

# بررسی تاثیر پیش سازه آندالوزیتی و کائولنی در حضور افزودنی ایتریا بر تشکیل X سیالون در فرآیند سیلیکوترمال و نیتريداسیون

امین جمشیدی<sup>۱</sup>، امیرعباس نوربخش<sup>۲\*</sup>، مجید جعفری<sup>۳</sup> و ساناز نقیبي<sup>۴</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، اصفهان، ایران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۴- مربی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، اصفهان، ایران

\* anourbakhsh@iaush.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۴/۲۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۹/۳)

## چکیده

سرامیک‌های سیالونی به دلیل مقاومت به خوردگی و پایداری در دمای بالا دارای کاربردهای صنعتی فراوانی هستند، اما به دلیل هزینه‌ی بالای فرآوری و مواد اولیه مورد نیاز، صرفاً در مصارف خاص بکار می‌روند. سیالون‌ها در مقایسه با  $\text{Si}_3\text{N}_4$  مقاومت به اکسیداسیون بالاتری دارند، اما در نمودار سیستم سیالون، فاز X حاوی بالاترین میزان اکسیژن می‌باشد و به همین دلیل دارای بالاترین مقاومت به اکسیداسیون در بین سیالون‌ها است. همچنین این فاز مقاومت شیمیایی خوبی در برابر آلیاژهای آهن‌دار تا دمای  $1200^\circ\text{C}$  دارد. در این تحقیق از مواد اولیه طبیعی آندالوزیت و کائولن به همراه پودر Si و آلومینا و روش احیای سیلیکوترمال و نیتريداسیون استفاده شد و اثر استفاده از منابع آلومینوسیلیکاتی مختلف و افزودنی ایتریا، بر فرآیند تشکیل سیالون مورد مطالعه قرار گرفت. در این راستا با استفاده از الگوهای پراش اشعه ایکس در دماهای مختلف و همچنین منحنی‌های DSC توالی واکنش‌ها در خصوص پیش ماده آندالوزیت بررسی شد. نتایج نشان داد علی‌رغم اینکه فرآیند نیتريداسیون Si در مجاورت کائولن بهتر صورت می‌پذیرد و از طرف دیگر ایتریا تاثیر منفی بر فرآیند نیتريداسیون Si دارد، اما آندالوزیت در مقایسه با کائولن پیش ماده مناسب‌تری بوده و ایتریا منجر به تسریع فرآیند تشکیل سیالون شده و نهایتاً مقادیر بیشتری از این فاز تولید می‌شود. از سوی دیگر  $\alpha$ -آلومینا ماده مناسبی برای تامین کمبود Al ترکیب نمی‌باشد و بصورت چشم‌گیری به ویژه در نمونه‌های بر پایه کائولن باقی می‌ماند.

## واژه‌های کلیدی:

سیالون، سیلیکوترمال و نیتريداسیون، آندالوزیت، کائولن، XRD، DSC.

## ۱- مقدمه

پایداری و ساختار کریستالی فاز X سیالون بسیار کم و محدود بوده است [۱-۹]. فرمول عمومی X سیالون

اگرچه فازهای موجود در سیستم سیالون در سال‌های اخیر مورد توجه گسترده قرار گرفته، اما مطالعه در مورد فرآوری،

مخلوط پودری  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ،  $\text{AlN}$  و  $\text{Al}$  [۱۴] برای تولید سیالون گزارش شده است. روش احیای کربوترمال و نیتريداسیون رایج ترین روشی است که اکثر محققین با استفاده از آن ارائه کار نموده اند و فاز اصلی حاصل از این روش فاز  $\beta$  است [۱۵-۲۰].

روش احیای کربوترمال و نیتريداسیون به دلیل تولید گاز در اثنای فرآیند، نمی تواند روش نهایی تولید بدنه باشد و صرفاً جهت تولید پودر بکار می رود [۲]. بنابراین استفاده از عوامل احیا کننده دیگر مانند  $\text{Si}$  و  $\text{Al}$  مورد توجه قرار گرفته است. بدین ترتیب روش هایی تحت عناوین احیای آلومینوترمال و نیتريداسیون [۲۱] و احیای سیلیکوترمال و نیتريداسیون (SRN) [۲] معرفی شده اند.

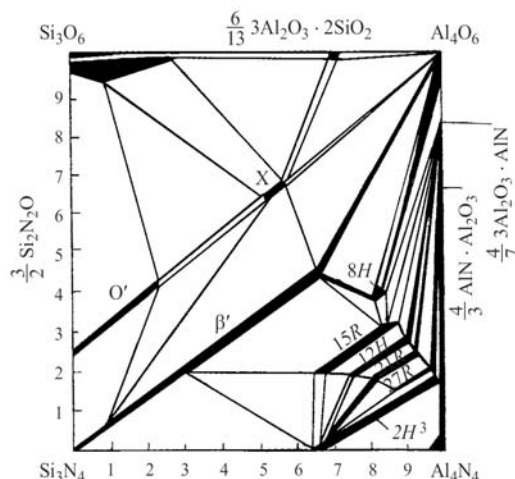
احیای سیلیکوترمال و نیتريداسیون روش یک مرحله ای در تولید قطعات سیالونی است [۷]. توالی واکنش های آن با توجه به استفاده از کائولن،  $\text{Si}$  و  $\text{Al}(\text{OH})_3$  و با استفاده از نتایج حاصل از XRD، TGA و MAS-NMR بیان شده و دارای ۴ مرحله است که روابط (۱) تا (۴) بیانگر این واکنش ها می باشند. در مرحله اول و تا دمای  $1100^\circ\text{C}$ ، رس به مولایت و سیلیس آمورف تبدیل می شود. در مرحله دوم و در دمای  $1100-1250^\circ\text{C}$  نیتريداسیون سیلیکون رخ داده و  $\text{Si}_3\text{N}_4$  بدست می آید. در مرحله بعد و در دمای  $1250-1300^\circ\text{C}$ ، سیلیس آمورف و  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  واکنش داده و مولایت تشکیل می شود. نهایتاً در مرحله چهارم و در دمای کمتر از  $1450^\circ\text{C}$  مولایت و  $\text{Si}_3\text{N}_4$  واکنش داده و فاز X سیالون بدست می آید.



