمی‌دهند. در همین پژوهش اثر نوع اتمسفر (آرگون و نیتروژن) نیز مورد مطالعه قرار گرفته است که نشان می‌دهد در اتمسفر نیتروژن علاوه بر فازهای یاد شده فاز سیالون که نوعی دیرگداز با خواصی هم‌چون استحکام دما بالا و مقاومت به شوک‌گرمایی

جدول ۱- ترکیب شیمیایی مواد اولیه مورد استفاده

L.O.I	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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/SiO<sub>2</sub> معادل

C/SiO <sub>2</sub>	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. به‌عبارتی کائولینیت با از دست دادن آب مولکولی خود تجزیه می‌شود و ماده تقریباً بی‌شکلی را به‌نام متاکائولن به‌وجود می‌آورد [۲۱]. در ادامه لایه‌های متاکائولن متراکم می‌شوند و فازی را از نوع اسپینل به‌وجود 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 به‌نام مولایت تبدیل می‌شود [۱۱، ۲۱]. سیلیس آزاد شده در ادامه با

#### ۲-۲- آزمایش‌ها و ارزیابی خواص

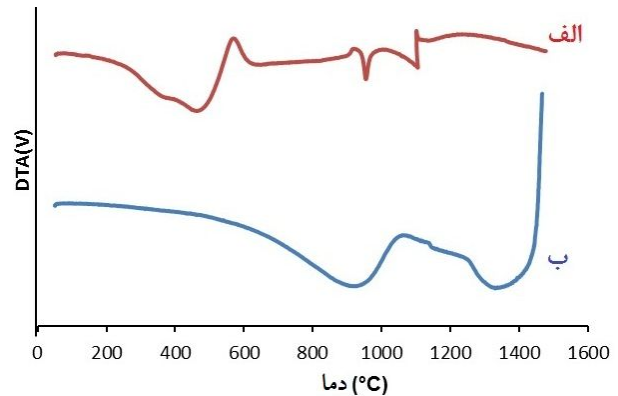
برای تعیین دمای مولایتی شدن و تشکیل کاربیدسیلیسیم نمونه‌هایی از مخلوط اولیه مورد تحلیل حرارتی<sup>۳</sup> و وزنی<sup>۴</sup> (مدل Bahr ThermoanalytSTA504) تحت اتمسفر آرگون (دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۱۰ °C/min) قرار گرفت تا بدین ترتیب حداقل دمای لازم برای کلسیناسیون و پخت مشخص شود. نمونه‌های تحلیل گرمایی و پخت‌شده برای تعیین ترکیب فازی مورد تحلیل پراش اشعه ایکس<sup>۵</sup> (مدل Philips 1500D) قرار گرفت. مشاهدات ریزساختاری نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۶</sup> (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<sup>۳</sup> انجام گرفت. در اندازه‌گیری خواص حداقل

مختلف سیلیس در هنگام سردکردن 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 درجه‌سانتی‌گراد را نشان می‌دهد که مربوط به مولایتی شدن است و یک قله مربوط به احیای کربوترمیک و تشکیل کاربیدسیلیسیم در دمای نزدیک به ۱۳۵۰ درجه‌سانتی‌گراد دیده می‌شود.

