

# سنتز $\beta$ -سیالون با استفاده از نیتروژن دهی آلومینوترمیک آندالوزیت

حسین جغتایی<sup>۱</sup>، محسن صادقیور مطلق<sup>۱</sup>، مهدی قاسمی کاکرودی<sup>۲</sup>، حسین آقاجانی<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه تبریز، دانشکده مکانیک، گروه مهندسی مواد، تبریز، ایران

۲- استادیار، دانشگاه تبریز، دانشکده مکانیک، گروه مهندسی مواد، تبریز، ایران

hj.ceram.88@ms.tabrizu.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۴/۱۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۹/۲۶)

## چکیده

فاز  $\beta$ -سیالون دارای خواص مفید و کاربردهای فراوان در زمینه مهندسی است. این فاز را می توان به وسیله احیای آلومینوترمیک و نیتريداسیون آلومینوسیلیکات ها مانند آندالوزیت ( $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) سنتز کرد، لذا در این پژوهش تاثیر دمای عملیات حرارتی روی میزان فاز  $\beta$ -سیالون سنتز شده، مقدار Z و پارامترهای شبکه (a,c) و همچنین نوع و میزان دیگر فازها مورد بررسی قرار گرفت. بر این اساس پنج دمای مختلف ۱۵۲۳، ۱۶۲۳، ۱۷۲۳، ۱۸۲۳ و ۱۹۲۳ کلون به کار گرفته شد. برای تشکیل  $\beta$ -سیالون، آلومینیوم و آندالوزیت با نسبت ۰/۳۵ به ۱ در این دماها قرار گرفت. فازهای تشکیل شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه X مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این بررسی ها بیانگر این موضوع است که با افزایش دما، میزان فاز  $\beta$ -سیالون تشکیل شده و مقدار Z افزایش می یابد. همچنین یک رابطه خطی خوبی بین پارامترهای شبکه (a,c) و مقدار Z وجود دارد.

## واژه های کلیدی:

$\beta$ -سیالون، آندالوزیت، دمای سنتز، مقدار Z، پارامترهای شبکه

## ۱- مقدمه

$\beta$ -سیالون،  $\alpha$ -سیالون، O-سیالون، J یا X-سیالون و چند گونه های<sup>۱</sup> سیالون است [۲].  $\beta$ -سیالون ساختاری مشابه با  $\beta$ - $Si_3N_4$  دارد. جانشینی Al-O با Si-N در  $\beta$ - $Si_3N_4$  باعث تبدیل  $\beta$ - $Si_3N_4$  به  $\beta$ -سیالون با فرمول عمومی  $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$  (0 < z < 4.2) می شود [۳] که در این فرمول، مقدار Z نشان دهنده جایگزینی Si-N با Al-O است. سلول واحد  $\beta$ -سیالون دو برابر سلول واحد  $\beta$ - $Si_3N_4$  است [۴].  $\beta$ -سیالون نسبت به دیگر سرامیک ها دارای چقرمگی بالاتری است که

سیالون ها جزء سرامیک های مهندسی اکسی نیتريدی هستند که دارای خواصی چون استحکام بالا، مقاومت به شوک حرارتی عالی، مقاومت به سایش فوق العاده، مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون خوب، ضریب انبساط حرارتی پایین، سبک بودن، عایق الکتریسته، هدایت حرارتی بالا و سختی بالا هستند که با توجه به شکل دهی آسان آن نسبت به سرامیک هم خانواده اش  $Si_3N_4$  در دهه های اخیر مورد توجه خاصی قرار گرفته است [۱]. سیالون دارای فازهای مختلفی با خواص متنوعی مانند