واکنش های فوق به صورت ساده نوشته شده و شرایط

هر واحد شبکه این فاز متشکل از شش واحد  $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$  می باشد. ساختار کریستالی آن از زنجیره های یک در میان اکتاهدرال و تتراهدرال به هم پیوسته تشکیل شده که شبیه به مولایت است. به همین دلیل به این فاز، مولایت نیتروژنی نیز گفته می شود [۱]. این فاز در محدوده ی باریکی از محلول جامد  $\text{Si}_3\text{N}_4$  و مولایت [۲] یا  $\beta$  سیالون و مولایت [۳] قرار می گیرد. محدوده ی ترکیبی X سیالون در دیگرام چهارتایی  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-AlN}$  بین  $\text{SiAlO}_2\text{N}$  و  $\text{Si}_{16,9}\text{Al}_{22,7}\text{O}_{48,8}\text{N}_{11,6}$  قرار گرفته [۲] و ساختار کریستالی آن به صورت های اورتورومیک [۴]، مونوکلینیک [۱۰] و تری کلینیک [۱۰] گزارش شده است.

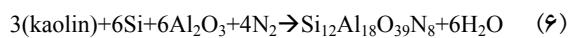
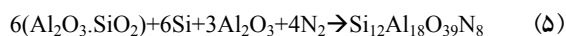
محدوده ی ترکیب شیمیایی فازهای مختلف سیستم سیالون در دمای  $1760^\circ\text{C}$  [۱۱] در شکل (۱) نشان داده شده است که با توجه به آن روش های متعددی برای سنتز فازهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش ها از مواد اولیه و فرآیندهای متفاوتی استفاده شده است.



شکل (۱): سیستم  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  در دمای  $1760^\circ\text{C}$  [۱۱].

روش پرس گرم مخلوط  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  [۱۲]، یا مخلوط  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  و یا مخلوط  $\text{Si}_3\text{N}_4$  و ژل مولایت [۵]، روش سیتتر واکنشی مخلوط پودری  $\text{SiO}_2$  و  $\text{AlN}$  [۱۳] یا

وزنی ایتریا بنام  $A_7$  و نمونه‌ی چهارم بر پایه‌ی پیش‌سازهای کائولنی و حاوی ۵٪ وزنی ایتریا بنام  $K_7$ ، با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت یک‌صدم گرم توزین شده و فعال‌سازی بوسیله آسیاب ماهواره‌ای با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه و با استفاده از گلوله‌ی آلومینایی (نسبت وزنی گلوله به پودر برابر با ۱۵) و جار تفلونی به مدت ۱۰ ساعت انجام گردید.



سپس پودر حاصل بوسیله پرس تک محوری هیدرولیک آزمایشگاهی و با فشار ۲۰۰ psi شکل‌دهی و به قرص‌های با قطر ۱۵ میلی‌متر و وزن یک گرم تبدیل گردید. پخت در کوره تیوبی آزمایشگاهی و در اتمسفر نیتروژن خالص و با دبی گاز ۵۰ سانتی‌متر مکعب در دقیقه انجام شد. گرمایش با سرعت ۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در دقیقه تا دمای  $1100^\circ\text{C}$  و سپس ۲ درجه‌ی سانتی‌گراد در دقیقه تا دمای حداکثر و سرمایش در کوره خاموش صورت پذیرفت. طیف‌سنجی اشعه X بوسیله دستگاه فیلیپس موجود در دانشکده مهندسی مواد دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد و در شرایط کاری  $40\text{ kV}$  و  $30\text{ mA}$ ، در محدوده‌ی  $10^\circ - 80^\circ$  با لامپ مس ( $K\alpha = 1/540598$ ) انجام شد. تشخیص فازها با نرم‌افزار X'Pert Philips Panalytical صورت پذیرفت. آنالیز گرماسنجی افتراقی<sup>۳</sup> با استفاده از دستگاه DSC با مدل SDT Q600 V8.2 Build 100، در اتمسفر نیتروژن و شرایط گرمایش شبیه به شرایط پخت انجام شد.

جهت مقایسه‌ی کمی فازهای تشکیل شده و رویت روند واکنش‌ها، میانگین شدت سه پیک با بالاترین شدت در مورد هر فاز محاسبه و با توجه به ترکیب فازی آن، درصد نسبی هر فاز در نمونه بدست آمد. در جدول (۱) زوایای پیک‌های مورد نظر فازهای موجود در ترکیب  $A_7$  آمده است. هرچند این روش دقت بالایی ندارد، اما به صورت

استوکیومتری در آن‌ها لحاظ گردیده است [۲]. همان‌گونه که در این واکنش‌ها دیده می‌شود مولایت در واکنش‌های (۱) و (۳) تشکیل و نهایتاً در آخرین مرحله ضمن واکنش با  $\text{Si}_3\text{N}_4$  به سیالون تبدیل می‌شود. لذا بررسی در خصوص تشکیل مولایت جهت تسریع فرآیند تبدیل به سیالون ضروری به نظر می‌رسد. تحقیقات قبلی نشان داد که آندالوزیت می‌تواند به عنوان یک آلومینوسیلیکات در فرآوری فاز X سیالون به روش سیلیکوترمال و نیتريداسیون استفاده شود و همچنین فعال‌سازی مکانیکی مواد اولیه بوسیله‌ی گلوله‌های آلومینایی و جار تفلونی، تاثیر مناسبی بر افزایش راندمان تشکیل سیالون دارد و این درحالی است که ورود آهن فلزی از طریق آسیاب باعث کاهش شدید فرآیند نیتريداسیون و تشکیل سیلیکون‌نایتراید می‌گردد [۲۲] و [۲۳].

