

ستز کوردیریت به روش حالت جامد در حضور افزودنی‌ها

نعمیه السادات کاظمی، مهین ولی محمد، حمیدرضا رضایی، حسین فرمان، رحیم نقی‌زاده

دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

nsk-1221@yahoo.com

چکیده: ابتدا کوردیریت را با مواد اولیه‌ای شامل رس، آلومینا و تالک فرانسه به روش حالت جامد سنتز کرده و بار دیگر همین عملیات با جایگزینی تالک آلمان به جای تالک فرانسه انجام شده است. نتایج آزمایش‌های پراش اشعه ایکس تشکیل فاز کوردیریت را نشان می‌دهد. سپس یکباره کربنات باریم را به عنوان افزودنی به نسبت ۰٪، ۴٪ و ۶٪ و بار دیگر اکسید زیرکونیوم را با همین نسبت‌ها، به ترتیب به پودر کوردیریت حاصل از تالک فرانسه و تالک آلمان اضافه کرده، و عملیات سنتز به روش حالت جامد دوباره تکرار گردید. آزمایش پراش اشعه ایکس روی مواد حاصل انجام گرفته و نتایج آزمایش‌های XRD نشان‌دهنده تشکیل دوباره فاز کوردیریت در دماهای پایین‌تر می‌باشد. لغات کلیدی: ماکروکریستال، میکروکریستال، انکسار نور، اکسیدروی، ویلمیت.

کلمات کلیدی: کوردیریت، سنتز حالت جامد، افزودنی.

۱- مقدمه

کوردیریت طبیعی دارای ترکیب شیمیایی $(Mg,Fe)Al_4SiO_{18}$ می‌باشد و در واقع یک کانی آلومینوسیلیکات منیزیم می‌باشد که در طبیعت بهندرت یافت می‌شود [۱]. فرمول دیگری که برای کوردیریت مورد استفاده قرار می‌دهند $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ است که جزء یکی از مهمترین فازهای سیستم سه‌تایی $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ طبقه‌بندی می‌شود [۲]. سرامیک‌های کوردیریتی به علت داشتن ضریب انبساط حرارتی کم و نیز مقاومت شیمیایی زیاد در برابر خوردگی، ضریب دی‌الکتریک پایین و مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی کاربردهای زیادی دارند. برخی از کاربردهای آن عبارتند از چینی‌های الکتریکی، استفاده در کاتالیست‌های لانه زنبوری اگزوژن اتوموبیل به منظور کنترل آلودگی هوا، استفاده در مبدل‌های حرارتی برای موتورهای توربین گازی، کوره‌های صنعتی، استفاده به عنوان ماده‌ی مورد نیاز در بسته‌بندی‌های الکترونیکی، پوشش‌های دیرگذار روی فلزات و بستر مدارهای مجتمع و غیره [۱].

کوردیریت در دمای $1460^{\circ}C$ با تشکیل مولايت و فازهای مایع، به طور ناگهانی ذوب می‌شود. پلی‌مورف‌های کوردیریت در دماهای مختلف به صورت زیر تغییر می‌کند:

• α -کوردیریت با تقارن هگزاگونال که از تبلور سریع در محدوده دمایی $1000^{\circ}C$ تا $1300^{\circ}C$ بوجود می‌آید و نوع پایدار آن است.

• β -کوردیریت با ساختار اورتورومبیک که در دمای زیر $950^{\circ}C$ تشکیل می‌شود و تا دمای $1350^{\circ}C$ پایدار است.

• γ -کوردیریت که حالت ناپایدار است و با ساختار اورتورومبیک زیر دمای $925^{\circ}C$ وجود دارد. [۲و۳] کوردیریت محدوده‌ی زینتر باریکی دارد، که یکی از مشکلات عمده‌ی آن در تولید سرامیک‌های کوردیریتی می‌باشد. مثلاً پودر کوردیریتی که از کائولن، تالک و سیلیکا تهیه شده است، محدوده پخت آن $10^{\circ}C$ تا $20^{\circ}C$ است، یعنی تشکیل کوردیریت به دمای زینتر شدن بسیار حساس می‌باشد. [۴]

تحقیقات نشان داده است [۶ و ۵] ضریب انبساط حرارتی خطی قبل از هر چیز، به دمای بیشینه‌ی زینتر شدن بستگی دارد. این بدین معنی است که اگر زینتر شدن پایین‌تر از دمای بهینه انجام شود، کوردیریت به میزان کافی تولید نخواهد شد و نیز اگر عمل زینترینگ بالاتر از دمای بهینه صورت گیرد، مقادیری از کوردیریت به فاز مولايت و سیلیکات‌های منیزیم ناپایدار تبدیل خواهد شد و بر ضریب انبساط حرارتی خطی آن تأثیر



منفی خواهد گذاشت. به طور معمول برای سنتز کوردیریت از دو روش حالت جامد و سل-ژل استفاده می‌شود که در روش سل-ژل به محصول مرغوب تری دست پیدا خواهیم کرد [۲۷و۳]. اما در کاربردهای صنعتی بیشتر از روش حالت جامد استفاده می‌شود که در آن پودرهای اکسید منیزیم، اکسید آلومینیوم، و سیلیکون با هم مخلوط گشته و تا دمای بخصوصی زینتر می‌شوند و یا اینکه از مواد اولیه‌ای استفاده می‌گردد که به طور طبیعی مانند تالک و رس شامل Al_2O_3 و SiO_2 باشند [۹و۱۰] برخی از مواد اولیه‌ای که در سنتز به روش حالت جامد در مقالات گوناگون مورد بررسی قرار گرفته است عبارتند از: (الف) کانولین، تالک، سیلیکا و آلومینا [۱۱] (ب) ترکیبات منیزیم و کائولینیت [۱۲] (ج) شیشه آلومینوسیلیکات‌های قلیایی خاکی، کائولین، آلومینا و منیزیت [۱۳] (د) تالک، آلومینای کلسینه شده و فلای اش [۱۴] (ه) تالک، رس کائولینیت و گیسیت [۱۵] (و) کائولین، تالک و اکسید منیزیم [۱۶] (ز) تالک، کائولین، سیلیکا، فلدسپار و سپیولیت [۱۷] و (ح) کائولین و تالک [۱۸].

