

تشکیل فاز مولایت در فرایند اکسیدشدن سیستم‌های

 SiO_2+Al و $\text{Al}+\text{Si}$ و $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$

اسماعیل صلاحی* و تورج عبادزاده

پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۶/۳/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۶/۱۱/۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۶/۱۲/۲۳

چکیده در این مقاله، اثر ترکیب مواد اولیه بر ویژگی‌های فازی و ریزساختاری بدنه‌های مولایتی بررسی شده است. سه سیستم $\text{Al}+\text{Si}$ ، SiO_2+Al و $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ با فرض اکسیدشدن کامل عناصر Al و Si انتخاب شدند. مواد اولیه در محیط الکترولیت با همزن مغناطیسی، مخلوط و پس از خشک شدن و گرانول‌سازی در گستره دمایی 700°C تا 1600°C حرارت دیدند. نتایج نشان می‌دهد که در سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ پس از دمای 1450°C فاز مولایت تشکیل می‌شود و در سیستم SiO_2+Al در محدوده دمایی 700°C تا 1400°C ابتدا، احیای SiO_2 توسط Al صورت می‌گیرد و سپس مولایت پدید می‌آید؛ در حالی که در سیستم $\text{Al}+\text{Si}$ در محدوده دمایی آزمایش، فاز مولایت تشکیل نمی‌شود و به‌جز تشکیل ترکیبات بین‌فلزی و آلومینا واکنش دیگری انجام نمی‌شود.

کلمات کلیدی مولایت، پیوند واکنشی، آلومینا، اکسیدسیلیسیم، سیلیکون.

Mullite Formation by Direct Oxidation Method in $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$, $\text{Al}+\text{SiO}_2$ and $\text{Al}+\text{Si}$ Systems

E. Salahi* and T. Ebadzadeh

Materials and Energy Research Center

Abstract The systems of $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$, $\text{Al}+\text{SiO}_2$ and $\text{Al}+\text{Si}$ were prepared to study the effect of reaction bonding process on the mullite formation in temperature range $700-1600^\circ\text{C}$. Results showed that the reaction bonded mullite (RBM) starting from $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ raw materials, starts to form at 1450°C and the reaction is not complete by 1600°C . XRD patterns for samples in the $\text{Al}+\text{SiO}_2$ system showed reduction of SiO_2 by Al , formation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and SiO_2 -derived Si oxidation and finally mullite formation. XRD patterns for the $\text{Al}+\text{Si}$ system showed that there is a thermodynamic reaction between Al and Oxygen at 900°C to form $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Si oxidation and mullite formation were not detected in this system.

Keywords Mullite, Reaction Bonding, Alumina, Aluminum Oxide, Silicon Oxide, Silicon.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی.

تلفن: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۱، ۰۲۶۱-۶۲۰۱۸۸۸، دورنگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۱۸۸۸، پیام‌نگار: e-salahi@merc.ac.ir

۱- مقدمه

را تسریع می کنند. همچنین گزارش شده است که کائولینیت خالص یا به همراه افزودنی MgO که تا دمای 900°C حرارت دیده سبب پدید آمدن فازهای $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و SiO_2 خواهد شد؛ در حالی که به نظر می رسد نمونه های دارای افزودنی CaO، به طور مستقیم به فاز مولایت تبدیل می شوند [۱۶-۱۲]. رفتار خزشی فاز مولایت خالص بس بلور در مقایسه با کامپوزیت های زمینه مولایتی، تفاوت قابل توجهی دارد. مقاومت زیاد خزشی مولایت در دمای 1500°C نشان می دهد که با اعمال تنشی تا حدود 100MPa نیز مولایت تک بلور تغییر شکل دائم نمی دهد. نتایج مشابهی نیز در مورد مولایت بس بلور، بدون حضور فاز شیشه به دست آمده است؛ بدین گونه که با حضور فاز شیشه یا در کامپوزیت های زمینه مولایتی مقاومت خزشی کاهش یافته است [۱۷-۲۳].

هدف از این پژوهش بررسی اثر متغیرهای دما، ترکیب و محیط واکنش در فرایند تشکیل مولایت به روش پیوند واکنشی است و عوامل مؤثر در این فرایند بررسی شده است.

۲- نحوه انجام آزمایش

برای انجام آزمایش ها، از مواد اولیه زیر برای ساخت نمونه ها استفاده شد:

پودر SiO_2 (MERCK Art. No. 7537)

پودر Al_2O_3 (Martinswerk MR70)

پودر Si (MERCK, Art. No. 12497)

و پودر فلزی Al (MERCK, Art. No. 1056)

باتوجه به فرمول شیمیایی ترکیب مولایت ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) شامل

مولایت از جمله مواد مهم و مورد توجه در علم و فناوری سرامیک هاست. گروه کانی های سیلیمانیت که شامل سیلیمانیت، کیانیت و آندالوزیت است، فازهایی هستند که در فشارهای بالا تشکیل می شوند و مولایت با فرمول شیمیایی $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ تنها فاز بلورین پایدار در فشار پایین است. حفظ استحکام در دمای بالا، هدایت حرارتی کم، پایداری شیمیایی خوب و در نتیجه مقاومت بالا به خوردگی، ضریب انبساط حرارتی پایین و شوک پذیری، مقاومت خزشی عالی و مدول برشی زیاد، مولایت را به ماده ای مورد توجه در خانواده سرامیک ها تبدیل کرده است [۱-۳].

روش های گوناگونی برای تهیه مولایت وجود دارد که می توان به روش های تف جوشی، ذوب مواد اولیه و شیمیایی اشاره کرد [۴-۶]. در روش تف جوشی، از مواد اولیه پودری شکل، مانند اکسیدها، هیدروکسیدها، نمک ها یا سیلیکات ها استفاده می شود. تشکیل مولایت به دلیل انجام واکنش های حالت جامد و یا واکنش در حضور فاز مذاب ناپایدار، با نفوذ دو طرف اتم های آلومینیوم و سیلیکون و اکسیژن صورت می گیرد. در این روش، دمای تشکیل مولایت، وابسته به اندازه ذرات مواد اولیه است. تشکیل کامل فاز مولایت، نیازمند دماهای بالا در محدوده دمایی 1600°C تا 1700°C است و برای کاهش دمای تشکیل این فاز، باید مواد اولیه ای مانند آلومینیوم و سیلیکون به صورت اتمی مخلوط شده باشند [۷]. افزودن مقادیر جزئی ناخالصی می تواند به میزان قابل توجهی بر تشکیل فاز مولایت مؤثر باشد؛ هرچند در این زمینه، نتایج بسیار گوناگون و متناقضی از اثر افزودنی های یکسان به مواد اولیه مشابه گزارش شده است [۸-۱۱]. برای مثال، اکسیدهایی مانند CaO ، Na_2O ، K_2O به مقدار کمتر از ۱ درصد وزنی و همچنین TiO_2 و Fe_2O_3 ، تبدیل کانی کائولینیت به فاز مولایت

دماهای مختلف، هر سه سیستم مورد آزمایش، با آنالیز حرارتی همزمان (STA (Polymer Laboratories 1640 آزمایش شدند. برنامه حرارتی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا دمای 1200°C انتخاب و هر سه سیستم در محیط هوا بررسی شد. شناسایی فازی نمونه‌ها با دستگاه پراش پرتو ایکس Siemens D500 در فاصله $2\theta = 10.8^{\circ}$ درجه و با سرعت یک درجه بر دقیقه و به کمک لامپ مس با طول موج $K_{\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ انجام شد. ریزساختار نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی Cambridge Stereo Scan 360 مجهز به سیستم EDX بررسی شد. برای این منظور، سطح شکست نمونه‌ها مطالعه شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱. توزیع اندازه ذرات مواد اولیه

نتایج توزیع اندازه ذرات مواد اولیه مصرفی برای پودرهای آلومینا، سیلیسیم، آلومینیم و اکسیدسیلیسیم نشان می‌دهد که اندازه متوسط ذرات پودرهای آلومینیم، 0.5 میکرومتر، پودر سیلیسیم، $0.5-1.0$ میکرومتر، پودر آلومینا، حدود 0.5 میکرومتر و پودر اکسیدسیلیسیم نیز $0.5-1.0$ میکرومتر است. فعالیت‌های تجربی ابتدایی نشان داد که اکسیدشدن پودر Si وابسته به اندازه متوسط ذرات آن است.

