

تأثیر افزودن کلرید منیزیم بر خواص نانوکامپوزیت‌های متخلخل کاربرد سیلیسیم اتصال کوردیریت-مولایتی تهیه شده به روش اتصال واکنشی

سید حسین بدیعی^۱، ساسان اطرچ^{۲*} و الهام صفابخش^۲

۱- گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، شاهرود، ایران

۲- دانشکده فنی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۱۲/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۱/۲۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۲/۱۰

چکیده

در این پژوهش نانوکامپوزیت‌های متخلخل بر پایه کاربرد سیلیسیم دارای اتصال کوردیریتی-مولایتی توسط روش اتصال واکنشی ساخته شد. در این ارتباط از نانوذرات کاربرد سیلیسیم، تالک و کائولن به عنوان مواد اولیه و از گرافیت به عنوان عوامل ایجاد تخلخل برای ساخت این نوع نانوکامپوزیت‌ها استفاده شد و تأثیر افزودن کلرید منیزیم بر خواص این نوع نانوکامپوزیت‌ها شامل میزان تخلخل، استحکام مکانیکی، مقاومت در برابر شوک حرارتی، دیرگدازی تحت بار، ترکیب فازی و ریزساختار پس از پخت در دمای 1250°C مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج آنالیز فازی، کریستوبالیت، کوراندوم و اسپینل آلومینات منیزیم علاوه بر فازهای کوردیریت و مولایت در بدنه می‌توانند تشکیل شوند که مقدار آنها به درصد کلرید منیزیم وابسته است. همچنین با افزایش میزان کلرید منیزیم میزان دیرگدازی تحت بار افزایش می‌یابد اما ترکیب نانوکامپوزیت حاوی ۲ درصد وزنی کلرید منیزیم از مقاومت در برابر شوک حرارتی بیشتری برخوردار است. بررسی‌های ریزساختاری نیز تشکیل مناسب فاز اتصال کوردیریت به همراه مولایت را بین نانوذرات کاربرد سیلیسیم تأیید کرد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، متخلخل، کوردیریت، کلرید منیزیم، مولایت.

۱- مقدمه

ابعاد مشخص است، به همین دلیل، فیلتر را یک محیط متخلخل می‌نامند. در فیلترهای سرامیکی، رفتار فیلتراسیون به اندازه تخلخل‌ها و توزیع اندازه تخلخل‌های فیلتر، دمای کاربرد، فشار، طبیعت فیلتر و نوع مولکول نفوذ کننده بستگی دارد. علاوه بر پارامتر اتصالات داخلی، تخلخل‌ها، خواص سرامیک‌های متخلخل تحت تأثیر پارامترهای دیگری مانند چگالی نسبی، شکل، اندازه و توزیع اندازه تخلخل‌ها، خصوصیات دیواره‌ها یا پل‌های بین تخلخل‌ها و نیز خواص

بطور کلی فیلتراسیون، فرآیندی است که در آن یک مایع و یا گاز به دلیل اختلاف فشار یا اختلاف پتانسیل الکتریکی و یا اختلاف غلظت از فیلتر عبور می‌کند. با انجام عمل فیلتراسیون ذراتی که از اندازه تخلخل‌های فیلتر کوچکتر هستند از آن عبور کرده و ذرات با اندازه بزرگتر، از سیال جدا شده و در پشت فیلتر می‌مانند. بنابراین مهمترین ویژگی فیلترها، داشتن خلل و فرج‌هایی با اندازه

*عده‌دار مکاتبات: ساسان اطرچ

نشانی: شهرکرد، دروازه سامان، دانشگاه شهرکرد، دانشکده فنی

تلفن: ۰۳۸۱-۴۴۲۴۴۰۱-۷، دورنگار: ۰۳۸۱-۴۴۲۴۴۳۸، پست الکترونیکی: sasan.otroj@gmail.com

طبیعی سرامیک‌ها قرار دارد. روش‌های معمول تهیه سرامیک‌های متخلخل شامل: سینترینگ ناقص پودرهای دانه درشت، شیشه‌ای شدن، سینترینگ واکنشی و پرس ایزواستاتیک گرم است [۴-۱]. بطور کلی سرامیک‌های متخلخل از جمله فیلترهای سرامیکی بر پایه SiC به دلیل استحکام بالا و پایداری شیمیایی و مکانیکی بسیار خوب به صورت وسیعی در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از جمله موارد کاربرد این نوع سرامیک‌های متخلخل می‌توان به فیلتر گازهای داغ و مذاب فلزات، محصولات دیرگداز، مبادله کننده‌های حرارتی برای توربین‌های گازی، الکترودها، ایمپلنت‌های جراحی، پایه‌های کاتالیست و اگزوز موتورهای دیزلی به دلیل نفوذپذیری بالا و مقاومت بالای آن‌ها در برابر مواد شیمیایی اشاره نمود [۱۰-۴]. اما پخت سرامیک‌های بر پایه کاربید سیلیسیم در دماهای معمول به دلیل طبیعت پیوند کووالانسی قوی Si-C مشکل می‌باشد. بنابراین سرامیک‌های متخلخل بر پایه کاربید سیلیسیم برای پخت به دمای بالای 2000°C نیاز داشته که این امر ساخت و کاربردهای عملی آنها را محدود کرده است [۱۵-۱۰].

از جمله راهکارهای مطرح در این مورد ایجاد فاز اتصال مناسب بین ذرات کاربید سیلیسیم می‌باشد که هم به کاهش هزینه فرآوری منجر می‌شود و هم به حفظ خواص مناسب سرامیک متخلخل از جمله استحکام کمک می‌کند که در این ارتباط می‌توان به فازهای مولایت و کوردیریت به عنوان فازهای اتصال اشاره نمود [۱۸-۱۴]. بنابراین با ساخت کامپوزیتی از کاربید سیلیسیم و فاز اتصال می‌توان به بدنه‌ای با خواص خوب همراه با چقرمگی مناسب دست یافت. در این ارتباط Ding و همکارانش [۱۵] سرامیک‌های متخلخل بر پایه کاربید سیلیسیم با اتصال مولایت را پس از پخت در دمای $1450-1550^{\circ}\text{C}$ و در اتمسفر هوا بصورت آزمایشگاهی تولید کردند [۱۵]. با توجه به اینکه در این نوع سرامیک‌های متخلخل با اتصال مولایتی، پایداری حرارتی بالاتر و مقاومت اکسیداسیون بهتری مشاهده شده ولی سعی شده است که از کوردیریت به دلیل ضریب انبساط حرارتی پایین‌تر ($-2/4 \times 10^{-6}/\text{K}$) در محدوده دمای $(20-700^{\circ}\text{C})$ نسبت به مولایت ($5/4 \times 10^{-6}/\text{K}$) در محدوده دمای $(20-700^{\circ}\text{C})$ استفاده