در این پژوهش مقایسه‌ای بین کائولن و آندالوزیت به عنوان منبع تامین آلومینوسیلیکات در فرآیند SRN انجام شده و تاثیر آن بر میزان تشکیل فاز سیالون مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تاثیر استفاده از افزودنی ایتریا بر موارد فوق ارزیابی گردید. در این راستا از نتایج حاصل از الگوهای پراش اشعه X و منحنی‌های DSC استفاده شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در فعالیت تحقیقاتی حاضر از آندالوزیت شرکت Damrec نوع Kerphalite، آلومینا کلسینه شده‌ی Alcoa، پودر سیلیکون شرکت Sicomil، کائولن WBB-CC31 و ایتریا راکتون ۲ با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت Johnson Matthey آلمان استفاده شد. برای استفاده از آندالوزیت و کائولن به ترتیب به روابط (۵) و (۶) استناد و فرمول نمونه‌های مختلف طراحی شد. نمونه‌ی اول بر پایه‌ی پیش‌سازهای آندالوزیتی و فاقد افزودنی بنام  $A_0$ ، نمونه‌ی دوم بر پایه‌ی پیش‌سازهای کائولنی و فاقد افزودنی بنام  $K_0$ ، نمونه‌ی سوم بر پایه‌ی پیش‌سازهای آندالوزیتی و حاوی ۵٪

دارای ۱۳/۹٪ آب ساختاری می‌باشد و با توجه به ترکیب این بدنه، میزان کاهش وزن نمونه ۶/۹٪ پیش‌بینی می‌شود. با توجه به عدد اندازه‌گیری شده که معادل ۷٪ است و محدوده‌ی دمایی این تغییر وزن، این رفتار را می‌توان به خروج آب ساختاری نسبت داد. رفتار منحنی TG نمونه‌های  $A_0$  و  $A_Y$  تا دمای  $1100^\circ\text{C}$  با دو منحنی قبلی متفاوت است. حداکثر کاهش وزن مشاهده شده در این دو نمونه حدود ۳ درصد می‌باشد که مربوط به تبخیر آب جذب شده است که تا دمای  $400^\circ\text{C}$  محقق شده است. در هر چهار منحنی افزایش وزن از دمای حدود  $1200^\circ\text{C}$  آغاز می‌شود.

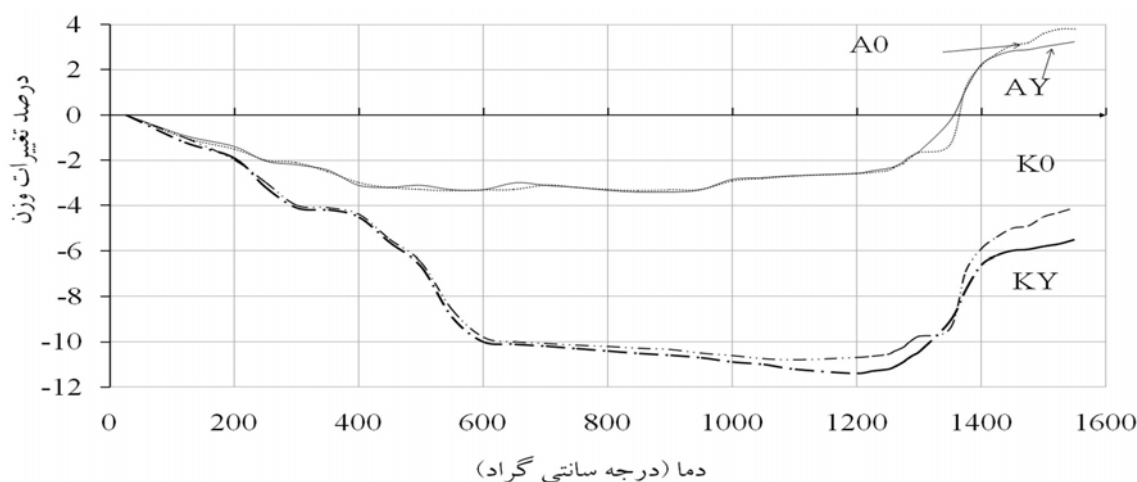
مقایسه‌ای می‌تواند تغییرات فازی نمونه را با تغییرات دما نشان دهد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل (۲) نتایج آنالیز توزین حرارتی<sup>۴</sup> چهار نمونه را نشان می‌دهد. نمونه‌های  $K_0$  و  $K_Y$  تا دمای  $300^\circ\text{C}$  حدود ۴ درصد کاهش وزن دارند که به دلیل خروج آب جذب شده بوسیله ذرات به ویژه رس می‌باشد. کاهش وزن تا  $1000^\circ\text{C}$  به بیش از ۱۰ درصد می‌رسد. بر اساس گزارش بلوتو و همکارانش [۲۴]، خروج آب ساختاری کائولن از محدوده‌ی دمایی  $550-600^\circ\text{C}$  شروع و تا  $900^\circ\text{C}$  ادامه می‌یابد. از طرفی، فرمول تئوری کائولن