بدین معنی که پس از ۲ ساعت اکسیدشدن در محیط هوا، هنوز درجه اکسیدشدن وقتی که از پودر Si با متوسط اندازه ذره $0.5-1.0$ میکرومتر استفاده شد بسیار کم بود، به همین دلیل پس از آسیاب پودر سیلیسیم در هاون عقیق و کاهش اندازه متوسط ذرات آن تا زیر 0.5 میکرومتر، این پودر در آزمایش‌های بعدی به کار رفت.

72% درصد Al_2O_3 و 28% درصد SiO_2 ، در سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ مقدار Si لازم با فرض اکسیدشدن کامل، باید بتواند مقدار 28 گرم SiO_2 را برای ترکیب با 72 گرم Al_2O_3 پدید آورد. پس برای تهیه 28 گرم SiO_2 باید مقدار $13/2$ گرم Si با اکسیژن واکنش کند. بنابراین در سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ ، 72 گرم Al_2O_3 و $13/2$ گرم Si در محیط الکل اتیلیک (MERCK Art. No. 98) به مدت چهار ساعت، به کمک همزن مغناطیسی مخلوط شدند. سپس با افزایش دمای مخلوط در مدت سه ساعت، الکل موجود تبخیر و مخلوط پودری، پس از عبور از الک 20 مش و تهیه گرانول مناسب، برای ساخت نمونه آماده شد. در سیستم $\text{Al}+\text{SiO}_2$ با توجه به آنچه اشاره شد، برای تهیه 72 گرم Al_2O_3 مقدار پودر Al لازم $38/2$ گرم است. بنابراین $38/2$ گرم پودر Al و 28 گرم پودر SiO_2 به روش پیشین، مخلوط و گرانول‌سازی شدند و در سیستم $\text{Al}+\text{Si}$ نیز مبنای محاسبات، استوکیومتری ترکیب مولایت در نظر گرفته شد. بنابراین برای پدید آمدن 72 گرم Al_2O_3 و 28 گرم SiO_2 به ترتیب $38/2$ گرم Al و $13/2$ گرم Si به روش ذکر شده مخلوط و گرانول‌سازی شدند. مخلوط پودری هر یک از سیستم‌ها، در قالب فلزی با قطر دو سانتی‌متر و نیروی یک تن (فشار 30MPa) به کمک پرس تک‌محور شکل داده شدند. آنگاه نمونه‌های هر سه سیستم در شرایط دمایی یکسان در دو محیط هوا و اکسیژن (با خلوص $98/5$ درصد و فلوی دو لیتر بر دقیقه) با سرعت گرمای $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا دمای مورد نظر حرارت داده شده و سپس در دمای آزمایش، به مدت 120 دقیقه نگهداری شدند. محدوده دمایی 700°C تا 1600°C برای انجام آزمایش‌ها انتخاب شد. گرمایش نمونه‌ها در محیط هوا، در کوره برقی Carbolite RHF 17/10E و در محیط اکسیژن، در کوره برقی تیوبی Carbolite CTF 17/75/600 انجام شد. توزیع اندازه ذرات پودرهای مصرفی نیز با دستگاه Fritsch Analysette 22 در محیط الکل اتیلیک انجام گرفت. پیش از بررسی فرایند تشکیل مولایت در

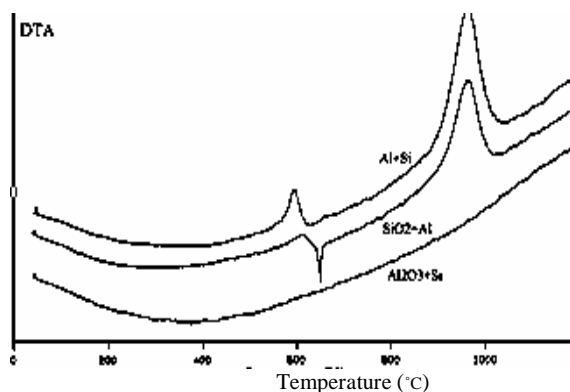
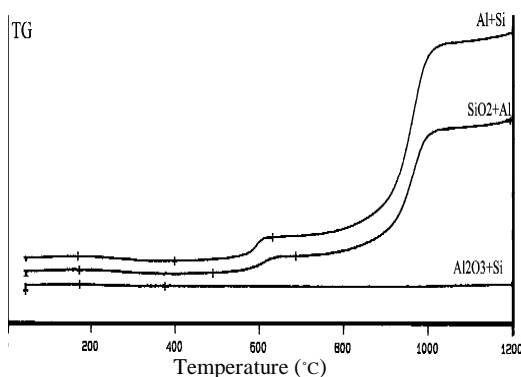
۲-۳- آنالیز حرارتی همزمان

توجهی دیده می‌شود که متناظر به پیک بزرگ گرمایابی است که در آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) این ترکیب وجود دارد و به نظر می‌رسد که باید به پدیده اکسیدشدن آن مربوط باشد. بررسی آنالیز حرارتی سیستم $Al+Si$ نشان می‌دهد که این ترکیب نیز تا حوالی دمای $600^{\circ}C$ هیچ افزایش وزنی در منحنی توزین حرارتی ندارد و در دمای $600^{\circ}C$ افزایش وزن اندکی پدید آمده که متناظر به پیک گرمایابی موجود در منحنی DTA این ترکیب است و این پیک می‌تواند به دلیل تشکیل ترکیبات بین فلزی Si/Al باشد. با افزایش بیشتر دما تا حوالی $900^{\circ}C$ ، افزایش وزن اندکی نیز در منحنی TG این ترکیب پدید می‌آید و در محدوده دمایی 900 تا $1000^{\circ}C$ افزایش وزن قابل توجه و ناگهانی دیده می‌شود که متناظر با پیک گرماگیر و پهنی است که در منحنی DTA در همین گستره دمایی وجود دارد و مانند رفتار حرارتی سیستم SiO_2+Al است که سبب پدید آمدن Al_2O_3 شد.