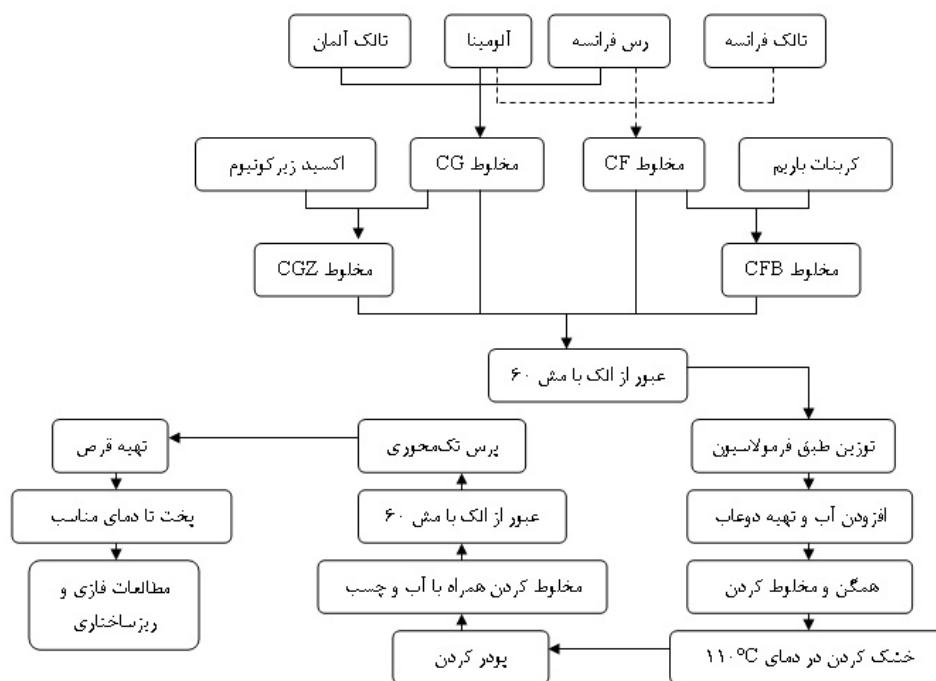
در این مقاله سنتز کوردیریت به روش حالت جامد، مورد بررسی قرار گرفته است. یکبار تالک آلمان و بار دیگر تالک فرانسه، به علاوه رس فرانسه و آلومینا به عنوان مواد اولیه سنتز، استفاده شده‌اند. در ادامه تحقیق، اثر افزودنی را بر دمای تشکیل کوردیریت و تحول فازی آن، مورد بررسی قرار داده و از کربنات باریم و اکسید زیرکونیوم هر کدام به صورت جداگانه، به عنوان افزودنی بهره برده و دمای تشکیل و مورفولوژی سرامیک تشکیل شده در هر حالت، با هم مقایسه شده‌است.

۲- آزمایشات عملی

۲-۱- سنتز کوردیریت

نمودار شماتیک مراحل مختلف کار عملی در شکل (۱) نشان داده شده است. مواد اولیه‌ی انتخاب شده در این مقاله شامل دو دسته زیر هستند:

- (الف) تالک آلمان، رس فرانسه و آلومینا
- (ب) تالک فرانسه، رس فرانسه و آلومینا



شکل ۱- نمودار شماتیک مراحل مختلف کار عملی



جدول ۱- ترکیبات شیمیایی مواد اولیه ی استفاده شده

$K_2O + Na_2O$	TiO_2	CaO	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	SiO_2	نوع ماده
۰,۰۶	۰,۰۲	۰,۷۳	۰,۸۲	۳۰,۳۵	۱,۰۲	۶۱,۷۵	تالک آلمان
۰	۰,۱۸	۰	۱,۹	۳۲,۶۶	۸,۷	۴۷,۳	تالک فرانسه
۰,۰۲	۱,۸۶	۰,۴۴	۱,۶	۰,۲۶	۳۶,۱۳	۴۸,۰۹	رس فرانسه
۰,۱	۰,۰۰۷	۰	۰,۰۲	۰	۹۹,۹۶	۰,۲	آلومینا

پودر مخلوط دسته‌ی (الف)، CG و پودر مخلوط دسته‌ی (ب)، CF نامگذاری شده‌اند. در این ترکیبات از تالک به عنوان منبع تغذیه اکسید منیزیم و از رس به منظور منبع تأمین کننده‌ی اکسید سیلیسیم در مخلوط استفاده گردیده است. ترکیب شیمیایی این مواد در جدول شماره‌ی (۱) آمده است. در هر دو دسته ابتدا مواد اولیه با نسبت استوکیومتری $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ محاسبه و سپس با درصدهای وزنی مشخصی از مواد اولیه، یعنی $۳۶/۴۶\%$ تالک فرانسه، ۵۷% رس فرانسه و $۶۶/۵۶\%$ آلومینا در مخلوط CF، $۴۰/۷۳\%$ تالک آلمان، $۴۴/۱۵\%$ رس فرانسه و $۱۵/۱۲\%$ آلومینا در مخلوط CG، مخلوط شدن (جدول ۲) مواد مورد استفاده همراه آب مقطر کاملاً با هم مخلوط گردیده و همگن شدند. مواد آماده شده، پس از خشک شدن به صورت پودری درآورده شدند و با ۵% آب مقطر مخلوط و سپس از الک با مش ۶۰ عبور داده شدند. پودر بدست آمده تحت پرس تک محوری به صورت قرص‌های ۶ mm با قطر ۱۵ mm درآورده شد و سپس در درجه حرارت‌های ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ و ۱۴۰۰°C با سرعت گرمادان 10°C/min و زمان نگهداری 2 ساعت در دمای ماکزیمم پخت شدند. قرص‌های پخت شده را به ترتیب CG12، CG13، CG14، CF13، CF12 و CF14 کدگذاری نموده و تحت آزمایشات XRD برای تعیین فازهای تشکیل شده و بررسی ریز ساختاری Cambridge (SEM) قرار گرفتند. جهت انجام آزمایش SEM، تمامی نمونه‌ها پولیش شده و در اسید هیدروفلوئوریک با غلظت ۵% اج شدند.

جدول ۲- فرمولاسیون مواد اولیه استفاده شده در مخلوط‌ها

مخلوط CG (بر حسب گرم)			مخلوط CF (بر حسب گرم)		
تالک آلومینا	تالک فرانسه	تالک آلمان	تالک آلومینا	تالک فرانسه	تالک فرانسه
۱۵,۱۲	۴۴,۱۵	۴۰,۷۳	۶,۵۶	۵۷	۳۶,۴۶

۲-۲- اضافه کردن افزودنی

از اکسید زیرکونیوم و کربنات باریم به عنوان افزودنی طبق دستورالعمل زیر استفاده گردید:

(الف) در مخلوط CG از اکسید زیرکونیوم به عنوان افزودنی در درصدهای وزنی $۰,۲\%$ ، $۰,۴\%$ و $۰,۶\%$ استفاده نموده و مخلوط‌های بدست آمده به ترتیب CGZ2، CGZ4 و CGZ6 کدگذاری شدند.

(ب) در مخلوط CF از کربنات باریم به عنوان افزودنی در درصدهای وزنی $۰,۲\%$ ، $۰,۴\%$ و $۰,۶\%$ استفاده کرده و مخلوط‌های بدست آمده به ترتیب CFB2، CFB4 و CFB6 کدگذاری شدند.

عملیات مخلوط کردن پودرها و پرس و پخت طبق روال گذشته انجام شد. جدول (۳) کدگذاری نمونه‌ها در دماهای مختلف را نشان می‌دهد.

نمونه‌های آماده شده نیز تحت آزمایشات XRD و SEM جهت شناسایی فازهای تشکیل شده و بررسی ریزساختار، قرار گرفتند.



