

تأثیر افزودن آلومینیوم بر ریز ساختار و بهبود خواص مکانیکی دیرگدازهای آندالوزیت - کربن - سیلیکون کاربید

سید فرهاد رهنمایی^۱، امیر عباس نور بخش^{۲*}، فرامرز کاظمی^۳، مجید جعفری^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، اصفهان، ایران

۳- کارشناس مهندسی سرامیک، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

۴- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

*Nourbakhsh@iaush.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۰/۰۶/۰۶، تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۰/۲۴)

چکیده

کاربرد عمده دیرگدازهای پایه آندالوزیت در صنعت دیرگداز به دلیل خواص ویژه آندالوزیت نظیر پایداری حرارتی کریستال‌های آندالوزیت و عدم تغییر زیاد دانسیته پس از پخت و عدم نیاز به فرآیند کلسیناسیون می‌باشد. در این تحقیق مقادیر مختلف پودر آلومینیوم به همراه مقدار بهینه گرافیت و سیلیکون کارباید به زمینه آندالوزیت اضافه و ریز ساختار، خواص فیزیکی و مکانیکی دیرگدازهای آندالوزیت کربن - سیلیکون کارباید با استفاده از منحنی‌های استحکام، دانسیته و تخلخل و الگوهای پراش پرتو ایکس، تصاویر SEM و آنالیز حرارتی DSC در مورد دمای تشکیل آلومینیوم کارباید بررسی شد. نتایج نشان داد در شرایط پخت در محیط کک، از دمای ۶۳۵ درجه سانتی‌گراد آلومینیوم کارباید تشکیل و در حضور آندالوزیت، آلومینیوم کارباید می‌تواند با آندالوزیت واکنش داده و از دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر سیلیکون کارباید تشکیل شود. همچنین با مولایت زایی آندالوزیت از دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و تشکیل فاز آمورف SiO_2 در حضور کربن و آلومینیوم، سیلیکون کارباید و آلومینا تشکیل شد. با افزایش میزان آلومینیوم و تشکیل آلومینیوم کارباید، سیلیکون کارباید و آلومینا در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌ها ارتقا یافت.

واژه‌های کلیدی:

آندالوزیت، آلومینیوم، سیلیکون کارباید، آلومینیوم کارباید، ریز ساختار

۱- مقدمه

سازی پیدا کرده است [۱]. آندالوزیت در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد شروع به تبدیل شدن به مولایت نموده، تا دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترکیبی که حاوی ۸۰ درصد مولایت

در سال‌های اخیر دیرگدازهای آندالوزیت کربن به دلیل ویژگی‌های منحصر بفرد آن‌ها مانند مقاومت عالی در برابر شوک پذیری و خوردگی کاربرد وسیعی در صنایع فولاد

اندازه دانه‌های ۱-۳ و ۱-۰ میلی‌متر نوع D59 و میکرونیزه از نوع کرفالیت از شرکت merck آلمان، پودر آلومینیوم در اندازه دانه زیر ۴۰ میکرون و خلوص آزمایشگاهی از شرکت merck، آلومینای کلسینه شده Pechiney فرانسه با خلوص ۹۹/۵ درصد، سیلیکون کارباید با خلوص ۹۶/۵ درصد و میکرونیزه ساخت Silcona آلمان، گرافیت پولکی ساخت کشور چین ورزین نوالاک ساخت کشور ترکیه می‌باشد. جدول شماره یک ترکیب شیمیایی مواد اولیه را نشان می‌دهد. در تحقیق حاضر از معیار آندریازن اصلاح شده مطابق با معادله زیر استفاده شده است:

$$CPFT = 100 \cdot \left[\frac{d^q - d_s^q}{D^q - d_s^q} \right] \quad (1)$$

در رابطه بالا (CPFT) درصد حجمی ذرات ریزتر از اندازه مورد نظر، D بزرگترین اندازه دانه، d_s کوچکترین اندازه دانه، d اندازه دانه، q ضریب توزیع می‌باشد. بزرگترین اندازه برای ذرات $D=3000 \mu m$ و فاکتور q برابر ۰/۳۵ برای بررسی خواص محصول جهت مطالعه و بررسی انتخاب گردید. بررسی‌های مطالعاتی انجام گرفته نشان داد که افزودن گرافیت به بهبود مقاومت در برابر شوک حرارتی و کاهش نفوذ چدن کمک شایانی می‌نماید. در این تحقیق توزیع اندازه دانه آگریگیت‌های شامل آندالوزیت به کمک فرمول اصلاح شده آندریازن تعیین گردید. سپس درصدهای مختلفی از آلومینیوم با مواد فوق به همراه ۴ درصد وزنی رزین نوالاک و ۰/۴ درصد وزنی هگزا متیلن تترا آمین به عنوان هاردنر پرس گردیدند. نمونه‌ها در درجه حرارت‌های ۲۵۰، ۱۱۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر خنثی در بستر کک پخت داده شدند. اندازه‌گیری تخلخل، دانسیته و استحکام فشاری سرد مطابق با استانداردهای ASTM30830 برای دانسیته و تخلخل و ASTM30133 برای استحکام فشاری سرد صورت پذیرفت. نقش افزودن آنتی‌اکسیدانت با درصدهای مختلف، میزان و نوع منابع کربنی و هم‌چنین مقدار SiC مورد نیاز برای ساخت دیرگداز آندالوزیت - SiC - C مورد بررسی قرار گرفت.