۳-۳- توسعه فازی و ریزساختاری

۱-۳-۳- سیستم Al_2O_3+Si

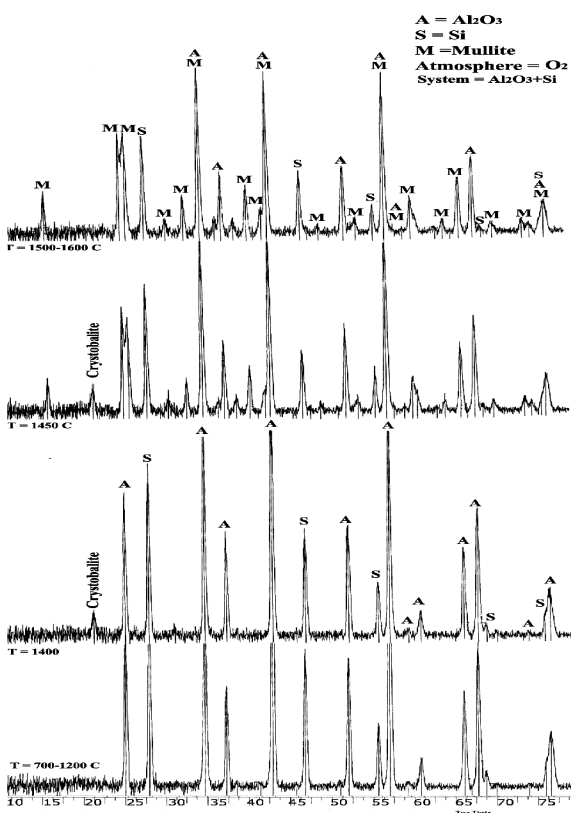
هر سه سیستم Al_2O_3+Si و SiO_2+Al و $Al+Si$ در محیط هوا در دستگاه آنالیز حرارتی همزمان بررسی شدند و نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است. همان گونه که ملاحظه می‌شود تا دمای $1200^{\circ}C$ هیچ افزایش وزنی در سیستم Al_2O_3+Si دیده نشد که بدین معنی است که اکسیدشدن فلز Si به دلیل درشت بودن اندازه ذرات آن در این محدوده دمایی صورت نگرفته است. از طرف دیگر، منحنی DTA این ترکیب نیز هیچ پیکی را که حاکی از انجام واکنش اکسیدشدن باشد نشان نمی‌دهد. در آنالیز توزین حرارتی سیستم SiO_2+Al تا دمای $600^{\circ}C$ ، افزایش وزنی دیده نمی‌شود و در فاصله 600 تا $700^{\circ}C$ افزایش وزن اندکی متناظر با پیک گرماگیر ذوب که در منحنی DTA و در حدود دمای $650^{\circ}C$ وجود دارد پدید آمده است. چنین پیک گرماگیری، به ذوب فلز آلومینیم تعلق دارد و افزایش وزن پدید آمده به دلیل اکسیدشدن فلز Al در این دماست. با افزایش دما در منحنی آنالیز توزین حرارتی (TG)، افزایش وزن بیشتری تا حدود دمای $900^{\circ}C$ پدید می‌آید و در گستره دمایی 900 تا $1000^{\circ}C$ افزایش وزن ناگهانی و بسیار قابل



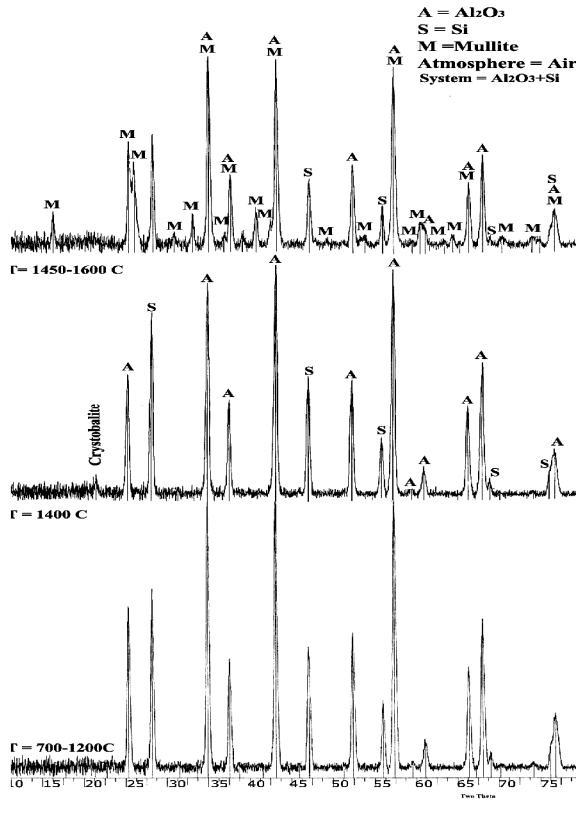
شکل ۱. نتایج آزمایش آنالیز حرارتی همزمان (TG/DTA) ترکیب‌های $Al+Si$ و Al_2O_3+Si و $Al+SiO_2$ (در محیط هوا و با سرعت گرمایش $5^{\circ}C/min$).

پیک‌های Al_2O_3 و Si نشان‌دهنده تکمیل نشدن واکنش شیمیایی بین مواد اولیه موجود است. بررسی تغییرات فاز این سیستم در محیط اکسیژن (شکل ۳) نشان می‌دهد که در محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۱۲۰۰°C، در الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب هیچ فاز پدید نیامده و الگوی آن به‌طور کامل مانند الگوی پراش پرتو ایکس آن در محیط هواست. وجود محیط اکسیژن اثری بر انجام واکنش‌های شیمیایی بین مواد اولیه موجود در این محدوده دمایی ندارد. در دمای ۱۴۰۰°C، پیک کریستوبالیت در الگوی پراش پرتو ایکس ظاهر می‌شود و پیک‌های دیگر مانند پیک‌های موجود در محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۱۲۰۰°C

شناسایی و توسعه فاز این سیستم در دو محیط هوا و اکسیژن با تکنیک پراش پرتو ایکس انجام شد و الگوهای پراش این ترکیب در محیط هوا در شکل ۲ نشان می‌دهد که در محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۱۲۰۰°C هیچ واکنشی بین مواد اولیه صورت نمی‌گیرد و به جز پیک‌های مربوط به Al_2O_3 و Si پیک دیگری که نشان‌دهنده انجام واکنش شیمیایی باشد دیده نمی‌شود. در دمای ۱۴۰۰°C، کریستوبالیت تشکیل شده که در الگوی این ترکیب پیک آن دیده می‌شود. در دمای ۱۴۵۰°C پیک‌های مولایت پدید می‌آید و در محدوده دمایی ۱۴۵۰ تا ۱۵۰۰°C تغییری در الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب وجود ندارد. حضور



شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس سیستم Al_2O_3+Si در گستره دمایی ۷۰۰ تا ۱۶۰۰°C در محیط اکسیژن.



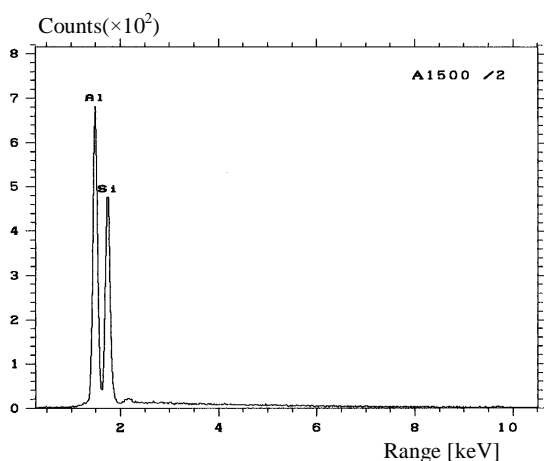
شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس سیستم Al_2O_3+Si در گستره دمایی ۷۰۰ تا ۱۶۰۰°C در محیط هوا.

