

## تأثیر فرآیند آسیاکاری مکانیکی بر احیا کربوترمیک زیرکن

نادر ستوده<sup>۱\*</sup>، محمد علی عسکری زمانی<sup>۱</sup> و عباس محصل<sup>۱</sup>

### چکیده

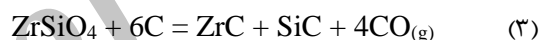
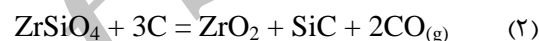
نمونه‌هایی از مخلوط زیرکن ( $ZrSiO_4$ ) و کربن فعال با نسبت‌های استوکیومتری متفاوت ( $C/Zircon = 3:1, 6:1$ ) تهیه و به مدت پنج ساعت آسیاکاری شدند. پس از انجام فرآیند آهن زدایی با اسیدکلریدیک دو نرمال روی نمونه‌های آسیاکاری شده، آزمایش‌های مقدماتی (TGA) روی کلیه نمونه‌ها در اتمسفر آرگن با خلوص بالا انجام شد. نتایج آزمایش‌های پراش اشعه ایکس روی باقی مانده‌های آزمایش (TGA) نشان داد با انجام پنج ساعت آسیاکاری مقدماتی، سرعت احیا کربوترمیک زیرکن افزایش می‌یابد. فاز زیرکونیای مونوکلینیک در کلیه نمونه‌ها پس از انجام احیا، دیده شد اما در نمونه‌های آسیاکاری شده فاز زیرکونیای تتراگونال نیز وجود داشت. آزمایش‌های گرمایش همدمای روی نمونه‌های آسیاکاری شده با نسبت وزنی کربن به زیرکن ۶ به یک در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت در اتمسفر آرگن، منجر به تشکیل فازهای کاربید زیرکونیم و کاربید سیلیسیم شد.

واژه‌های کلیدی: آسیاکاری مکانیکی، احیا کربوترمیک، زیرکن، زیرکونیا.

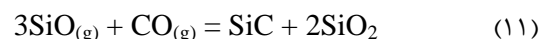
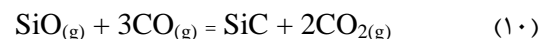
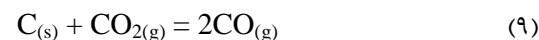
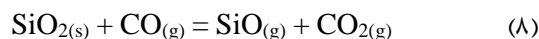
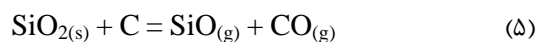
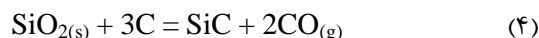
۱- استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه یاسوج.

## پیشگفتار

پژوهش‌هایی در سال‌های گذشته در رابطه با تجزیه زیرکن و تولید اکسید زیرکونیا انجام شده است. زیرکن خالص در دماهای بالاتر از ۱۵۰۰ درجه کلین به فاز زیرکونیا و سیلیس آمرف تجزیه می‌شود و پس از سرد شدن محصول، فاز زیرکونینا بدست آمده عمدتاً ساختار مونوکلینیک دارد. پژوهش‌هایی نیز در گذشته در زمینه احیا کربوترمیک زیرکن و یا سایر ترکیبات زیرکونیم بمنظور تولید کاربرد زیرکونیم انجام شده است که نتیجه این پژوهش‌ها نشان داده، واکنش احیای کربوترمیک زیرکن بشدت به نسبت کربن به زیرکن در مخلوط مواد اولیه بستگی دارد. به بیان دیگر، با تغییر نسبت استوکیومتری کربن به زیرکن و بر اساس واکنش‌های (۱) تا (۳) می‌توان به محصولات گوناگونی رسید [۶-۱]:

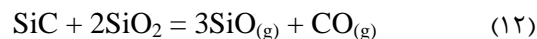


در مراجع معمولاً تشکیل کاربرد سیلیسیم در هنگام احیا کربوترمیک زیرکن را به واکنش (۴) ربط می‌دهند، اما در شرایط واقعی مسیر تشکیل محصول نهایی بسیار پیچیده‌تر از واکنش (۴) است. بر اساس شرایط آزمایشگاهی، فرآیند تشکیل کاربرد سیلیسیم شامل تعدادی از واکنش‌های جامد-جامد، واکنش‌های جامد-گاز و واکنش‌های حالت گاز-گاز است که می‌توان آن‌ها را در واکنش‌های (۵) تا (۱۱) خلاصه کرد [۸، ۷، ۵، ۲]:



پژوهش‌های گوناگون نشان داده است که سرعت واکنش احیا کربوترمیک سیلیس با افزایش مقدار کربن زیاد می‌شود. از سوی دیگر، کربن اضافه برای جلوگیری از اتلاف محصول به واسطه تشکیل فاز بخار ( $\text{SiO}_g$ ) و

جلوگیری از انجام واکنش ناخواسته (۱۲)، لازم است [۵، ۲، ۱].



تشکیل کاربرد زیرکونیم نیز مشابه با فرآیند تشکیل کاربرد سیلیسیم، مکانیزم پیچیده‌ای در فرآیند احیا کربوترمیک زیرکن دارد، اما در مراجع انجام آن را به طور خلاصه به صورت واکنش (۱۳) نشان می‌دهند [۵]:



بنابراین، انجام واکنش (۳) و تشکیل کاربردهای زیرکونیم و سیلیسیم در مرحله احیا کربوترمیک زیرکن، خود شامل مجموعه‌ای از واکنش‌های (۴) تا (۱۳) است که انجام آن‌ها (نوع مسیر احیا) بستگی به شرایط آزمایشگاهی دارد. گفتنی است انجام واکنش‌های بالا در شرایط متعارف همان گونه که در مراجع نیز ذکر شده به دماهای بالاتر از ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد نیاز دارند.

کاربرد زیرکونیم و کاربرد سیلیسیم از جمله ترکیبات سرامیکی هستند که به دلیل خواص مطلوب از جمله استحکام شکست بالا، تحمل دماهای بالا، مقاومت سایشی زیاد، هم‌چنین پایداری شیمیایی بالا، کاربردهای زیادی در صنایع سرامیک، مواد نسوز و ترکیبات سایشی دارند. استفاده از این کاربردها در یک زمینه با چقرمگی مطلوب می‌تواند منجر به تشکیل یک کامپوزیت با خواص مناسب شود [۵].

پژوهش‌های گذشته نقش موثر آسیاکاری مکانیکی را روی سینتیک واکنش‌ها و یا کاهش دمای انجام واکنش‌ها در اثر انجام عملیات آسیاکاری پر انرژی روی مخلوط مواد اولیه، نشان داده است [۱۰-۹]. کاهش دمای تجزیه زیرکن به حدود  $1300^\circ\text{C}$  در مخلوط آلومینا/ زیرکن در اثر فرآیند آسیاکاری مکانیکی ثابت شده است [۱۱]. هم‌چنین، به روش مکانوشیمیایی و با استفاده از آسیاکاری پرانرژی ترکیب نانوکامپوزیت  $(\text{Cu-Cr})-\text{Al}_2\text{O}_3$  ساخته شده است [۱۲]. از سوی دیگر، پژوهش‌هایی نیز در راستای نقش آسیاکاری مکانیکی بر احیا کربوترمیک برخی از ترکیبات انجام شده است [۱۶-۱۳]. با آن‌که اثر مقدار کربن در مخلوط مواد اولیه در رابطه با احیای کربوترمیک زیرکن تا حدودی بررسی شده [۵، ۲، ۱]، اما پژوهشی در رابطه تاثیر آسیاکاری مخلوط مواد اولیه بر فرآیند احیای