و ۲۰ درصد فاز شیشه است، تبدیل می‌گردد. به دلیل افزایش میزان فاز مولایت که با انبساط حجمی نیز همراه است، ضریب هدایت حرارتی کاهش یافته که باعث افزایش مقاومت به شوک پذیری در دیرگدازهای آندالوزیتی و کاهش انتقال حرارت می‌شود [۲]. گرافیت به دلیل عدم ترشوندگی توسط مذاب، نقش موثری در عدم نفوذ پذیری مذاب دارد [۳]. نقطه ضعف مهم دیرگدازهای شامل جزء کربن، مقاومت ضعیف در برابر اکسید شدن گرافیت و اتصالات کربنی و کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی دیرگداز می‌اشد. به منظور افزایش مقاومت به اکسیداسیون موادی به نام آنتی‌اکسیدانت به ترکیب دیرگداز اضافه می‌شود [۴]. ترکیباتی از فلزات و آلیاژهای آن‌ها از قبیل $Al-Si$ ، $Al-Mg$ ، Al ، Mg و کاربایدها از قبیل SiC و ترکیبات پایه بور مثل ZrB_2 ، CaB_2 به عنوان آنتی‌اکسیدانت بکار گرفته شده‌اند [۵]. در راستای ارتقای خواص بدنه‌های آندالوزیت-کربن، استفاده از عوامل آنتی‌اکسیدانت در افزایش استحکام گرم و مقاومت در برابر اکسیداسیون امری اجتناب ناپذیر بوده ولی مکانیزم تاثیر آن در دیرگدازهای مختلف تا حدودی متفاوت می‌باشد. در تحقیق حاضر نقش پودر فلزی آلومینیوم به عنوان آنتی‌اکسیدانت در بدنه دیرگداز آندالوزیت - کربن - سیلیکون کارباید مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به بررسی‌های محققان، آلومینیوم کارباید از دمای حدود ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد در بدنه دیرگداز امکان تشکیل دارد [۶]. تشکیل Al_4C_3 بوسیله آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD)، ویژگی‌های حرارتی توسط آنالیز حرارتی (DSC) و ویژگی‌های ریزساختاری بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) همراه با آنالیز شیمیایی بررسی گردید. نتایج حاصله نشان دادند که تشکیل فاز آلومینیوم کارباید و سیلیکون کارباید و آلومینا و هم‌چنین زینترینگ بهتر باعث افزایش استحکام و دانسیته در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد شدند [۷].

۲- مواد و روش تحقیق

مواد اولیه که در این تحقیق استفاده شدند شامل آندالوزیت در

جدول (۲) ترکیبات و کدهای نمونه‌های ساخته شده را نشان می‌دهد. در تمام نمونه‌های ساخته شده و بر اساس مراجع مقدار آلومینا حدود ۱۴٪ در نظر گرفته شد که حضور این مقدار آلومینا برای تشکیل فاز اتصال ۱۰۰٪ مولایتی ضروری می‌باشد [۸]. برای مخلوط ساختن مواد ابتدا مواد درشت دانه را با نصف رزین مخلوط کرده، سپس مواد ریز دانه اضافه گردید.

جدول (۱): آنالیز شیمیایی و خواص فیزیکی مواد اولیه مورد استفاده

اندازه دانه	دانشیه (g/cm ³)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiC	Si	Al	C	مواد اولیه
d = ۰-۳ mm	۳/۱۵	٪۴۱/۵	٪۵۹	٪۰/۷۵	---	---	---	---	D ₅₉ آندالوزیت
d < ۱۶۰ μ	۳/۱۵	٪۴۱/۰۵	٪۵۷/۶	٪۱/۳۵	---	---	---	---	KB کرفالیت
d = ۳ μm	۳/۶	---	٪۹۹/۵	---	---	---	---	---	آلومینا کلسینه شده
d < ۱۶۰ μ	۳/۱	---	---	---	٪۹۶/۴	---	---	٪۳/۶	کارباید سیلیسیوم
d < ۴۵ μ	---	٪۱/۵	٪۰/۵۵	٪۰/۷۳	---	---	---	٪۹۶/۸	گرافیت
d < ۴۵ μ	---	---	---	---	---	---	٪۹۹	---	آلومینیوم

جدول (۲): ترکیب شیمیایی نمونه‌های حاوی آلومینیوم

کد	آندالوزیت	آلومینا کلسینه شده	SiC	G	Al	رزین
A ₁	٪۰	٪۰	٪۰	٪۰	٪۵۵	٪۴۵
Al ₀	٪۷۴	٪۱۴	٪۷	٪۵	٪۰	٪۵
Al ₂	٪۷۲	٪۱۴	٪۷	٪۵	٪۲	٪۵
Al ₄	٪۷۰	٪۱۴	٪۷	٪۵	٪۴	٪۵
Al ₆	٪۶۸	٪۱۴	٪۷	٪۵	٪۶	٪۵