می‌باشند. در دمای 1450°C ، پیک‌های مولایت ظاهر می‌شوند که نشان‌دهنده واکنش بین اجزای واکنشی است. تنها تفاوت این الگو با الگوی پراش پرتو ایکس در محیط هوا، از بین رفتن پیک کریستوبالیت در این دماست؛ در حالی که در الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب در محیط هوا، پیک کریستوبالیت دیده نمی‌شود و اثر محیط اکسیژن را بر پایداری کریستوبالیت نشان می‌دهد. با افزایش دما تا 1500°C ، پیک کریستوبالیت حذف می‌شود و همچنان برخی از پیک‌های مربوط به مواد اولیه دیده می‌شود. این توسعه فازی تا دمای 1600°C همچنان تغییر فازی را نشان نمی‌دهد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ در دمای 1500°C در شکل ۴ نشان داده شده است و فازهای موجود در این سیستم با توجه به نتایج پراش پرتو ایکس و XRD و آنالیز EDX مشخص شده‌اند. پراکندگی فاز مولایت در ریزساختار و مورفولوژی سوزنی شکل این فاز حکایت از رشد فاز مولایت از مذاب دارد. همچنین رشد جهت دار دانه‌های مولایت نیز به خوبی نمایان است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی این سیستم در محیط اکسیژن (مربوط به دمای

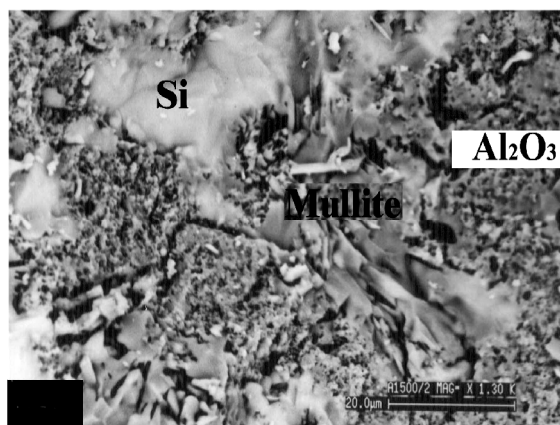
1500°C) اختلاف قابل توجهی با محیط هوا ندارد. طیف آنالیز EDX مربوط به فاز مولایت در سیستم Al_2O_3 و Si که در دمای 1500°C تهیه شده در شکل ۵ نشان داده شده است.

۳-۲-۳- سیستم SiO_2+Al

شکل ۶ الگوی پراش پرتو ایکس سیستم SiO_2+Al را در محیط هوا و در گستره دمایی 700°C تا 1600°C نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، در دمای 700°C فقط پیک‌های Al وجود دارند. به دلیل آمورف بودن پودر SiO_2 در این ترکیب، در الگوی پراش پرتو ایکس اکسیدسیلیسیم، هیچ پیک دیگری وجود ندارد. در دمای 800°C ، ناگهان الگوی پراش دچار تغییر شگرفی می‌شود و حضور پیک‌های Al_2O_3 و Si در آن به روشنی قابل مشاهده است. نکته قابل توجه در این سیستم، قدرت احیا کنندگی فلز Al است که SiO_2 را احیا می‌کند و سبب پدید آمدن Al_2O_3 و Si می‌شود که در پژوهش‌های دیگران نیز یافت شده است [۱۸،۹،۵]. وضعیت فازی این ترکیب در محدوده دمایی 800°C تا 1200°C ، همان است که در دمای 800°C پدید آمده و تغییر

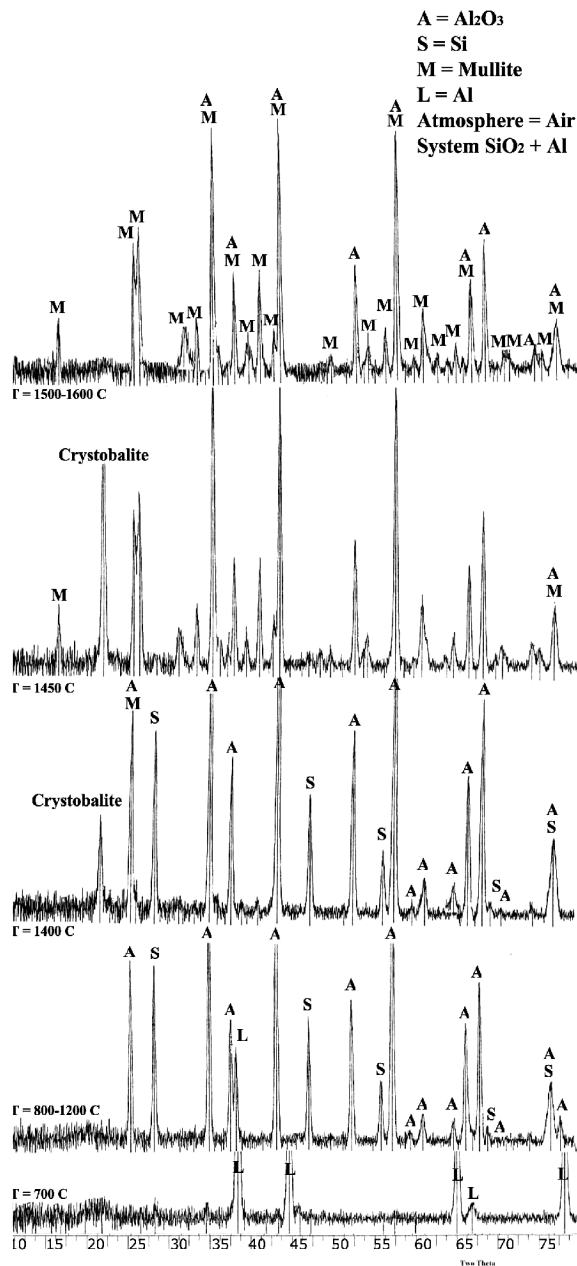


شکل ۵. طیف آنالیز EDX از فاز مولایت سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ در دمای 1500°C در محیط هوا.



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ در دمای 1500°C در محیط هوا (بزرگنمایی ۱۳۰۰ برابر).