شود که منجر به افزایش مقاومت در برابر شوک حرارتی شود. کوردیریت نیز به دلیل ویژگی‌های جالب از جمله مقاومت به شوک حرارتی عالی، دیرگدازی بالا، مقاومت شیمیایی و مکانیکی مناسب در دماهای بالا و ضریب انبساط حرارتی پایین از جمله سرامیک‌های مطرح برای ساخت فیلترها می‌باشد. بنابراین در سال‌های اخیر ایجاد پیوند و اتصال کوردیریتی برای سرامیک‌های متخلخل بر پایه کاربید سیلیسیم تحت شرایط دماهای نسبتاً پایین و اتمسفر هوای معمولی باعث توسعه این گروه از کامپوزیت‌ها شده است [۲۳-۱۵]. بطور کلی برای ایجاد تخلخل و تهیه کامپوزیت متخلخل از یک عامل سوختنی به همراه مواد اولیه استفاده می‌شود. در این ارتباط استفاده از گرافیت و اسفنج پلیمری متداول‌تر است که هر کدام تخلخل‌ها و در نتیجه ویژگی‌های خاصی را برای کامپوزیت فراهم می‌کنند [۳۳-۱۵، ۲۴]. در مورد تاثیر نوع مواد اولیه و فرآیند ساخت بر خواص این نوع نانو کامپوزیت‌ها تاکنون تحقیقات زیادی انجام شده است [۳۷-۳۴]. برای مثال Eom و همکارانش [۳۴] به بررسی تأثیر $\alpha\text{-SiC}$ اولیه بر ریزساختار، خواص مکانیکی و نفوذپذیری سرامیک‌های SiC ماکرومتخلخل پرداختند. همچنین Chae و همکارانش [۳۵] کنترل تخلخل سرامیک‌های کاربید سیلیکونی را مورد بررسی قرار داده‌اند. Yoon و همکارانش [۳۶] ساخت سرامیک‌های کاربید سیلیکونی متخلخل بسیار منظم از طریق انجماد محلول کامفن/پلی کربوسیلان از طریق ریخته‌گری انجمادی و Chi و همکارانش [۳۷] نیز رفتار پخت سرامیک‌های متخلخل کاربید سیلیکونی را بررسی کرده‌اند. اما کارهای تحقیقاتی در زمینه تاثیر افزودنی‌ها بر خواص این نوع نانو کامپوزیت‌ها اندک می‌باشد. یکی از این تحقیقات مربوط به افزودن اکسید سرب بر خواص این نانو کامپوزیت‌ها می‌باشد که در کار تحقیقاتی Liu و همکارانش [۳۸] بررسی شده است. نتایج این تحقیق نشان داده است که افزودن ۰/۲ درصد وزنی CeO_2 انتقال فاز به سمت کوردیریت را در این نانو کامپوزیت تشویق کرده در حالی که از تشکیل فاز اسپنیل ممانعت می‌کند. در نتیجه مقدار بسیار زیادی فاز کوردیریت و مقدار ناچیزی اسپنیل در دمای 1250°C تشکیل می‌شود. به دلیل اتصال بودن فاز کوردیریت بنابراین تشکیل بیشتر آن منجر به افزایش

در این پژوهش جهت تشکیل فازهای کوردیریت و مولایت به عنوان فاز اتصال زمینه نانوکامپوزیت از مخلوط کائولن و تالک استفاده شد. با توجه به آنالیز شیمیایی مواد اولیه و نسبت استوکیومتری کوردیریت، از نسبت ۷۰ درصد وزنی کائولن زدلیتر به ۳۰ درصد وزنی تالک لوزاناک استفاده شد تا بیشترین مقدار فازهای کوردیریت و مولایت حاصل شود [۲۵]. نانوذرات کاربید سیلیسیم نیز با اندازه ذرات متوسط ۲۱ nm مورد استفاده قرار گرفتند که ویژگی‌های نانوکاربید سیلیسیم مصرفی در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲: ویژگی‌های نانوذرات کاربید سیلیسیم مصرفی.

نوع فاز	متوسط اندازه ذرات	سطح ویژه (m ² /g)	خلوص (SiC wt.%)
آلفا	۵۰ nm	۹۰	۹۹

کلرید منیزیم مورد استفاده در این پژوهش محصول شرکت کیمیا مواد بوده که در جدول ۳ ویژگی‌های این افزودنی ارائه شده است. همچنین این نوع کلرید منیزیم از نوع آبدار بوده و در ساختارش گروه‌های هیدروکسیل وجود دارد.

جدول ۳: خواص و ویژگی‌های کلرید منیزیم مصرفی.

چگالی (g/cm ³)	حلالیت	نقطه ذوب (°C)	خلوص (%)
۲/۳۲	محلول در آب (مقدار ۵۴/۳ گرم در ۱۰۰ ml آب با دمای ۲۰ °C)	۷۱۴	>۹۹

در این پژوهش برای ایجاد نانوکامپوزیت متخلخل از گرافیت استفاده شد. بدین منظور از گرافیت پولکی شکل (چین) به عنوان عامل ایجاد تخلخل ناشی از سوختن آن استفاده گردید که در این ارتباط مقدار ۳۰ درصد وزنی آن برای ایجاد تخلخل در ترکیب نانوکامپوزیت استفاده شد [۲۷-۲۵]. در جدول ۴ ویژگی‌های گرافیت مورد مصرف ارائه شده است.

جدول ۴: ویژگی‌های گرافیت مصرفی.