جدول (۱): کدهای استاندارد و زوایای پیکه‌های فازهای موجود در ترکیب  $A_Y$  مورد استفاده در محاسبه درصد‌های نسبی فازها

نام فاز	کد استاندارد	زوایای سه پیک با بالاترین شدت (۲θ)		
Si	۵-۵۶۵	۲۸/۴۲۰	۴۷/۳۰۶	۵۶/۱۰۳
Andalusite	۸۳-۱۵۱۳	۱۹/۵۱۳	۱۵/۸۲۰	۳۱/۹۵۲
$\text{Al}_2\text{O}_3$	۷۱-۱۱۲۳	۳۵/۱۳۸	۴۳/۳۳۱	۵۷/۴۷۶
Mullite	۱۵-۷۷۶	۲۶/۲۶۸	۲۵/۹۷۱	۴۰/۸۷۵
$\text{Si}_3\text{N}_4$	۷۶-۱۴۱۲	۲۰/۴۸۸	۳۴/۳۹۲	۳۵/۱۶۲
SiAlON	۳۶-۸۳۲	۲۴/۵۹۲	۲۴/۴۵۵	۳۵/۸۴۷



شکل (۲): منحنی توزین حرارتی نمونه‌ها در اتمسفر نیتروژن

داده و بیشترین میزان افزایش وزن نیز مشاهده می‌شود. روند فوق در مورد نمونه‌ی A0 نیز مشابَهت دارد. تنها تفاوت مشاهده شده مربوط به پهنای پیک تغییرات حرارتی در محدوده‌ی ۱۳۷۰-۱۳۰۰°C است. نمونه‌ی فاقد ایتریا در این محدوده، گستردگی کمی دارد، اما ارتفاع و شکل ظاهری آن شبیه به نمونه حاوی ایتریا است. بدین ترتیب تفاوت مشاهده شده در منحنی TG در شکل (۲) در محدوده‌ی دمایی ۱۳۵۰-۱۳۰۰°C در اینجا نیز دیده شد. این تفاوت را می‌توان اینگونه توجیه نمود که حضور ایتریا باعث می‌شود واکنش مرحله‌ی دوم نیتريداسیون از دمای پایین‌تری آغاز شود و به تدریج شدت آن افزایش یابد، درحالی‌که در نمونه‌های فاقد ایتریا نیتريداسیون مرحله‌ی دوم دیرتر آغاز شده است.

واکنش نیتريداسیون Si بدون حضور افزودنی، در دو مرحله انجام می‌شود. در ابتدا، لایه‌ای از  $Si_3N_4$  تشکیل و سطح ذرات Si را می‌پوشاند. به همین دلیل شدت واکنش کاهش یافته و نهایتاً متوقف می‌شود. در ادامه و با افزایش دما به تدریج واکنش آغاز می‌شود [۲]. وجود ایتریا به عنوان افزودنی این دو مرحله را ادغام نموده و نیتريداسیون به صورت پیوسته انجام می‌شود که در شکل (۲) قابل رویت می‌باشد. این افزودنی هرچند بطور کلی میزان نیتريداسیون را کاهش می‌دهد اما احتمالاً با تشکیل فاز مذاب و برطرف نمودن لایه‌ی  $Si_3N_4$  تشکیل شده، امکان نیتريداسیون پیوسته ذرات Si را فراهم می‌نماید. در دماهای بالاتر و با افزایش میزان فاز مذاب، نیتريداسیون را کند و منجر به کاهش میزان افزایش وزن نهایی می‌شود. پس از این مرحله و تا دمای حوالی ۱۴۰۰°C نکته‌ی قابل ملاحظه‌ای در منحنی‌های DSC و dTG مشاهده نمی‌شود. همان‌گونه که در منحنی TG در شکل (۲) هم دیده می‌شود در این دما تغییر شیب قابل ملاحظه‌ای رخ می‌دهد. بر اساس منحنی DSC در دمای ۱۴۲۰°C یک واکنش گرماگیر با دامنه گسترده رخ داده است که با تغییر وزن قابل ملاحظه‌ای همراه نمی‌باشد.

و رفتار آن‌ها اندکی متفاوت است. افزایش وزن نمونه‌های فاقد افزودنی،  $A_0$  و  $K_0$ ، در دو مرحله انجام می‌گردد. تا دمای ۱۳۰۰°C افزایش وزن اندکی رخ داده و پس از یک پله، مجدداً افزایش وزن دیده می‌شود درحالی‌که در نمونه‌های حاوی ایتریا، روند افزایش وزن بصورت یکنواخت می‌باشد. میزان افزایش وزن از دمای ۱۲۰۰°C تا ۱۵۵۰°C به ترتیب برای نمونه‌های  $A_0$ ،  $A_Y$ ،  $K_0$  و  $K_Y$  برابر است با ۶/۴، ۵/۸، ۶/۶ و ۵/۹. این اعداد نشان می‌دهد میزان افزایش وزن که مویید میزان نیتريداسیون Si است، در نمونه‌های بر پایه کائولن کمی بیشتر از نمونه‌های بر پایه آندالوزیت است. در اثر خروج آب ساختاری رس، تخلخل‌هایی در بدنه ایجاد شده و نفوذ گاز نیتروژن از این طریق افزایش می‌یابد و می‌توان نیتريداسیون شدیدتر در نمونه‌های بر پایه کائولن را به این موضوع نسبت داد. از طرفی، نمونه‌های حاوی ایتریا در مقایسه با نمونه‌های فاقد ایتریا افزایش وزن کمتری نشان می‌دهند و می‌توان نتیجه‌گیری نمود که نیتريداسیون در حضور ایتریا کاهش یافته است.