مواد آماده شده را در قالب استوانه ای قرار داده، بوسیله پرس تک محوری تا فشار ۱۵۰۰ kg/cm² پرس نموده و نمونه‌هایی به ابعاد ۵۰×۵۰ میلی‌متر تهیه گردید. سپس نمونه‌ها در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد برای تشکیل ساختار اولیه و خروج مواد آلی گرم شده و در این دما ۳ ساعت نگه داشته شدند. در ادامه نمونه‌ها در دماهای ۱۱۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت زیر کک پخت گردیدند. جهت مشخص نمودن نقش

آلومینیوم، نمونه A₁ بدون حضور آندالوزیت و شامل آلومینیوم ورزین در درجه حرارت‌های ۶۷۰، ۹۵۰، ۱۱۵۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، تحت اتمسفر خنثی (زیر کک) پخت داده شد. هم‌چنین برای تحقیق در مورد نقش آلومینیوم در بدنه شامل آندالوزیت، نمونه A₂ در اتمسفر خنثی (زیر کک) و در درجه حرارت‌های ۱۰۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد پخت داده شد (جدول شماره ۳).

جدول (۳): ترکیب نمونه شامل آندالوزیت، رزین و آلومینیوم، پخت شده در ۱۰۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد

کد	درصد وزنی آلومینیوم	درصد وزنی رزین	درصد وزنی آندالوزیت
A ₂ (نمونه پایه آندالوزیت)	٪۴۰	٪۴۰	٪۲۰

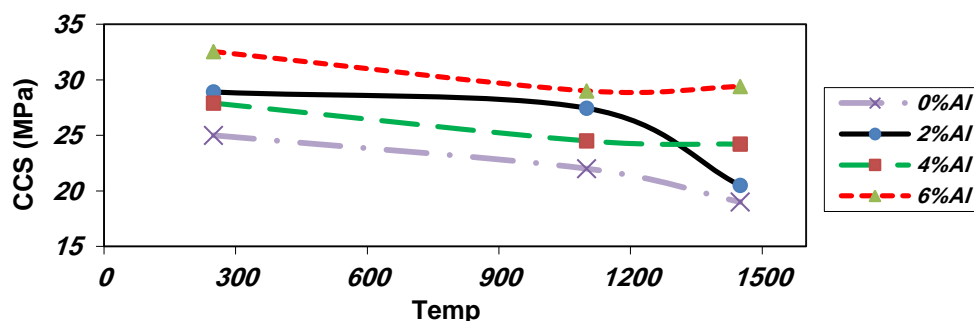
افزایش مقدار آلومینیوم، استحکام فشاری سرد نیز افزایش می‌یابد. استحکام اولیه در دمای تمپر (۲۵۰ درجه سانتی‌گراد)، به دلیل اتصالات کربنی ناشی از افزودن رزین می‌باشد. در حالیکه استحکام در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل تشکیل فازهای آلومینیوم کارباید و سیلیکون کارباید بوده که در این دما سوزنی شکل بوده و اتصال مناسبی بین اجزاء ایجاد می‌کنند (واکنش‌های ۲ و ۳). تغییرات استحکام نمونه‌ها به دلیل اثر متقابل در مکانیزم کاهش در اثر از بین رفتن اتصالات کربنی، تجزیه و استحاله آندالوزیت به مولایت و تشکیل اتصالات کاربایدی در دمای بالا باعث می‌شود که با افزودن میزان آلومینیوم، استحکام فشاری سرد در دمای بالا افزایش یابد. با افزایش دما، استحکام نمونه حاوی ۰ درصد آلومینیوم در تمامی دماها کمترین مقدار را دارا می‌باشد و استحکام نمونه حاوی ۲ درصد Al به دلیل تشکیل کمتر فازهای کاربایدی، بیشتر از نمونه‌های حاوی ۴ و ۶ درصد Al کم می‌شود و استحکام نمونه حاوی ۴ درصد Al نیز از نمونه حاوی ۶ درصد Al کمتر است.

فازهای کریستالی نمونه به وسیله آنالیز تفرق اشعه X با دستگاه (Philips PW3710) در ۴۰ Kv و ۳۰ mA با استفاده از تابش K_{α} لامپ مس مشخص گردید. ریز ساختار نمونه‌های پخته شده توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت (Model: Vega/Tescan). هم‌چنین جهت تعیین دمای شروع واکنش تشکیل آلومینیوم کارباید، از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (STA) مدل (Labsys-Setaram) و در اتمسفر آرگون تا دمای 1200°C با نرخ حرارت دهی حدود $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

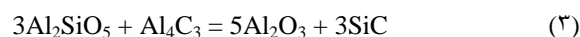
۳-۱ بررسی خواص مکانیکی و فیزیکی نمونه‌ها

شکل (۱) نشان دهنده تغییرات استحکام فشاری سرد نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف آلومینیوم بر حسب دما می‌باشد. با توجه به اطلاعات شکل، اگر چه تغییرات استحکام در دمای پایین قابل اغماض است، اما در درجه حرارت‌های بالاتر از ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، میزان آلومینیوم اضافه شده به نمونه‌ها نقش اساسی در استحکام فشاری سرد ایفا کرده و با



شکل (۱): بررسی تاثیر میزان آلومینیوم بر استحکام دیرگدازهای آندالوزیت - کربن - سیلیکون کارباید در دماهای مختلف

