

سنتز کوردیریت به روش حالت جامد در حضور افزودنی‌ها

نعیمه السادات کاظمی، مهین ولی محمد، حمیدرضا رضایی، حسین فرمان، رحیم نقی زاده

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 یکبار کرنات‌باریم را به عنوان افزودنی به نسبت ۲٪، 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: ماکرو کریستال، میکرو کریستال، انکسار نور، اکسیدروی، ولیمیت.

کلمات کلیدی: کوردیریت، سنتز حالت جامد، افزودنی.

۱- مقدمه

کوردیریت طبیعی دارای ترکیب شیمیایی $(Mg, Fe)_2Al_4Si_5O_{18}$ می‌باشد و در واقع یک کانی آلومینوسیلیکات منیزیم می‌باشد که در طبیعت به ندرت 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 $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ طبقه بندی می‌شود [۲]. سرامیک‌های کوردیریتی به علت داشتن ضریب انبساط حرارتی کم و نیز مقاوت 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 اگزوز 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 دیرگداز روی فلزات و بستر مدارهای مجتمع و غیره [۱].

کوردیریت در دمای $1460^\circ C$ با تشکیل مولایت 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 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.

- μ -کوردیریت که حالت ناپایدار است و با ساختار اورتورومبیک زیر دمای $925^\circ C$ وجود دارد. [۲ و ۳]

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 تا $20^\circ C$ است، یعنی تشکیل کوردیریت به دمای زینتر شدن بسیار حساس می‌باشد. [۴]

تحقیقات نشان‌دهنده 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 مولایت و سیلیکات‌های منیزیم ناپایدار تبدیل خواهند 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 مرغوب‌تری دست پیدا خواهیم کرد [۸ و ۳]. 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 و MgO باشند [۹ و ۱۰] برخی از مواد اولیه‌ای که در سنتز به روش حالت جامد در مقالات گوناگون مورد بررسی قرار گرفته‌است عبارتند از: (الف) کائولین، 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 فلائی اش [۱۴] (ه) تالک، رس کائولینیت و گیبسیت [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 گرفته‌است. 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.

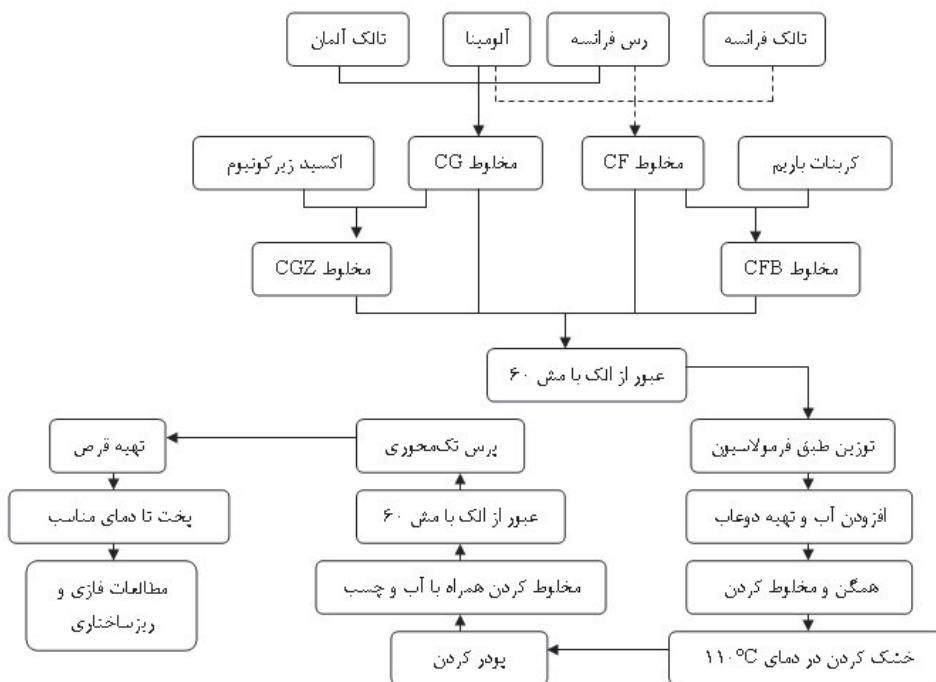
۲- آزمایشات عملی

۲-۱- سنتز کوردیریت

نمودار شماتیک مراحل مختلف کار عملی در شکل (۱) نشان داده شده‌است. مواد اولیه‌ای 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

نوع ماده	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	K ₂ O+Na ₂ O
تالک آلمان	۶۱,۷۵	۱,۰۲	۳۰,۳۵	۰,۸۲	۰,۷۳	۰,۰۲	۰,۰۶
تالک فرانسه	۴۷,۳	۸,۷	۳۲,۶۶	۱,۹	۰	۰,۱۸	۰
رس فرانسه	۴۸,۰۹	۳۶,۱۳	۰,۲۶	۱,۶	۰,۴۴	۱,۸۶	۰,۰۲
آلمینا	۰,۲	۹۹,۹۶	۰	۰,۰۲	۰	۰,۰۰۷	۰,۱