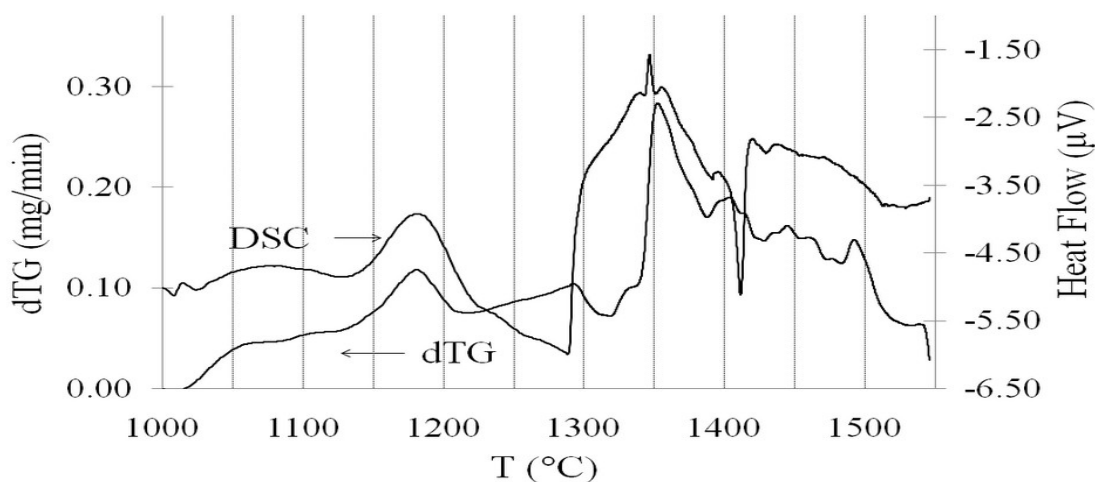
در شکل (۳) منحنی‌های مشتق توزین حرارتی نسبت به زمان ۵ و گرماسنجی افتراقی واکنش‌ها در محدوده ۱۵۵۰-۱۰۰۰°C در خصوص نمونه AY دیده می‌شود. بر اساس منحنی DSC، در حوالی ۱۱۸۰ و ۱۳۵۰°C دو واکنش گرماگیر رخ داده است. بر اساس منحنی dTG در هر دو دما افزایش وزن نیز اتفاق افتاده است. با توجه به شکل (۴) که ترکیب فازی این نمونه را در دماهای ۱۱۰۰، ۱۲۵۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۵۰°C نشان می‌دهد، می‌توان این پیک‌ها را به واکنش نیتريداسیون Si نسبت داد. پیک DSC در دمای ۱۱۸۰°C نسبتاً پهن و با ارتفاع کم می‌باشد درحالی‌که پیک مربوط به دمای ۱۳۵۰°C بلند و دارای پله است. این موضوع نشان می‌دهد که واکنش نیتريداسیون در دمای ۱۱۸۰°C بصورت جزئی رخ داده و سپس متوقف شده است. با افزایش دما، در محدوده‌ی ۱۳۷۰-۱۳۰۰°C واکنش گرماگیر گسترده‌ای رخ

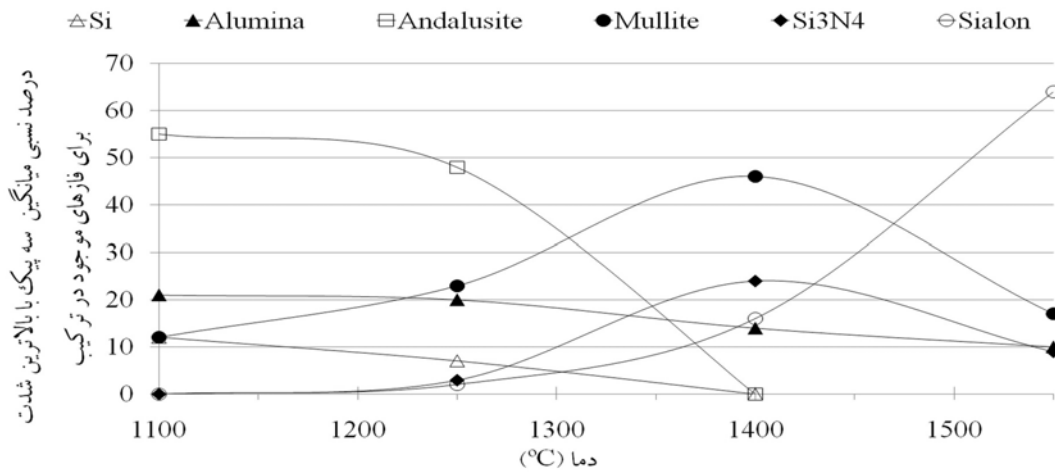
کاهش آن تا  $1400^{\circ}\text{C}$  ادامه می‌یابد و  $\text{Si}_3\text{N}_4$  به همین نسبت تا این دما افزایش یافته و سپس روند کاهش نشان می‌دهد. سیالون به عنوان فاز هدف در این پژوهش، از دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  در نمونه‌ها بصورت جزئی رویت شده اما در نمونه‌ی  $1550^{\circ}\text{C}$  بصورت فاز قالب درآمده است. نکته‌ی قابل توجه رفتار آلومینا است که بر خلاف انتظار، کاهش قابل ملاحظه‌ای نشان نداده و تا دمای  $1550^{\circ}\text{C}$  نیز در نمونه باقی مانده است. بنابراین می‌توان محدوده‌ی دمایی واکنش‌های این فرآیند را مطابق با جدول (۲) و بصورت کلی توصیف نمود. در ادامه به بررسی نقش پیش‌ماده و افزودنی ایتربا بر ترکیب فازی نمونه‌ها پرداخته خواهد شد.