جدول ۳- کدگذاری قرص‌های پخته شده در دماهای مختلف و با درصدهای افزودنی متفاوت

دما درصد افزودنی °C	۱۲۰۰	۱۳۰۰	۱۴۰۰
%۲	CGZ2-12	CGZ2-13	CGZ2-14
	CFB2-12	CFB2-13	CFB2-14
%۴	CGZ4-12	CGZ4-13	CGZ4-14
	CFB4-12	CFB4-13	CFB4-14
%۶	CGZ6-12	CGZ6-13	CGZ6-14
	CFB6-12	CFB6-13	CFB6-14

۳-۲- روش محاسبات مربوط به سلول واحد

الگوی پراش پرتو ایکس بر طبق رابطه برآگ یعنی:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

شكل می‌گیرد که در این رابطه λ طول موج پرتو فرودی، d فاصله بین صفحات برآگ و θ زاویه بین پرتو

فرودی و صفحه موردنظر را نشان می‌دهد.

الگوی پراش پرتو ایکس هر ترکیب، منحصر به فرد است. در آزمایش پراش سنجی، هدف اصلی تعیین زاویه‌های مربوط به هر پیک و سپس مشخص کردن فاصله صفحه‌های اتمی (مقدار d) می‌باشد.

از طرفی کوردیریت تشکیل شده در محدوده دمایی زیر ۹۵۰ درجه سانتی گراد دارای ساختار اورتورومبیک است که این ساختار تا دمای $C ۱۳۵۰$ نیز پایدار می‌ماند. الگوی پراش پرتو ایکس در هر کدام از نمونه‌ها پیک‌های قوی کوردیریت را به وضوح نشان می‌دهد که در محاسبات، به سه پیک قوی نیاز است. با توجه به رابطه برآگ مقدار d را محاسبه کرده و نیز با توجه به رابطه مربوط به فاصله بین صفحات بازتاب‌کننده برآگ و ثوابت شبکه راست گوشه، یعنی:

$$\frac{1}{d} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

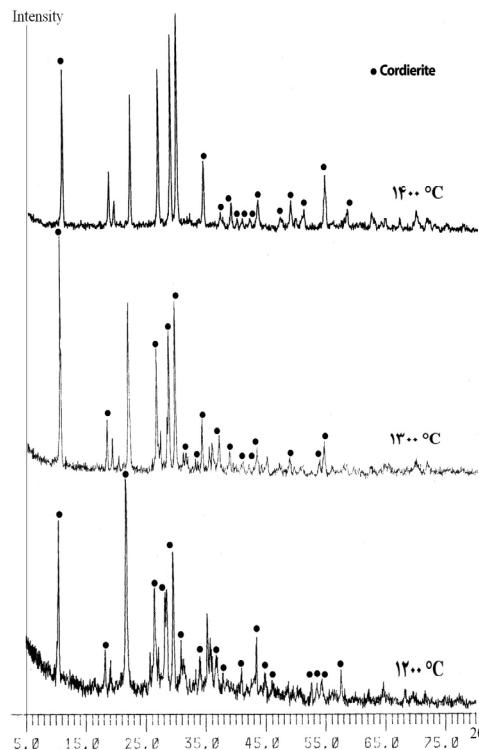
و نیز در دست داشتن اندیس‌های میلر صفحات (hkl) یا اندیس‌های میلر صفحه که از روی کارت استاندارد کوردیریت مشخص می‌شود، سه معادله و سه مجهول تشکیل خواهد شد که می‌توان بوسیله آن ثوابت شبکه را در ساختار کوردیریت سنتز شده محاسبه نمود. چون کوردیریت دارای ساختار راست گوشه است، پس حجم سلول واحد آن نیز از طریق ضرب ثوابت شبکه‌ی آن در یکدیگر، محاسبه می‌گردد.

۳- نتایج و بحث

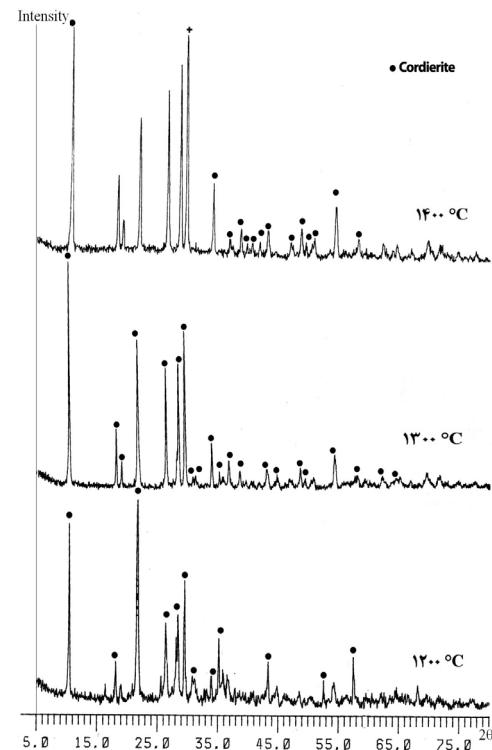
۳-۱- نتایج الگوی پراش XRD

شكل‌های (۲) تا (۵) به ترتیب تحولات فازی کوردیریت حاصل از تالک آلمان بدون حضور افزودنی، کوردیریت سنتز شده با تالک آلمان بعلاوه افزودنی اکسید زیرکونیوم به مقدار٪۲،٪۴ و٪۶، از دمای $C 1200$ تا 1400 را نشان می‌دهد. شکل‌های (۶) تا (۹) نیز به ترتیب تحولات فازی کوردیریت حاصل از تالک فرانسه بدون حضور افزودنی، کوردیریت سنتز شده با تالک فرانسه بعلاوه افزودنی کربنات باریم به مقدار٪۲،٪۴ و٪۶، از دمای $C 1200$ تا 1400 می‌باشند. شماره کارت PCPDF کوردیریت ۱۲-۰۳۰۳ می‌باشد و مکان پیک ۱۰۰ آن بر روی محور θ ، یعنی پیک ماکزیمم کوردیریت استاندارد، در ۲۸/۴۹ درجه می‌باشد. دو پیک قوی دیگر به ترتیب در ۱۰/۳۵ و ۲۱/۷۱ درجه بر محور θ قرار دارند.