چگالی (g/cm ³)	متوسط اندازه ذرات (μm)	میزان کربن (%)	میزان خاکستر باقیمانده (%)
۲/۲۲	۲۵	۹۹	۱

رشد گردنه‌ها و بهبود استحکام خمشی نانوکامپوزیت می‌شود [۳۸]. بطور کلی یکی از افزودنی‌هایی که استفاده آن می‌تواند برای این نانوکامپوزیت مناسب باشد کلرید منیزیم است. کلرید منیزیم به دلیل انحلال مناسب در آب می‌تواند باعث افزایش استحکام خشک این نوع بدنه‌های کامپوزیتی شود. همچنین با افزایش دما انتظار می‌رود تا تجزیه شده و به تشکیل بیشتر فاز کوردیریت کمک کند. تاکنون در این زمینه تحقیقی صورت نگرفته و گزارشی نیز ارائه نشده است. بنابراین هدف از انجام این تحقیق ساخت نانوکامپوزیت‌های متخلخل بر پایه کاربید سیلیسیم با اتصال کوردیریت-مولایتی و بررسی تأثیر افزودن کلرید منیزیم بر خواص آن می‌باشد. برای ایجاد و تشکیل همزمان فازهای کوردیریت و مولایت به عنوان فازهای زمینه و عامل اتصال در هنگام پخت از مخلوط کائولن و تالک استفاده شده است. همچنین تأثیر مقادیر مختلف کلرید منیزیم نیز بر مقاومت در برابر شوک حرارتی، دیرگدازی تحت بار، میزان تخلخل، ترکیب فازی و استحکام بدنه نانوکامپوزیت بررسی شده است. در نهایت ریزساختار کامپوزیت‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه مصرفی در این پژوهش شامل نانوذرات کاربید سیلیسیم (شرکت نویتینو)، کائولن زدلیتر (جمه‌وری چک) بصورت فرآوری شده و بریکت شده و تالک لوزاناک (فرانسه) بصورت پودر ریزدانه می‌باشد که آنالیز شیمیایی کائولن و تالک مصرفی در جدول ۱ ارائه شده است.

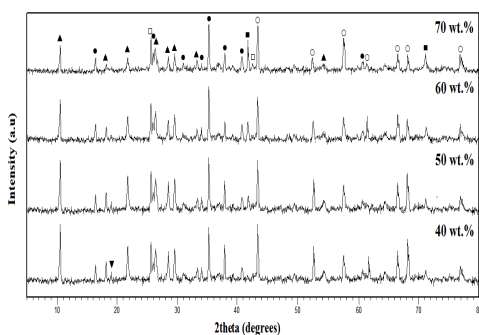
جدول ۱: آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی.

اکسید (درصد وزنی)	ماده اولیه	
	کائولن زدلیتر	تالک لوزاناک
Al ₂ O ₃	۴۸/۶	۰/۶۷
SiO ₂	۴۸/۳۴	۶۲/۷۰
MgO	۰/۲۸	۳۱/۳۰
Na ₂ O	۰/۰۴	-
K ₂ O	۱/۸۶	-
Fe ₂ O ₃	۰/۷۰	۰/۲۷
CaO	۰/۰۸	۰/۶۹
TiO ₂	۰/۰۴	-
L.O.I	۱۲/۱۴	۴/۸۲

(Residual strength) نمونه‌ها به عنوان معیاری از شوک حرارتی در نظر گرفته شد. دیرگذاری تحت بار (R.U.L) بدنه‌های کامپوزیت متخلخل ساخته شده نیز با استفاده از دستگاه Netzsch مدل CIC-421 و تحت اعمال بار ثابت 0.2 N/mm^2 ارزیابی شد. در این ارتباط از نمونه‌های ساخته شده بصورت استوانه‌ای با قطر و ارتفاع ۵ cm استفاده شد. بدین منظور دمایی که در آن کاهش ارتفاع نمونه‌ها به میزان 0.5% اتفاق افتاده بود به عنوان دمای تحمل دیرگداز ($T_{0.5}$) در نظر گرفته شد. همچنین شناسایی نوع فازهای تشکیل شده توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (Bruker, D8Advance, Germany) انجام شد و از نرم‌افزار دستگاه (X'Pert Highscore Plus) برای آنالیز نیمه کمی و تعیین درصد فازهای تشکیل شده استفاده شد. بررسی‌های ریزساختاری نیز با استفاده از SEM مدل Stereo Scan 360-Leica Cambridge بر روی سطح شکست نمونه‌ها انجام شد.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ تاثیر درصدهای مختلف کلرید منیزیم بر ترکیب فازی نانوکامپوزیت متخلخل کاربید سیلیسیم اتصال کوردیریت-مولایتی ارائه شده است.



شکل ۱: آنالیز فازی ترکیبات حاوی

درصدهای مختلف کلرید منیزیم.

(▲: α -Cordierite, ▼: μ -Cordierite, ●: Mullite,
□: Cristobalite, ■: α -SiC, ○: Corundum, ◇: Spinel)

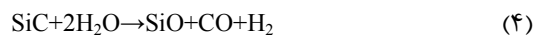
با توجه به نتایج شکل ۱ مشخص می‌شود که استفاده از کائولن و تالک در ترکیب و واکنش این مواد باهم باعث تشکیل فازهای α -کوردیریت و μ -کوردیریت (ایندیالیت)

با توجه به بررسی‌های انجام شده جهت ساخت این نوع نانوکامپوزیت از ۳۰ درصد وزنی گرافیت، ۴۲ درصد وزنی نانوذرات کاربید سیلیسیم، ۱۹/۶ درصد وزنی کائولن و ۸/۴ درصد وزنی تالک استفاده شد [۲۷-۲۵]. همچنین برای بررسی تاثیر افزودن کلرید منیزیم بر خواص این نوع نانوکامپوزیت‌ها از مقادیر ۰، ۲ و ۴ درصد وزنی کلرید منیزیم علاوه بر ۱۰۰ درصد ترکیب، استفاده و به ترکیب اضافه شد.

مواد اولیه با نسبت‌های مشخص توزین و سپس توسط بالمیل با گلوله‌های آلومینایی به مدت ۲ ساعت ترسب و مخلوط گردید. سپس دوغاب حاصل خشک و گرانوله شد و به کمک پرس تک محوره تحت فشار ۶۰ MPa نمونه‌هایی بصورت قرص‌هایی با ابعاد (۳۰ میلی‌متر قطر × ۱۰ میلی‌متر ارتفاع) و استوانه‌هایی با قطر و ارتفاع ۵ cm و همچنین مکعب مستطیل‌هایی با ابعاد (۵۰ میلی‌متر × ۱۰ میلی‌متر × ۵ میلی‌متر) تهیه شد. پس از خشک شدن نمونه‌ها در خشک‌کن الکتریکی با دمای 110°C پخت آنها نیز در کوره الکتریکی با برنامه مشخص انجام شد. بطور کلی جهت سوختن گرافیت ابتدا تمامی نمونه‌ها در محدوده دمای $400-800^\circ\text{C}$ با سرعت گرمایش کم 5°C/min در کوره الکتریکی حرارت داده شدند. سپس پخت نهایی در دمای 1250°C به مدت ۳ ساعت تحت اتمسفر هوای معمولی انجام شد.