پودر مخلوط دسته ی (الف)، CG و پودر مخلوط دسته ی (ب)، CF نامگذاری شده اند. در این ترکیبات از تالک به عنوان منبع تغذیه اکسید منیزیم و از رس به منظور منبع تأمین کننده ی اکسید سیلیسیم در مخلوط استفاده گردیده است. ترکیب شیمیایی این مواد در جدول شماره ی (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 $36/46\%$ تالک فرانسه، 57% رس فرانسه و $6/56\%$ آلمینا در مخلوط CF، و $40/73\%$ تالک آلمان، $44/15\%$ رس فرانسه و $15/12\%$ آلمینا در مخلوط CG، مخلوط شدند (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 5% آب مقطر مخلوط و سپس از الک با مش ۶۰ عبور داده شدند. پودر بدست آمده تحت پرس تک محوری به صورت قرص های 6mm گرمی با قطر 15mm درآورده شد و سپس در درجه حرارت های 1200 و 1300 و 1400°C ، با سرعت گرمادادن $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و زمان نگهداری ۲ ساعت در دمای ماکزیمم پخت شدند. قرص های پخت شده را به ترتیب CG12، CG13، CG14، CF12، CF13 و CF14 کدگذاری نموده و تحت آزمایشات XRD برای تعیین فازهای تشکیل شده و بررسی ریز ساختاری SEM (Cambridge S360) قرار گرفتند. جهت انجام آزمایش SEM، تمامی نمونه ها پولیش شده و در اسید هیدروفلوئوریک با غلظت 5% اچ شدند.

جدول ۲- فرمولاسیون مواد اولیه استفاده شده در مخلوط ها

مخلوط CG (برحسب گرم)			مخلوط CF (برحسب گرم)		
آلمینا	رس فرانسه	تالک آلمان	آلمینا	رس 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 2% ، 4% و 6% استفاده نموده و مخلوط های بدست آمده به ترتیب CGZ2، CGZ4 و CGZ6 کدگذاری شدند.
 (ب) در مخلوط CF از کربنات باریم به عنوان افزودنی در درصدهای وزنی 2% ، 4% و 6% استفاده کرده و مخلوط های 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 نمونه ها در دماهای مختلف را نشان می دهد.
 نمونه های آماده شده نیز تحت آزمایشات XRD و SEM جهت شناسایی فازهای تشکیل شده و بررسی ریزساختار، قرار گرفتند.

جدول ۳- کدگذاری قرص های پخته شده در دماهای مختلف و با درصد های 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

۲-۳- روش محاسبات مربوط به سلول واحد

الگوی پراش پرتو ایکس بر طبق رابطه براگ یعنی:

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

شکل می گیرد که در این رابطه λ طول موج پرتو فرودی، d فاصله بین صفحات براگ و θ زاویه بین پرتو فرودی و صفحه موردنظر را نشان می دهد.

الگوی پراش پرتو ایکس هر ترکیب، منحصر به فرد است. در آزمایش پراش سنجی، هدف اصلی تعیین زاویه های مربوط به هر پیک و سپس مشخص کردن فاصله صفحه های اتمی (مقدار d) می باشد. از طرفی کوردیریت تشکیل شده در محدوده دمایی زیر ۹۵۰ درجه سانتی گراد دارای ساختار اورتورومبیک است که این ساختار تا دمای ۱۳۵۰°C نیز پایدار می ماند. الگوی پراش پرتو ایکس در هر کدام از نمونه ها پیک های قوی کوردیریت را به وضوح نشان می دهد که در محاسبات، به سه پیک قوی نیاز است. با توجه به رابطه براگ مقدار d را محاسبه کرده و نیز با توجه به رابطه مربوط به فاصله بین صفحات بازتاب کننده براگ و ثوابت شبکه راست گوشه، یعنی:

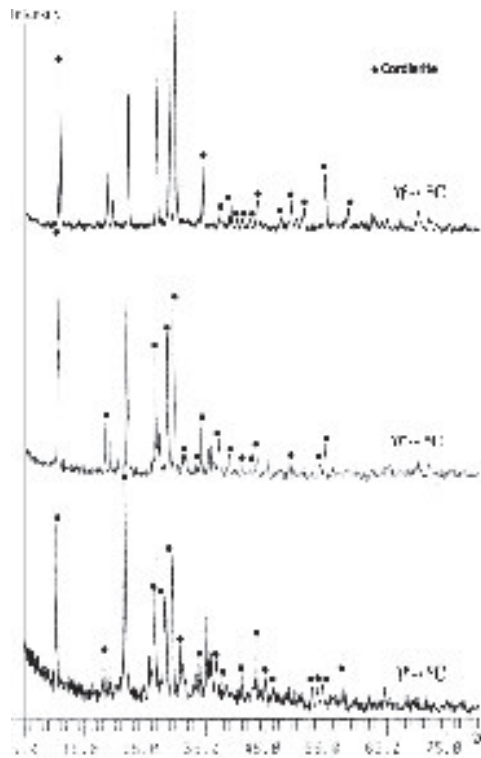
$$\frac{1}{d} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

و نیز در دست داشتن اندیس های میلر صفحات (hkl) یا اندیس های میلر صفحه که از روی کارت استاندارد کوردیریت مشخص می شود، سه معادله و سه مجهول تشکیل خواهد شد که می توان 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 شبکه ی آن در یکدیگر، محاسبه می گردد.