دما یک پارامتر بسیار تاثیرگذار روی تغییرات مقدار  $Z$  در  $\beta$ -سیالون می‌باشد. تغییرات مقدار  $Z$  باعث تغییر در خواص  $\beta$ -سیالون می‌شود. به‌عنوان مثال با افزایش مقدار  $Z$  مدول یانگ، استحکام، هدایت حرارتی، سختی کاهش می‌یابد و ضریب اصطکاک افزایش می‌یابد [۱۲]. همان‌طور که در دیاگرام فازی سیستم Si-Al-O-N شکل (۱) مشاهده می‌شود،  $\beta$ -سیالون ناحیه وسیعی از نمودار را تشکیل می‌دهد که دلیل آن به اختلاف اندک طول پیوندهای Si-N (۰/۱۷۳nm) و Al-O (۰/۱۷۵nm) مربوط می‌شود، ولی همین اختلاف اندک باعث تغییرات پارامترهای شبکه می‌شود. به‌عبارت دیگر با تغییرات مقدار  $Z$ ، پارامتر شبکه تغییر می‌کند [۲]. سنتز  $\beta$ -سیالون از ترکیبات آلومینوسیلیکاتی مانند کائولینیت، دیاتومیت، بنتونیت و ... توسط چندین محقق بررسی شده است [۷ و ۱۱ و ۱۳ - ۲۰]. در این پژوهش عمل احیا و نیتريداسیون آندالوزیت (کانی غنی از آلومینا) بررسی شده است. آندالوزیت یک مینرال آلومینوسیلیکاتی با سیستم کریستالی اورتورومیک می‌باشد و دارای خواصی همچون پایداری حجمی عالی در دمای بالا، استحکام مکانیکی، مقاومت به شوک حرارتی و مقاومت به خزش می‌باشد [۲۱].

## ۲- مواد و روش تحقیق

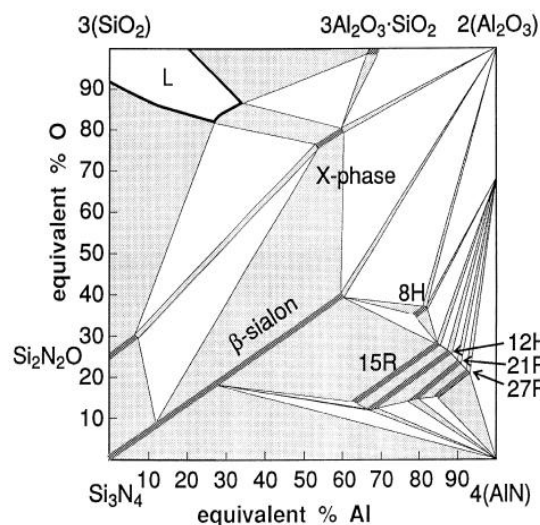
مینرال مورد استفاده در این پژوهش آندالوزیت با اندازه ذره ۳۵۰-۵۰ میکرون می‌باشد. آنالیز شیمیایی آن در جدول (۱) نشان داده شده است. از آلومینیوم با خلوص بالای ۹۹٪ و اندازه ذره زیر ۴۴ میکرون (مش ASTM۳۲۵) به‌عنوان ماده احیا کننده استفاده شده است. برای تولید  $\beta$ -سیالون از فرآیند احیای آلومینوترمیک آندالوزیت در حضور گاز نیتروژن به‌عنوان گاز نیتريد کننده استفاده شد.

جدول (۱): آنالیز شیمیایی آندالوزیت

ترکیبات	درصد وزنی (%wt)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۶۱/۹
SiO <sub>2</sub>	۳۶/۸
سایر ترکیبات	۱/۳

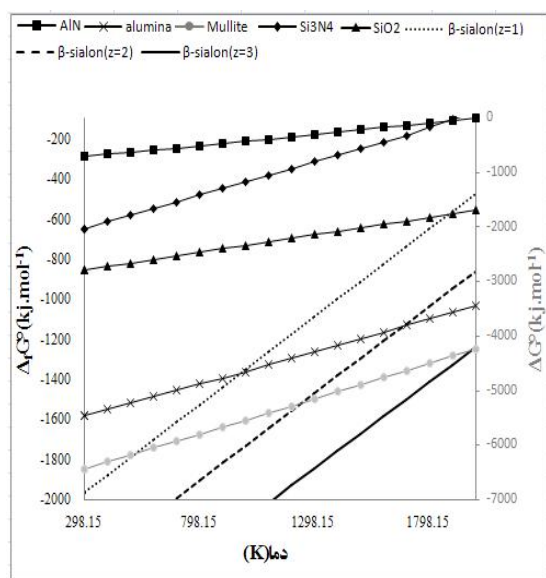
می‌تواند در بسیاری از کاربردها که سرامیک‌ها را به دلیل چقرمگی پایین کنار می‌گذارند مورد استفاده قرار گیرد.