جهت تعیین چگالی و درصد تخلخل از روش غوطه‌وری مطابق با روش استاندارد (ASTM-C373-88) استفاده شد. همچنین استحکام خمشی نمونه‌ها نیز از طریق روش بارگذاری سه نقطه‌ای و مطابق با روش استاندارد (ASTM-C1161-02) اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری مقاومت در برابر شوک حرارتی مطابق با استاندارد ASTM C1525-04 انجام شد. در این ارتباط نمونه‌های مکعب مستطیل ساخته شده در داخل کوره الکتریکی با دمای 1250°C به مدت ۱۵ دقیقه نگهداری و بعد از کوره خارج و در داخل آب با دمای 20°C قرار داده شدند. پس از سرد شدن نمونه‌ها در داخل خشک‌کن با دمای 110°C به مدت ۲ ساعت استحکام خمشی آنها اندازه‌گیری شد. بطور کلی ایجاد شوک حرارتی باعث کاهش استحکام می‌شود. بنابراین میزان استحکام خمشی باقیمانده

سیلیسیم و تشکیل گاز هیدروژن شود که این گاز نیز می‌تواند در تشدید شرایط احیایی موثر باشد.

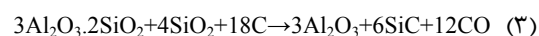
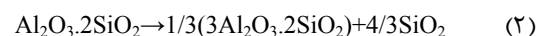
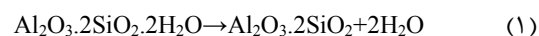


بنابراین حضور گرافیت به عنوان یک عامل کربنی و همچنین کاربید سیلیسیم در این کامپوزیت‌ها می‌تواند باعث تشکیل فاز کوراندوم شود. اما با توجه به نتایج شکل ۱ مشخص می‌شود که با افزودن کلرید منیزیم تا مقدار ۲ درصد وزنی میزان فاز کوردیریت افزایش می‌یابد ولی مقدار ۴ درصد وزنی آن باعث کاهش میزان فاز کوردیریت شده است. همچنین با افزودن کلرید منیزیم مقدار فاز مولایت تا حدودی افزایش و مقدار فازهای کوراندوم و کریستوبالیت کاهش می‌یابد. از طرف دیگر با افزودن مقدار ۴ درصد کلرید منیزیم به ترکیب بدنه نانوکامپوزیت فاز اسپینل آلومینات منیزیم در ترکیب تشکیل می‌شود. بطور کلی کلرید منیزیم بهنگام حرارت دادن مطابق واکنش ۵ به اکسید منیزیم تبدیل می‌شود.



اکسید منیزیم تشکیل شده بسیار ریزدانه و به لحاظ واکنشی بسیار فعال می‌باشد [۸]. این اکسید تشکیل شده می‌تواند با آلومینا (ناشی از کوراندوم) و سیلیس (ناشی از کریستوبالیت) واکنش داده و باعث تشکیل فاز کوردیریت شود که در نتیجه مقدار این فاز در ترکیب افزایش می‌یابد. همچنین اکسید منیزیم بیشتر در ترکیب می‌تواند در اثر واکنش با آلومینا باعث تشکیل اسپینل آلومینات منیزیم شود. بنابراین با افزودن کلرید منیزیم از مقدار فازهای کوراندوم و کریستوبالیت کاسته می‌شود که در نتایج نیز دیده شد. طبق پژوهش Ding و همکارانش [۱۵] مولایت سوزنی شکل از نفوذ ذرات ریزدانه α -آلومینا در فاز شیشه ویسکوز در دماهای بالا شروع به تشکیل می‌کند. اکسید منیزیم می‌تواند ویسکوزیته فاز مذاب سیلیس آمورف تشکیل شده ناشی از اکسیداسیون نانوذرات کاربید سیلیسیم را کاهش داده و زمینه ساز تشکیل مولایت بیشتر در ترکیب نانوکامپوزیت شود.

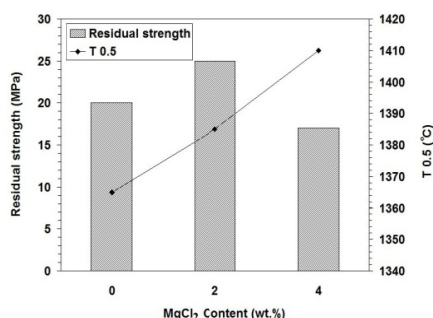
و همچنین فازهای مولایت و کریستوبالیت شده است. بطور کلی در اثر واکنش بین کائولن با تالک در دمای مناسب ($1300-1250^\circ\text{C}$) فاز کوردیریت می‌تواند تشکیل شود. در این ارتباط مواد اولیه مورد استفاده (تالک و کائولن) باید حاوی درصد مناسبی از اکسیدهای تشکیل دهنده همانند MgO ، Al_2O_3 و SiO_2 باشند تا واکنش‌ها بطور مناسب صورت گیرد و فازهای مناسب همانند کوردیریت با مقادیر مطلوب تشکیل شوند. بنابراین آنالیز شیمیایی مواد اولیه از اهمیت زیادی در این ارتباط برخوردار است. فازهای مولایت و کریستوبالیت نیز می‌تواند در اثر حرارت دادن کائولن تشکیل شود. به دلیل خواص نامناسب فاز کریستوبالیت از جمله ضریب انبساط حرارتی بالا ($17/5 \times 10^{-6}/\text{K}$) در محدوده دمای $700-20^\circ\text{C}$ به عنوان فاز نامناسب در این کامپوزیت‌ها محسوب شده و بر خواص بدنه کامپوزیت همانند مقاومت به شوک حرارتی و استحکام نهایی می‌تواند تاثیر نامناسب داشته باشد [۳]. فاز α -SiC نیز ناشی از نانوذرات کاربید سیلیسیمی است که در ترکیب به عنوان ماده اولیه استفاده شده است. اما همانطور که مشاهده می‌شود علاوه بر فازهای مذکور فاز کوراندوم (α -آلومینا) نیز شناسایی شده است که در ترکیب اولیه استفاده نشده و پس از پخت ترکیب تشکیل شده است. بطور کلی با افزایش دما در حدود 550°C کائولن مصرفی مطابق واکنش ۱ به متاکائولن تجزیه می‌شود و آب کریستالی خود را از دست می‌دهد. با افزایش دما و در 980°C متاکائولن مطابق واکنش ۲ به مولایت و کریستوبالیت تجزیه می‌شود. وجود کربن ناشی از گرافیت در ترکیب به علت خاصیت احیاءکنندگی می‌تواند مطابق واکنش ۳ باعث احیاء مولایت و در نتیجه تشکیل فاز کوراندوم شود [۱۴-۸]:



همچنین بخار آب خارج شده ناشی از تجزیه کائولن (واکنش ۱) می‌تواند طبق واکنش ۴ باعث تجزیه کاربید

تشکیل می‌شود که بر خلاف کوردیریت فاز اتصالی نیست و نمی‌تواند باعث افزایش اتصالات بین ذرات شود. بنابراین با توجه به نتایج شکل ۲ با افزودن ۴ درصد وزنی کلرید منیزیم به ترکیب و افزایش تخلخل‌های بدنه در نتیجه استحکام خمشی کاهش می‌یابد.