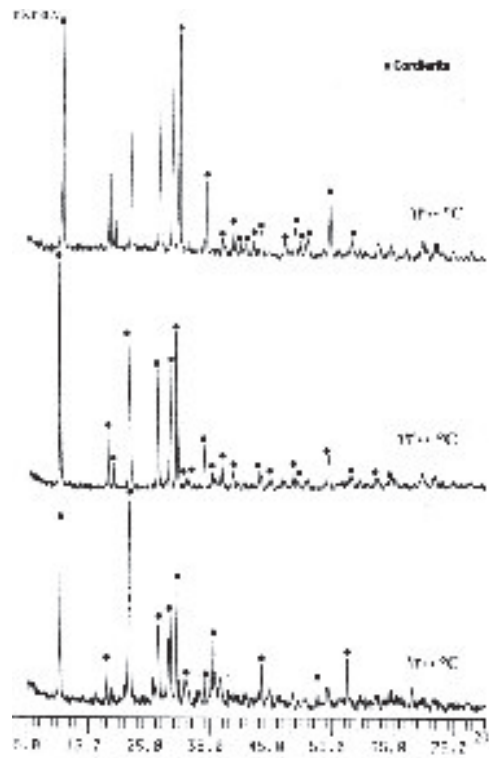
۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج الگوی پراش XRD

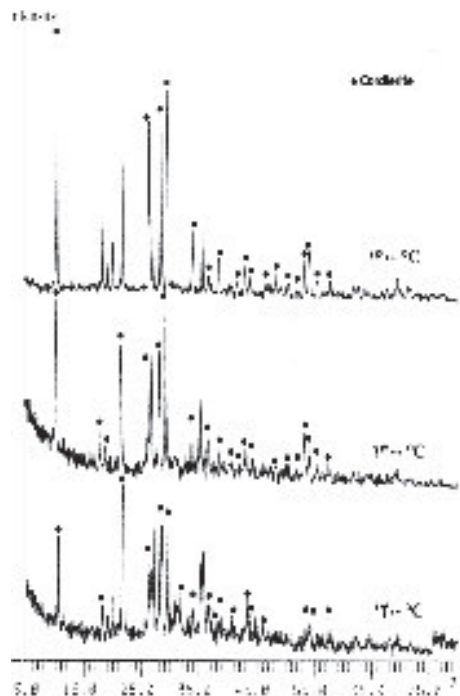
شکل های (۲) تا (۵) به ترتیب تحولات فازی کوردیریت حاصل از تالک آلمان بدون حضور افزودنی، کوردیریت سنتز شده با تالک آلمان بعلاوه افزودنی اکسید زیرکونیوم به مقدار ۰.۲٪، ۰.۴٪ و ۰.۶٪، از دمای ۱۲۰۰°C تا ۱۴۰۰°C را نشان می دهد. شکل های (۶) تا (۹) نیز به ترتیب تحولات فازی کوردیریت حاصل از تالک فرانسه بدون حضور افزودنی، کوردیریت سنتز شده با تالک فرانسه بعلاوه افزودنی کرینات باریم به مقدار ۰.۲٪، ۰.۴٪ و ۰.۶٪، از دمای ۱۲۰۰°C تا ۱۴۰۰°C می باشند. شماره کارت PCPDF کوردیریت ۰۳۰۳-۱۲ می باشد و مکان پیک ۱۰۰ آن بر روی محور 2θ ، یعنی پیک ماکزیمم کوردیریت استاندارد، در ۲۸/۴۹ درجه می باشد. دو پیک قوی دیگر به ترتیب در ۱۰/۳۵ و ۲۱/۷۱ درجه بر محور 2θ قرار دارند.