آزمایش‌های (TGA) در اتمسفر آرگن با خلوص بالا (Netzsch STA 409) به وسیله دستگاه (۹۹/۹) موجود در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران در محدوده دمایی ۱۴۵۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمایش ۱۰ درجه در دقیقه انجام شد. آزمایش‌های گرمایش در شرایط هم‌دمای در کوره تیوبی (Lenton, LTF, 16-180) انجام شد. برای انجام آزمایش‌های گرمایش هم‌دمای، نمونه‌ها درون بوتله آلومینایی تا دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ گرمایش ۱۰ درجه در دقیقه گرم و در این دما به مدت یک ساعت نگهداری شدند. اتمسفر کوره در تمام مدت آزمایش هم‌دمای (مرحله گرمایش، نگهداری و سرد کردن نمونه تا دمای اتاق) آرگن با خلوص بالا بود. ابتدا بوتله آلومینایی دارای مخلوط مواد اولیه درون کوره قرار داده سپس جریان گاز آرگن با خلوص بالا (۹۹/۹) با فلوی ۵ میلی‌لیتر در دقیقه درون کوره برقرار شد و پس از گذشت پنج دقیقه از دمش گاز آرگن، کوره روشن شد. آزمایش‌های پراش اشعه ایکس روی کلیه نمونه به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (PHILIPS Xpert Pro) موجود در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران با تابش پرتو کبالت ( $Co-\alpha$ ) در محدوده زاویه ( $2\theta$ ) ۹۰-۱۵ درجه با زمان پرتو دهی یک ثانیه در هر درجه، انجام شد.

### نتایج و بحث

نتایج آزمایش‌های (TGA) گرمایش‌های وزن‌سنجی حرارتی (TGA) روی نمونه‌های بدون آسیاکاری مقدماتی و نمونه پنج ساعت آسیاکاری شده (پس از انجام فرآیند آهن‌زدایی) برای نسبت‌های گوناگون استوکیومتری زیرکن به کربن انجام شد. شکل ۱ نتایج آزمایش (TGA) بر حسب دما را برای کلیه نمونه‌ها نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱ در نمونه‌هایی که با نسبت استوکیومتری (بر اساس واکنش (۲) تهیه شده است، مقدار کاهش جرم در حدود ۱۴٪ است، اما برای نمونه‌هایی که از کربن بیش از مقدار استوکیومتری استفاده شده (نسبت زیرکن به کربن ۱:۶) مقدار کاهش جرم به حدود ۲۵٪ می‌رسد (نمونه 6U). محاسبات استوکیومتری نشان می‌دهند در صورتی که

کربوترمیک زیرکن و بررسی نوع محصولات، انجام نشده است. در این پژوهش برای بررسی تاثیر فرآیند آسیاکاری مکانیکی بر واکنش احیای کربوترمیک زیرکن از دو نمونه مخلوط مواد اولیه با نسبت‌های استوکیومتری زیرکن به کربن (۱:۳) و (۱:۶) (مطابق با واکنش‌های ۲ و ۳) استفاده گردید. واکنش‌های احیا کربوترمیک در شرایط بدون آسیاکاری مکانیکی نیز روی مخلوط مواد اولیه انجام و نتایج آن‌ها با حالت آسیاکاری مکانیکی مقایسه شد.