(حدود $2\theta = 38^\circ$) که آن هم با افزایش دما از بین رفته است. در دمای 1400°C در الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب، حضور فاز کریستوبالیت قابل توجه است و وضعیت فازی مانند محدوده دمایی 800°C تا 1200°C است و پیک‌های بسیار ضعیف مولایت را می‌توان شناسایی کرد. در واقع پس از احیای SiO_2 توسط Al و پدید آمدن Si و Al_2O_3 ، سیستم SiO_2+Al از نظر شیمیایی با سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ که قبلاً بررسی شد شباهت پیدا می‌کند؛ با این تفاوت که در سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ حضور ضعیف پیک‌های مولایت در دمای 1400°C قابل تشخیص نیست؛ ولی در این سیستم چنین پیک‌های ضعیفی را می‌توان تشخیص داد. تفاوت دیگر این دو سیستم، باقی ماندن پیک کریستوبالیت در دمای 1450°C است که در سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ در این دما، پیک کریستوبالیت وجود نداشت. حضور فاز مولایت در سیستم SiO_2+Al در دمای 1450°C به خوبی آغاز تشکیل این فاز را نشان می‌دهد. این تفاوت‌ها را می‌توان به قدرت احیاکنندگی Al نسبت داد که پس از احیای SiO_2 و تبدیل آن به Si ، همراه با اکسید شدن Al و تبدیل به Al_2O_3 ، شرایط برای اکسید شدن Si و تبدیل دوباره آن به SiO_2 و واکنش با Al_2O_3 و به وجود آمدن مولایت ایجاد کرده است. این فرایند و توالی واکنش‌ها به خوبی در توسعه فازی این سیستم قابل مشاهده است. با افزایش دما تا 1500°C وضعیت فازی همچنان به نفع تشکیل فاز مولایت است. وضعیت فازی در دمای 1600°C با دمای 1500°C یکسان است. الگوی پراش پرتو ایکس سیستم SiO_2+Al در محیط اکسیژن در شکل ۷ نشان می‌دهد که احیای SiO_2 توسط Al از دمای 700°C شروع شده است و همچنان پیک‌های Si و Al_2O_3 به همراه پیک‌های Al نیز دیده می‌شوند. احیای SiO_2 در محیط هوا و در دمای 800°C انجام می‌شود و در محدوده دمایی 800°C تا 1450°C تغییری در الگوی پراش پرتو ایکس سیستم SiO_2+Al دیده نمی‌شود. در این محدوده دمایی، حضور پیک‌های Al_2O_3 ، Si و Al به روشنی قابل مشاهده است.



شکل ۶. الگوی پراش پرتو ایکس سیستم SiO_2+Al در گستره دمایی 700°C تا 1600°C در محیط هوا.

قابل توجهی در این محدوده دمایی دیده نمی‌شود.

تنها یک پیک از فاز Al در این محدوده وجود دارد

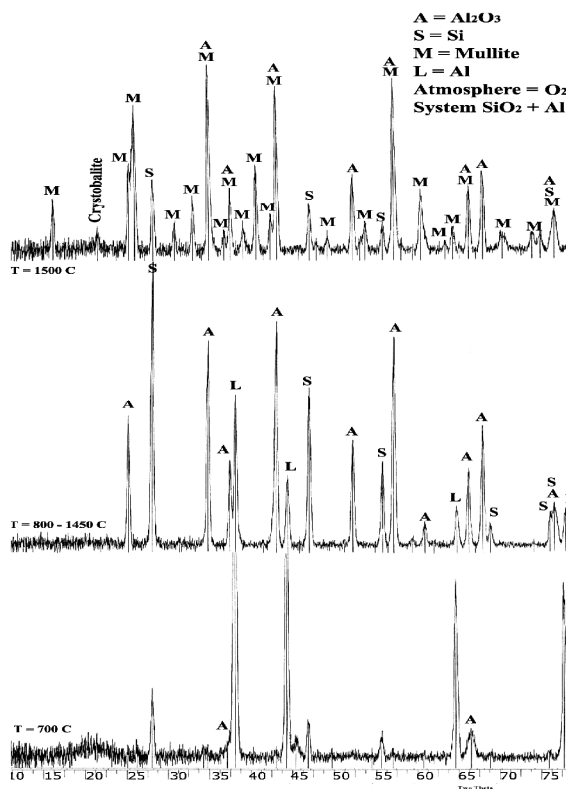
به تشکیل فاز مولایت می‌توان پی برد. در دمای 1500°C در محیط اکسیژن پیک‌های مولایت، Si و Al_2O_3 حضور دارند که حاکی از تکمیل نشدن واکنش تشکیل مولایت است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سیستم SiO_2+Al در محیط هوا و در دمای 1500°C در شکل ۸ پراکندگی فازهای مولایت، Si و Al_2O_3 را نشان می‌دهد.

اگرچه SiO_2 توسط Al احیا شده و $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ پدید آمده است و از نظر شیمیایی با سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ شباهت دارد، مورفولوژی ذرات Al_2O_3 ، Si و مولایت در این دو سیستم متفاوت است. ذرات Si در مقایسه با Si شبه‌فلزی به منزله ماده اولیه در سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ اندازه کوچک تری دارند. در سیستم SiO_2+Al وجود تخلخل‌های پراکنده در ریزساختار، همچنان حکایت از فرایند پیوند واکنشی دارد.

شکل ۹، طیف آنالیز EDX مربوط به فاز مولایت در این سیستم را نشان می‌دهد. ریزساختار سیستم SiO_2+Al در محیط اکسیژن با محیط هوا تفاوت آشکاری ندارد.

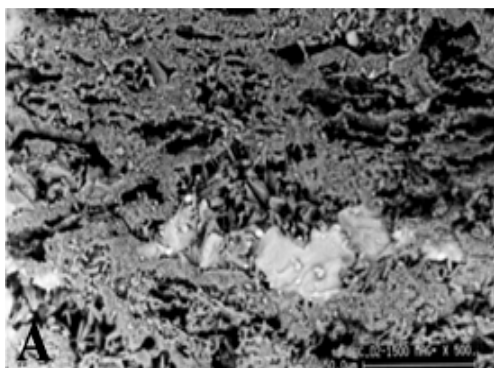
۳-۳-۳- سیستم Al+Si

الگوی پراش پرتو ایکس این سیستم در محیط هوا در شکل ۱۰ نشان می‌دهد که در دماهای 700°C و 800°C هیچ واکنشی بین اجزا صورت نگرفته است و پیک‌های Si و Al به خوبی در الگوی پراش پرتو ایکس این سیستم دیده می‌شوند. با افزایش دما تا 900°C الگوی پراش پرتو ایکس تغییر می‌کند که حکایت از انجام واکنش بین مواد اولیه و پدید آمدن ترکیبات بین فلزی Al/Si دارد. همچنین در اثر انجام واکنش Al با اکسیژن موجود در هوا، پیک‌های Al_2O_3 نیز در الگو مشاهده می‌شوند و همچنان فازهای Al و Si حضور دارند. نکته جالب توجه در این سیستم آن است که با افزایش دما، حتی تا 1600°C هیچ تغییری در الگوی پراش پرتو ایکس و هیچ تغییر فازی پدید نمی‌آید.

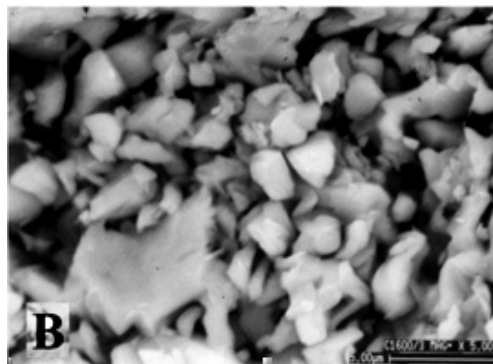


شکل ۷. الگوی پراش پرتو ایکس سیستم SiO_2+Al در گستره دمایی 700°C تا 1500°C در محیط اکسیژن.