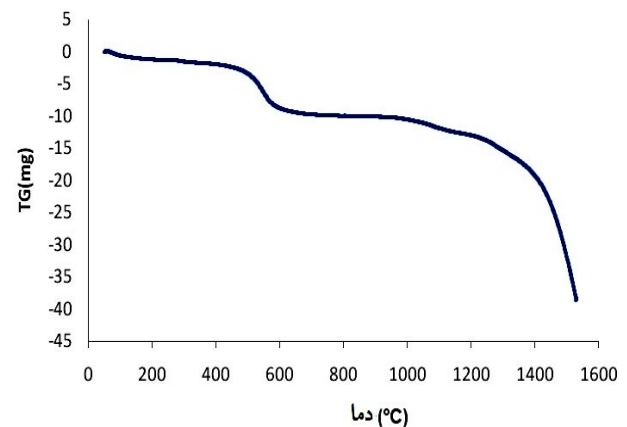
در مورد آندالوزیت هرچند مولایتی شدن از دمای کم‌تری شروع می‌شود (۷۰۰ درجه‌سانتی‌گراد)، که می‌تواند به دلیل وجود ناخالصی‌ها باشد، اما تا دمای ۱۱۰۰ درجه‌سانتی‌گراد ادامه می‌یابد و پس از آن احیای کربوترمیک و تشکیل کاربیدسیلیسیم شروع می‌شود و تا ۱۴۰۰ درجه‌سانتی‌گراد ادامه می‌یابد. این نشان از سخت‌تر مولایتی 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 درجه‌سانتی‌گراد 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

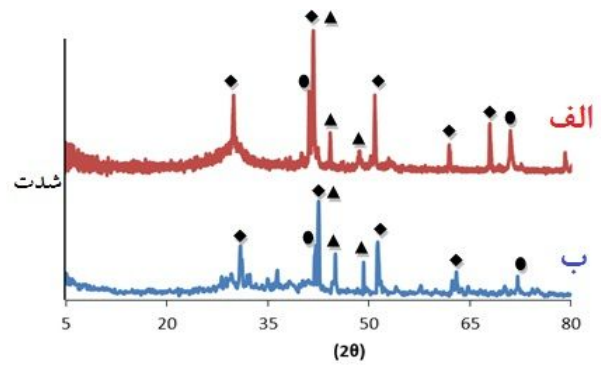


شکل ۲- تحلیل وزنی نمونه K5.5 تف‌جوشی شده در اتم‌سفر آرگون

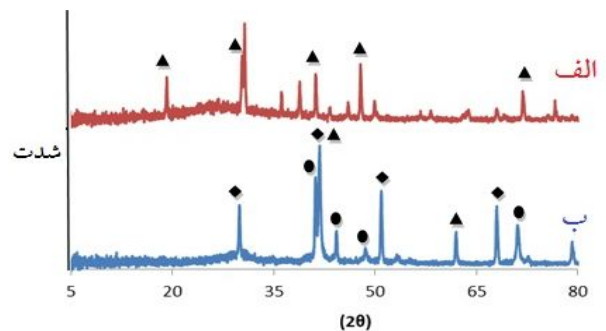
کربن واکنش می‌دهد و موجب تکمیل واکنش احیای کربوترمیک می‌شود. احیای کربوترمیک در دمای بالاتر از ۱۱۰۰ درجه‌سانتی‌گراد انجام و کاربیدسیلیسیم شکل می‌گیرد. تحلیل وزنی نمونه K5.5 (شکل ۲) کاهش وزن قابل توجهی به‌خصوص در دماهای بالاتر از خود نشان می‌دهد که می‌تواند مربوط به مصرف کربن و شکل‌گیری CO در فرایند احیای 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 درجه‌سانتی‌گراد 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.

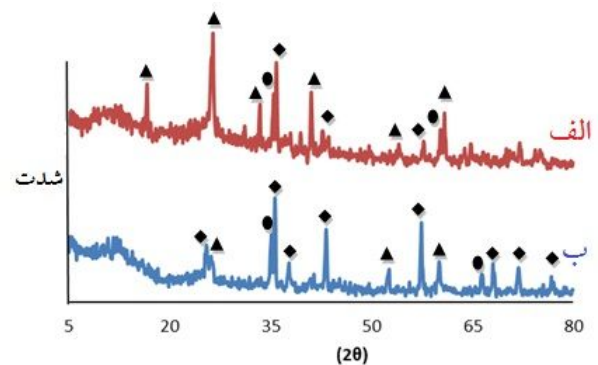
در طیف پرتوی ایکس برای نمونه K5.5 تفجوشی شده در اتمسفر بدون لایه محافظ (شکل ۴- الف) در دمای  $1550^{\circ}$  درجه‌سنتی‌گراد فقط فاز مولایت دیده شده که می‌تواند نقش اتمسفر هوا در اکسیداسیون و جلوگیری از تشکیل کاربیدسیلیسیم را نشان دهد در حالی که برای لایه محافظ برای همان نمونه (شکل ۴- ب) فازهای آلومینا، 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  $1550^{\circ}$  درجه‌سنتی‌گراد (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  $3/5$  به  $5/5$  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  $1600^{\circ}$  درجه‌سنتی‌گراد: 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  $1550^{\circ}$  درجه‌سنتی‌گراد: الف) K5.5 در اتمسفر هوا و ب) K5.5 در بستر محافظ  
▲: مولایت ◆: کوراندوم ●: کاربید سیلیسیم