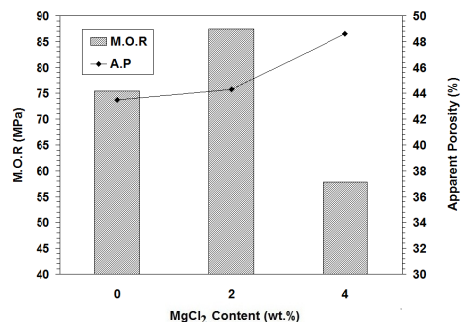
در شکل ۳ تاثیر مقادیر مختلف کلرید منیزیم بر میزان مقاومت در برابر شوک حرارتی (استحکام باقیمانده) و همچنین دیرگدازی تحت بار ترکیب نانوکامپوزیت نشان داده شده است. با توجه به نتایج شکل ۳ مشخص می‌شود که افزودن مقدار ۲ درصد وزنی کلرید منیزیم به ترکیب مقاومت در برابر شوک حرارتی (میزان استحکام باقیمانده پس از اعمال شوک حرارتی) افزایش یافته ولی افزودن مقدار ۴ درصد وزنی به ترکیب مقاومت به شوک حرارتی کاهش نشان می‌دهد.



شکل ۳: تاثیر میزان کلرید منیزیم بر مقاومت در برابر شوک حرارتی و دیرگدازی تحت بار نانوکامپوزیت.

با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۱ می‌توان علت این تغییرات را به افزایش میزان فاز کوردیریت در ترکیب حاوی ۲ درصد وزنی کلرید منیزیم نسبت داد. بطور کلی فاز کوردیریت دارای ضریب انبساط حرارتی پایینی ($10^{-6}/K$ در محدوده دمای $20-700^{\circ}C$) است و مقدار آن در بدنه تاثیر زیادی بر مقاومت در برابر شوک حرارتی دارد. بنابراین با افزایش مقدار آن مقاومت در برابر شوک حرارتی نیز افزایش می‌یابد. از طرف دیگر کاهش فاز کوردیریت در ترکیب حاوی ۴ درصد وزنی کلرید منیزیم نیز منجر به کاهش مقاومت به شوک حرارتی ترکیب می‌گردد. همچنین نتایج شکل ۳ نشان می‌دهد که افزودن کلرید منیزیم باعث افزایش دیرگدازی تحت بار ترکیب

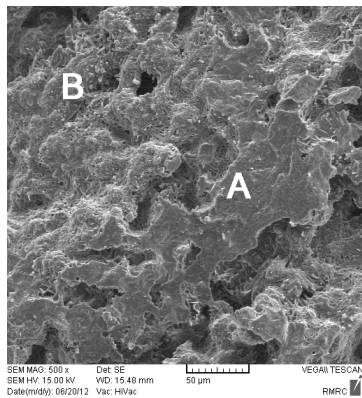
در شکل ۲ تاثیر افزودن درصد‌های مختلف کلرید منیزیم بر استحکام خمشی و میزان تخلخل ترکیب نانوکامپوزیت ارائه شده است.



شکل ۲: تاثیر میزان کلرید منیزیم بر استحکام خمشی و درصد تخلخل نانوکامپوزیت.

نتایج شکل ۲ نشان می‌دهد که با افزایش میزان کلرید منیزیم درصد تخلخل‌های ساختاری نیز افزایش می‌یابد که افزودن مقدار ۴ درصد وزنی کلرید منیزیم باعث افزایش بیشتری در میزان تخلخل‌های بدنه می‌شود. نتایج شکل ۱ نشان داد که افزودن کلرید منیزیم باعث کاهش میزان فاز کریستوبالیت و از طرف دیگر باعث تشکیل فاز اسپینل در مقدار ۴ درصد وزنی آن می‌شود. فاز کریستوبالیت می‌تواند در تخلخل‌های ساختاری تشکیل شود و باعث کاهش میزان تخلخل‌ها شود. بنابراین با کاهش میزان فاز کریستوبالیت مقدار تخلخل‌ها نیز افزایش نشان می‌دهد. همچنین فاز اسپینل یک فاز انبساطی است و تشکیل آن باعث انبساط بدنه می‌شود. بنابراین با تشکیل آن در بدنه حاوی ۴ درصد وزنی کلرید منیزیم انبساط ایجاد شده ناشی از تشکیل آن باعث افزایش تخلخل‌های ریزساختار می‌شود. با توجه به نتایج شکل ۲ افزودن کلرید منیزیم تا مقدار ۲ درصد وزنی باعث افزایش استحکام خمشی بدنه نانوکامپوزیت می‌شود اما افزودن مقدار ۴ درصد آن استحکام را کاهش می‌دهد. با توجه به نتایج شکل ۱ افزودن مقدار ۲ درصد کلرید منیزیم باعث افزایش مقدار فاز کوردیریت می‌شود. افزایش مقدار فاز کوردیریت به عنوان یک فاز اتصالی می‌تواند باعث افزایش استحکام نانوکامپوزیت شود. اما با افزودن ۴ درصد وزنی کلرید منیزیم به ترکیب نانوکامپوزیت فاز انبساطی اسپینل

در تصاویر میکروسکوپی ارائه شده یک ساختار متخلخل و دارای تخلخل‌های نسبتاً پیوسته دیده می‌شود. بطور کلی سه نوع تخلخل در ساختار دیده می‌شود. یک نوع تخلخل شامل تخلخل‌های کوچکی می‌باشد که می‌تواند از تجمع و آگلومره شدن نانوذرات کاربید سیلیسیم در ترکیب ناشی شده باشد [۱۵]. تجمع و آگلومره شده نانوذرات کاربید سیلیسیم می‌تواند به دلیل سطح ویژه بالای آنها در ترکیب به هنگام مخلوط کردن ایجاد شود.