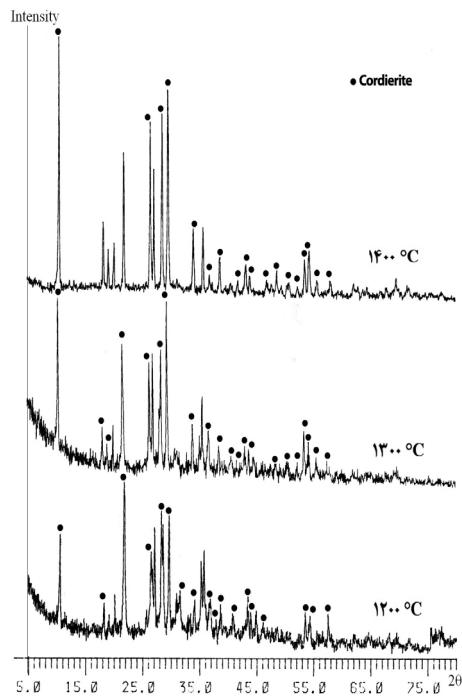




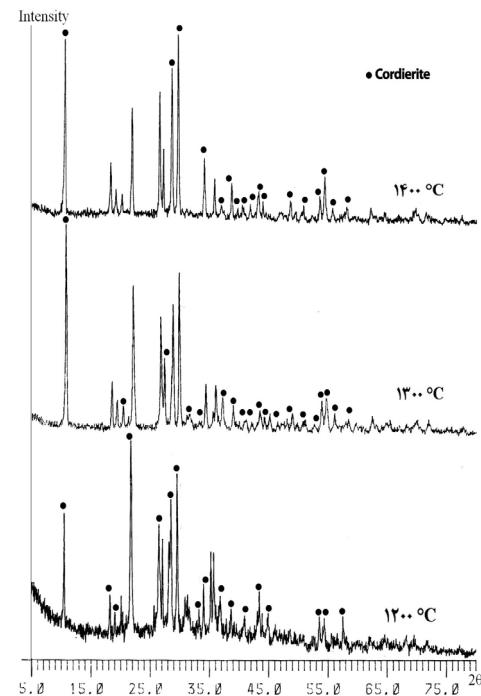
شکل ۳- تحولات فازی کوردیریت با استفاده از تالک آلمان و با اکسید زیرکونیوم ۲٪ در درجه حرارت‌های مختلف



شکل ۲- تحولات فازی کوردیریت با استفاده از تالک آلمان در درجه حرارت‌های مختلف

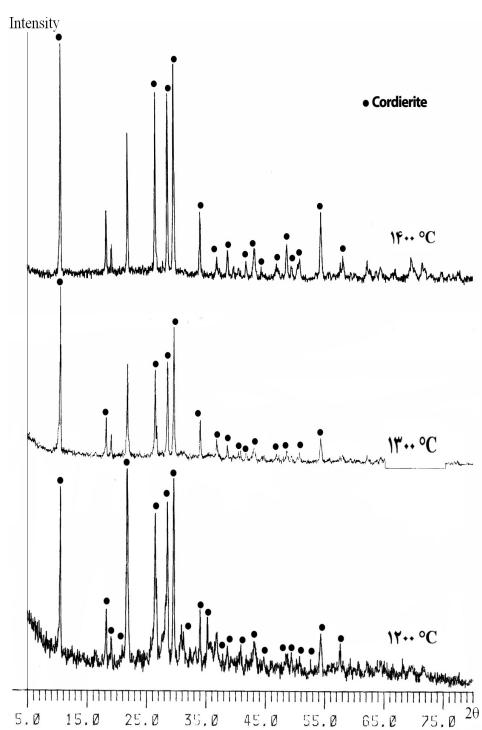


شکل ۵- تحولات فازی کوردیریت با استفاده از تالک آلمان و با اکسید زیرکونیوم ۰.۶٪ در درجه حرارت‌های مختلف

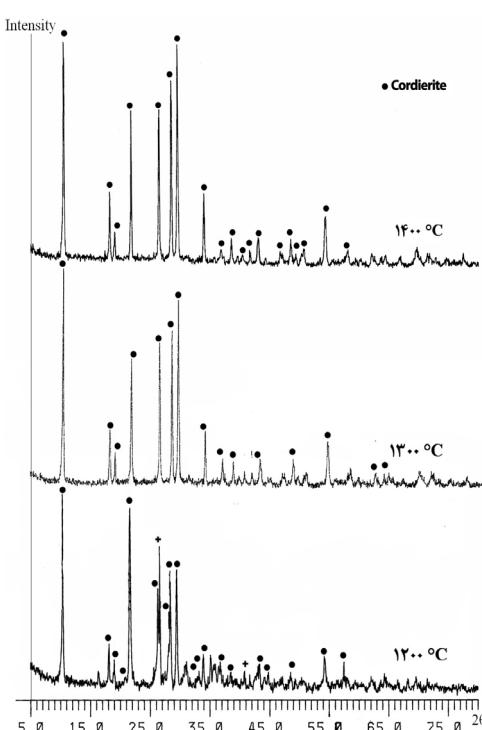


شکل ۴- تحولات فازی کوردیریت با استفاده از تالک آلمان و با اکسید زیرکونیوم ۰.۴٪ در درجه حرارت‌های مختلف

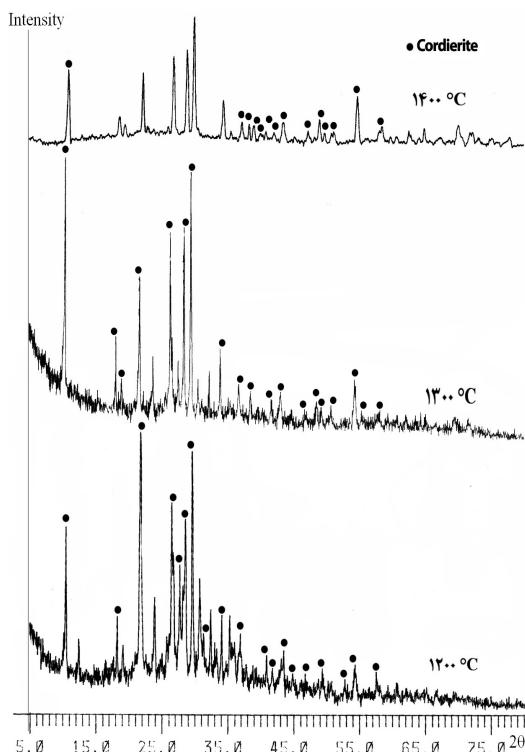




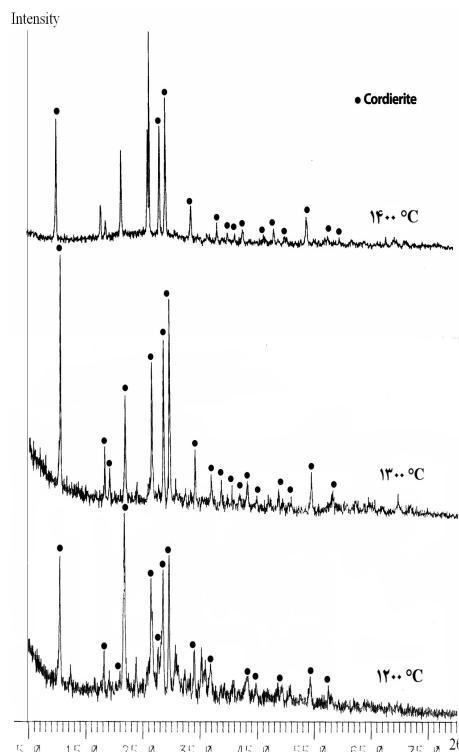
شکل ۷- تحولات فازی کوردیریت با استفاده از تالک فرانسه و با کربنات باریم ۲٪ در درجه حرارت‌های مختلف