حضور اکسیژن سبب شده که پیک‌های Al_2O_3 در دمای 1450°C در مقایسه با همین دما و محیط هوا از بین نروند. همچنین وجود اکسیژن بر تشکیل Al_2O_3 اثر بیشتری در مقایسه با تشکیل کریستوبالیت دارد. پیک کریستوبالیت در این الگو وجود ندارد؛ در حالی که کریستوبالیت در محیط هوا در دمای 1400°C تشکیل می‌شود و تا دمای 1450°C نیز دیده می‌شود (شکل ۶). از طرف دیگر، در سیستم SiO_2+Al و در محیط اکسیژن، پیک‌های مولایت در دمای 1500°C تشکیل شده‌اند؛ در حالی که در محیط هوا از دمای 1400°C کم‌وبیش

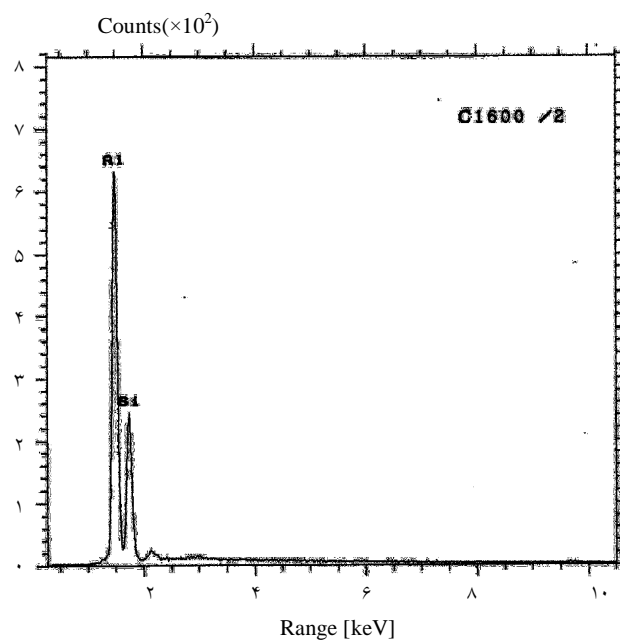


(A)



(B)

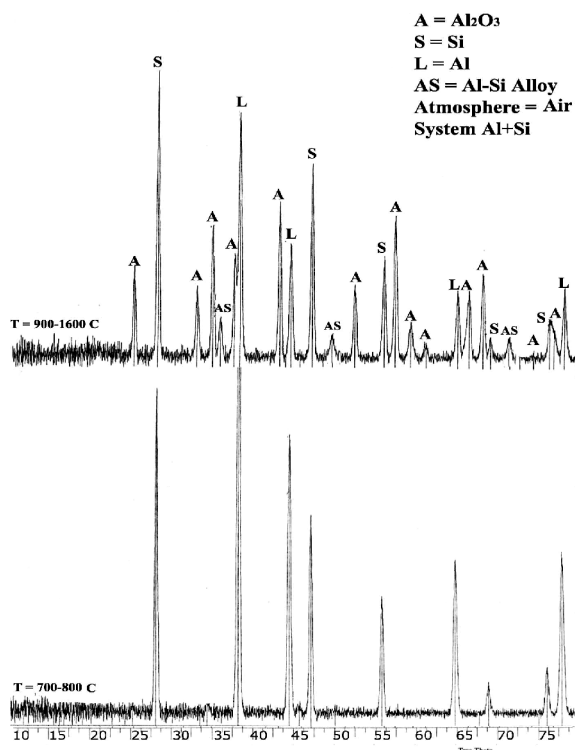
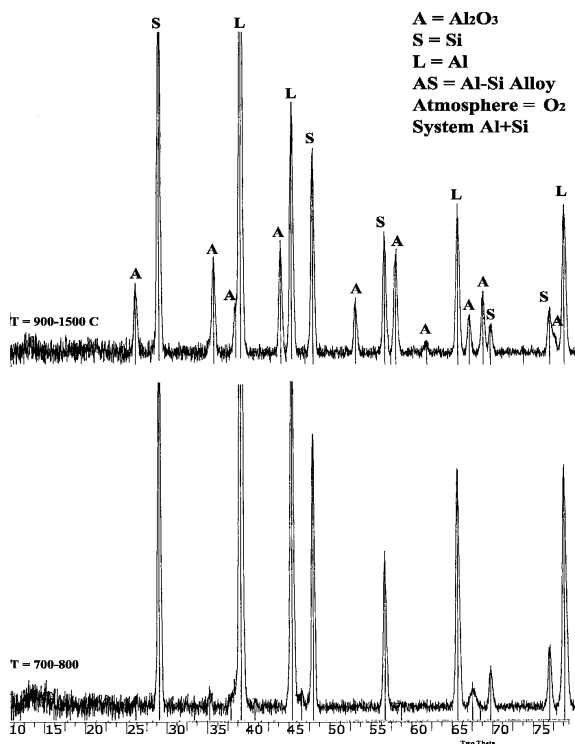
شکل ۸. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سیستم SiO_2+Al در دمای 1500°C در محیط هوا با بزرگنمایی‌های (A) ۵۰۰ و (B) ۵۰۰۰ برابر. در شکل (A) پراکندگی مولایت، Si و Al_2O_3 و در شکل (B) مورفولوژی ذرات Al_2O_3 جدید به دلیل احیای SiO_2 توسط Al و تشکیل Al_2O_3 دیده می‌شود.



شکل ۹. طیف آنالیز EDX از فاز مولایت سیستم SiO_2+Al در دمای 1500°C در محیط هوا.

پراش پرتو ایکس این ترکیب در محیط اکسیژن و در گستره دمایی 700°C تا 1500°C در شکل ۱۱ نشان می‌دهد که در دماهای 700°C و 800°C هیچ واکنشی بین اجزا صورت نگرفته‌است و همچنان

در محدوده دمایی 1450°C تا 1600°C در دو سیستم SiO_2+Al و $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ فاز مولایت تشکیل شد؛ درحالی‌که در این سیستم نشانه‌ای از پدید آمدن این فاز دیده نمی‌شود. الگوی



شکل ۱۱. الگوی پراش پرتو ایکس سیستم Al+Si در گستره دمایی ۷۰۰ تا ۱۶۰۰°C در محیط اکسیژن.

شکل ۱۰. الگوی پراش پرتو ایکس سیستم Al+Si در گستره دمایی ۷۰۰ تا ۱۶۰۰°C در محیط هوا.

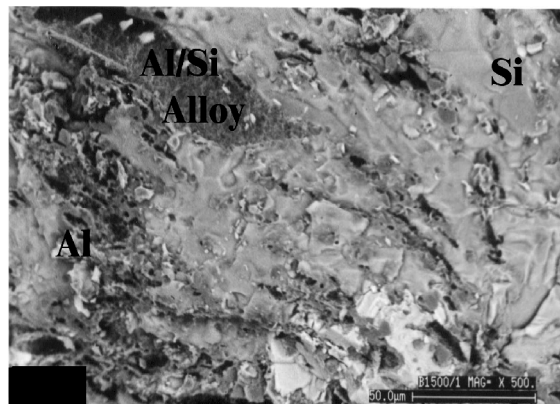
به هر حال در الگوی پراش پرتو ایکس این سیستم، فازهای Al_2O_3 ، Si و Al حضور دارند. عجیب آن است که پس از تشکیل Al_2O_3 ، شیمی این سیستم، مانند سیستم Al_2O_3+Si می‌شود که در دماهای بالاتر از $1450^\circ C$ فاز مولایت در آن دیده شد؛ در حالی که در این سیستم، فاز مولایت تشکیل نمی‌شود. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سیستم Al_2O_3+Si در محیط هوا و دمای $1500^\circ C$ در شکل ۱۲ نشان‌دهنده توزیع فازهای Al, Si و ترکیبات بین‌فلزی Al/Si در ریزساختار است. طیف آنالیز EDX مربوط به فاز بین فلزی Al/Si در شکل ۱۳ نشان داده شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سیستم Al+Si در محیط