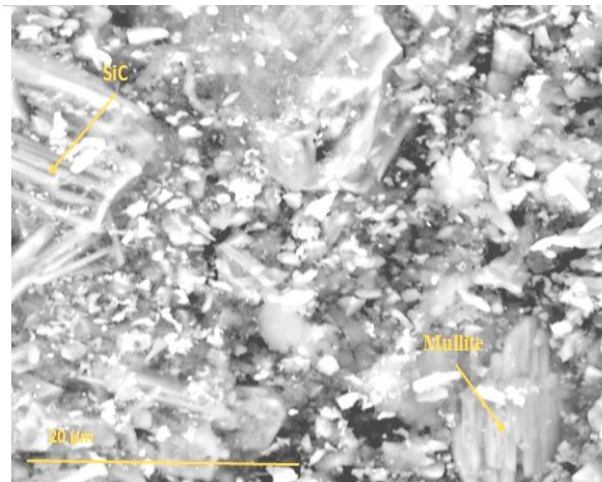


شکل ۵- تحلیل پرتوی ایکس نمونه‌های تفجوشی شده در بستر محافظ: الف) A3.5 در دمای  $1600^{\circ}$  درجه‌سنتی‌گراد و ب) K3.5 در دمای  $1550^{\circ}$  درجه‌سنتی‌گراد  
▲: مولایت ◆: کوراندوم ●: کاربید سیلیسیم

### ۳-۳- ریزساختار

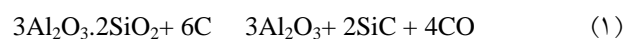
در تأیید نتایج XRD برای نمونه A3.5 که فاز غالب مولایت است تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (شکل ۶) به خوبی غالب بودن فاز مولایت را تأیید می‌کند. مکانیزم تولید مولایت به صورت زیر تخمین زده شده است.

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.



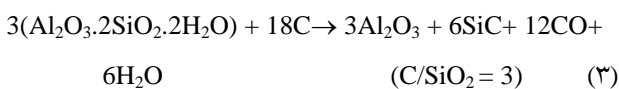
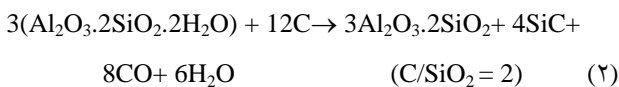
با مقایسه نتایج تحلیل پرتوی ایکس برای نمونه‌های A5.5 (شکل ۳- ب) و A3.5 (شکل ۵- الف) تف‌جوشی شده در بستر محافظ در دمای ۱۶۰۰ درجه‌سانتی‌گراد دیده می‌شود که برای نمونه A5.5 فاز کوراندوم غالب و تعداد و شدت قله‌های کاربیدسیلیسیم محسوس‌تر است که می‌تواند عمل‌کرد بستر محیط احیایی قوی‌تر با نسبت  $C/SiO_2=5.5$  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.



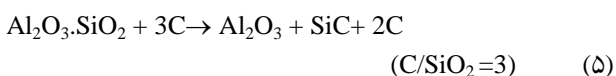
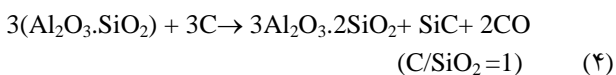
کاربیدسیلیسیم فراهم تر است.