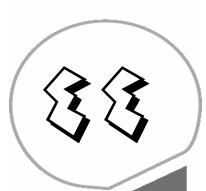
شکل ۶- تحولات فازی کوردیریت با استفاده از تالک فرانسه در درجه حرارت‌های مختلف



شکل ۹- تحول فازی کوردیریت با استفاده از تالک فرانسه و با کربنات باریم ۶٪ در درجه حرارت‌های مختلف

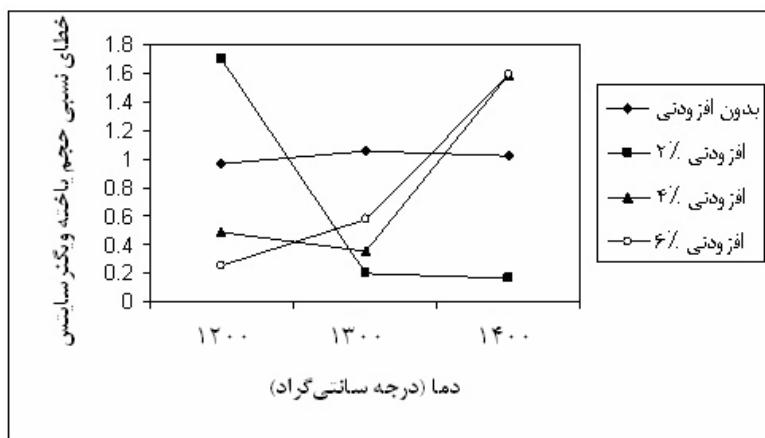


شکل ۸- تحولات فازی کوردیریت با استفاده از تالک فرانسه و با کربنات باریم ۴٪ در درجه حرارت‌های مختلف

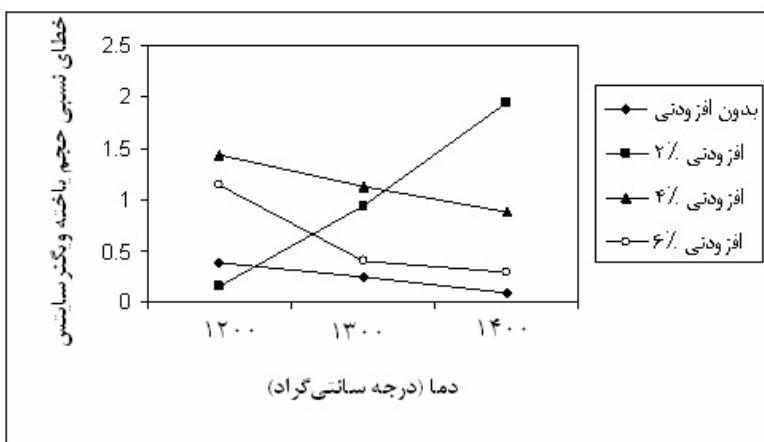


همانطور که ملاحظه می‌شود هنگامی که برای سنتز کوردیریت از تالک آلمان استفاده شده است، سه پیک قوی موجود در دمای 1200°C و 1300°C بر سه پیک یاد شده کوردیریت استاندارد، منطبق می‌باشد و با توجه به شدت پیک‌ها، بیشترین میزان کوردیریت تشکیل شده را در دمای حدود 1300°C داشته و با رفتن به دماهای بالاتر از میزان فاز کوردیریت کم می‌شود. با اضافه نمودن اکسید زیرکونیوم به عنوان افزودنی، دمای سنتز کوردیریت کاهش پیدا کرده و به 1200°C منتقل گردیده است، و مجدداً با افزایش دما به سمت 1300°C و 1400°C ، میزان فاز کوردیریت تشکیل شده کاهش می‌یابد که این مسئله از انطباق سه پیک استاندارد کوردیریت با پیک‌های قوی مشاهده شده منتج می‌شود. وقتی درصد افزودنی کمتر و به میزان ۲٪ است، نتایج مشاهده شده از الگوی پراش پرتو ایکس، به حالت بدون افزودنی نزدیکتر است. اگر در سنتز کوردیریت به جای تالک آلمان از تالک فرانسه استفاده نماییم نیز مانند حالت قبل، بیشترین میزان تشکیل فاز کوردیریت با توجه به شدت پیک‌ها، در 1300°C خواهد بود، یعنی سه پیک اصلی بر پیک‌های استاندارد منطبق است. افزودن کربنات باریم دمای سنتز را به سمت دمای پایین‌تر سوق می‌دهد، به طوری که با تأثیر این افزودنی، دمای پخت به 1200°C رسیده است. با افزایش دما تا 1400°C مجدداً کاهش فاز کوردیریت را مشاهده می‌کنیم. در این حالت نیز مشاهده می‌کنیم که در افزودنی‌های پایین‌تر، الگوهای پراش به حالت بدون افزودنی نزدیک‌تر باشند، یعنی کمبودن میزان افزودنی، تأثیر قابل توجهی بر دمای زینترینگ کوردیریت ندارد. در جدول شماره (۴) ثوابت شبکه و حجم سلول واحد، برای هر نمونه محاسبه شده است.

با مقایسه اعداد با حالت استاندارد کوردیریت و نیز مقایسه خطاهای نسبی در حجم سلول واحد در نمونه‌های مختلف، نتایج قبلی تأیید می‌شود؛ یعنی در نمونه‌های با درصد اکسید زیرکونیوم بالاتر، خطای نسبی حجم سلول واحد، در دماهای بالاتر افزایش می‌یابد، و این نشان‌دهنده این مطلب است که ثوابت شبکه از حالت استاندارد خود فاصله گرفته و نمونه‌بdest آمده کمتر مشخصات شبکه‌ای کوردیریت استاندارد را دارا خواهد بود. اما در نمونه‌های با درصد کربنات باریم بالاتر، افزایش دما بر تشکیل کوردیریت اثر منفی ندارد، یعنی خطای نسبی در حجم سلول واحد اندک می‌باشد و بر عکس در دماهای پایین‌تر میزان خطای نسبی افزایش پیدا می‌کند و این یعنی نمونه بdest آمده در دماهای پایین‌تر از حالت ایده‌آل کوردیریت فاصله می‌گیرد. شکل‌های شماره (۱۰) و (۱۱) میزان خطای نسبی حجم سلول واحد را برای کوردیریت‌های تشکیل شده با استفاده از تالک آلمان و تالک فرانسه را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار و نیز الگوهای پراش پرتو ایکس، به نظر می‌رسد حالت بهینه برای تشکیل کوردیریت با استفاده از تالک آلمان و افزودنی اکسید زیرکونیوم، استفاده از ۴ درصد افزودنی و دمای پخت 1200°C بوده و برای تشکیل کوردیریت با استفاده از تالک فرانسه و افزودنی اکسید باریم، استفاده از ۶ درصد افزودنی و دمای پخت 1200°C می‌باشد.



