

تأثیر عوامل مختلف تولید بر شکل ظاهری دیرگدازهای کاربید سیلیسیم با باند سیالونی به روش کربوترمال - نیتريداسیون

طاهره عارف عشقی^۱، اسماعیل صلاحی^۲، علی نعمتی^۳، مهران غفاری^۲

^۱ گروه مکانیک، دانشکده فنی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان،

^۲ دانشکده مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج،

^۳ دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

tahere.aref@gmail.com

چکیده: هدف از این پژوهش بررسی اثر زمان سینتر بر شکل ظاهری دیرگدازهای کاربید سیلیسیم با پیوند سیالون با استفاده از بالکلی ایرانی در حضور گاز نیتروژن است. به همین منظور نمونه‌هایی از دیرگدازهای کاربیدسیلیسیم با میزان رس متفاوت (سه تا ده درصدوزنی) در دمای ثابت ۱۵۰۰°C و با اندازه ذرات کاربید سیلیسیم متفاوت در محیط نیتريدی پخت شدند ولی از آن جای که فازهای سیالونی از طریق انجام واکنش‌های نفوذی تشکیل می‌شوند و از آنجا که انجام واکنش‌های نفوذی با افزایش دما و زمان بهبود می‌یابند، بنابراین زمان سینتر پنج و نه ساعت انتخاب شد. مشاهده گردید که نمونه‌های سینتر شده در زمان پنج ساعت از نظر ظاهری کاملاً سالم می‌باشند در حالی که نمونه‌های سینتر شده در زمان سینتر نه ساعت دارای ویسکرهايي بين نمونه و صفحات آلومینيایی درون کوره ایجاد شده است که به کمک XRF، XRD و OM به بررسی این نمونه‌ها پرداخته شد.

کلمات کلیدی: سیالون، کاربید سیلیسیم، میکروسکوپ نوری، کربوترمال - نیتريداسیون.

۱ - مقدمه

بدنه‌های کاربید سیلیسیم با اتصال سیالونی نسبت به بدنه‌های اتصال اکسیدی کاربید سیلیسیم، استحکام دمای بالا، تolerانس ابعادی کم، مقاومت به شوک حرارتی بالا و خاصیت دیرگدازی بهتری دارند و در مقابله با مذابهای فلزی و غیر فلزی و در برابر اکسید شدن مقاومت خوردگی خوبی از خود نشان می‌دهند [۱-۴]. در ابتدا هزینه ساخت دیرگدازهای کاربید سیلیسیم با اتصال سیالونی بسیار زیاد بود. این امر از سنتز جداگانه فازهای سیالونی و همچنین از استفاده مجدد آنها در ساخت این قطعات ناشی شده است [۵]. اما امروزه برای کاهش قیمت تمام شده این محصولات، روش‌های مختلفی برای سنتز همزمان فازهای سیالونی در این بدنه‌ها پیشنهاد شده است. در این روش‌ها از مواد اولیه ارزان همانند مواد رسی و دمای پایین جهت اتصال ذرات دیرگداز به‌ویژه ذرات کاربید سیلیسیم استفاده شده است [۶]. همانطور که بیان شد فاز سیالونی را می‌توان از مواد اولیه مختلفی ایجاد کرد. بر همین اساس نیز کیفیت دیرگدازهای کاربید سیلیسیم که با اتصال سیالونی ساخته می‌شوند، به مواد اولیه مصرفی بکار رفته در ترکیب آنها وابسته خواهد بود. این موضوع نیز تنوع زیادی را در دیرگدازهای کاربید سیلیسیم با اتصال سیالونی ایجاد کرده است، به طوری که دانستن سازگار واکنش در پیش بینی محصول واکنش مهم است. در بین روش‌های متداول در سنتز همزمان اتصال سیالونی در این دیرگدازها، دو روش زیر به دلیل صرفه اقتصادی زیاد بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. روش اول؛ در این روش در ابتدا از ترکیب سیلیسیم اکسی نیتريد، نیتريد سیلیسیم و نیتريد آلومینيم برای اتصال اگریگیت‌های کاربید سیلیسیم استفاده می‌کردند. در این حالت سیالون از طریق تشکیل فاز مایع ایجاد می‌شود. از آنجا که ایجاد فاز مایع در این ترکیبات به دمای زیاد (بالتر از ۱۷۰۰°C) و زمان طولانی نیاز دارد. پس هزینه تولید این قطعات زیاد بوده و از این روش تنها در حالت‌های خاصی که به خواص مکانیکی

دما بالا نیاز است، استفاده می‌شود و کاربرد این محصولات محدود شد [۱،۷،۸،۹].