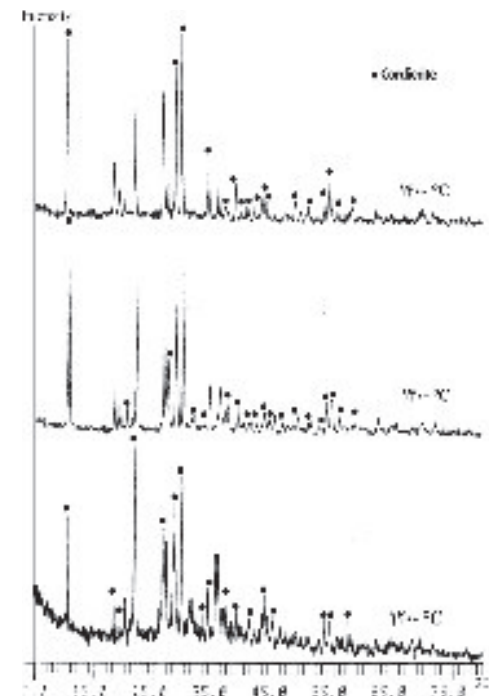
شکل ۳- تحولات فازي کوردیریت با استفاده از تالک آلمان و با اکسید زیرکونیوم ۲٪ در درجه حرارت‌های مختلف



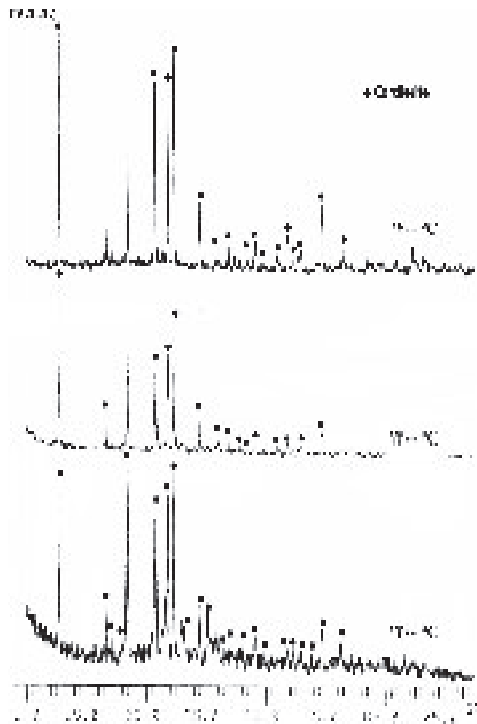
شکل ۲- تحولات فازي کوردیریت با استفاده از تالک آلمان در درجه حرارت‌های مختلف



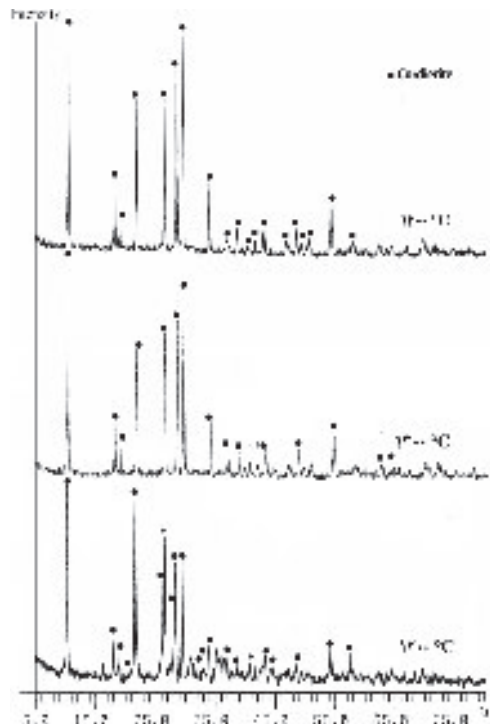
شکل ۵- تحولات فازي کوردیریت با استفاده از تالک آلمان و با اکسید زیرکونیوم ۶٪ در درجه حرارت‌های مختلف



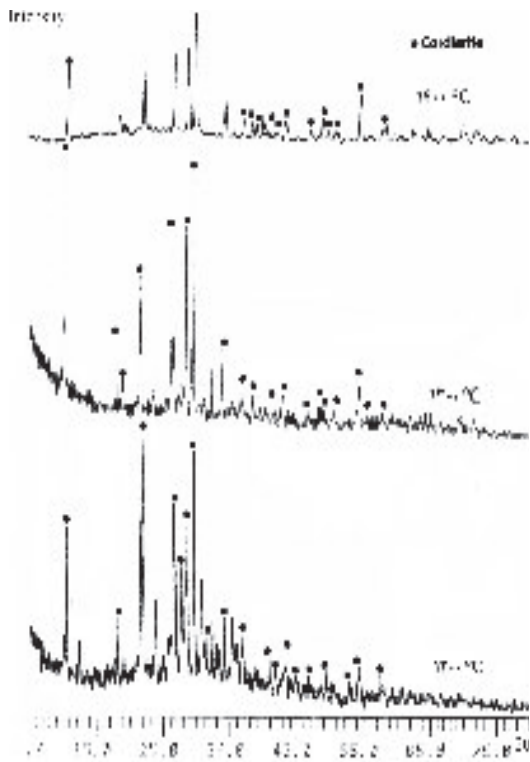
شکل ۴- تحولات فازي کوردیریت با استفاده از تالک آلمان و با اکسید زیرکونیوم ۴٪ در درجه حرارت‌های مختلف