$\alpha$ -سیالون (Me-Si-Al-O-N) دارای ساختار  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و همانند  $\beta$ -سیالون دارای سیستم کریستالی هگزاگونال است که به‌وسیله یک عنصر اضافی مانند لیتیم، منیزیم، کلسیم، ایتیم و فلزات معدنی کمیاب به‌جز لانتانیم، سریم، پرازیم و یوپریم پایدار می‌شود [۵ و ۴]. O-سیالون فاز غنی از Si است که فرمول آن مطابق با  $Si_{2-x} Al_x O_{1+x} N_{2-x}$  ( $0 < x < 0.4$ ) بوده و ساختار آن از Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O به‌دست آمده است و دارای سیستم کریستالی اورتورومیک می‌باشد [۶ و ۷]. J یا X-سیالون دارای سیستم‌های کریستالی اورتورومیک، مونوکلینیک یا تری کلینیک است و فرمول‌های معروف آن به‌صورت Si<sub>12</sub>Al<sub>18</sub>O<sub>39</sub>N<sub>8</sub> و Si<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub>، Si<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>، Si<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N است [۸ و ۹]. در گوشه پایین سمت راست دیاگرام فازی SiAlON شکل (۱) شش ترکیب با نام چند گونه‌های سیالون وجود دارند که دارای ساختار ورتزیتی AlN و سیستم کریستالی رومبوهدرال و هگزاگونال هستند و با فرمول شیمیایی M<sub>m</sub>X<sub>m+1</sub> (M = Al, Si; X = N, O; m = 4, 5, 6, 7, 9, 11) نشان داده شده و با علائم 8H، 15R، 21R، 27R و 2H<sup>0</sup> نامگذاری می‌شوند [۱۰]. حرف H به معنای هگزاگونال و حرف R به معنای رومبوهدرال است.



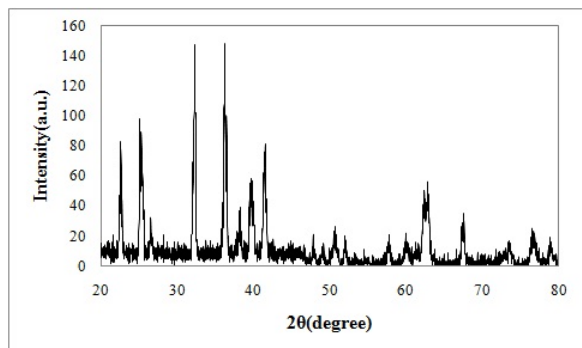
شکل (۱): دیاگرام فازی Si-Al-O-N در دمای ۱۷۰۰-۱۷۳۰K [۱۱]

نمودار فاز  $\beta$ -سیالون پایداری بالایی نسبت به دیگر فازها (به جز مولایت) دارد که یک عامل مساعد در تشکیل این فاز است. در این نمودار انرژی آزاد تشکیل مقادیر مختلف Z برای  $\beta$ -سیالون در دماهای مختلف مقایسه شده است و نشان دهنده این مطلب است که  $\beta$ -سیالون با مقدار Z بیشتر، از پایداری بالاتری برخوردار است.



شکل (۲): نمودار انرژی آزاد گیبس تشکیل استاندارد نسبت به دما [۲۲]

نتایج پراش اشعه X از ماده اولیه مورد استفاده حاکی از آن است که آندالوزیت مورد استفاده خلوص بالایی دارد و الگوی XRD در شکل (۳) نشان دهنده نزدیک بودن آنالیز شیمیایی آن به مقدار استوکیومتری  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  است.