شکل ۱۰- خطاهای نسبی حجم سلول واحد کوردیریت تشکیل شده با استفاده از تالک آلمان و افزودنی اکسید زیرکونیوم با درصدهای مختلف و در دماهای مختلف



شکل ۱۱- خطاهای نسبی حجم سلول واحد کوردیریت تشکیل شده با استفاده از تالک فرانسه و افزودنی اکسیدباریم با درصد های متفاوت و در دمای های مختلف

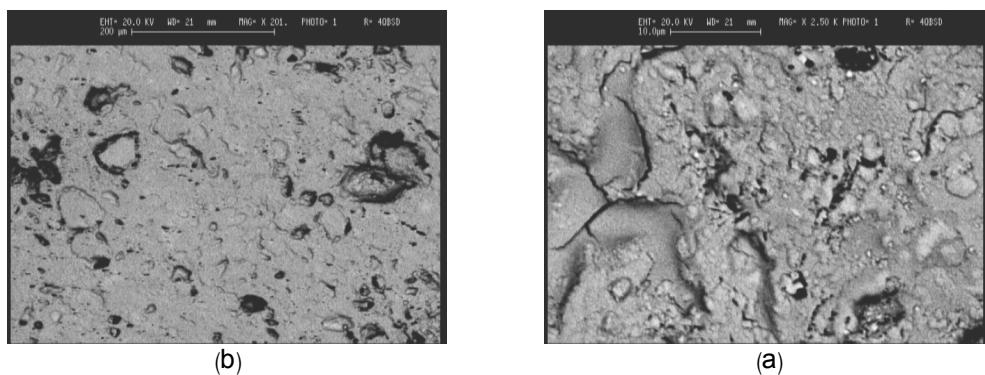
جدول ۴- ثابت های شبکه و حجم سلول واحد در هر نمونه و درصد خطای نسبی حجم سلول (با توجه به مقدار مربوط به کوردیریت استاندارد)

% خطای نسبی	V	c	b	a	کد نمونه
.	۱۵۵۴/۴۷	۹/۳۴۵	۱۷/۰۸	۹/۷۳۹	کوردیریت استاندارد
.۹۷	۱۵۳۹/۴	۹/۳۳۰۱	۱۶/۹۱۴۶	۹/۷۵۴۴	CG12
.۰۶	۱۵۳۷/۹	۹/۳۲۶۵	۱۶/۹۶۴۳	۹/۷۲۰۴	CG13
.۰۲	۱۵۳۸/۵	۹/۲۸۰۰	۱۷/۱۰۹۸	۹/۶۸۹۵	CG14
.۷۰	۱۵۲۷/۹	۹/۳۴۷۴	۱۶/۷۴۱۶	۹/۷۶۳۴	CGZ2-12
.۲۰	۱۵۵۷/۶	۹/۲۹۵۰	۱۷/۲۴۹۵	۹/۷۱۴۶	CGZ2-13
.۱۷	۱۵۵۱/۷	۹/۲۶۸۰	۱۷/۱۳۶۵	۹/۷۷۰۲	CGZ2-14
.۴۹	۱۵۴۶/۸	۹/۲۹۲۰	۱۷/۰۷۶۷	۹/۷۴۸۴	CGZ4-12
.۳۶	۱۵۴۸/۹	۹/۲۴۸۰	۱۷/۰۱۶۰	۹/۸۴۲۷	CGZ4-13
.۵۹	۱۵۷۹/۲	۹/۲۴۹۲	۱۷/۰۵۹۰۴	۹/۷۰۶۴	CGZ4-14
.۲۶	۱۵۵۰/۴	۹/۲۹۵۴	۱۷/۱۶۶۳	۹/۷۱۶۲	CGZ6-12
.۵۸	۱۵۴۵/۴	۹/۳۳۶۶	۱۶/۹۳۲۲	۹/۷۷۵۷	CGZ6-13
.۵۹	۱۵۷۹/۲	۹/۲۴۹۲	۱۷/۰۵۹۰۴	۹/۷۰۶۴	CGZ6-14
.۳۸	۱۵۴۸/۵	۹/۳۶۱۴	۱۶/۹۲۶۵	۹/۷۷۲۶	CF12
.۲۵	۱۵۵۰/۶	۹/۳۳۵۷	۱۷/۰۱۹۹	۹/۷۵۹۰	CF13
.۰۹	۱۵۵۵/۹	۹/۲۸۸۷	۱۷/۱۷۶۲	۹/۷۵۴۵	CF14
.۱۵	۱۶۱۴/۷	۹/۲۷۵۴	۱۷/۱۸۴۰	۹/۷۳۷۱	CFB2-12
.۹۴	۱۵۸۹/۱	۹/۳۱۱۶	۱۷/۳۲۵۵	۹/۷۲۵۹	CFB2-13
.۹۵	۱۵۸۴/۹	۹/۲۷۴۵	۱۷/۰۵۷۰۶	۹/۷۲۵۹	CFB2-14
.۴۴	۱۵۳۲/۰	۹/۳۲۶۵	۱۶/۸۶۶۰	۹/۷۳۹۱	CFB4-12
.۱۳	۱۵۳۶/۸	۹/۳۳۲۵	۱۶/۸۶۸۰	۹/۷۶۲۶	CFB4-13
.۸۸	۱۵۶۸/۲	۹/۳۰۸۰	۱۷/۳۶۳۰	۹/۷۰۳۳	CFB4-14
.۱۴	۱۵۷۲/۳	۹/۲۸۳۴	۱۷/۴۱۰۳	۹/۷۲۷۹	CFB6-12
.۴۰	۱۵۴۸/۱	۹/۳۴۹۱	۱۶/۹۴۱۵	۹/۷۷۳۹	CFB6-13
.۳۰	۱۵۴۹/۷	۹/۳۶۴۰	۱۷/۱۳۳۸	۹/۶۵۸۸	CFB6-14