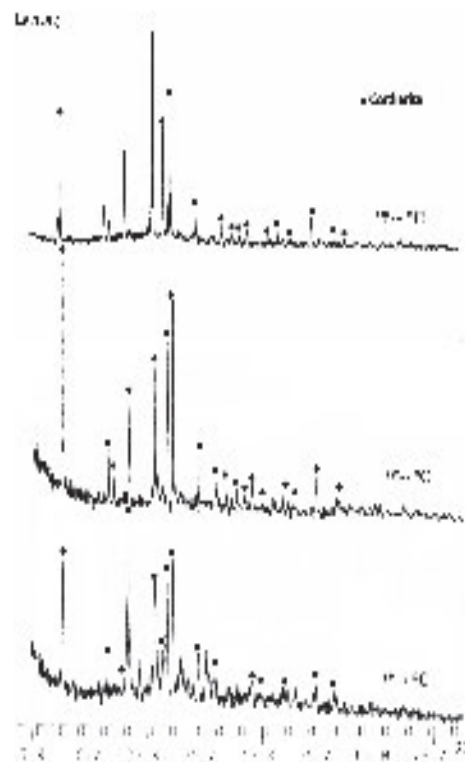
شکل ۷- تحولات فازي کوردیریت با استفاده از تالک فرانسه و با کربنات باریم ۲٪ در درجه حرارت‌های مختلف



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



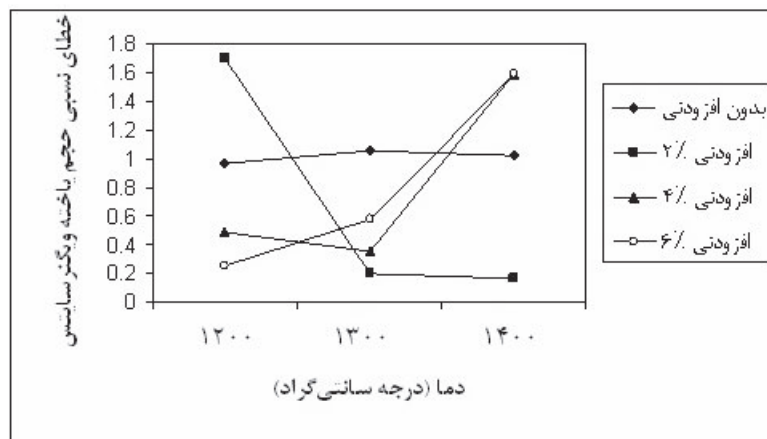
شکل ۹- تحول فازي کوردیریت با استفاده از تالک فرانسه و با کربنات باریم ۶٪ در درجه حرارت‌های مختلف



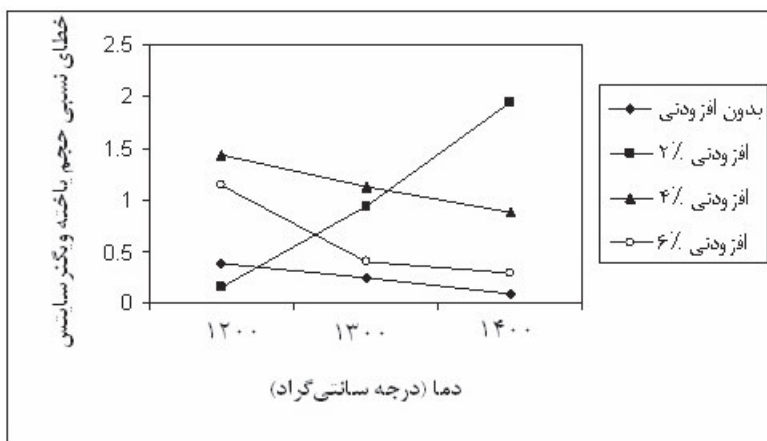
شکل ۸- تحولات فازي کوردیریت با استفاده از تالک فرانسه و با کربنات باریم ۴٪ در درجه حرارت‌های مختلف

همانطور که ملاحظه می‌شود هنگامی که برای سنتز کوردیت از تالک آلمان استفاده شده‌است، 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 گردیده‌است، 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 رسیده‌است. 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 نزدیک می‌باشند، 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 نشان دهنده این مطلب است که ثوابت شبکه از حالت استاندارد خود فاصله گرفته و نمونه بدست آمده کمتر مشخصات شبکه‌ای کوردیریت استاندارد را دارا خواهند 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 برعکس در دماهای پایین‌تر میزان خطای نسبی افزایش پیدا می‌کند و این یعنی نمونه بدست 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 متفاوت و در دماهای مختلف