شکل (۳): الگوی XRD آندالوزیت

گاز نیتروژن مورد استفاده دارای خلوص بالای ۹۹/۹۹۹۵٪ و میزان  $\text{O}_2$ ،  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{H}_2$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CO}$  و  $\text{CH}_4$  آن کمتر از ۴/۶ ppm بود. پیش از سنتز، آلومینیوم و آندالوزیت به نسبت ۰/۳۵ به ۱ به مدت ۱۵۰ دقیقه در آسیاب سیاره‌ای آسیاب می‌شود. پس از آسیاب کاری اندازه ذرات مواد اولیه به زیر ۴۴ میکرون (مش ASTM۳۲۵) رسیده است. سپس ترکیب حاصله درون بوته قایقکی از جنس آلومینا و در مرکز کوره کنترل اتمسفر با تیوب آلومینایی افقی و المنت  $\text{MoSi}_2$  قرار داده می‌شود. دماهای مورد استفاده ۱۵۲۳، ۱۶۲۳، ۱۷۲۳، ۱۸۲۳ و ۱۹۲۳ کلوین بود. سرعت گرمایش  $5/17^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  است و زمان در دمای بیشینه، ۲ ساعت و فشار گاز نیتروژن برابر با ۱۰۱۳۲۵ پاسکال در نظر گرفته شد. برای شناسایی فازهای مختلف از روش پراش اشعه X (XRD) استفاده شده است. همچنین برای تخمین میزان نیمه کمی فازها با استفاده از الگوی پراش اشعه X و بر اساس درصد حجمی از رابطه زیر استفاده گردید [۱۰].

$$A (\text{v}\%) = [I_A / (I_A + I_B + I_C + I_D + \dots)] \times 100\% \quad (1)$$

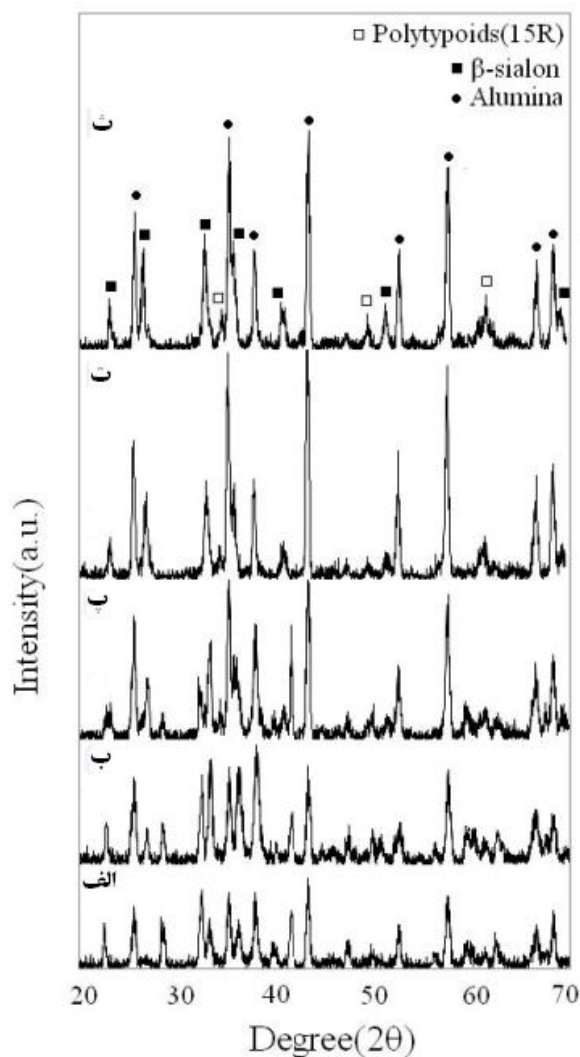
در این رابطه A, B, C, D نمایانگر فازهای موجود و I نشان دهنده شدت بیشینه در الگوی XRD است. همچنین برای بررسی درصد تغییرات وزن نسبی با دقت  $10^{-2}$  گرم (تحت شرایط آزمایش در دماهای ۱۵۲۳ تا ۱۹۲۳ کلوین و اتمسفر نیتروژنی) نمونه‌های قرصی شکل با قطر ۲۲ و ارتفاع ۷ میلی‌متر با استفاده از پرس تک محوری و فشار اعمالی ۳۷ MPa تولید شد. با استفاده از جداول ترمودینامیکی JANAF، انرژی آزاد گیبس استاندارد تشکیل برای ترکیب‌های مختلف محاسبه شدند [۲۲].