با توجه به شکل (۴) این پیک مربوط به واکنش شماره (۴) و تشکیل سیالون است همچنین حوالی دمای  $1250^{\circ}\text{C}$  منحنی DSC شیب منفی دارد. این قسمت از شکل مربوط به واکنش خفیف گرمازای تشکیل مولایت از آندالوزیت می‌باشد. بر اساس این شکل این تبدیل از دمای  $1250^{\circ}\text{C}$  شدت می‌یابد و نهایتاً در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  اثری از آندالوزیت باقی نمی‌ماند. مولایت که در نمونه‌ی  $1100^{\circ}\text{C}$  بصورت جزئی وجود دارد، با افزایش دما افزایش یافته و در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به بیشترین مقدار می‌رسد و در ادامه و با افزایش دما، کاهش می‌یابد. تغییرات شدت پیک Si تقریباً بصورت خطی بوده و روند

جدول (۲): محدوده‌ی دمایی واکنش‌های نمونه  $A_{\gamma}$ 

واکنش	محدوده‌ی دمایی ( $^{\circ}\text{C}$ )
$3\text{Si}+2\text{N}_2\Rightarrow\text{Si}_3\text{N}_4$	۱۱۰۰-۱۴۰۰
$3\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2\Rightarrow\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}+\text{SiO}_2$	<۱۴۰۰
$3\text{Al}_2\text{O}_3+2\text{SiO}_2\Rightarrow\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	تا $1550^{\circ}\text{C}$ کامل نشد.
$\text{Si}_3\text{N}_4+\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\Rightarrow\text{Sialon}$	>۱۴۰۰

شکل (۳): منحنی‌های مشتق توزین حرارتی نسبت به زمان و گرماسنجی افتراقی نمونه  $A_{\gamma}$



شکل (۴): روند تغییرات شدت فازهای موجود در نتایج پراش اشعه ایکس با تغییرات دما در نمونه‌ی AY.

مقایسه تاثیر پیش‌ساز بر ترکیب نهایی نمونه‌ها قابل استنتاج است:

میزان فاز سیالون در نمونه‌های بر پایه آندالوزیت بیشتر از نمونه‌های بر پایه کائولن است.

پیک‌های مربوط به آلومینای باقی‌مانده در نمونه‌های بر پایه کائولن شدیدتر می‌باشند.

در نمونه‌ی بر پایه کائولن یک پیک پهن در زاویه ۱۳° وجود دارد که مربوط به سیلیکون‌نایتراید است و در نمونه‌ی بر پایه آندالوزیت چنین پیکی مشاهده نشد.

به نظر می‌رسد آسیاب ماهواره‌ای تاثیر شدیدتری بر نمونه‌ی بر پایه‌ی کائولن داشته و با کاهش ابعاد ذرات، باعث پهن شدن پیک‌ها به ویژه در زوایای کم شده است.

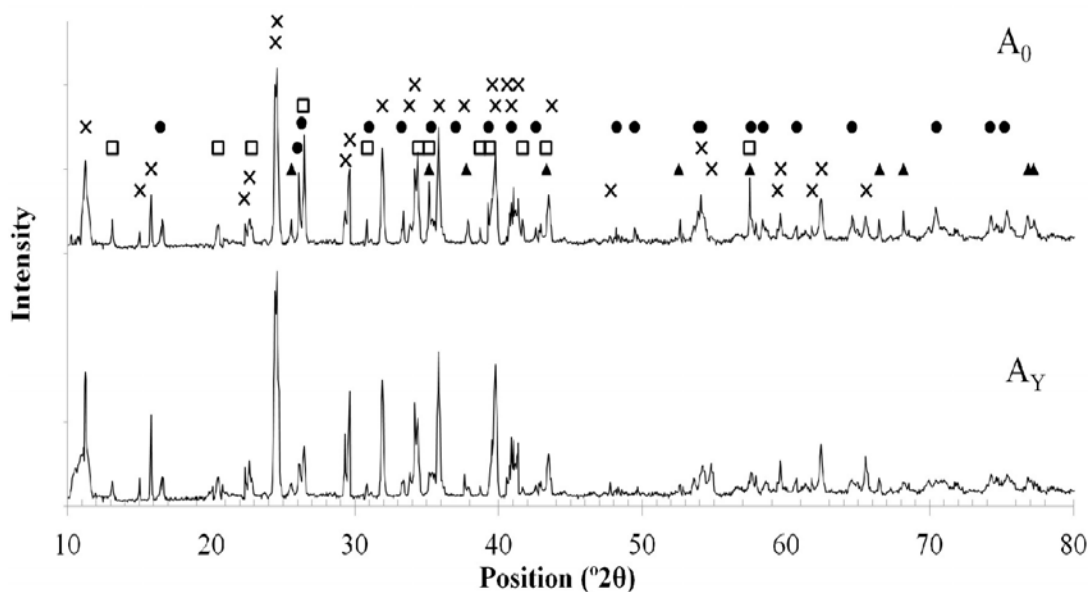
با توجه به موارد فوق می‌توان نتیجه‌گیری نمود آندالوزیت شرایط مساعدتری جهت تبدیل به سیالون دارد زیرا با توجه به واکنش‌های (۵) و (۶)، ترکیب بر پایه آندالوزیت نیاز به حدود ۲۰ درصد وزنی آلومینا دارد درحالی‌که در نمونه‌ی بر پایه کائولن این مقدار حدود ۴۰ درصد وزنی است و به همین دلیل در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی KY، علی‌رغم وجود ایتریا، شدت پیک‌های آلومینا بسیار قوی می‌باشد.