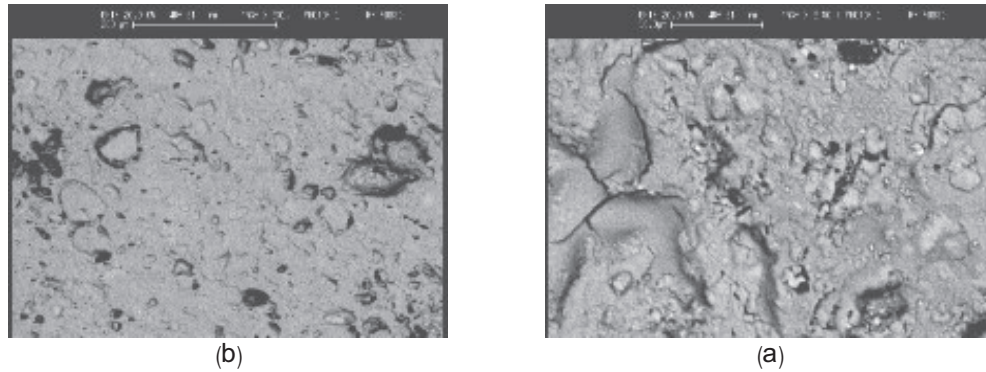
شکل ۱۱- خطاهای نسبی حجم سلول واحد کوردیریت تشکیل شده با استفاده از تالک فرانسه و افزودنی اکسیدباریم با درصدهای متفاوت و در دماهای مختلف

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

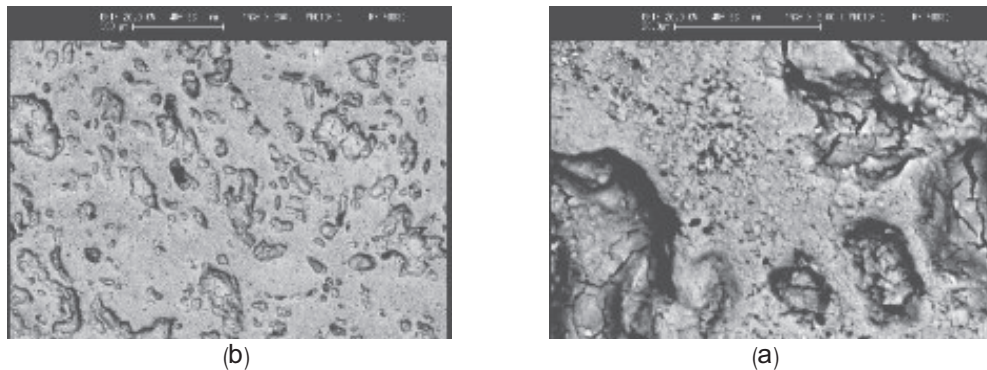
کد نمونه	a	b	c	v	%خطای نسبی
کوردیریت استاندارد	۹/۷۳۹	۱۷/۰۸	۹/۳۴۵	۱۵۵۴/۴۷	۰
CG12	۹/۷۵۴۴	۱۶/۹۱۴۶	۹/۳۳۰۱	۱۵۳۹/۴	۰/۹۷
CG13	۹/۷۲۰۴	۱۶/۹۶۴۳	۹/۳۲۶۵	۱۵۳۷/۹	۱/۰۶
CG14	۹/۶۸۹۵	۱۷/۱۰۹۸	۹/۲۸۰۰	۱۵۳۸/۵	۱/۰۲
CGZ2-12	۹/۷۶۳۴	۱۶/۷۴۱۶	۹/۳۴۷۴	۱۵۲۷/۹	۱/۷۰
CGZ2-13	۹/۷۱۴۶	۱۷/۲۴۹۵	۹/۲۹۵۰	۱۵۵۷/۶	۰/۲۰
CGZ2-14	۹/۷۷۰۲	۱۷/۱۳۶۵	۹/۲۶۸۰	۱۵۵۱/۷	۰/۱۷
CGZ4-12	۹/۷۴۸۴	۱۷/۰۷۶۷	۹/۲۹۲۰	۱۵۴۶/۸	۰/۴۹
CGZ4-13	۹/۸۴۲۷	۱۷/۰۱۶۰	۹/۲۴۸۰	۱۵۴۸/۹	۰/۳۶
CGZ4-14	۹/۷۰۶۴	۱۷/۵۹۰۴	۹/۲۴۹۲	۱۵۷۹/۲	۱/۵۹
CGZ6-12	۹/۷۱۶۲	۱۷/۱۶۶۳	۹/۲۹۵۴	۱۵۵۰/۴	۰/۲۶
CGZ6-13	۹/۷۷۵۷	۱۶/۹۳۲۲	۹/۳۳۶۶	۱۵۴۵/۴	۰/۵۸
CGZ6-14	۹/۷۰۶۴	۱۷/۵۹۰۴	۹/۲۴۹۲	۱۵۷۹/۲	۱/۵۹
CF12	۹/۷۷۲۶	۱۶/۹۲۶۵	۹/۳۶۱۴	۱۵۴۸/۵	۰/۳۸
CF13	۹/۷۵۹۰	۱۷/۰۱۹۹	۹/۳۳۵۷	۱۵۵۰/۶	۰/۲۵
CF14	۹/۷۵۴۵	۱۷/۱۷۶۲	۹/۲۸۶۷	۱۵۵۵/۹	۰/۰۹
CFB2-12	۹/۷۳۷۱	۱۷/۱۸۴۰	۹/۲۷۵۴	۱۶۱۴/۷	۰/۱۵
CFB2-13	۹/۷۲۵۹	۱۷/۳۲۵۵	۹/۳۱۱۶	۱۵۶۹/۱	۰/۹۴
CFB2-14	۹/۷۲۵۹	۱۷/۵۷۰۶	۹/۲۷۴۵	۱۵۸۴/۹	۱/۹۵
CFB4-12	۹/۷۳۹۱	۱۶/۸۶۶۰	۹/۳۲۶۵	۱۵۳۲/۰	۱/۴۴
CFB4-13	۹/۷۶۲۶	۱۶/۸۶۸۰	۹/۳۳۲۵	۱۵۳۶/۸	۱/۱۳
CFB4-14	۹/۷۰۳۳	۱۷/۳۶۳۰	۹/۳۰۸۰	۱۵۶۸/۲	۰/۸۸
CFB6-12	۹/۷۲۷۹	۱۷/۴۱۰۳	۹/۲۸۳۴	۱۵۷۲/۳	۱/۱۴
CFB6-13	۹/۷۷۳۹	۱۶/۹۴۱۵	۹/۳۴۹۱	۱۵۴۸/۱	۰/۴۰
CFB6-14	۹/۶۵۸۸	۱۷/۱۳۳۸	۹/۳۶۴۰	۱۵۴۹/۷	۰/۳۰