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مطالعات فازی

شکل (۲) نمودار تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد تشکیل  $(\Delta G_f^\circ)$  بر حسب دما را نشان می‌دهد. در این شکل تمام فازهایی که احتمال تشکیل شدن دارند، آورده شده است. بر اساس این

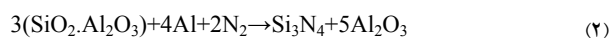
۱۵۲۳ K توجیه پذیر است. همان‌طور که در نمودار شکل (۵) مشاهده می‌شود فقط درصد فازهای سیالون یعنی 15R و  $\beta$ -سیالون با ازدیاد دما فزونی یافته است و از مقدار فازهای سیلیکون، آندالوزیت و  $\text{AlN}$  کاسته می‌شود. آلومینا هم تا دمای ۱۸۲۳K افزایش و سپس کاهش می‌یابد.



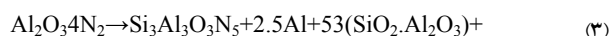
شکل (۴): الگوی XRD فازهای مختلف در دماهای: الف) ۱۵۲۳K، ب) ۱۶۲۳ K، پ) ۱۷۲۳K، ت) ۱۸۲۳ K و ث) ۱۹۲۳ K.

با ازدیاد دما تا ۱۶۲۳ K مقدار جزئی فاز  $\beta$ -سیالون تشکیل می‌شود که آن را می‌توان به وسیله معادلات (۸) تا (۱۰) توجیه کرد.

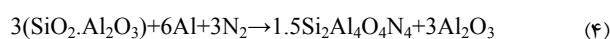
با توجه به معادلات (۲) تا (۴) که نشان‌دهنده واکنش‌های استوکیومتری نیتريداسیون آندالوزیت و تولید  $\beta$ -سیالون هستند، می‌توان دریافت که با افزایش نسبت وزنی آلومینیوم به آندالوزیت، به میزان بیشتری از  $\beta$ -سیالون می‌توان دست یافت.



$$[\text{Al}/(\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3)=0.22]$$



$$[\text{Al}/(\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3)=0.28]$$



$$[\text{Al}/(\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3)=0.33]$$

شکل (۴) نشان‌دهنده الگوهای XRD فازهای تشکیل شده در دماهای مختلف است. همان‌طور که مشاهده می‌شود فازهای اصلی تولید شده  $\beta$ -سیالون و آلومینا می‌باشد. در دماهای پایین تر  $\text{AlN}$  و  $\text{Si}$  نیز تولید شده است. شروع تشکیل  $\beta$ -سیالون در دمای ۱۶۲۳ K می‌باشد و در دمای ۱۹۲۳ K به مقدار بیشینه می‌رسد. علاوه بر  $\beta$ -سیالون، فاز چندگونه سیالون (15R) نیز در دمای بالا به‌طور جزئی تشکیل می‌شود. نکته قابل توجهی که از شکل (۴) می‌توان دریافت، این است که اثری از فاز مولایت وجود ندارد. وجود مقدار زیاد آلومینیوم نسبت به آندالوزیت در ترکیب باعث احیای آندالوزیت شده و از تجزیه شدن آندالوزیت به مولایت جلوگیری می‌کند.

### ۳-۲- تاثیر دما روی نوع و میزان فازهای تشکیل شده

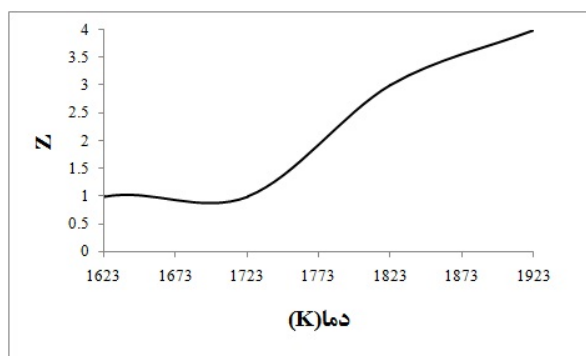
واکنش‌هایی که در طی گرمایش تا دمای ۱۵۲۳K در سیستم آندالوزیت-آلومینیوم-نیتروژن اتفاق می‌افتد، به صورت زیر است [۲۳]:



بر اساس این معادلات وجود فازهای  $\text{AlN}$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Si}$  در دمای

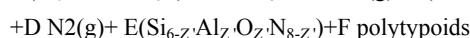
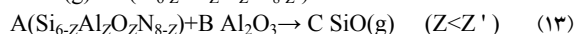
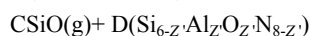
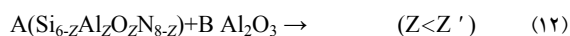
### ۳-۳- رابطه بین دما و مقدار Z

بر اساس نتایج حاصل از الگوهای XRD شکل (۴)، با افزایش دما مقدار Z افزایش می‌یابد. شکل (۶) نشان‌دهنده تغییرات Z نسبت به دما است. همان‌طور که در شکل (۶) دیده می‌شود از دمای ۱۷۲۳ K به بعد، با افزایش دما مقدار Z به صورت تقریباً خطی افزایش می‌یابد. دلیل این مساله تشکیل گاز SiO در سیستم است.