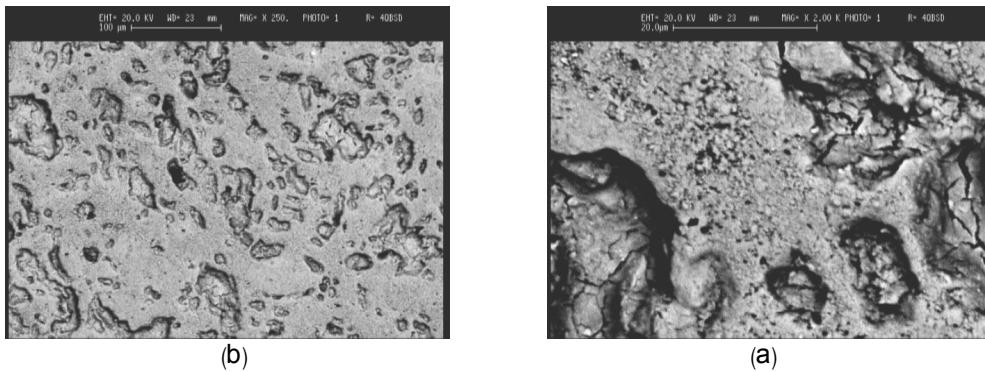


۳-۲-نتایج میکروسکوپ الکترونی SEM

آنالیز SEM بر روی چند نمونه منتخب، انجام گرفته است. مورفولوژی سطحی، شکل دانه‌ها و مناطق آگلومرشنده در نمونه‌های CG13، CF13، CGZ4-12، CGZ4-13 و CFB4-13 در اشکال (۱۲) تا (۱۷) نشان داده شده است. همانطور که در شکل‌های (۱۲) و (۱۳) که کوردیریت بدون افزودنی سنتز شده است مشاهده می‌گردد، مورفولوژی سطحی تک‌فاز می‌باشد. تخلخل سرامیک سنتزشده در این نمونه‌ها، زیاد است که این امر را می‌توان با توجه به اندازه ذرات مواد اولیه مصرفی، ناشی از عدم زینترینگ کامل دانست که می‌توان با استفاده از مواد اولیه نرم‌تر و همچنین استفاده از درجه حرارت‌های بالاتر در زینترینگ، میزان تخلخل را کاهش داد. اما با توجه به نمودارهای پراش پرتو ایکس، در دماهای بالاتر از 1300°C تاحدی از حالت مطلوب فاز کوردیریت دور می‌شویم. به طور کلی، استفاده از تالک آلمان و یا تالک فرانسه در سنتز کوردیریت، روی مورفولوژی مواد تأثیر چندانی ندارد و ریزاساختارها شبیه یکدیگر می‌باشند.



شکل ۱۲ - (a) و (b): کوردیریت سنتز شده با تالک آلمان در 1300°C با بزرگنمایی‌های مختلف (نمونه CG13)

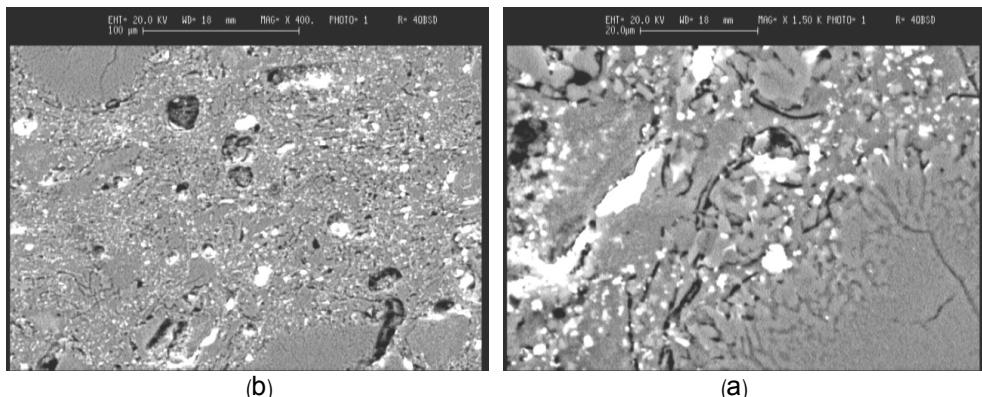


شکل ۱۳ - (a) و (b): کوردیریت سنتز شده با تالک فرانسه در 1300°C با بزرگنمایی‌های مختلف (نمونه CF13)

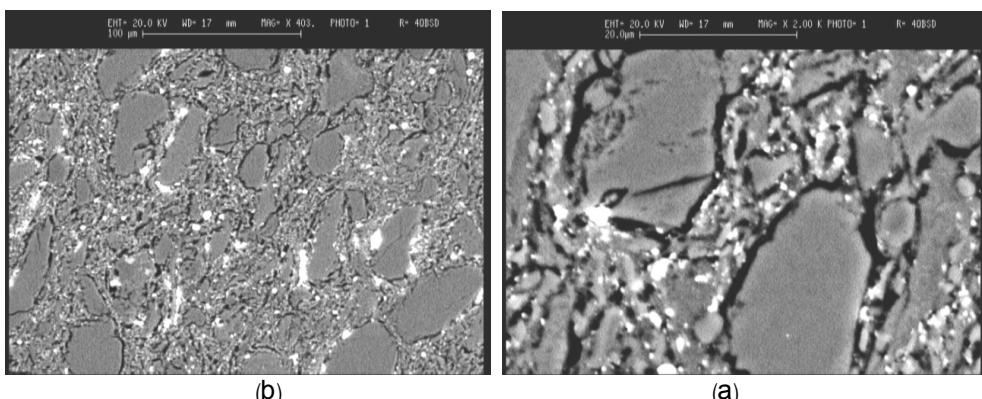
اشکال (۱۴) و (۱۵) کوردیریت سنتزشده با تالک آلمان بعلاوه‌ی افزودنی اکسید زیرکونیوم، به ترتیب در دماهای 1200°C و 1300°C را نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود، در دماهای بالاتر، مورفولوژی کاملاً متفاوت بوده و براثر افزایش دما، رشد فازها را شاهد هستیم. در شکل (a-۱۴) دو مورفولوژی یکپارچه و متخلخل را مشاهده می‌کنیم که در قسمت متخلخل مناطق سفید رنگی ملاحظه می‌شود. آنالیز EDX از مناطق سفید رنگ، نشان می‌دهد که این مناطق غنی از زیرکونیوم بوده و همچنین فاز یکپارچه خاکستری رنگ، به میزان بسیار کمتر، حاوی زیرکونیوم افزوده شده می‌باشد. در شکل (a-۱۵) نیز شاهد دانه‌های سفیدرنگی هستیم که همان زیرکونیوم می‌باشد، اما این ماده وارد سیستم سرامیک نشده و به نظر می‌رسد به صورت آزاد باقی مانده است. شکل‌های (۱۶) و (۱۷) کوردیریت سنتزشده با تالک فرانسه بعلاوه‌ی افزودنی کربنات باریم، به ترتیب در دماهای 1200°C و 1300°C را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در مقایسه با حالت قبل، یعنی حالتی که از اکسید زیرکونیوم به عنوان افزودنی در کوردیریت استفاده