### مواد و روش‌های آزمایش

مخلوط‌هایی از زیرکن (خلوص ۹۸٪،  $d_{90} = 10 \mu m$ )، (JCPDS card file No.081-0588) و کربن فعال (خلوص ۹۹٪،  $d_{90} = 58 \mu m$ ) بر اساس واکنش‌های (۲) و (۳) با نسبت‌های مولی زیرکن به کربن ۱:۳ و ۱:۶ تهیه شدند. جدول ۱ مشخصات مواد اولیه و کد اختصاری هر کدام از نمونه‌های مورد آزمایش را نشان می‌دهد. مخلوط مواد اولیه به دو دسته تقسیم شدند. دسته نخست در شرایط بدون آسیاکاری مکانیکی و روی دسته دوم مخلوط مواد اولیه، فرآیند آسیاکاری مکانیکی به مدت پنج ساعت انجام شد. فرآیند آسیاکاری مکانیکی در یک آسیای سیاره‌ای ساخت شرکت فرایزهوش زاینده‌رود (مدل FP2) به مدت پنج ساعت انجام شد. مخلوط مواد اولیه با شش عدد گلوله (فولاد زنگ نزن کروم دار) به قطر ۲۰ میلی‌متر درون محفظه آسیا (از جنس فولاد کروم دار تمپر شده) قرار داده شد تا نسبت وزنی گلوله به پودر ۴۰ به یک بدست آید. سرعت چرخش بهینه دستگاه بر اساس آزمایش‌های مقدماتی ۶۰۰ دور در دقیقه انتخاب شد. پودرهای بدست آمده پس از پایان پنج ساعت آسیاکاری، با اسید کلریدریک دو نرمال به مدت ۳۰ دقیقه اسیدشویی شده تا ناخالصی آهن وارد شده به واسطه سایش جداره و گلوله‌های آسیا از بین برود. پس از پایان فرآیند آهن‌زدایی، باقی مانده جامد در یک آون آزمایشگاهی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت قرار داده شد تا رطوبت آن کاملاً از بین برود سپس مخلوط بدست آمده برای انجام آزمایش‌های تکمیلی در ظروف مخصوص نگهداری شد.

۱۲۴۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد و در هیچ‌کدام از نمونه‌ها، فرآیند کاهش جرم حتی در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد کامل نمی‌شود.

بمنظور مشخص شدن هر مرحله از تغییرات شیب در منحنی کاهش جرم (نمودار TGA)، نمودار (dTGA) بر حسب دما با استفاده از داده‌های شکل ۱ محاسبه و نتایج در شکل ۱ رسم شد. با توجه به شکل ۲ در دمای کم‌تر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد یک پیک کوچک در همه نمونه‌ها دیده می‌شود که عمدتاً مربوط به آزاد شدن رطوبت درون ذرات است. یک پیک کوچک در دمای حدود ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در نمونه (6U) مشاهده می‌شود که بررسی‌های انجام شده هیچ‌گونه واکنش و یا تغییر فاز خاصی را در این دما نشان نداد. با توجه به شکل ۲، نشانه‌هایی از یک پیک بزرگ در دمای بالاتر از ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در تمام نمونه‌ها وجود دارد. برای بررسی دقیق‌تر و مشخص کردن محصولات واکنش احیا، کلیه باقی‌مانده‌های آزمایش (TGA) به روش پراش اشعه ایکس بررسی شدند.

### نتایج آنالیزهای (XRD)

در شکل ۳ نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس باقی‌مانده‌های بدست آمده از آزمایش‌های وزن سنجی حرارتی آمده است. با توجه به نتایج شکل ۱، پیک‌های زیرکن (با شماره کارت ۰۵۸۸-۰۰۸۱) با شدت زیادی در نمونه بدون آسیاکاری (3U) دیده می‌شود، ولی در زاویه‌های حدود ۳۳ و ۳۷ درجه نشانه‌هایی ضعیفی از یک فاز دیده می‌شود که مربوط به زیرکونیای مونوکلینیک (با شماره کارت ۰۳۴۳-۰۰۷) است.

با توجه به مقدار ۱۴٪ کاهش وزن در نمونه بدون آسیاکاری (3U) و مشاهده شکل‌های ۱ و ۲ مشخص می‌شود که در این نمونه فرآیند احیا زیرکن (تجزیه زیرکن) آغاز شده است. با توجه به نتایج آنالیز نمونه (6U) و مقایسه آن با نمونه (3U) در شکل (۳) مشخص می‌شود که شدت نسبی پیک‌های فاز زیرکونیای مونوکلینیک افزایشی چشمگیر پیدا کرده است. این امر نشان دهنده تجزیه بیشتر فاز زیرکن می‌باشد. بنابراین، افزایش مقدار کربن در مخلوط مواد اولیه (نسبت

واکنش‌های (۲) و (۳) به گونه کامل انجام شوند، به ترتیب کاهش جرمی برابر با ۲۵/۵٪ و ۴۳/۹٪ بدست می‌آید. بنابراین، مقدار کاهش جرم واقعی که برای نمونه‌ها در شکل ۱ بدست آمد، همواره کم‌تر از مقدار تئوری محاسبه شده است.