روش دوم؛ در این روش ذرات دانه‌بندی شده کاربید سیلیسیم را با رس مخلوط کرده و با نیتريده کردن آنها در دمای پایین اتصال‌های سیالونی در این قطعات ایجاد می‌شود و از آن‌جا که اصول احیای کربوترمال و نیتريده کردن همزمان رس‌ها در تولید پودر سیالون کاملاً مشخص شده، در این روش از اصول بیان شده و از مواد اولیه طبیعی و ارزان مانند رس، تالک و غیره برای سنتز سیالون در دیرگدازهای کاربید سیلیسیم استفاده می‌شود [۱۰،۱۱]. از طرف دیگر این امر سبب کاهش قیمت تولید دیرگدازهای کاربید سیلیسیم با اتصال سیالونی می‌شود، در نتیجه تولید این دیرگدازها، سبب صرف هزینه‌ی کمتری نسبت به سایر آجرهای کاربید سیلیسیم است، زیرا جهت ساخت آنها از مواد ارزان قیمتی از جمله رس‌ها و همچنین دمای پایین‌تری نسبت به اتصال‌های دیگر استفاده می‌شود. این امر موجب شده است که استفاده‌ی این دیرگدازها بخصوص در کوره‌ی بلند گسترش یابد [۱۱،۱۲،۱۳].

این روش برای اولین بار توسط موريسون در سال ۱۹۸۹ طرح ریزی و انجام شد [۱۴]. در این روش کاربید سیلیسیم تمایل به احیاء رس (به‌ویژه به دلیل حضور سیلیکا در رس) دارد. در نتیجه در مدت واکنش نیتريده شدن رس، رس به مولایت و سیلیکا احیاء شده و واکنش چون یک فرآیند نفوذی است، نیتروژن تنها بعد از نفوذ می‌تواند رس را نیتريده کرده و تشکیل فاز سیالون دهد، در این حالت سیالون از طریق واکنش همزمان کربونیتروترمال تشکیل می‌شود [۱۳-۱۴].

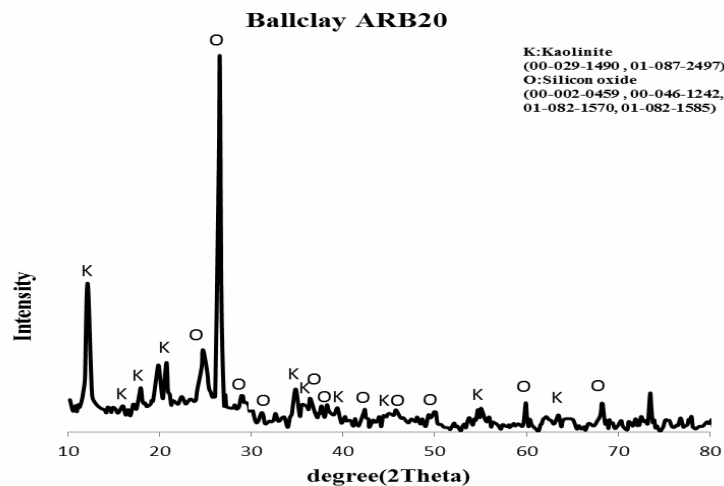
۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش کاربید سیلیسیم هگزاگونال (α)، با مش متفاوت (۸۰، ۱۵۰، ۴۰۰ و ۸۰۰) و بالکلی ایرانی ARB20 سوراوچین عقیق (ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ نشان داده شده است) با مقادیر ۳، ۵، ۷ و ۱۰ درصدوزنی، همراه محلول ۱/۵ درصد وزنی چسب PVA است.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی خاک بالکلی ARB20 سوراوچین عقیق بر حسب درصد وزنی

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | SO ₃ | L.O.I | آنالیز شیمیایی خاک بالکلی |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|------------------|------|-----------------|-------|---------------------------|
| ۶۰ | ۲۱-۲۲ | ۱/۵ | ۱/۵ | <۰/۵ | <۲ | <۰/۵ | <۱ | ۱۲ | ARB20 سوراوچین عقیق |