۳-۲- نتایج میکروسکوپ الکترونی SEM

آنالیز SEM بر روی چند نمونه منتخب، انجام گرفته است. مورفولوژی سطحی، شکل دانه‌ها و مناطق آگلومره شده در نمونه‌های CG13، CF13، CGZ4-12، CGZ4-13، CFB4-12 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 سنتز شده 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. به‌طور کلی، استفاده از تالک آلمان و یا تالک فرانسه در سنتز کوردیریت، روی مورفولوژی مواد تأثیر چندانی ندارد و ریزساختارها شبیه یکدیگر می‌باشند.



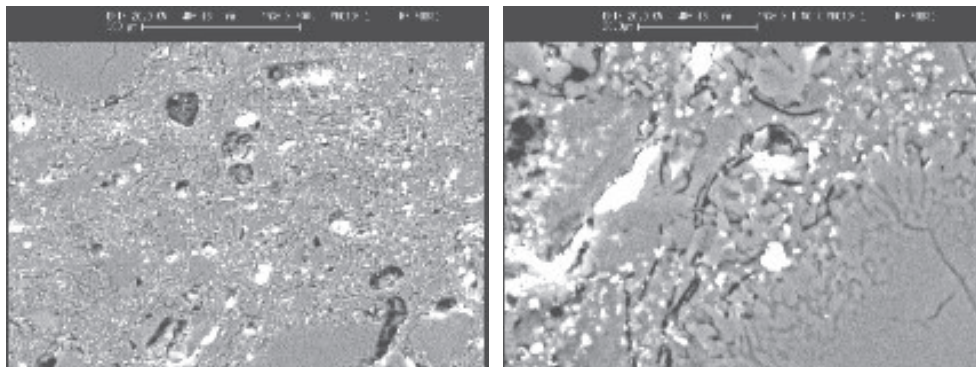
شکل ۱۲- (a) و (b): کوردیریت سنتز شده با تالک آلمان در 1300°C با بزرگ‌نمایی‌های مختلف (نمونه CG13)



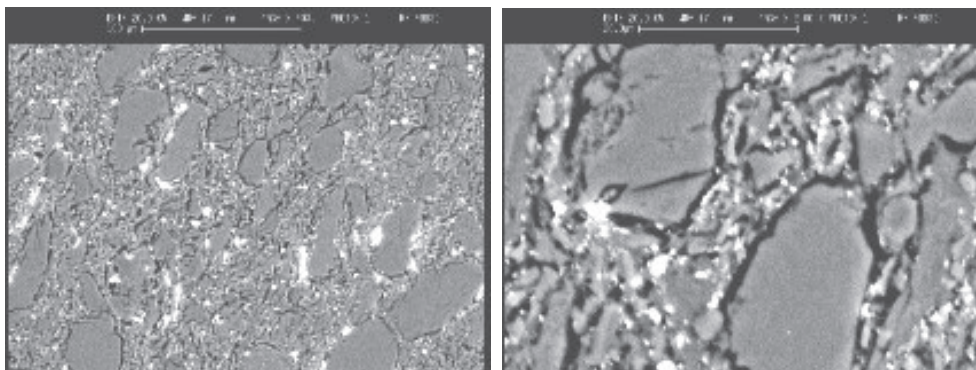
شکل ۱۳- (a) و (b): کوردیریت سنتز شده با تالک فرانسه در 1300°C با بزرگ‌نمایی‌های مختلف (نمونه CF13)