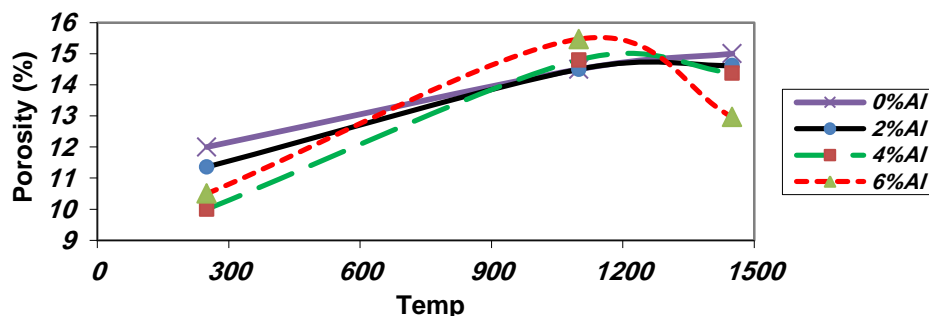
با افزایش دما نشان نشان داده شده است. با افزایش دما تا ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، نمونه حاوی ۶ درصد آلومینیوم بیشترین دانسیته و کمترین تخلخل رانسیبت به سایر نمونه‌ها دارد. دلیل این امر افزایش بیشتر باندهای سرامیکی آلومینیوم کارباید و تشکیل



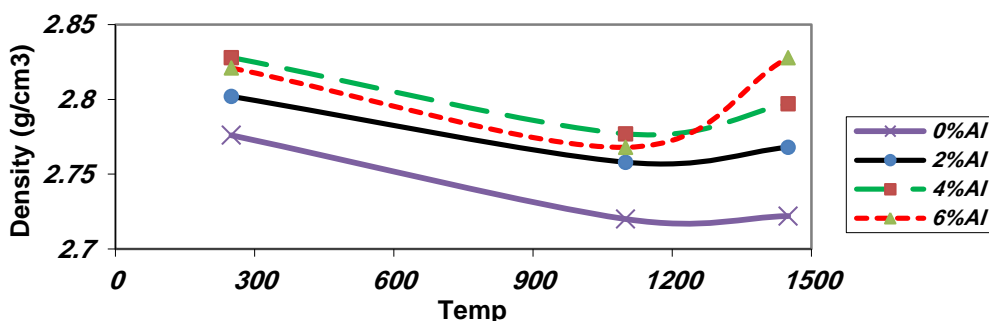
در شکل (۲ و ۳) تغییرات تخلخل و دانسیته نمونه‌های حاوی Al

تشکیل این فازها می‌باشد [۹].

سیلیکون کاربید و آلومینا در این دما (واکنش ۳) و یا مکانیزم VLS و همچنین کاهش تخلخل‌ها در اثر افزایش حجم هنگام



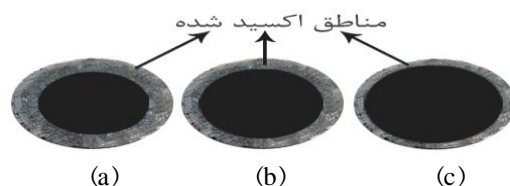
شکل (۲): بررسی تاثیر میزان آلومینیوم بر تخلخل دیرگدازهای آندالوزیت - کربن - سیلیکون کاربید در دماهای مختلف



شکل (۳): بررسی تاثیر میزان آلومینیوم بر دانسیته دیرگدازهای آندالوزیت - کربن - سیلیکون کاربید در دماهای مختلف

۲-۳ بررسی مقاومت به اکسیداسیون نمونه های حاوی مقادیر مختلف آنتی اکسیدانت

برای مشخص کردن میزان مقاومت به اکسیداسیون، نمونه‌های تمپر شده و حاوی ۲، ۴ و ۶ درصد آلومینیوم را به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و در اتمسفر اکسیدی قرارداد شد. سپس نمونه‌ها از وسط و از مقطع آن‌ها برش داده و از آن‌ها عکس گرفته شد (شکل ۴).

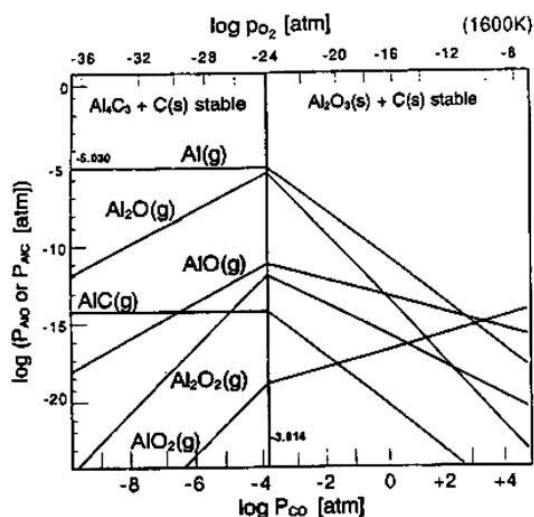


شکل (۴): اکسیداسیون نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف آلومینیوم (a: 2wt% Al, b: 4wt% Al, c: 6wt% Al)

قسمت تیره در وسط هر یک از نمونه‌ها، منطقه اکسید نشده و قسمت روشن‌تر در کناره‌ها، منطقه اکسید شده می‌باشد. همانطور که در شکل (۴) مشخص است، منطقه اکسید شده (قسمت روشن) در نمونه حاوی ۲ درصد آلومینیوم از ۴ درصد و هم‌چنین نمونه حاوی ۴ درصد آلومینیوم از نمونه حاوی ۶ درصد آلومینیوم بیشتر است. کمتر بودن منطقه اکسید شده در نمونه حاوی مقادیر آلومینیوم بیشتر به دلیل تشکیل مقادیر بیشتر فاز آلومینیوم کاربید در نمونه‌های حاوی مقادیر بیشتر آلومینیوم و جلوگیری از اکسید شدن کربن در این نمونه‌ها می‌باشد.