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس بالکلی ARB20 سوراوچین عقیق مورد استفاده

۲-۲- روش کار

برای تهیه نمونه ابتدا بالکلی‌ها را آسیا و از الک عبور داده و سپس با آب ترکیب نموده تا به شکل دوغاب شود. دوغاب تهیه شده را به کاربید سیلیسیم اضافه کرده و پس از مخلوط شدن، به مدت ۲۴ ساعت درون خشک‌کن با دمای 110°C قرار گرفته تا خشک شود. پس از آن مخلوط تهیه شده را خرد کرده و از الک عبور داده و به منظور گرانول سازی به آن آب و چسب اضافه می‌شود. گرانول‌ها با فشار 250 MPa ، توسط پرس تک محور برقی با قطر پیستون 13 cm پرس شده و پس از خشک شدن در دمای ثابت 1500°C به مدت پنج و نه ساعت در کوره‌هایی اتمسفر کنترل با اتمسفر نیتروژن با خلوص بالا پخت شدند. میزان فشار گاز نیتروژن در تمامی مدت روشن بودن کوره ۵ بار معادل 0.5 MPa در نظر گرفته شد.

۳- بحث و بررسی

۳-۱- نتایج بررسی ظاهری (بصری)

نتایج بررسی ظاهری نمونه‌ها نشان می‌دهد که در نمونه‌های سینتر شده در محیط نیتريدی با هر دو زمان سینتر، عیوبی از قبیل تاول زدگی، لکه و یا تغییر شکل دیده نمی‌شود. در این حالت به نظر می‌رسد که اکسید شدن کاربید سیلیسیم در محیط نیتريدی متوقف شده است ولی در واقع این چنین نیست. در عمل با تغییر محیط پخت فقط سازکار اکسید شدن تغییر کرده است، به شکلی که محصول نهایی گازهای CO و SiO هستند که از بدنه خارج می‌شوند. از طرف دیگر با افزایش زمان سینتر به نه ساعت بر روی سطح برخی نمونه‌های سینتر شده و در فضای مابین صفحات آلومینایی که نمونه‌ها بر روی آن‌ها قرار گرفته بودند، ویسکرهای نازکی دیده می‌شود (شکل ۲).



الف



ب

شکل ۲- تصویر برخی از نمونه‌های سینتر شده در دمای 1500°C و در محیط نیتريدی (الف) زمان نه ساعت که بر روی سطح آن‌ها ویسکر تشکیل شده، (ب) زمان پنج ساعت در محیط نیتريدی

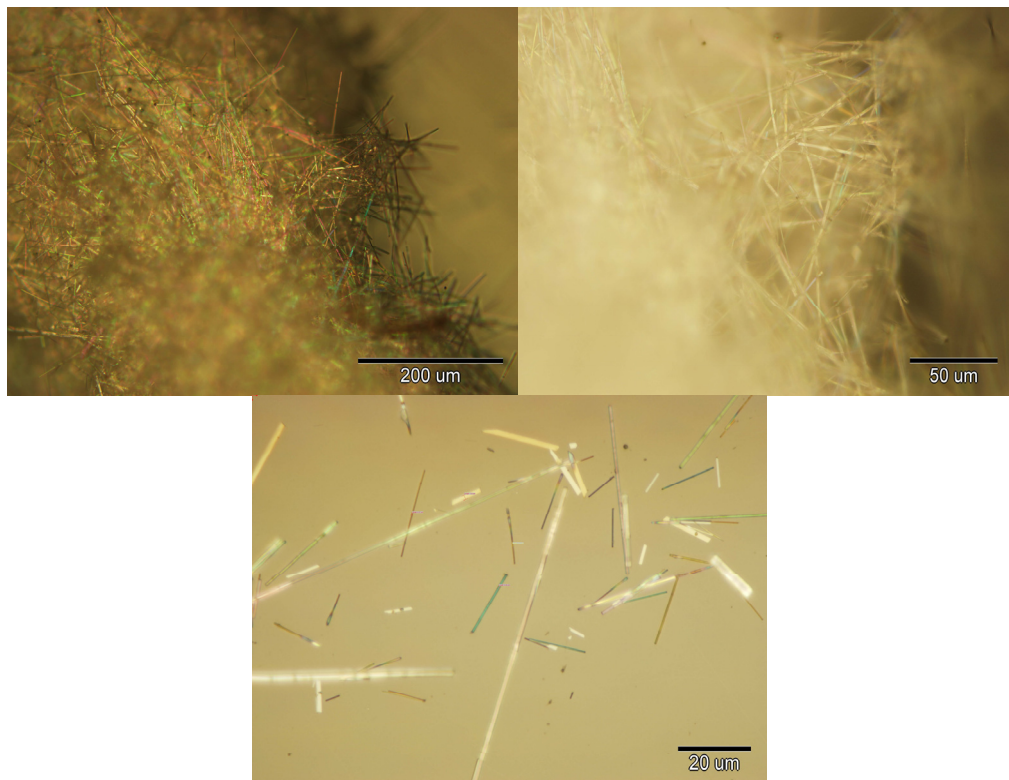
به نظر می‌رسد که در این حالت اجزا تشکیل دهنده نمونه می‌تواند در حالت گازی شکل با نیتروژن واکنش کرده و به صورت فازهای نیتريدی بر روی سطوح نمونه‌ها و فضای مابین صفحات متبلور شوند. برای بررسی بیشتر این ویسکرها از میکروسکوپ نوری، پراش پرتو ایکس و فلورسانس پرتو ایکس استفاده شد. همچنین مشاهده شد که نمونه‌های که در تهیه آنها از ذرات کاربید سیلیسیم کوچکتر استفاده شده است، دارای