اشکال (۱۴) و (۱۵) کوردیریت سنتز شده 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 بر اثر افزایش دما، رشد فازها را شاهد هستیم. در شکل (۱۴-a) 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 (۱۵-a) نیز شاهد دانه‌های سفید رنگی هستیم که همان زیرکونیوم می‌باشد، اما این ماده وارد سیستم سرامیک نشده و به‌نظر می‌رسد به صورت آزاد باقی مانده است. شکل‌های (۱۶) و (۱۷) کوردیریت سنتز شده با تالک فرانسه بعلاوه‌ی افزودنی کربنات باریم، به ترتیب در دمای 1200°C و 1300°C را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در مقایسه با حالت قبل، یعنی حالتی که از اکسید زیرکونیوم به‌عنوان افزودنی در کوردیریت استفاده

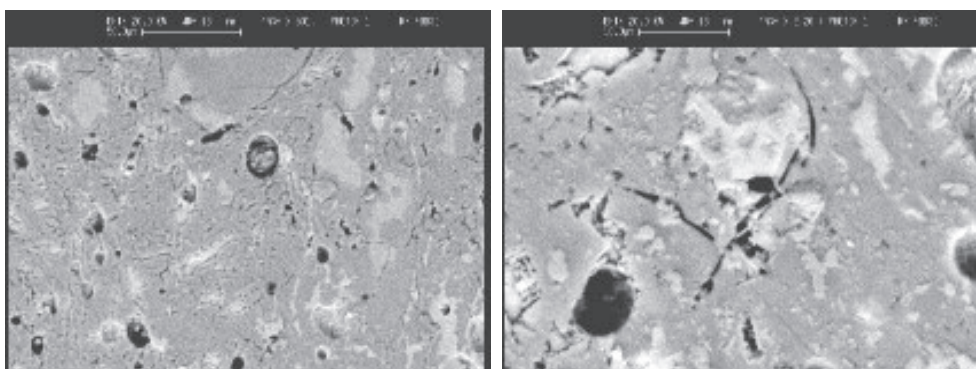
نمودیم، کربنات باریم بیش‌تر به داخل ماده نفوذ کرده است و به‌صورت آزاد و ذره‌ای دیده نمی‌شود. مورفولوژی در دودما، بازهم کاملاً متفاوت است و در دمای بالاتر مناطق آگلومره‌شده و رشد فازها را شاهد هستیم. از این نظر، نمونه‌های CGZ4-13 و CFB4-13 شباهت زیادی با هم دارند. آنالیز EDX نشان می‌دهد که مناطق کم‌رنگ‌تر در اشکال (a-۱۶) و (a-۱۷) غنی از باریم بوده و مناطق پر رنگ‌تر، به‌میزان کمتری حاوی ترکیبات باریم می‌باشد. در اشکال (b-۱۴) و (b-۱۶) به‌علت سنتز شدن ماده در دمای پایین‌تر، تخلخل بیشتری ملاحظه می‌گردد که این تخلخل با افزایش دما و کامل‌تر شدن عمل زینترینگ کاهش می‌یابد.



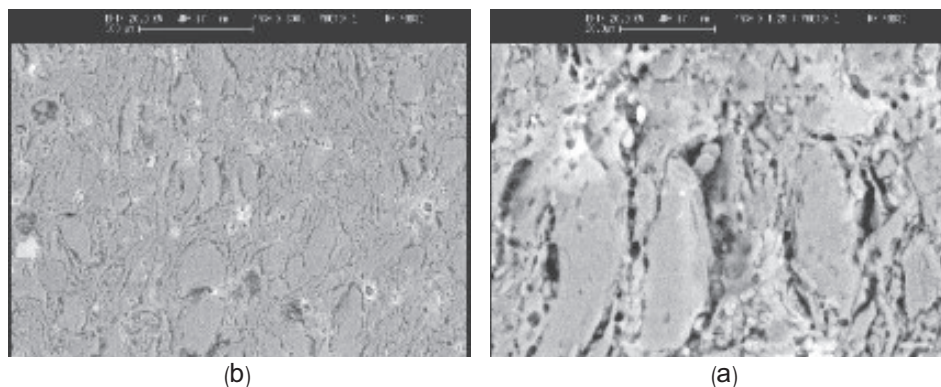
شکل ۱۴- (a) و (b): کوردیریت سنتز شده با تالک آلمان و اکسیدزیرکونیوم در 1200°C با بزرگ‌نمایی‌های مختلف (نمونه CGZ4-12)



شکل ۱۵- (a) و (b): کوردیریت سنتز شده با تالک آلمان و اکسیدزیرکونیوم در 1300°C با بزرگ‌نمایی‌های مختلف (نمونه CGZ4-13)



شکل ۱۶- (a) و (b): کوردیریت سنتز شده با تالک فرانسه و کربنات باریم در 1200°C با بزرگ‌نمایی‌های مختلف (نمونه CFB4-12)



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 ضریب 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

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