شکل (۶): نمودار تغییرات مقدار Z نسبت به دما

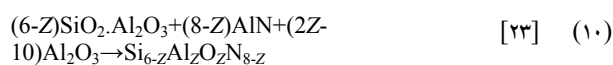
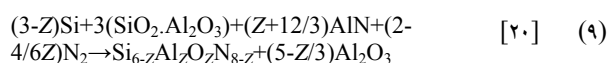
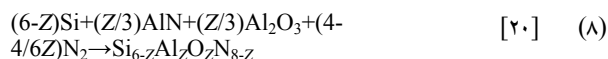
معادلات (۱۲) و (۱۳) نشان‌دهنده افزایش مقدار Z به واسطه فرار گاز SiO از ترکیب، حین حرارت دهی است.



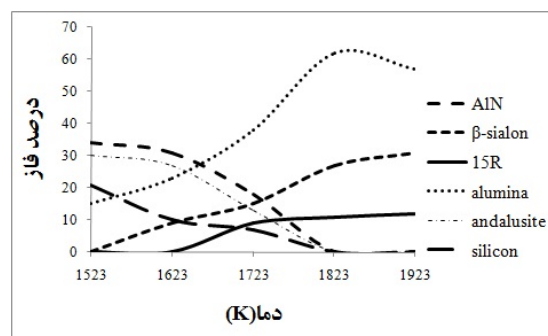
نتایج کاهش وزن نیز حاوی نکات قابل توجهی است. جدول (۲) نشان‌دهنده کاهش وزن نسبی نمونه‌های پرس شده قبل و بعد از زینتر در دماهای مختلف است.

جدول (۲): درصد تغییرات وزنی نسبی به دما

دما (K)	(%) درصد تغییرات وزن نسبی
۱۵۲۳	۰/۸
۱۶۲۳	-۴/۸
۱۷۲۳	-۵
۱۸۲۳	-۱۱
۱۹۲۳	-۱۶

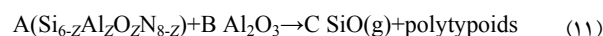


از آنجایی که با مصرف آندالوزیت، Si و AlN، میزان فاز  $\beta$ -سیالون زیاد می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که معادله (۹)، واکنشی موجه‌تر نسبت به معادلات (۸) و (۱۰) برای تولید  $\beta$ -سیالون است. همچنین کاهش و افزایش جزئی فازهای  $\beta$ -سیالون،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\beta$ -سیالون، احتمالاً به دلیل وجود مقدار اندکی از فاز آمورف سیلیسی و واکنش آن با  $\text{Al}_2\text{O}_3$  در حضور گاز نیتروژن است که منجر به تولید  $\beta$ -سیالون می‌شود.



شکل (۵): نمودار درصد فاز نسبت به دما

در دمای ۱۷۲۳ K علاوه بر فازهای موجود فاز چندگونه سیالون (15R) نیز مشاهده می‌شود. در این دما و دماهای بالاتر سیلیکون به صورت مذاب وجود دارد ( $T_m = 1683 \text{ K}$ ) و می‌تواند سیالان پیدا کند و فازهایی را که بر سر راه دارد، در خود حل نماید، در نهایت فاز چندگونه سیالون (15R) درون این سیستم اشباع شده و رسوب می‌کند [۱۰]. در دماهای بالاتر (۱۹۲۳ K و ۱۸۲۳ K) واکنش (۱۱) به تشکیل 15R کمک می‌کند:



معادلات (۱۵) و (۱۶) این مطلب را به خوبی نشان می‌دهند:

$$a=0.020 Z+7.612 \quad (R=0.9904) \quad (15)$$

$$c=0.017 Z+2.917 \quad (R=0.9959) \quad (16)$$

افزایش مقدار  $Z$  سبب افزایش پیوندهای Al-O ( $0.175\text{nm}$ ) و کاهش پیوندهای Si-N ( $0.173\text{nm}$ ) در ساختار  $\beta$ -سیالون می‌شود. در نتیجه به دلیل بزرگتر بودن طول پیوند در Al-O نسبت به Si-N، مقدار پارامترهای شبکه و حجم سلول واحد افزایش می‌یابد.