ویسکرهای بیشتری می‌باشند، که این امر نشان دهنده این است که با کاهش اندازه ذرات کاربید سیلیسیم، سطح ویژه آن افزایش یافته واکنش پذیری آن با نیتروژن و گازهای موجود در اتمسفر بیشتر می‌شود. در حالی که مقدار این ویسکرها در نمونه‌هایی با ترکیب یکسان از اندازه ذرات کاربیدسیلیسیم ولی با مقادیر بالکلی متفاوت تاثیر چشمگیری نداشت. بنابراین به نظر می‌رسد که اندازه ذرات کاربیدسیلیسیم بکار رفته در نمونه‌ها، بر شکل ظاهری آن تاثیرگذار است درحالی که مقدار بالکلی بکار رفته در نمونه‌ها تفاوت چشمگیری را در شکل ظاهری نمونه‌های سینتر شده در محیط نیتریدی، در زمان سینتر نه ساعت ایجاد نمی‌کند

۳-۲- نتایج بررسی میکروسکوپ نوری (OM)

برای دیدن الیاف‌های تشکیل شده بر روی سطح برخی از نمونه‌های سینتر شده در محیط نیتریدی از میکروسکوپ نوری با توانایی بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر استفاده شد.

با استفاده از این میکروسکوپ نوری، دیده شد که مرفولوژی این ویسکرها سوزنی و کشیده بوده و دارای قطرهای متفاوت از ۰/۲۷ تا ۱/۲۲ میکرومتر است (شکل ۲). این ویسکرها در زیر میکروسکوپ نوری، برخی از رنگ نورها را جذب و برخی دیگر را باز می‌تابانند و در نتیجه به رنگ‌های متفاوتی دیده می‌شدند. بنابراین تصور شد که آن‌ها دارای ساختار کریستالی هستند. برای تایید این تصور، ویسکرها تحت آزمایش شناسایی آنالیز فازی یعنی XRD قرار داده شدند.