پیک‌های Si و Al در الگوی پراش پرتو ایکس حضور دارند. با افزایش دما تا $900^\circ C$ تغییر قابل توجهی در الگوی پراش دیده می‌شود که حکایت از انجام واکنش‌های شیمیایی دارد. مهم‌ترین واکنشی که در این حالت انجام گرفته پدید آمدن فاز Al_2O_3 است. با افزایش دما تا $1500^\circ C$ هیچ تغییر فازی در این سیستم دیده نمی‌شود و الگوی پراش پرتو ایکس آن، مانند الگوی پراش در دمای $900^\circ C$ است. نکته قابل توجه دیگر، تشکیل نشدن ترکیبات بین‌فلزی Al/Si در این سیستم است که در همین سیستم و در محیط هوا تشکیل شده بود. به نظر می‌رسد که اکسیژن برای ترکیب با فلز Al از نظر ترمودینامیکی انرژی آزاد کمتری نسبت به تشکیل ترکیبات بین‌فلزی دارد.

در الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب در هوا، پیک کریستوبالیت دیده نمی‌شود و اثر محیط اکسیژن را بر پایداری کریستوبالیت نشان می‌دهد. با افزایش دما تا 1500°C ، پیک کریستوبالیت حذف می‌شود و همچنان برخی از پیک‌های مربوط به مواد اولیه (Si و Al_2O_3) دیده می‌شود. این توسعه فازی تا دمای 1600°C همچنان تغییر فازی را نشان نمی‌دهد.

الگوی پراش پرتو ایکس سیستم SiO_2+Al در محیط هوا و در گستره دمایی 700°C تا 1600°C نشان می‌دهد که نکته قابل توجه در این سیستم، قدرت احیاکنندگی فلز Al است که SiO_2 را احیا می‌کند و سبب پدید آمدن فازهای Al_2O_3 و Si شده است. در واقع پس از احیای SiO_2 توسط Al و پدید آمدن Si و Al_2O_3 ، سیستم SiO_2+Al از نظر شیمیایی به سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ شباهت پیدا می‌کند؛ با این تفاوت که در سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ حضور ضعیف پیک‌های مولایت در دمای 1400°C قابل تشخیص نبود؛ ولی در این سیستم چنین پیک‌های ضعیفی را می‌توان تشخیص داد. حضور فاز مولایت در دمای 1450°C در سیستم SiO_2+Al به خوبی آغاز تشکیل این فاز را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس سیستم SiO_2+Al در محیط اکسیژن نشان می‌دهد که احیای SiO_2 توسط Al از دمای 700°C شروع شده است و همچنان پیک‌های Si و Al_2O_3 به همراه پیک‌های Al نیز دیده می‌شوند. احیای SiO_2 در محیط اکسیژن در دمای 800°C انجام شده و در گستره دمایی 800°C تا 1450°C تغییری در الگوی پراش پرتو ایکس سیستم SiO_2+Al دیده نمی‌شود.

الگوی پراش پرتو ایکس سیستم $\text{Al}+\text{Si}$ در محیط هوا نشان می‌دهد که در دماهای 700°C و 800°C هیچ واکنشی بین اجزا صورت نمی‌گیرد و با افزایش دما تا 900°C الگوی پراش پرتو ایکس تغییر می‌کند که حکایت از انجام واکنش بین مواد اولیه و پدید آمدن ترکیبات بین‌فلزی $\text{Al}+\text{Si}$ دارد. همچنین در اثر انجام واکنش Al با اکسیژن موجود در هوا، پیک‌های

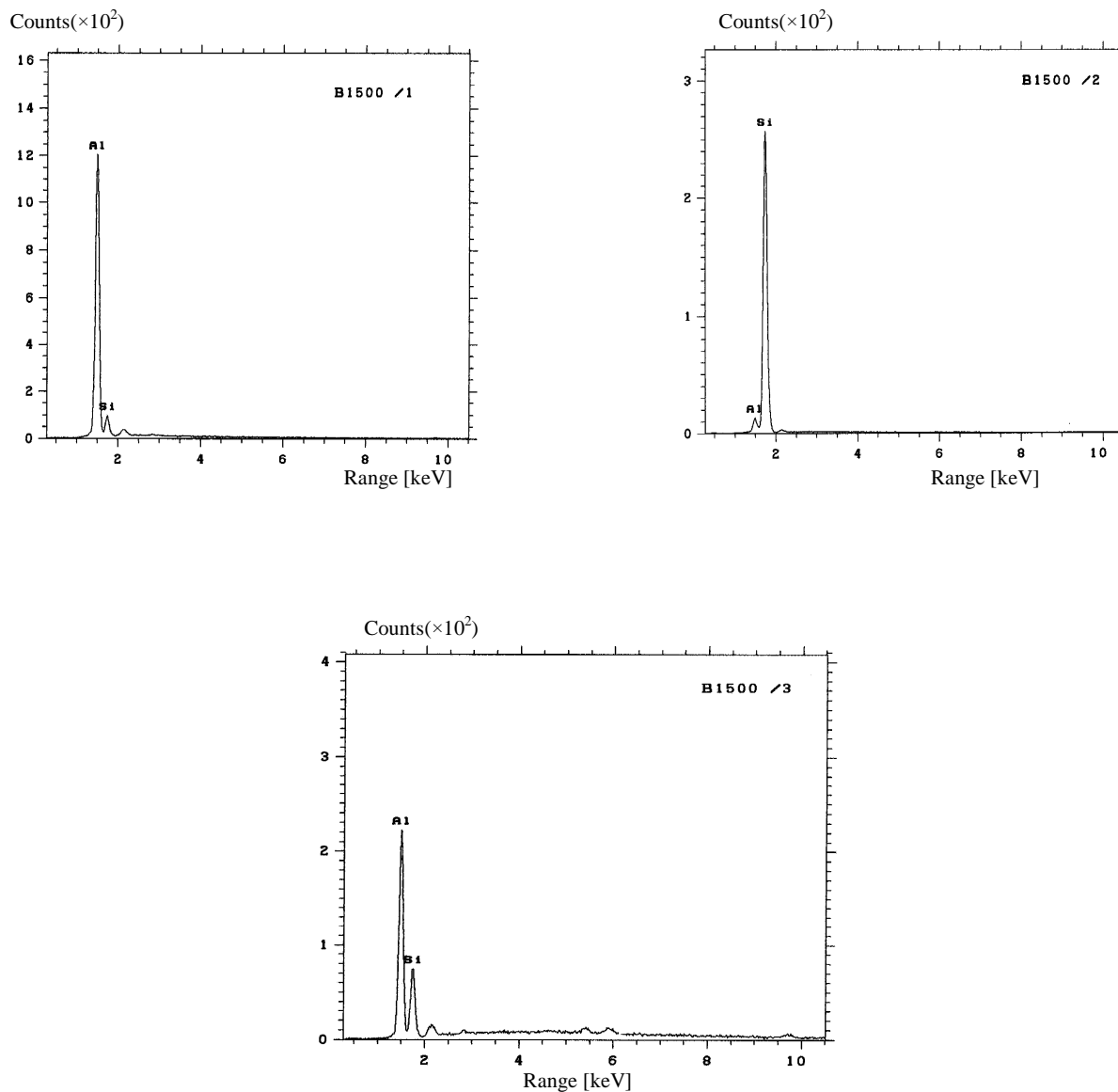


شکل ۱۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سیستم $\text{Al}+\text{Si}$ در دمای 1500°C در محیط هوا با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر. توزیع فازهای Al ، Si و ترکیبات بین فلزی $\text{Al}+\text{Si}$ دیده می‌شود.