#### ۴- نتیجه گیری

بر اساس مطالعات ترمودینامیکی، فاز  $\beta$ -سیالون از پایداری بالایی در دماهای مختلف برخوردار است که این موضوع یک عامل مساعد در تولید این فاز است. با افزایش دما میزان فاز  $\beta$ -سیالون، همچنین مقادیر  $Z$  این فاز به دلیل فرار گاز SiO از ساختار  $\beta$ -سیالون افزایش می‌یابد. در دماهای بالا ترکیب شامل فازهای  $\beta$ -سیالون و آلومینا به همراه فاز جزئی چندگونه سیالون (15R) می‌باشد. افزایش مقدار  $Z$  توام با افزایش پارامترهای شبکه ساختار است و رابطه تقریباً خطی بین آن‌ها برقرار است.

#### ۵- مراجع

- [1] D. Bloor, R. J. Brook, M. C. Flemings, S. Mahajan, "The Encyclopedia of Advanced Materials", Pergamon Press, 1994
- [2] V. Zabolotskii, N. V. Dolgushev, S. A. Suvorov, "Thermodynamic Properties of  $\beta$ -Sialon", Inorganic Materials, Vol. 38, No. 3, pp. 224-226, 2002.
- [3] R. B. Heimann, "Classic and Advanced Ceramics", WILEY-VCH Verlag GmbH and Co.KGaA, 2010.
- [4] V. A. Izhevskiy, L. A. Genova, J. C. Bressiani, F. Aldinger, "Progress in SiAlON Ceramics", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 20, pp. 2275-2295, 2000.
- [5] G. Z. Cao, R. Metselaar, " $\alpha$ -Sialon Ceramics: A Review", Chemistry of Materials, Vol. 3, No. 2, pp. 242-252, 1991.
- [6] H. Wada, M. J. Wang, "Phase Relationship Between  $\beta$ -and O-Sialon at 1623 K", Journal of Materials Science, Vol. 28, pp. 669-676, 1993.

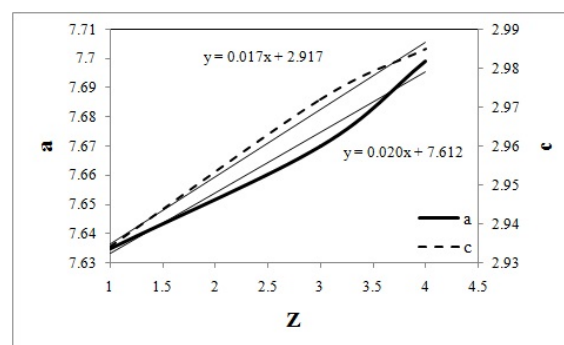
همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود با افزایش دما، درصد نسبی کاهش وزن، افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد دلیل اصلی این کاهش وزن فرار گاز SiO است که در قسمت قبل به آن اشاره شد. نکته حائز اهمیت دیگر آن است که در شکل (۶) مقدار  $Z$  به یکباره از دمای ۱۷۲۳ K تا دمای ۱۸۲۳ K افزایش پیدا می‌کند که دلیل این موضوع به افزایش یکباره درصد نسبی کاهش وزن، در این فاصله دمایی برمی‌گردد. لازم به ذکر است که اگر فرار گاز SiO اتفاق نمی‌افتاد، به دلیل نیتروژن‌دهی باید افزایش وزن مشاهده می‌شد.