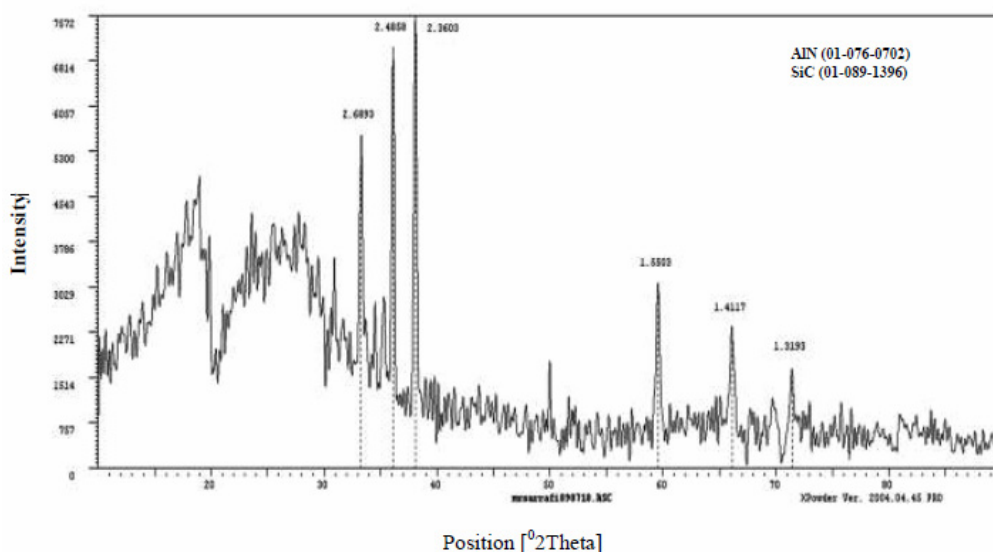


شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ نوری از ویسکرهای تشکیل شده بر روی برخی از نمونه‌های سینتر شده در محیط نیتریدی و در زمان پخت نه ساعت

۳-۳- نتایج بررسی پراش پرتو ایکس (XRD)

برای بررسی‌های آنالیز فازی توسط دستگاه پراش سنج Siemens با مدل UNISUNTIS-XMD 300 تحت ولتاژ ۵۰ kv و جریان ۱/۰ mA و با سرعت ۲ درجه بر دقیقه توسط پرتو CuKα استفاده شد و مطابق الگوی پراش پرتو ایکس موجود در شکل ۴ نشان داد که این ویسکرها دارای فاز بلوری و آمرف هستند. فازهای بلوری موجود در این ویسکرها مربوط به فازهای نیتريد آلومینیم و کاربید سیلیسیم است. تصور می‌شود که

هنگام برداشتن این ویسکرها مقداری کاربید سیلیسیم نیز با آن برداشته شده که در پراش پرتو ایکس دیده می‌شود. همچنین برای تعیین ترکیبات زیر پنج درصدوزنی که XRD قادر به شناسایی آن‌ها نیست، از XRF کیفی استفاده شد.



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس ویسکرها تشکیل شده بر روی سطح برخی از نمونه‌ها

۳-۴- نتایج بررسی نتایج آنالیز عنصری توسط فلورسانس پرتو ایکس (XRF)

برای تعیین آنالیز کیفی - عنصری الیاف‌های تشکیل شده در سطح نمونه‌های نیتريدی، دستگاه XRF مورد استفاده قادر به شناسایی عناصری که عدد اتمی آنها کمتر از ۱۱ باشد، نیست (با توجه به نوع نمونه، به هنگام آنالیز از X-ray Thin Film Sample Support استفاده شده است). مطابق جدول ۲ نتایج بدست آمده از XRF این ویسکرها نشان می‌دهد که عناصر اصلی آن‌ها Si و Al هستند. این امر تاییدی بر نتایج بدست آمده از XRD است. همچنین عناصر فرعی آن شامل عناصر قلیایی و قلیایی خاکی بوده که با توجه به آنالیز شیمیایی باکلی مورد استفاده، ناشی از ناخالصی موجود در بالکلی است.

جدول ۲- نتایج XRF کیفی از ویسکر

| Si | Al | Mg | Na | Ca | عنصر موجود |
|------|------|-----|-----|-----|-----------------|
| ۶۰/۳ | ۲۶/۳ | ۶/۴ | ۳/۰ | ۱/۲ | درصد وزنی (wt%) |

۴- نتیجه گیری

- ۱- در زمان سینتر ۵ ساعت کلیه نمونه‌ها از هر نظر سالم و بدون عیب می‌باشند اما با افزایش زمان سینتر از ۵ به ۹ ساعت مشاهده می‌شود که ویسکرها نیتريد آلومینیم بر روی ذرات تشکیل می‌شود.
- ۲- نتایج نشان می‌دهد که مقدار بالکی تأثیری بر شکل ظاهری دیرگدازهای کاربید سیلیسیم با باند سیالونی به روش کربونیتروترمال (کربوترمال-نیتريداسیون) نداشت.
- ۳- نتایج نشان می‌دهد که در زمان سینتر پنج ساعت اندازه ذرات کاربید سیلیسیم تأثیری بر شکل ظاهری دیرگدازهای کاربید سیلیسیم با باند سیالون به روش کربوترمال-نیتريداسیون نداشت اما با افزایش زمان سینتر به نه ساعت مشاهده شد که هرچه اندازه ذرات کاربید سیلیسیم کوچکتر باشد ویسکرها بیشتري بر سطح نمونه تشکیل می‌شود.
- ۴- نتایج میکروسکوپ نوری نشان داد که مرفولوژی این ویسکرها سوزنی و کشیده بوده و دارای قطرهای