(۶) نمایش داده شده، به دلیل آنکه پخت در بستر کک صورت گرفته، در فشار جزئی کمتر از 10^{-24} اتمسفر برای اکسیژن، فازهای پایدار در سیستم Al_4C_3 و کربن می‌باشند اما با افزایش فشار جزئی اکسیژن در سیستم، در دمای بالای $1300^\circ C$ درجه سانتی‌گراد، زمانیکه فشار جزئی اکسیژن به بیشتر از 10^{-24} و فشار جزئی گاز CO به یک اتمسفر می‌رسد، فازهای Al_2O_3 و کربن پایدار هستند.

این نکته با نتایج ارائه شده از تغییرات فازی که در ادامه آورده شده، مطابقت دارد. نتایج که نشان داد که با افزایش دما میزان تشکیل فاز Al_2O_3 در سیستم زیاد می‌شود. حضور همزمان فازهای Al_2O_3 و Al_4C_3 باعث افزایش استحکام در سیستم خواهد شد [۱۱].



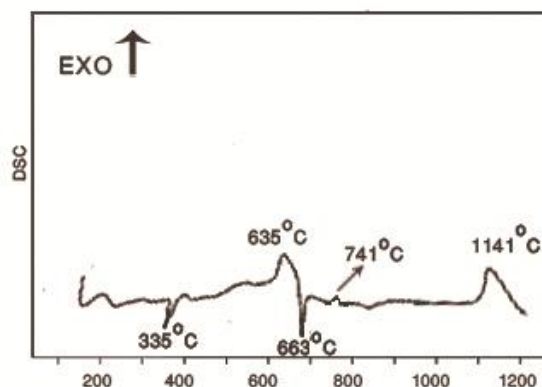
شکل (۶): اطلاعات ترمودینامیکی سیستم Al-C-O در دمای 1600 K [۱۱].

۳-۴- بررسی فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها

برای انجام آزمایشات دقیق‌تر در مورد تشکیل فازها در حین پخت، نمونه A_1 در دماهای $670^\circ C$ و $950^\circ C$ و $1150^\circ C$ و $1450^\circ C$ درجه سانتی‌گراد و در بستر کک پخت داده شد و از نمونه‌ها آزمون XRD به عمل آمد (شکل ۷).

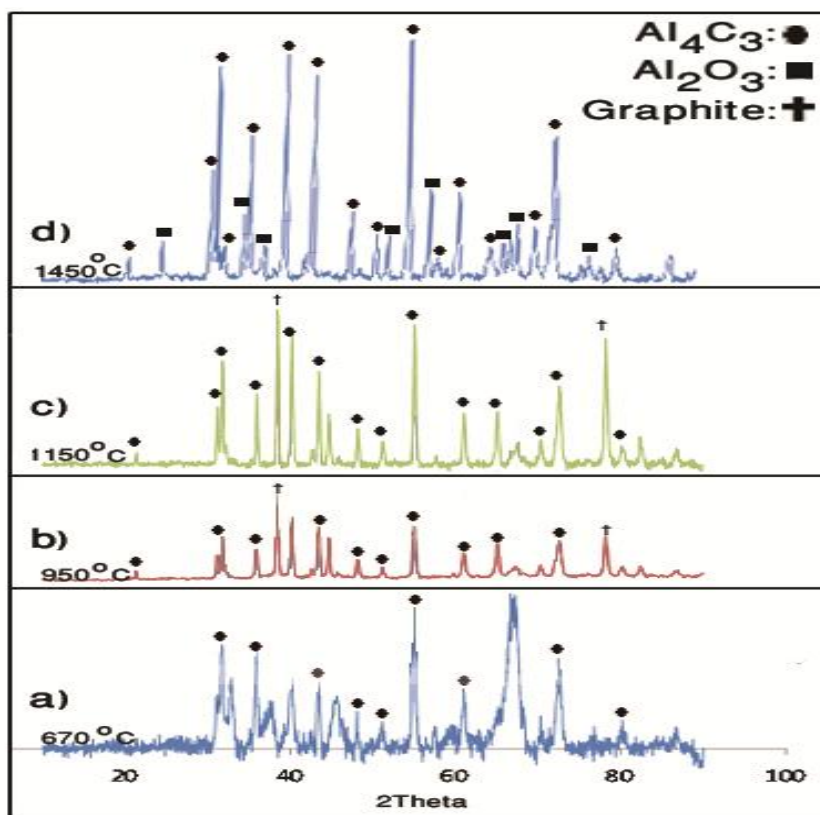
۳-۳ بررسی دمای تشکیل Al_4C_3 با حضور آلومینیوم و کربن بر ماتریس بدنه آندالوزیت - کربن - سیلیکون کاربید