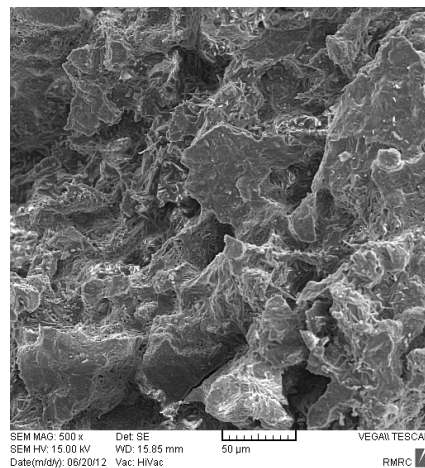
شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست نانوکامپوزیت حاوی ۲ درصد وزنی کلرید منیزیم.

تخلخل‌های ناشی از تجمع نانوذرات کاربید سیلیسیم تا حدودی پس از پخت در دمای 1250°C می‌توانند ناپدید شوند [۱۵]. این امر می‌تواند به دلیل تشکیل لایه آمورف اکسید سیلیسیم بر روی سطح نانوذرات کاربید سیلیسیم در دمای بالا باشد. نوع دیگر تخلخل‌ها شامل تخلخل‌های بزرگی می‌باشد که ناشی از سوختن ذرات گرافیت مورد استفاده (با متوسط اندازه ذرات $25\ \mu\text{m}$) ایجاد شده‌اند. همچنین نوع سوم تخلخل‌ها مربوط به تخلخل‌های تشکیل شده بین کریستال‌های سوزنی شکل مولایت می‌باشد. در شکل ۶ و همچنین جدول ۵، نتایج آنالیز نقطه‌ای (EDX) مربوط به نقطه A در شکل ۵ ارائه شده است.

بطور کلی فرمول شیمیایی فاز کوردیریت $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ است که درصد عناصر تشکیل دهنده آن بترتیب می‌باشد (Mg=8.31, Al=18.45, Si=24.01, O=49.23) [۳۴]. با مقایسه این نسبت‌ها و نتایج ارائه شده و نسبت وزنی عناصر شناسایی شده در جدول ۵ می‌توان بیان کرد که فاز مشخص شده در نقطه A نشان دهنده فاز

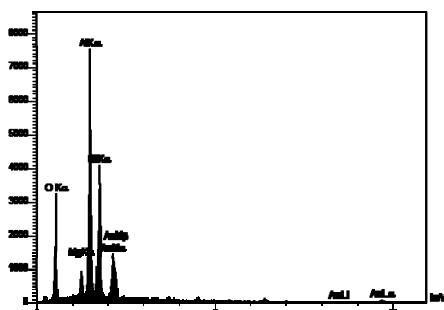
نانوکامپوزیت می‌شود. بطور کلی دیرگدازی تحت بار ترکیب وابسته به نوع و میزان فازهای موجود در ترکیب است. فازهای دارای نقطه ذوب بیشتر می‌توانند دیرگدازی تحت بار را افزایش دهند و برعکس فازهای با نقطه ذوب کمتر میزان این دیرگدازی را کاهش می‌دهند. نتایج شکل ۱ نشان داد که افزودن کلرید منیزیم باعث کاهش میزان فازهای کریستوبالیت (دارای نقطه ذوب 1713°C) و کوراندوم (دارای نقطه ذوب 2044°C) و در عوض باعث تشکیل فاز اسپینل (دارای نقطه ذوب 2135°C) می‌شود. تشکیل فاز اسپینل که دارای نقطه ذوب بالایی است و همزمان کاهش فاز کریستوبالیت که دارای نقطه ذوب پایینی است منجر به افزایش دیرگدازی تحت بار ترکیب نانوکامپوزیت می‌شود. نتایج شکل ۳ نشان می‌دهد ترکیب نانوکامپوزیت حاوی ۲ درصد وزنی کلرید منیزیم از بالاترین مقاومت در برابر شوک حرارتی و ترکیب نانوکامپوزیت ساخته شده با ۴ درصد وزنی کلرید منیزیم از بیشترین مقدار دیرگدازی تحت بار برخوردار هستند. با توجه به نتایج شکل ۳ انتخاب ترکیب نانوکامپوزیت حاوی مقدار ۲ درصد وزنی کلرید منیزیم می‌تواند باعث تشکیل بدنه نانوکامپوزیتی با دیرگدازی تحت بار و مقاومت در برابر شوک حرارتی مناسب بطور همزمان شود.

شکل‌های ۴ و ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست ترکیب نانوکامپوزیت حاوی ۲ درصد وزنی کلرید منیزیم را نشان می‌دهند.



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست نانوکامپوزیت حاوی ۲ درصد وزنی کلرید منیزیم.

با مقایسه این نسبت‌ها و نتایج ارائه شده و نسبت وزنی عناصر شناسایی شده در جدول ۶ می‌توان بیان کرد که فاز مشخص شده در نقطه B نشان دهنده فاز مولایت می‌باشد. همانطوریکه اشاره شد اختلاف جزئی در درصد عناصر ناشی از خطای اندازه‌گیری و دستگاهی و در نظر گرفتن عنصر طلا در محاسبات می‌باشد. فاز مولایت نیز در دمای پخت می‌تواند بین نانوذرات کاربید سیلیسیم تشکیل و باعث برقراری اتصال بین آنها و دیگر فازهای ترکیب همانند کوردیریت و کورانوم می‌شود.



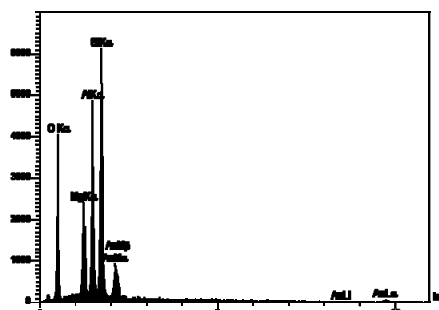
شکل ۷: نتایج آنالیز EDX مربوط به نقطه B در شکل ۵.

جدول ۶: نتایج آنالیز عنصری مربوط به نقطه B در شکل ۵.