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.

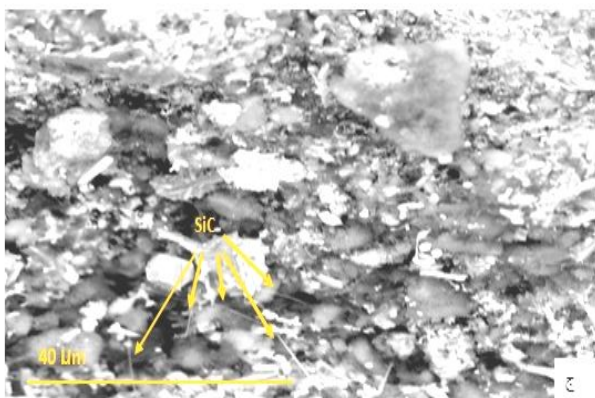
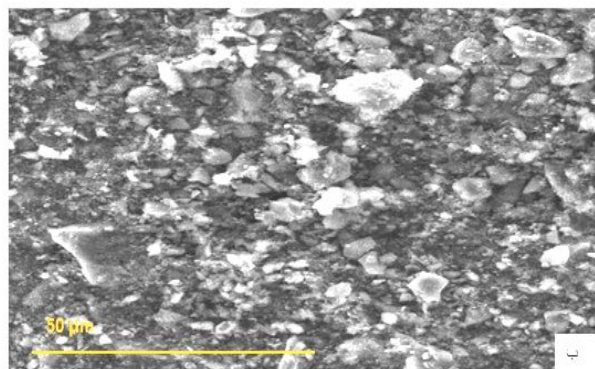
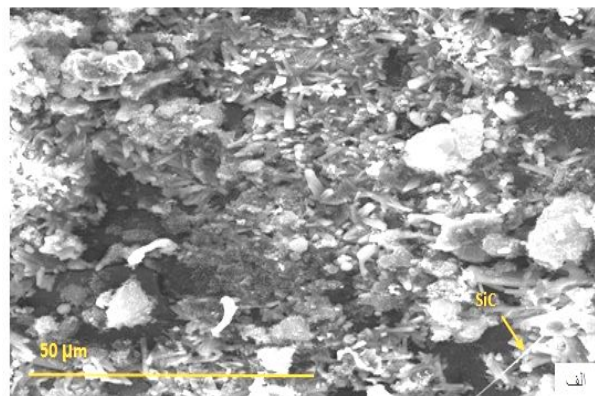
واکنش های احیای کربوترمیک کائولینیت زمانی که فاز نهایی مولایت (واکنش ۲) و آلومینا باشد (واکنش ۳) به قرار زیر است:



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 سنتیک 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 سنتیکی 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

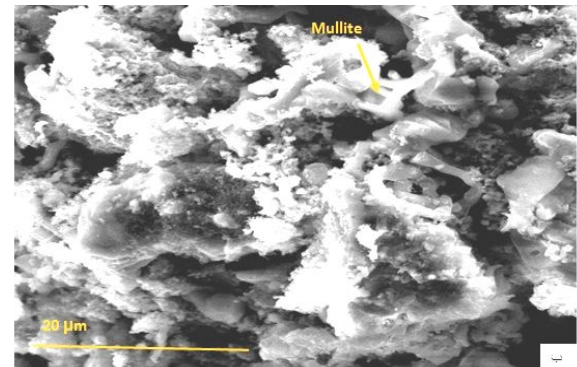
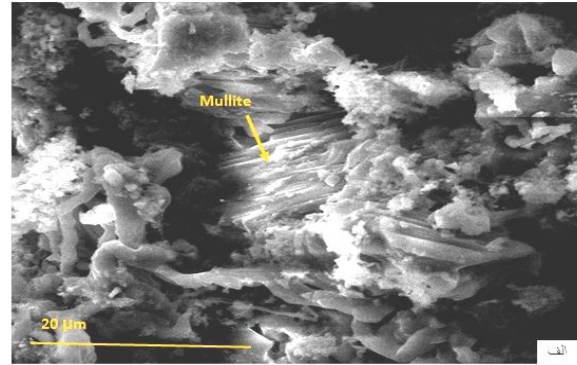
باقی مانده و قابلیت احیایی و تشکیل کاربیدسیلیسیم و همین طور نتایج مربوط به خواص مکانیکی و فیزیکی با هم در نظر گرفته شود. به طوری که برای کائولینیت با نسبت ۳/۵، دگرگونی های فازی و ریزساختاری کامل است که کامپوزیتی با زمینه آلومینا و کاربیدسیلیسیم نتیجه می دهد، اما برای آندالوزیت در نسبت ۵/۵، شرایط برای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