نتایج بررسی آنالیز حرارتی برای تعیین دمای شروع تشکیل آلومینیوم کارباید از واکنش آلومینیوم - کربن در اتمسفر آرگون، در شکل (۵) نشان داده شده است. با توجه به بررسی‌های انجام گرفته پیک گرمای واقع شده در دمای حدود $635^\circ C$ درجه سانتی‌گراد مربوط به تشکیل فاز Al_4C_3 در حالت جامد و پیک واقع شده در دمای $741^\circ C$ درجه سانتی‌گراد مربوط به تشکیل Al_4C_3 در این دما و بعد از ذوب شدن آلومینیوم می‌باشد و سایر پیک‌های گرماگیر در دماهای پایین‌تر از $500^\circ C$ درجه سانتی‌گراد مربوط به خروج آب و مواد فرار از ترکیب است. هم‌چنین پیک واقع شده در دمای $663^\circ C$ درجه سانتی‌گراد مربوط به ذوب شدن آلومینیوم می‌باشد و پیک واقع شده در دمای $1141^\circ C$ درجه سانتی‌گراد مربوط به تجزیه Al_4C_3 یا گرافیت شدن کربن است. بنابراین محدوده دمایی $635^\circ C$ تا $741^\circ C$ درجه سانتی‌گراد مربوط به تشکیل Al_4C_3 است [۱۰].

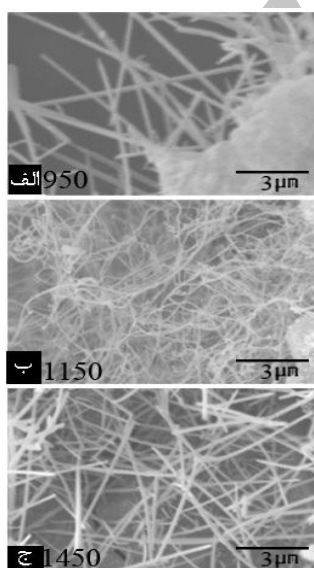


شکل (۵): نمودار DSC نمونه حاوی رزین و آلومینیوم در اتمسفر آرگون

علاوه بر بررسی‌های آنالیز حرارتی (DSC)، بررسی ترمودینامیکی سیستم Al-C-O نیز جهت تحلیل چگونگی تغییرات خواص مکانیکی و فیزیکی مورد استفاده قرار گرفت. بر طبق اطلاعات به دست آمده از سیستم Al-C-O که در شکل



شکل (۷): نمودار پراش اشعه ایکس از نمونه پخت شده در دماهای ۶۷۰، ۹۵۰، ۱۱۵۰، ۱۴۵۰°C (d: ۱۴۵۰°C و c: ۱۱۵۰، b: ۹۵۰، a: ۶۷۰)



شکل (۸): تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه A1 (الف: ۹۵۰، ب: ۱۱۵۰، ج: ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد)

در دماهای ۶۷۰ و ۹۵۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد فازهای گرافیت و آلومینیوم کارباید و در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد از شدت پیک‌های آلومینیوم کارباید کاسته شده و فاز آلومینا تشکیل شده است. با توجه به اینکه پخت در بستر کک انجام شده و فشار اکسیژن بسیار کم می‌باشد، آلومینیوم کارباید با مونوکسید کربن واکنش داده و آلومینا و کربن تشکیل شده است. (واکنش ۴)

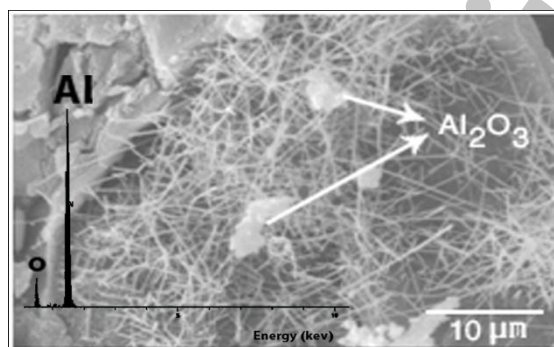


۳-۵ بررسی ریز ساختاری نمونه‌ها

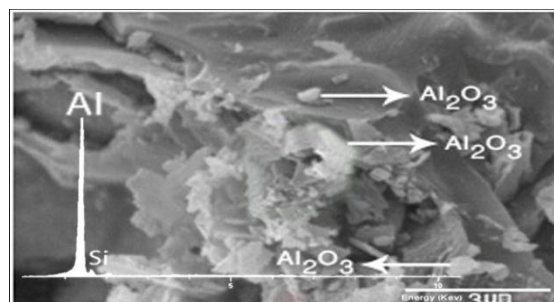
شکل (۸) تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه A1 حاوی رزین و آلومینیوم و پخته شده در بستر کک در دماهای ۹۵۰، ۱۱۵۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد می‌باشد.