اکسیژن و در دمای 1500°C (شکل ۱۴) پراکنندگی فازهای Al و Si را نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

شناسایی و توسعه فازی سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Si}$ در دو محیط هوا و اکسیژن نشان داد که در محدوده دمایی 700°C تا 1200°C هیچ واکنشی بین مواد اولیه صورت نگرفته است. در دمای 1400°C ، فاز کریستوبالیت تشکیل می‌شود و در دمای 1450°C پیک‌های مولایت پدید می‌آید و در محدوده دمایی 1450°C تا 1500°C تغییری در الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب وجود ندارد. بررسی تغییرات فازی این سیستم در محیط اکسیژن نشان می‌دهد که وجود محیط اکسیژن با فلوی دو لیتر بر دقیقه، اثری بر انجام واکنش‌های شیمیایی بین مواد اولیه موجود ندارد. تنها تفاوت الگوی پراش پرتو ایکس این سیستم در محیط اکسیژن، از بین نرفتن پیک کریستوبالیت است؛ در حالی که

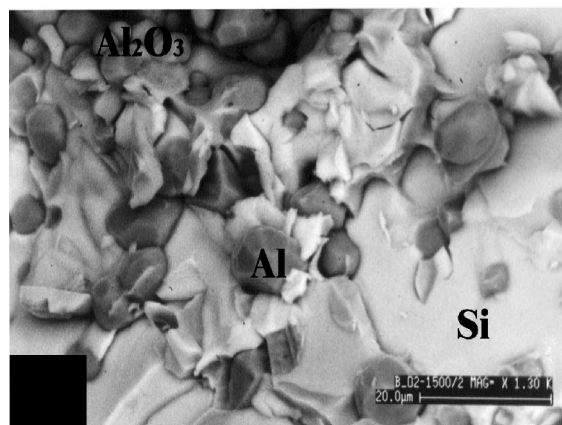


شکل ۱۳. طیف آنالیز EDX سیستم Al₁Si مربوط به ترکیبات بین فلزی Al/Si و فازهای Al و Si.

افزایش دما، حتی تا دمای ۱۶۰۰°C هیچ تغییری در الگوی پراش پرتو ایکس و هیچ تغییر فازی پدید نمی‌آید. الگوی

Al₂O₃ نیز در الگو مشاهده می‌شوند و همچنان فازهای Al و Si حضور دارند. نکته جالب توجه در این سیستم آن است که با

6. Sacks, M.D., et. al., "Effect of Composition on Mullitization Behavior of α -Alumina/Silica Micro composite Powders," *J. Am Ceram. Soc.*, Vol. 80 (1997) 663-672.
7. Hirata, Y., et. al., "Colloidal Processing and Mechanical Properties of Whiskers-Reinforced Mullite Matrix Composites," *J. Am Ceram. Soc.* Vol. 74 (1991) 2438-2442.
8. Watari, T., et. al., "Growth of Alumina/Metal Composites in to Porous Ceramics by the Oxidation of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 77 (1994) 2599-602.
9. Brondyke, K. J., et. al., "Effect of Molten Aluminum on Alumina-Silica Refractories," *J. Am Ceram.Soc.*, Vol. 36 (1953), 171-75.
10. Mintzer, S., et. al., "Microstructure of Aluminum-Alumina-Silica Particulate Composites Obtained by Reactive Sintering", *J. Mater. Sci.*, Vol. 30 (1995) 4703-4709.
11. Somiya, S. and Mitara, Y., "Mullite Powder Technology and Applications in Japan", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 70 (1991) 1624-1632.
12. H. Schneider et. al., "Mullite and Mullite Ceramics," John Wiley & Sons, (1994) 4-77 105-140,199-228 and 233-245.
13. Klug, F.J., et. al., "Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region", *J. Am Ceram. Soc.*, Vol. 70 (1987) 750-759.
14. Chung, S.L., et. al., "Formation of SiO_2 , Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ Particles in Counter Flow Diffusion Flame," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75 (1992) 117-123.
15. Saka, M.D., et. al. "Fabrication of Mullite Matrix Composite by Transient Viscous Sintering of Composite Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74 (1991) 2428-2437.
16. Johnson, S. and Pask, J.A., "Role of Impurities on Formation of Mullite from Kaolinite and Al_2O_3 - SiO_2 Mixtures," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 61 (1982) 838-842.
17. Aksay, I.A., et. al., "Mullite for Structural, Electronic and Optical Applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74 (1991) 2343-358.
18. Schneider, M., et. al., "Microchemistry of Refractory-Grade Bauxites", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 61 (1982) 741-745.
19. Machensie, K.J., et. al., "The Formation of Mullite from Kaolinite under Various Reaction Atmosphere", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 16 (1995) 115-119.
20. Boch, P., et. al., "High Purity Mullite Ceramics by Sintering", *Ceram. Trans.* Vol. 6 (1990) 535-537.
21. Wu, S. and Claussen, N., "Fabrication and Properties of Low Shrinkage Reaction Bonded Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74 (1991) 2460-2463.
22. Hori, S., et. al., "Characterization and Sintering of Al_2O_3 - SiO_2 Powders Formed by CVD", *Ceram.Trans.*, Vol. 6 (1990) 311-322.
23. Blumes, M., et. al., "Spectroscopic Investigations of



شکل ۱۴. تصویر SEM سیستم Al+Si در دمای 1500°C در محیط اکسیژن با بزرگنمایی ۱۳۰۰ برابر. توزیع فازهای Si و Al و Al_2O_3 دیده می‌شود.

پراش پرتو ایکس این ترکیب در محیط اکسیژن و در محدوده دمایی 700°C تا 1500°C نشان می‌دهد که در دماهای 700°C و 800°C هیچ واکنشی بین اجزا صورت نگرفته و با افزایش دما تا 900°C تغییر قابل توجهی در الگوی پراش دیده می‌شود که حکایت از انجام واکنش‌های شیمیایی دارد.

مراجع

1. Hynes, A.P., et. al "High Temperature Compressive Creep of Polycrystalline Mullite", *J. Am Ceram.Soc.* Vol. 74 (1991) 2469-2475
2. Okamoto, Y., et. al "Creep Deformation of Polycrystalline Mullite", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 6 (1990) 161-168
3. Prochazka, S., et. al., "Infrared Transparent Mullite Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 66 (1983) 847-880.
4. Soundararajan, R., et. al., "Processing of Mullite-Aluminum Composites", *J. Am Ceram. Soc.*, Vol. 84 (2001) 509-513.
5. Standage, A.E., et. al., "Reaction between Vitreous Silica and Molten Aluminum", *J. Am Ceram. Soc.*, Vol. 50 (1967) 101-105.

Ceram. Soc., Vol. 61 (1978) 81-84.

the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence”, *J. Am.*