متفاوت از ۰/۲۷ تا ۱/۲۲ میکرومتر است. همچنین نشان داد که این ویسکرها دارای ساختار کریستالی می‌باشند.

۵- نتایج پراش پرتو ایکس تاییدی بر ساختار کریستالی ویسکرها بود و نشان داد که این ویسکرها از نوع نیتريد آلومینیم هستند.

۶- نتایج آنالیز عنصری توسط فلورسانس پرتو ایکس، تاییدی بر نتایج پراش پرتو ایکس بود و همچنین نشان داد که این ویسکرها حاوی مقادیر ناچیزی از عناصر قلیایی و قلیایی خاکی هستند.

مراجع

- [1] GV White, C. M. Sheppard, M Bowden, M Ryan, GC Barris M Cooper # and C Yu Chen#, 2009, "Precision Cast Sialon-bonded Silicon Carbide for Molten Refractory Application", Journal of the Australian Ceramic Society Volume 45[1], 50-57.
- [2] K. H. Jack, "Nitrogen Ceramic" Trans. J. Brit. Ceram. Soc, 376-384, 72(1973).
- [3] S.Somiya Y. Inomata, 1991, "Silicon Carbide-2", Elsevier Applied Science Publishers Ltd, London.
- [4] W. E .Lee & W. M. Rain forth, 1994, "Property Control by Processing", Ceramic Microstructures, Chapman & Hall PP 395-495.
- [5] P. Ferguson, F. G. Fletcher, R. J. Taylor & S. I. White, 1986, "Research & Development into High Performance Refractory Materials Incorporating Sialon Ceramics, & Sialon Ceramic Coatings", in Non-Oxide Technical & Engineering Ceramic, Ed. S. Hampshire. Elsevier Applied Science London, 119-132.
- [6] F. C. R. Morrison, P. P. Mahera And A. Hendry, 8(1989), "In-Situ Formation of Sialon in Refractories Containing SiC", Brit. Ceram. Trans. J. 157-161.
- [7] A. D. Mazzoni and E. F. Aglietti, May 1998, "Mechanism of the Carbonitriding Reactions of Si-Al-O-N System", Applied Clay Science Volume 12, Issue 6, and Pages 447-461.
- [8] S. Kurama, 25 July 2008, "The Effects of Processing on the $\alpha \leftrightarrow \beta$ Sialon Transformation during Cycling Heat Treatments", Materials Science and Engineering: A, Volume 487, Issues 1-2, Pages 278-288.
- [9] S. Band Yopadhyay & J. mukerji, 18(1992), "The Comparative Behaviour & Some Parameters on the Carbothermal Reduction & Nitridation of Aluminosilicates", Ceram. Inter 307-315.
- [10] A. D. Mazzoni, E. F. Aglietti, 1995, "Formation of Nitrogenaceous Bonds in Silicon Carbide", Silicates Industries (5-6)135-138.
- [11] H. Q. Ru, N. Zhang, P. Z. Yu and X. D. Sun, October 1999, "Direct Synthesis of Sialon/SiC Multiphase Refractory using Clay", Acta Metallurgical Since (English Letters), Vol 12.NO5, PP1179.
- [12] F. Singer and S.S. Singer, 1971, "Industrial Ceramics", Chapman & Hall Ltd. London.
- [13] Branko Matovic, Aleksandra Saponjic and Snezana Boskovic, 2006, "Carbonitriding Reactions of Diatomaceous Earth: Phase Evolution and Reaction Mechanisms", J. Serb. Chem. Soc. 71(6), 677-683.

[۱۴] کاظم زاده دهدشتی مریم، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی سرامیک، تابستان ۱۳۸۸، "سنتز نانو پودر سیالون به روش سل-ژل"، دانشگاه تربیت مدرس.