عنصر	Line	Intensity	ZAF	W%	A%
O	Ka	۵۸۰/۱	۰/۴۱۷۵	۳۸/۸۳	۶۳/۲۱
Mg	Ka	۱۵۱/۱	۰/۶۹۶۲	۲/۱۶	۲/۳۲
Al	Ka	۱۶۲۸/۷	۰/۷۶۷۸	۲۰/۷۷	۲۰/۰۵
Si	Ka	۸۵۱/۹	۰/۷۴۰۶	۱۱/۷۸	۱۰/۹۳
Au	La	۱۵/۱	۰/۶۱۹۲	۲۶/۴۵	۳/۵
				۱۰۰	۱۰۰

با توجه به تصاویر، اتصال گردنه‌ای مناسبی بین نانوذرات کاربید سیلیسیم و فاز اتصالی زمینه دیده می‌شود که تشکیل مناسب فاز اتصالی کوردیریت به همراه مولایت را تأیید می‌کند. همانطوریکه اشاره شد طبق پژوهش Ding و همکارانش [۱۵] مولایت سوزنی شکل از نفوذ ذرات ریزدانه α -آلومینا در فاز شیشه ویسکوز (کریستوبالیت) در دمای بالای 1400°C شروع به تشکیل می‌کند، در حالی که در این تحقیق مولایت به همراه فاز کوردیریت در 1250°C تشکیل شده است. از دلایل این امر می‌توان به استفاده از نانوذرات کاربید سیلیسیم اشاره کرد که در دمای پایین‌تر فاز شیشه‌ای فعال برای تشکیل مولایت

کوردیریت می‌باشد. اختلاف موجود در درصد عناصر نیز ناشی از خطای اندازه‌گیری و دستگاهی و همچنین در نظر گرفتن عنصر طلای بکار رفته به عنوان پوشش نمونه‌ها جهت انجام بررسی میکروسکوپی در محاسبات می‌باشد. فاز کوردیریت بین نانوذرات کاربید سیلیسیم تشکیل و باعث برقراری اتصال بین آنها می‌شود. همچنین با توجه به تصویر ارائه شده در شکل ۵ مشخص می‌گردد که بین ذرات ترکیب کامپوزیت فاز سوزنی شکل مولایت به خوبی تشکیل شده و رشد یافته و در همه جای ساختار نیز حضور دارد. تشکیل این کریستال‌های سوزنی شکل باعث از هم فاصله گرفتن ذرات و ایجاد انبساط در ساختار شده است که نتیجه آن افزایش میزان تخلخل‌های ریزساختار می‌باشد.



شکل ۶: نتایج آنالیز EDX مربوط به نقطه A در شکل ۵.

جدول ۵: نتایج آنالیز عنصری مربوط به نقطه A در شکل ۵.

عنصر	Line	Intensity	ZAF	W%	A%
O	Ka	۷۵۲/۷	۰/۴۴۷۶	۴۵/۲۹	۶۴/۶۱
Mg	Ka	۵۱۶/۷	۰/۶۸۹۵	۷/۲۱	۶/۷۶
Al	Ka	۱۰۹۲/۴	۰/۷۱۹۷	۱۴/۳۳	۱۲/۱۲
Si	Ka	۱۳۵۱/۶	۰/۷۳۴۶	۱۸/۱۶	۱۴/۷۶
Au	La	۸/۳	۰/۵۷۹۴	۱۵/۰۲	۱/۷۴
				۱۰۰	۱۰۰

در شکل ۷ و همچنین جدول ۶، نتایج آنالیز نقطه‌ای (EDX) مربوط به نقطه B (کریستال‌های سوزنی شکل) در شکل ۵ ارائه شده است. بطور کلی فرمول فاز مولایت $\text{Al}_{(4+2x)}\text{Si}_{(2-2x)}\text{O}_{(10-x)}$ است که مقدار x بین ۰/۱۷ تا ۰/۵۹ متغیر است. بر اساس مقدار متوسط x در فرمول شیمیایی مولایت، درصد عناصر تشکیل دهنده آن به ترتیب (Al=38.00, Si=13.18, O=48.82) می‌باشد [۳۵].

باعث افزایش تخلخل‌های ریزساختار و در نتیجه کاهش استحکام مکانیکی می‌شود. با توجه به نتایج با افزایش مقدار کلرید منیزیم دیرگدازی تحت بار ترکیب نانوکامپوزیت به دلیل کاهش مقدار فاز کریستوبالیت و تشکیل اسپینل افزایش می‌یابد. اما ترکیب حاوی ۲ درصد وزنی کلرید منیزیم به دلیل داشتن بیشترین مقدار فاز کوردیریت دارای بیشترین مقدار مقاومت در برابر شوک حرارتی است. در این ارتباط مناسب‌ترین مقدار کلرید منیزیم برای ایجاد خواص بهینه در نانوکامپوزیت، مقدار ۲ درصد وزنی تعیین شد. بررسی‌های ریزساختاری نیز تشکیل مناسب فاز اتصال کوردیریت-مولایت را بین نانوذرات کلرید سیلیسیم تأیید کرد.

فراهم می‌کند. همچنین اشاره شد گرافیت به همراه کلرید سیلیسیم می‌تواند رس را احیاء کنند و باعث تشکیل فاز کوراندوم شوند. با افزایش دما فاز کوراندوم تشکیل شده می‌تواند با سیلیس آمورف ناشی از اکسیداسیون سطحی کلرید سیلیسیم وارد واکنش شود و تشکیل مولایت سوزنی دهد. تشکیل مولایت سوزنی بین ذرات سیستم می‌تواند به افزایش استحکام مکانیکی کمک کند. بطور کلی مولایت در دماهای بالا، استحکام مکانیکی خود را حفظ می‌کند. از طرف دیگر فاز کوردیریت خواص مکانیکی مناسبی به ویژه در دماهای بالا ندارد. بدین ترتیب تشکیل فاز مولایت در کنار فاز کوردیریت به عنوان فاز اتصال زمینه می‌تواند شرایط مناسب‌تری را به لحاظ خواص مکانیکی برای این نوع نانوکامپوزیت‌ها فراهم کند. بررسی‌های ریزساختاری نشان داد که در ترکیب حاوی ۲ درصد وزنی کلرید منیزیم فاز کوردیریت بیشتری بین ذرات نانوکامپوزیت تشکیل شده است که منجر به بهبود استحکام مکانیکی و مقاومت در برابر شوک حرارتی شده است.