شکل (۵) ترکیب فازی نمونه‌های بر پایه آندالوزیت را نشان می‌دهد. بر اساس مقایسه ترکیب فازی نمونه‌ی حاوی افزودنی و نمونه‌ی فاقد افزودنی موارد زیر قابل استنتاج است:

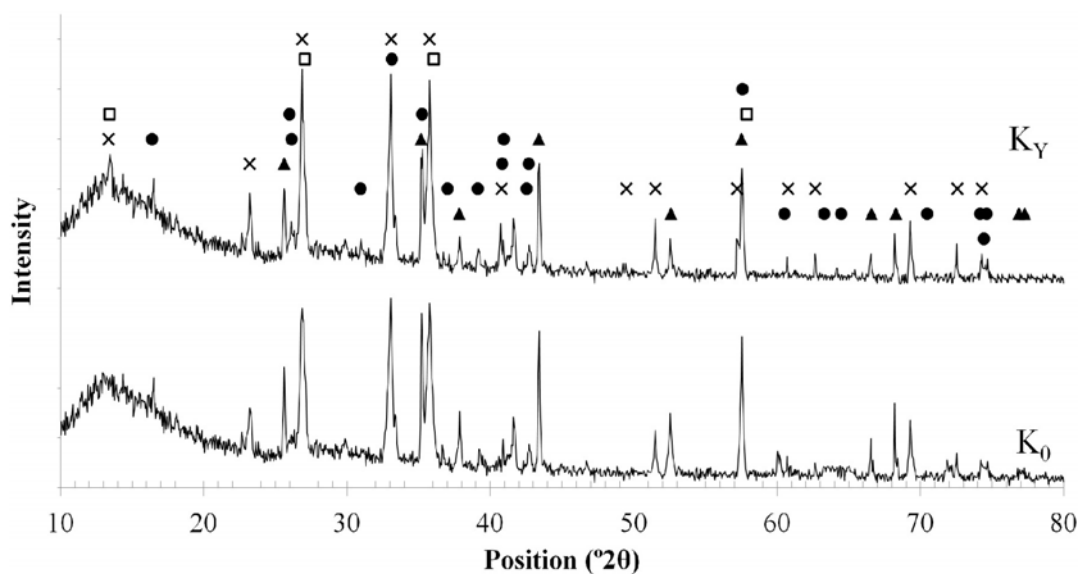
اولا در نمونه‌ی حاوی ایتریا پیک‌های سیالون شدیدتر بوده و از شدت سایر پیک‌ها کاسته شده است.

ثانیا در نمونه‌ی فاقد ایتریا علاوه بر سیالون، پیک‌های سیلیکون‌نایتراید، آلومینا و مولایت نیز با شدت قابل توجهی وجود دارند. با توجه به نتایج شکل (۲) و علی‌رغم تاثیر منفی ایتریا بر فرآیند نیتريداسیون سیلیکون، برآیند افزودن این ماده در راستای سنتز سیالون مثبت ارزیابی می‌شود. این تاثیر را می‌توان به قابلیت آن در ایجاد فاز مذاب در دمای پایین‌تر نسبت داد. بدین ترتیب آلومینا در دمای پایین‌تر در واکنش تشکیل مولایت از سیلیس آمورف شرکت نموده و باعث کاهش میزان آلومینا و افزایش مولایت می‌شود. در دمای بالاتر نیز این ماده می‌تواند باعث تسهیل و تسریع فرآیند تشکیل سیالون از مولایت و سیلیکون‌نایتراید شود.

با استناد به شکل (۶)، موارد بیان شده در بالا درباره تاثیر ایتریا، دقیقا در خصوص نمونه‌های بر پایه کائولن نیز صادق است. با توجه به دو شکل (۵) و (۶) موارد زیر در خصوص



شکل (۵): آنالیز XRD نمونه‌های بر پایه آندالوزیت پس از پخت در  $1550^{\circ}\text{C}$ . نمونه  $A_Y$  حاوی ایتریا و نمونه  $A_0$  فاقد افزودنی. دایره، مربع، مثلث و ضربدر به ترتیب معرف مولایت، سیلیکون‌نایتراید، آلومینا و سیالون می‌باشند.



شکل (۶): آنالیز XRD نمونه‌های بر پایه کائولن پس از پخت در  $1550^{\circ}\text{C}$ . نمونه  $K_Y$  حاوی ایتریا و نمونه  $K_0$  فاقد افزودنی. دایره، مربع، مثلث و ضربدر به ترتیب معرف مولایت، سیلیکون‌نایتراید، آلومینا و سیالون می‌باشند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

- ۱- فاز X سیالون در اثر نیتريداسیون سیلیسیوم و پس از آن واکنش  $\text{Si}_3\text{N}_4$  و مولایت تشکیل شده از پیش‌ماده‌های آندالوزیت و کائولن، قابل سنتز است.
- ۲- آندالوزیت در مقایسه با کائولن قابلیت بالاتری جهت تبدیل به سیالون دارد.
- ۳- توالی واکنش‌های تبدیل آندالوزیت به سیالون، مشابه گزارشات محققین دیگر در مورد کائولن و هالوئیزیت می‌باشد، اما محدوده‌ی دمایی آن اندکی متفاوت است.