در نمونه A_2 که در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد پخت داده شد، الیاف باریکی از داخل زمینه جوانه زده و در سطح زمینه ظاهر می‌شوند. با استفاده از آنالیز شیمیایی EDS که بر روی الیاف تشکیل شده در تصویر (۹-ب) انجام گرفت و هم‌چنین از مورفولوژی آن‌ها، می‌توان این الیاف را می‌توان به SiC نسبت داد. هم‌چنین در نوک این الیاف کره‌های کوچکی دیده شد که دلیل اصلی آن وجود ناخالصی در آندالوزیت اولیه مانند اکسید آهن است. وجود این ناخالصی‌ها مانند اکسید آهن تشکیل الیاف SiC را از طریق مکانیزم تشکیل VLS (مکانیزم جامد-مایع-بخار) در حضور SiO₂ گازی تسریع می‌بخشد [۱۲]. شکل (۱۰-الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه A_1 در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد و شکل (۱۰-ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه A_2 در دمای ۱۴۵۰ می‌باشد. در تصویر (۱۰-الف) تشکیل فاز آلومینا در سطح الیاف آلومینیوم کارباید و در تصویر (۱۰-ب) تشکیل آلومینا در نمونه A_2 دیده شد.

(الف)



(ب)



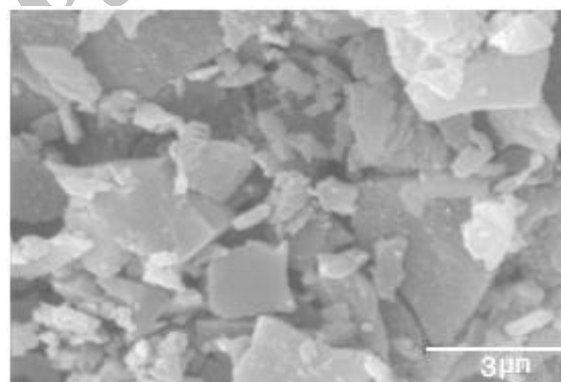
شکل (۱۰): تشکیل Al_2O_3 از الیاف Al_4C_3 در نمونه A_1 (الف) و تشکیل

Al_2O_3 در نمونه A_2 (ب) در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد

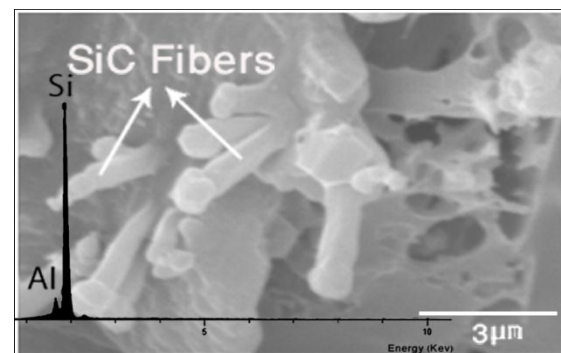
در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد جوانه زنی فاز آلومینیوم کارباید، در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد رشد فاز آلومینیوم کارباید و در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد افزایش در ضخامت و طول الیاف آلومینیوم کارباید که باعث افزایش استحکام و ایجاد اتصال مناسب در بدنه در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد شده، دیده می‌شود.

برای تحقیقات بیشتر نمونه A_2 حاوی آلومینیوم، رزین و آندالوزیت در بستر کک در دماهای ۱۰۰۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد و ۳ ساعت زمان ماندگاری در دماهای ذکر شده، پخت داده شد. شکل‌های (۹-الف و ب) تصاویر SEM از نمونه A_2 پخت شده در دماهای ذکر شده می‌باشد. در تصویر (۹-ب) الیاف SiC به وجود آمده اما در تصویر a-۹ این الیاف دیده نشد. بنابر این تشکیل الیاف SiC از دمای حدود ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد شروع می‌شود.

(الف)



(ب)



شکل (۹): ریز ساختار نمونه A_2 ، پخت شده در اتمسفر کک در دمای:

(الف) ۱۰۰۰ و (ب) ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد

دمای پخت وابسته است. برای مثال در بیشترین دمای پخت (۱۴۵۰ درجه سانتی گراد) به خاطر تشکیل باندهای سرامیکی نظیر Al_4C_3 و SiC این خواص ارتقا می‌یابد.

۲- به علت تشکیل فازهای Al_4C_3 و SiC به مقدار بیشتر در نمونه‌های حاوی ۶ درصد آلومینیوم، خواص فیزیکی و مکانیکی در نمونه‌های حاوی ۶ درصد آلومینیوم نسبت به نمونه‌های حاوی ۰، ۲ و ۴ درصد، بالاتر است. هم‌چنین مقاومت به اکسیداسیون نمونه‌های حاوی ۶ درصد آلومینیوم نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است.

۳- در دیرگدازهای آندالوزیت کربنی در دماهای بالاتر از ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد، آندالوزیت به مولایت و فاز شیشه‌ای غنی از سیلیکا تبدیل می‌شود. فاز سیلیکا در واکنش با کربن و مولایت تبدیل به Al_2O_3 و SiC می‌شود که می‌تواند باعث ارتقاء خواص در دیرگداز شود.

۴- در دیرگدازهای آندالوزیتی حاوی آلومینیوم، تشکیل Al_2O_3 و SiC در دمای بالاتر از ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد می‌تواند به خاطر تشکیل $SiO(g)$ از آندالوزیت و واکنش آن با کربن و یا فاز کاربایدی Al_4C_3 با آندالوزیت در اتمسفر CO اتفاق بیفتد که حضور فازهای فوق باعث بهبود خواص گرم در بدنه دیرگداز می‌گردد.