مراجع

- [1] S. Akpınar, I.M. Kusoglu, O. Ertugrul, K. Onel, *Ceramics International*, **38**, 2012, 6163.
- [2] A. Benhammou, Y.E. Hafiane, L. Nibou, A. Yaacoubi, J. Soro, A. Smith, J. Bonnet, *Ceramics International*, **39**, 2013, 21.
- [3] C.Y. Bai, X.Y. Deng, J.B. Li, Y.N. Jing, W.K. Jiang, *Materials Characterization*, **90**, 2014, 81.
- [4] O. Ebrahimpour, C. Dubois, J. Chaouki, *Journal of the European Ceramic Society*, **34**, 2014, 237.
- [5] F.C. Zhang, H.H. Luo, T.S. Wang, M. Zhang, Y.N. Sun, *Journal of Science and Technology*, **68**, 2008, 3245.
- [6] K.T. Wang, L.Y. Cao, J.F. Huang, J. Fei, *Journal of the European Ceramic Society*, **33**, 2013, 191.
- [7] O. Montes, R. Moreno, C. Baudin, *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 2010, 857.
- [8] K.Y. Lim, Y.W. Kim, *Ceramics International*, **39**, 2013, 6827.
- [9] J. Li, H. Lin, J. Li, *Journal of the European Ceramic Society*, **31**, 2011, 825.
- [10] G. Parcianello, E. Bernardo, *Ceramics International*, **39**, 2013, 8893.
- [11] R. Riedel, L. Toma, C. Fasel, G. Miehe, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 2009, 3079.
- [12] N. Montoya, F.J. Serrano, M.M. Reventos, J.M. Amigo, J. Alarcon, *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 2010, 839.
- [13] P.M. Souto, R.R. Menezes, R.H. Kiminami, *Journal of Materials Processing Technology*, **209**, 2009, 548.
- [14] H. Majidian, T. Ebadzadeh, E. Salahi, *Materials Science and Engineering*, **A530**, 2011, 585.
- [15] Y.Z. Ding, J. Gao, J. Yang, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 2009, 1101.
- [16] M.F. Zawrah, M.H. Aly, *Ceramics International*, **32**, 2006, 21.
- [17] S. Gustafsson, L.K. Falk, E. Liden, E. Carlstrom, *Ceramics International*, **35**, 2009, 1293.
- [18] I.A. Altun, K. Onel, *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 2010, 2727.
- [19] M. Dimitrijevic, M. Posarac, T. Volkov-Husovic, B. Matovic, *Ceramics International*, **35**, 2009, 1077.
- [20] A. Dey, N. Kayal, *Ceramics International*, **37**, 2011, 223.
- [21] A. Srivastava, V.K. Singh, V. Kumar, P.H. Kumar, H. Tripathi, A. Chaudhary, K. Asiwali, R. Pandey, S.K. Suman, *Journal of Alloys and Compounds*, **586**, 2014, 581.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت‌های متخلخل بر پایه کلرید سیلیسیم با اتصال کوردیریت-مولایتی ساخته شد و تأثیر افزودن کلرید منیزیم بر خواص آنها مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به نتایج آنالیز فازی، کریستوبالیت، کوراندوم و اسپینل آلومینات منیزیم علاوه بر فازهای کوردیریت و مولایت در بدنه می‌توانند تشکیل شوند که مقدار آنها به درصد کلرید منیزیم وابسته است. با افزودن کلرید منیزیم تا مقدار ۲ درصد وزنی میزان فاز کوردیریت افزایش می‌یابد ولی مقدار ۴ درصد وزنی آن باعث کاهش میزان فاز کوردیریت ولی باعث تشکیل فاز اسپینل می‌شود. افزودن ۲ درصد کلرید منیزیم و در نتیجه افزایش مقدار فاز کوردیریت به عنوان یک فاز اتصال می‌تواند باعث افزایش استحکام مکانیکی نانوکامپوزیت شود. فاز اسپینل یک فاز انبساطی است و تشکیل آن باعث انبساط بدنه می‌شود و همچنین به عنوان یک فاز اتصال عمل نمی‌کند. بنابراین با تشکیل آن در بدنه حاوی ۴ درصد وزنی کلرید منیزیم انبساط ایجاد شده ناشی از تشکیل آن

- [28] K.G.K. Warriar, G.M.A. Kumar, *Materials Chemistry and Physics*, **67**, 2001, 263.
- [29] A.K. Samanta, K.K. Dhargupta, S. Ghatak, *Ceramics International*, **27**, 2001, 195.
- [30] I.M. Low, R.M. Pherson, *Materials Science*, **24**, 1989, 926.
- [31] C.Y. Bai, X.Y. Deng, J.B. Li, Y.N. Jing, W.K. Jiang, Z.M. Liu, Y. Li, *Ceramics International*, **40**, 2014, 6225.
- [32] X. Xu, Z. Rao, J. Wu, Y. Li, Y. Zhang, X. Lao, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **130**, 2014, 257.
- [33] Y. Li, C.Y. Bai, X.Y. Deng, J.B. Li, Y.N. Jing, Z.M. Liu, *Ceramics International*, **40**, 2014, 16581.
- [34] J.H. Eom, Y.W. Kim, I.H. Song, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 2012, 1283.
- [35] S.H. Chae, Y.W. Kim, I.H. Song, H.D. Kim, M. Narisawa, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 2009, 2867.
- [36] B.H. Yoon, E.J. Lee, H.E. Kim, Y.H. Koh, *Journal of the American Ceramic Society*, **90**, 2007, 1753.
- [37] W. Chi, D. Jiang, *Ceramics International*, **30**, 2004, 869.
- [38] S. Liu, Y. Zeng, D. Jiang, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 2009, 1795.
- [22] Q. Liu, F. Ye, Z. Hou, S. Liu, Y. Gao, H. Zhang, *Journal of the European Ceramic Society*, **33**, 2013, 2421.
- [23] M. Posarac-Markovic, D. Veljovic, A. Devecerski, B. Matovic, *Materials and Design*, **52**, 2013, 295.
- [24] H. Wu, Y. Li, Y. Yan, J. Yin, X. Liu, Z. Huang, S.H. Lee, D. Jiang, *Journal of the European Ceramic Society*, **34**, 2014, 3469.
- [25] Y. Liu, J. Men, W. Feng, L. Cheng, L. Zhang, *Ceramics International*, **40**, 2014, 11889.
- [۲۶] امیرحسین جمشیدی، ابوالحسن نجفی، نجم‌الدین عرب، مهدی قهاری، "بررسی تاثیر عوامل مهم در ساخت فیلترهای فومی سرامیکی بر پایه کربید سیلیسیم به منظور کاربرد در صنایع ریخته‌گری چدن"، *مجله مواد نوین*، شماره ۳، ۱۳۹۱، ۶۹-۷۸.
- [۲۷] الهام صفاپخش، ساسان اطرح، محمدرضا نیلفروشان، "بررسی عوامل موثر بر خواص کامپوزیت‌های متخلخل بر پایه کربید سیلیسیم دارای اتصال کوردیریتی تهیه شده به روش اتصال-واکنشی"، *مجله مواد نوین*، شماره ۴، ۱۳۹۳، ۵۷-۷۰.