#### ۳-۴- رابطه مقدار $Z$ با پارامترهای شبکه

در سنتز  $\beta$ -سیالون با استفاده از آندالوزیت، در دماهای مختلف مقدار  $Z$  تغییر می‌کند که توام با تغییرات پارامترهای شبکه ساختار است.  $\beta$ -سیالون دارای شبکه کریستالی هگزاگونال است و در این سیستم رابطه بین پارامترهای شبکه، صفحات پراش و فاصله بین صفحات پراش به صورت زیر است:

$$1/d^2=4/3[(h^2+hk+l^2)/a^2]+[l^2/c^2] \quad (14)$$

که در این رابطه  $a$  و  $c$  پارامترهای شبکه هستند،  $d$  فاصله بین صفحات اتمی پراش و  $(h k l)$  اندیس صفحات پراش هستند. همان‌طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار  $Z$ ، مقدار پارامترهای شبکه افزایش می‌یابد و رابطه خطی خوبی بین مقدار  $Z$  و پارامترهای شبکه برقرار است.



شکل (۷): نمودار پارامترهای شبکه نسبت به مقدار  $Z$

- [16] A. D. Mazzoni, E. F. Aglietti, "Study of Carbonitriding Reactions of Bentonites", *Applied Clay Science*, Vol. 11, pp. 143-154, 1996.
- [17] A.D.Mazzoni, E.F.Aglietti, "Study of Carbonitriding From Diatomaceous Earth", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 37, pp. 344-348, 1994.
- [18] A. D. Mazzoni, E. F. Aglietti, "Aluminothermic Reduction And Nitriding of High Silica Materials \_Diatomite and Bentonite/ Minerals", *Applied Clay Science*, Vol. 17, pp. 127-140, 2000.
- [19] D. Mazzoni, E. F. Aglietti, E.Pereira, "Carbonitriding Reaction of Clay. Involved Phases and Mechanism", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 31, pp. 325-331, 1992.
- [20] A. D. Mazzoni, E. F. Aglietti, "Aluminium Reduction and Nitriding of Aluminosilicates", *Thermochimica Acta*, Vol. 327, pp. 117-123, 1999.
- [21] M. GhassemiKakroudi, et al., "Anisotropic Behaviour of Andalusite Particles Used As Aggregates on Refractory Castables", *Journal of the European Ceramic Society* 29, pp. 571-579, 2009.
- [22] JANAF, Thermochemical Tables, 2nd edn., 1970
- [23] A. D. Mazzoni, E. F. Aglietti, "Phase Evolution of Andalusite ( $Al_2O_3$ - $SiO_2$ )-Al System in Nitrogen Atmosphere", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 48, pp. 41-47, 1997.
- [7] A. D. Mazzoni, E. F. Aglietti, "Mechanism of The Carbonitriding Reactions of  $SiO$ - $AlO$  Minerals In The  $Si$ - $Al$ - $O$ - $N$  System", *Applied Clay Science*, Vol. 12, pp. 447-46, 1998.
- [8] M. Schmucker, H. Schneider, "Transformation of X-Phase  $SiAlON$  to Mullite", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, No. 7, pp. 1934-36, 1999.
- [9] Y. Zhou, et al., "Preparation And Properties of X-sialon", *Journal of Materials Science*, Vol. 30, pp. 4584-4590, 1995.
- [10] Y. W. Li, G. H. Zhou, S. L. Jin, N. Li, "Formation Mechanism of 21R  $AlN$ -Polytypoids in Aluminothermic Reduction and Nitridation Process", *Journal of Materials Science*, Vol. 41, pp. 4795-4798, 2006.
- [11] J. Zheng, B.Forslund, "Carbothermal Preparation of  $\beta$ - $SiAlON$  Powder at Elevated Nitrogen Pressures", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, pp. 175-185, 1999.
- [12] L. Benco, J.Hafner, "Electronic Structure and Bulk Properties of  $\beta$ - $SiAlONs$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 86, No. 7, pp. 1162-67, 2003.
- [13] O. N. Grigor'ev, et al., "Refractory and Ceramics Materials- Synthesis of Sialon From kaolin and Its Phase Formation", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 42, No. 7-8, 2003.
- [14] H. Yoshimatsu, H .Kawasaki, "Carbon- Thermal Reduction And Nitriding of Mixtures of  $SiO_2$  and  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ", *Journal Of Materials Science*, Vol. 24, pp. 3280-3284, 1989.
- [15] Q. Qiu, et al., "Carbonitridation of Fly Ash. I. Synthesis of  $SiAlON$ -Based Materials", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, pp. 2469-2476, 2005.

### ۶- پی نوشت

#### 1- Polytypes