۵- افزایش بیشتر آلومینیوم در بدنه دیرگداز همراه با افزایش دما، باعث تشکیل بیشتر فازهای کاربیدی Al_4C_3 و SiC و آلومینا در بدنه شده که خود باعث افزایش نسبی دانسیته، کاهش تخلخل و بهبود استحکام مکانیکی قطعه می‌گردد.

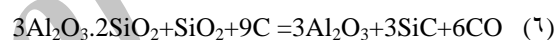
۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند که از سرپرست نسوز آزمایشگاه مرکزی ذوب آهن اصفهان و مسئول آزمایشگاه سرامیک دانشگاه آزاد شهرضا، به خاطر فراهم آوردن کلیه امکانات انجام این تحقیق، تشکر کنند.

تشکیل آلومینا از آلومینیوم کارباید در دمای بالای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد بر اساس روابط ترمودینامیکی و رابطه ۴ اثبات گردید. برای تشکیل آلومینا و سیلیکون کارباید در زمینه آندالوزیت، به دلیل آنکه در مینرال آندالوزیت از دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد و بالاتر در حضور ناخالصی‌ها، آندالوزیت تبدیل به فاز مولایت و فاز شیشه‌ای غنی از سیلیکا می‌شود [۱۳]، واکنش تجزیه آندالوزیت به صورت زیر می‌باشد:



تشکیل Al_2O_3 و SiC از دمای حدود ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد شروع می‌شود. بعد از تجزیه آندالوزیت، در حضور کربن، واکنش احیاء کربوترمال به صورت زیر نوشته می‌شود:



که نتیجه آن تشکیل Al_2O_3 و SiC است. واکنش دیگری که برای تشکیل Al_2O_3 و SiC پیشنهاد می‌شود به صورت زیر است:



با انجام واکنش‌های ۶ و ۷ امکان تشکیل Al_2O_3 و SiC در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد ممکن می‌باشد که در پروژه تحقیقاتی حاضر نیز تأیید گردید.

۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر اثر آلومینیوم بر ریز ساختار، خواص فیزیکی و مکانیکی دیرگدازهای آندالوزیت - کربن - SiC مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از پروژه تحقیقاتی حاضر به شرح زیر می‌باشد:

۱- حضور آلومینیوم اثر مثبتی بر خواص فیزیکی و مکانیکی دیرگدازهای آندالوزیت - کربن - SiC در دمای بالاتر از ۶۰۰ درجه سانتی گراد دارد. باید در نظر داشت که این خواص به

Magnesia–Carbon Refractory Bricks", Pages 323-330 March 2008.

- [8] J.P. Ildefonse, V. Gabis and F. Cesbron, "Mullitization Of Andalusite In Refractory Bricks", Key Engineering Materials, Vols. 132–136, Trans.
- [9] N.J. Welham and N. Setoudeh, "Formation Of $Al_2O_3 - SiC$ Nanocomposite". Journal of Material Science 40, 3271-3273, 2005.
- [10] Z. Wang, X. Liu, J. Zhang and X. Bian, "Study Of The Reaction Mechanism In The Al-C Binary System Through DSC And XRD", Materials Science and Engineering 39, 2179-2181, 2004.
- [11] J. Javadpour, H. R. Rezaie and R. Naghizadeh, "The Effect Of Additives On The Properties And Microstructures Of Al_2O_3-C Refractories", J mater sci 41, 3027–3032, 2006.
- [12] A. Amroune, G. Fantozzi, J. Dubois, J.P. Deloume, B. Durand And R. Halimi, "Formation Of Al_2O_3-SiC Powder From Andalusite And Carbon", Materials Science and Engineering A290, 11-15, 2000.
- [13] H. Schneider and A. Majdic, "Kinetics And Mechanism Of The Solid-State High Temperature Transformation Of Andalusite (Al_2SiO_5) In To $3/2$ Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) And Silica (SiO_2)", Ceram. Int. 5, 31–36, 1979.

۶- مراجع

- [1] P. Dubreuil, E. Filari and V. M. Sobolev, "Use of Andalusite Refractories In Ferrous Metallurgy", Journal of Refractories and Industrial Ceramics, 1999.
- [2] A.H. Smann, M. Schmu, W. Mader, H. Schneider, "The Transformation Of Andalusite To Mullite And Silica: Part I", 85, 980–986, 2000.
- [3] M. Laure Bouchetou, J. Defonse, J. Poirier and P. Daniellou, "Mullite Grown From Fired Andalusite Grains: The Role Of Impurities And High Temperature Liquid Phase On The Kinetics Of Mullitization And Consequences On Thermal Shock Resistance", Ceramic International 31, 999-1005, 2005.
- [4] G. Keying. L. Mingxue, "Study On Application Of Alumina In High-Purity Andalusite Based Refractory", Journal Of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 3, no.2, pp 81-89, 2004.
- [5] P. Prigent, M. L. Bouchetou, J. Poirier and P. Hubert, "The Effect Of The Addition Of Andalusite Particles In Refractory Bricks On Gaseous Corrosion", Journal of The Minerals, Metals and Materials Society, 2008.
- [6] C. Schacht, "Refractories Handbook". United State of America, New York, 2004.
- [7] A.S. Gokce, C. Gurcan, S. Ozgen and S. Aydin, "The Effect Of Antioxidants On The Oxidation Behaviour Of

Archive of SID