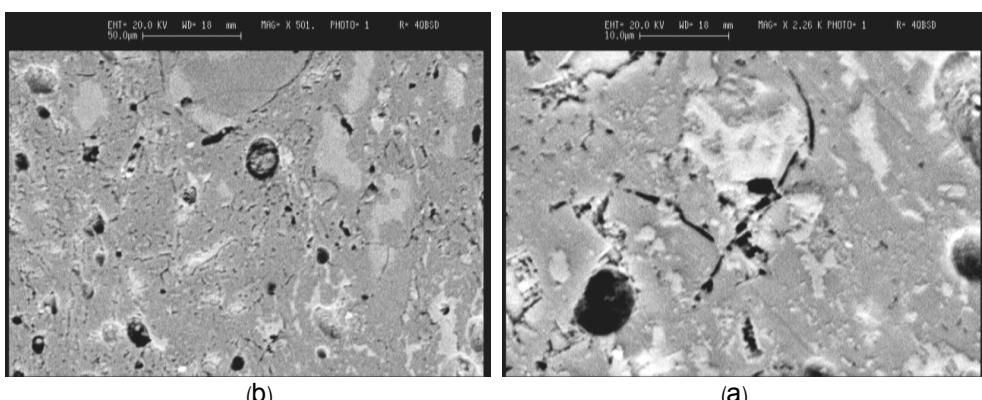
نمودیم، کربنات باریم بیشتر به داخل ماده نفوذ کرده است و به صورت آزاد و ذرهای دیده نمی‌شود. مورفولوژی در دودما، باز هم کاملاً متفاوت است و در دمای بالاتر مناطق آگلومره شده و رشد فازها را شاهد هستیم. از این نظر، نمونه‌های CGZ4-13 و CFB4-13 شباخت زیادی با هم دارند. آنالیز EDX نشان می‌دهد که مناطق کمرنگ‌تر در اشکال (a-۱۶) و (a-۱۷) غنی از باریم بوده و مناطق پر رنگ‌تر، به میزان کمتری حاوی ترکیبات باریم می‌باشد. در اشکال (b-۱۶) و (b-۱۷) به علت سنتز شدن ماده در دمای پایین‌تر، تخلخل بیشتری ملاحظه می‌گردد که این تخلخل با افزایش دما و کامل‌تر شدن عمل زیترینگ کاهش می‌یابد.



شکل ۱۴ - (a) و (b): کوردیریت سنتز شده با تالک آلمان و اکسیدزیرکونیوم در 1200°C با بزرگ‌نمایی‌های مختلف (نمونه ۱۲)

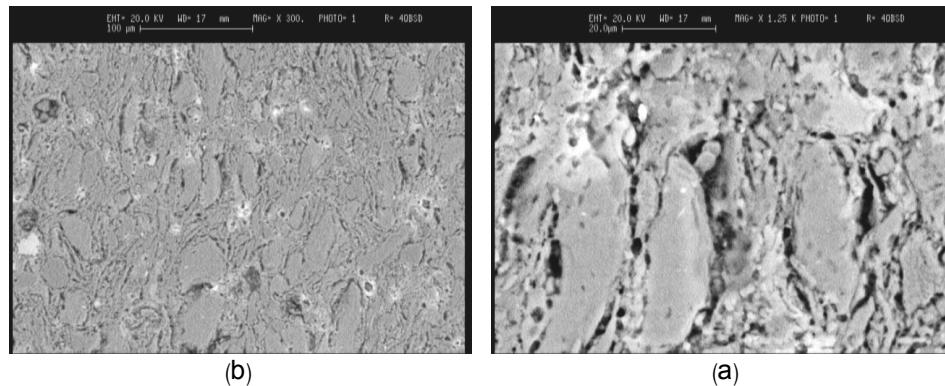


شکل ۱۵ - (a) و (b): کوردیریت سنتز شده با تالک آلمان و اکسیدزیرکونیوم در 1300°C با بزرگ‌نمایی‌های مختلف (نمونه ۱۳)



شکل ۱۶ - (a) و (b): کوردیریت سنتز شده با تالک فرانسه و کربنات باریم در 1200°C با بزرگ‌نمایی‌های مختلف (نمونه ۱۲)





شکل ۱۷-(a) و (b): کوردیریت سنتز شده با تالک فرانسه و کربنات باریم در 1300°C با بزرگنمایی‌های مختلف (نمونه CFB4-13)

۴- نتیجه‌گیری

- با استفاده از مواد اولیه تالک آلمان و یا تالک فرانسه، رس فرانسه و آلومینا، می‌توان کوردیریت را که یک ماده سرامیکی با خریب انبساط کم است، به روش حالت جامد سنتز نمود که مطلوب‌ترین دما برای رسیدن به فاز کوردیریت 1300°C می‌باشد و نتایج الگوی پراش اشعه ایکس نیز تطابق خوبی را با حالت استاندارد کوردیریت نشان می‌دهد.
- افزودن ۴ درصد اکسیدزیرکونیوم به کوردیریت حاوی تالک آلمان، دمای پخت را 100°C درجه سانتی‌گراد کاهش داده و میزان کوردیریت تشکیل شده بهینه می‌باشد.
- اضافه نمودن ۶ درصد کربنات باریم به کوردیریت حاوی تالک فرانسه، دمای پخت را 100°C درجه سانتی‌گراد کاهش می‌دهد.

مراجع

- R. Goren, C.Ozgur, H.Gocmez, Ceram. Inter. 32(2006) 53-56
- R. Goren, H. Gomez, C. Ozgur, Ceram. Inter. (2005)
- V. I. Baruschkun, G. M. Motveyer, O. P. McHeldov, Termodinamika Silikatov, Stroizdat, Moscow. 1973, p.256
- Z. Achimovic, L. Pevolovic, L. Trumbulovic, L.Andric, M.Stamatovic, Mater. Lett.57(2003) 2651-2656
- F. Singer, Veber nanartige Steinzeugmessen, Teil I Ber, DKG 10(1929) 269
- G. W. Parmelee, H. Thurneuer, Some effects of additions to a talc body, Bull. Am. Ceram. Soc. 14 (1935) 69
- M. G. M. U. Ismail, H. Tsunatori, Z.Nakai, J.Am.Ceram.Soc. 73(3) (1990) 537-543
- K. T. Moon, D. P. Kim, J. Sol-Gel Sci. Technol. 26(1-3) (2003) 229-234
- J.K.Park, J.S. Lee, J.Porous mater. 9(3) (2002) 203-210
- M.K.Naskar, M.Chatterjee, J. Eur. Ceram. Soc. 24(2004) 3499-3508
- J.R. Gonzalez-Velasco, M. A. Gytierrez-Ortiz, R.Ferret, J. Matter. Sci. 34(1999) 1999-2002
- Y. Kobayashi, K. Sumi, E. Kato, Ceram. Int. 26(2000) 739-743
- D. U. Tulyaganov, M. E. Tukhtaev, J. I.Escalante, M.J.Ribeiro, J.A.Labrincha, J. eur. Ceram. Soc. 22(2002) 1775-1782
- S. Kumar, K. K. Singh, P. Ramachadrarao, J.Mater. Sci. Lett. 19(2000) 1263-1265
- S. Tamborenea, A. D. Mazzoni, E. F. Aglietti, Thermochim.Acta 411(2003) 224-219
- A. Yamuna, R. Johnson, Y. R. Mahajan, M. Lalithambika, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 65-73
- Z. Achimovic, L. Pevolovic, L. Trumbulovic, L. Andric, M. Stamatovic, Mater. Lett. 4217(2002) 1-6
- L. Trumbulovic, Z. Acimovic, S.Panic, L. Andric, FME Trans. 31(2003) 43-47