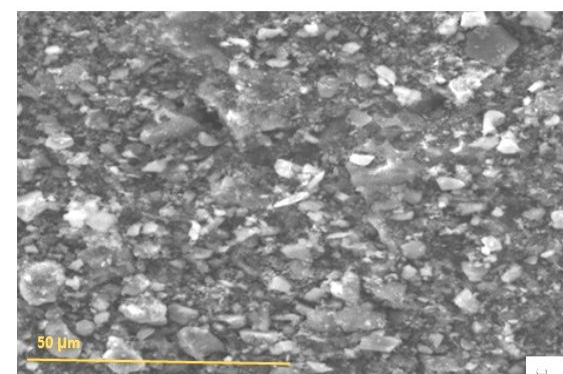
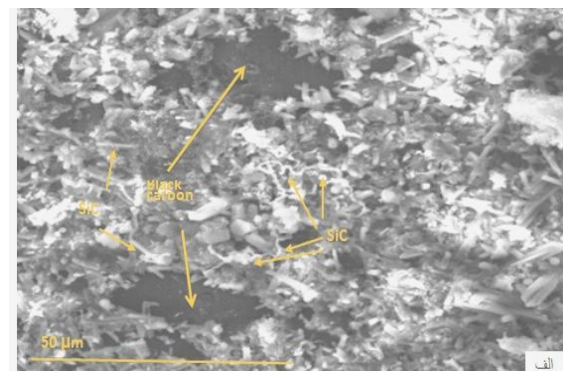
آندالوزیت نیاز به نسبت ۱ (واکنش ۴) است. به همین دلیل در نسبت یکسان از  $C/SiO_2$  برای آندالوزیت تمایل به زمینه مولایتی در کامپوزیت بیش تر است.

### 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 هردو نمونه آندالوزیتی و کائولینیتی تراکم‌پذیری و استحکام کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل افزایش درصد کربن باقی‌مانده یا افزایش تخلخل به‌خاطر اکسیداسیون بیش‌تر 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 بیش‌تر 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 بیش‌تر پر شده و چگالی و پیروی آن استحکام کامپوزیت بالا می‌رود. تراکم‌پذیری نمونه‌ها معمولاً با تف‌جوشی حالت جامد به‌همراه مقدار کمی فاز شیشه‌ای که در اثر وجود ناخالصی‌ها به‌وجود 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 قابلیت‌احیایی و تشکیل کاربیدسیلیسیم این تفاوت چندان زیاد به‌نظر نمی‌رسد به‌طوری‌که 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

دمای پخت ۱۵۵۰ درجه سانتی گراد و نمونه‌های کامپوزیتی حاصل از آندالوزیت در نسبت ۵/۵ و دمای پخت ۱۶۰۰ درجه سانتی گراد 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.

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

### نتیجه‌گیری

۱- 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.

۲- نمونه‌های کامپوزیتی حاصل از کائولینیت در نسبت ۳/۵ و

### منابع

۱. فتیحه، 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، صص. ۸۰-۷۴، ۱۳۹۰.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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., "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiC<sub>w</sub> 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 ZrO<sub>2</sub>", *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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 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.