- [9] K. J. D. MacKenzie, J. Temuujin, M. E. Smith, K. Okada, Y. Kameshima, "Mechanochemical Processing of Sialon Compositions", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, pp. 1069-1082, 2003.
- [10] Database of Xpert High Score software, 2003.
- [11] G. P. Shveikin, N. V. Lukin, L. B. Khoroshavin, "Sialons-Promising Refractory and Ceramic Materials", *Journal of Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 44, pp. 52-58, 2003.
- [12] Y. Oyama, O. Kamigaito, "Solid Solubility of Some Oxides in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 10 [11], pp. 1637, 1971.
- [13] P. Tessier, H. D. Alamdari, R. Dubuc, S. Boily, "Nanocrystalline  $\beta$ -sialon by reactive sintering of a  $\text{SiO}_2$ -AlN mixture subjected to high-energy ball milling", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 391, pp. 225-227, 2005.
- [14] C. Zhang, R. Janssen, N. Claussen, "Pressureless Sintering of  $\beta$ -Sialon with Improved Green Strength by Using Metallic Al Powder", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 3352-3356, 2003.
- [15] F. J. Li, T. Wakihara, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, "Synthesis of  $\beta$ -SiAlON Powder by Carbothermal Reduction-Nitridation of Zeolites with Different Compositions", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 2535-2540, 2007.
- [16] V. G. Gilev, "IR Spectra and Structure of Si-Al-O-N Phases Prepared by Carbothermal Reduction of Kaolin in Nitriding Atmosphere", *Inorganic Materials*, Vol. 37, pp. 1041-1045, 2001.
- [17] P. K. Panda, L. Mariappan, T.S. Kannan, "Carbothermal Reduction of Kaolinite under Nitrogen Atmosphere", *Ceramics International*, Vol. 26, pp. 455-461, 2000.
- [18] J. Krestan, P. Sajgalik, Z. Panek, "Carbothermal Reduction and Nitridation of Powder Pyrophyllite Raw Material", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 791-796, 2004.
- [19] 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.
- [20] K. J. D. MacKenzie, D. Van Barneveld, "Carbothermal Synthesis of  $\beta$ -Sialon from Mechanochemically Activated Precursors", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, pp. 209-215, 2006.
- [21] 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.
- [22] A. Jamshidi, A. A. Nourbakhsh, M. Jafari, S. Naghibi, "Combination of Mechanical Activation and Silicothermal Reduction and Nitridation Process to Form X-Sialon by Using Andalusite Precursor", *Journal of Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 555, pp. 112-120, 2012.
- ۴- $\alpha$ -آلومینا ماده ایده‌آلی جهت استفاده در فرآوری سیالون نمی‌باشد و استفاده از ترکیبات حاوی Al با فعالیت و واکنش‌پذیری بالاتر می‌تواند در راستای افزایش میزان فاز سیالون موثر باشد.
- ۵- افزودنی ایتریا موجب تسریع و تسهیل فرآیند تشکیل سیالون از دو پیش‌ماده مورد بحث می‌شود.
- ۵- تشکر و قدردانی**
- نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند که از آقایان مهندس چمی و ترابی که در راستای انجام این پژوهش مساعدت و همکاری داشته‌اند، تشکر نمایند.
- ۶- مراجع**
- [1] K. H. Jack, "Sialons and Related Nitrogen Ceramics", *Journal of Materials Science*, Vol. 11, pp. 1135-1158, 1976.
- [2] C. M. Sheppard, K. J. D. MacKenzie, G. C. Barris, R. H. Meinhold, "A New Silicothermal Route to the Formation of X-Phase Sialon: The Reaction Sequence in the Presence and Absence of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 17, pp. 667-673, 1997.
- [3] M. Schmucker, H. Schneider, "Transformation of X-Phase SiAlON to Mullite", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82 [7], pp. 1934-1936, 1999.
- [4] C. C. Anya, A. Hendry, "Stoichiometry and Crystal Structure of X-phase", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 10, pp. 65-74, 1992.
- [5] Y. Zhou, J. Vleugels, T. Laoui, P. Ratchev, O. Van Der Biest, "Preparation and properties of X-sialon", *Journal of Materials science*, Vol. 30, pp. 4584-4590, 1995.
- [6] C. M. Sheppard, K. J. D. MacKenzie, M. J. Ryan, "The Physical Properties of Sintered X-phase Sialon Prepared by Silicothermal Reaction Bonding", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, pp. 185-191, 1998.
- [7] Sheppard C. M., MacKenzie K. J. D., "Silicothermal Synthesis and Densification of X-sialon in the Presence of Metal Oxide Additives", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, pp. 535-541, 1999.
- [8] K. J. D. MacKenzie, C. M. Sheppard, C. McCammon, "Effect of  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on Silicothermal Synthesis and Sintering of X-sialon. An XRD, Multinuclear MAS NMR and  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer Study", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, pp. 1975-1985, 2000.

## ۸- پی نوشت

- 1- Silicothermal Reduction and Nitridation: SRN
- 2- REacton®
- 3- Differential Scanning Calorimetry: DSC
- 4- Thermal Gravimetric Analysis: TGA
- 5- dTG/dt

[۲۳] ا. جمشیدی، ا.ع. نوربخش، م. جعفری و س. نقیعی، "بررسی اثر فعال سازی مکانیکی بر تشکیل فاز X سیالون در فرآیند احیای سیلیکوترمال و نیتريداسیون"، هشتمین کنگره سرامیک ایران، تهران، ایران، ۱۳۹۰.

[24] M. Bellotto, A. Gualtieri, G. Artioli, S. M. Clark, "Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: Kaolinite dehydroxylation", *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 22 [4], pp. 207-217, 1995.