با توجه به شکل ۱، در کلیه نمونه‌ها کاهش جرم از دماهای کم‌تر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد آغاز می‌شود و تقریباً برای همه نمونه‌ها می‌توان سه مرحله مجزای کاهش جرم با شیب‌های متفاوت مشاهده کرد. در نمونه‌های بدون آسیاکاری مقدماتی (نمونه 3U و 6U) روند تغییرات کاهش جرم تقریباً مشابه است. در هر دو نمونه پس از یک مرحله مقدماتی کاهش جرم که از دمای اتاق آغاز شده، سرعت کاهش جرم پس از دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بیش‌تر می‌شود و پس از دمای حدود ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، شیب منحنی تغییر کرده و سرعت کاهش جرم شتاب بیش‌تری پیدا می‌کند. روند کاهش جرم در دو نمونه آسیاکاری شده (3M و 6M) نیز تا حدودی به هم شبیه است. در این دو نمونه، کاهش جرم از دمای حدود ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد آغاز می‌شود و در دمای حدود ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد شیب تغییرات کاهش جرم عوض می‌شود. البته، در نمونه (6M) مقدار کاهش جرم در دماهای کم‌تر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مراتب بیش‌تر از سایر نمونه‌ها است.

کاهش جرم تا دماهای حدود ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بیش‌تر مربوط به آزاد شدن رطوبت و گازهای محبوس در لابه لای ذرات مواد (بوپزه ذرات کربن فعال) است. پژوهش‌های گذشته نشان داده در اثر آسیاکاری نمونه‌های کربنی، گرافیت و یا کربن فعال میزان جذب گاز در آن‌ها افزایش می‌یابد [۱۹-۱۷]. روشن است با افزایش مقدار کربن در مخلوط مواد اولیه، میزان جذب گاز نیز بیش‌تر و در نتیجه مقدار کاهش جرم بیش‌تری در دماهای کم‌تر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه (6M) قابل انتظار است. از سوی دیگر، آزمایش‌های مقدماتی پراش اشعه ایکس روی کلیه نمونه‌ها، هیچ‌گونه نشانه‌ای از انجام واکنش و یا تغییرات فاز را تا دماهای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان نداد. بیش‌ترین مقدار کاهش جرم در همه نمونه‌ها بر اساس شکل ۱ در محدوده دمایی ۱۲۸۰-

(SiO) و واکنش آن با کربن اضافه و سیلیس (SiO<sub>2</sub>) باقی ماند از تجزیه زیرکن یا واکنش همزمان آن با ZrO<sub>2</sub> و SiC تولید شده، در مسیر احیا کربوترمیک زیرکن اشاره شده است [۱،۳]. از سوی دیگر، در هنگام واکنش احیا کربوترمیک سیلیس در کوره‌های الکتریکی، فاز SiO به صورت یک محصول میانی می‌تواند تشکیل شود که در اثر سرد شدن و رسوب روی تجهیزات، به صورت سیلیس آمورف در می‌آید [۲۰]. در برخی از مراجع نیز اشاره شده که سیلیس بدست آمده در اثر تجزیه زیرکن، حالت آمرف دارد [۵]. با این حال، تشخیص دقیق نوع ترکیب حاوی سیلیسیم در نمونه (6M) و یا (6U) با توجه به روش آنالیز موجود در شکل ۳ دشوار است. نتایج مربوط به شکل ۳ نشان می‌دهد در هیچ‌کدام از نمونه‌های مربوط به شرایط ناهم‌دما (آزمایش‌های TGA)، نشانه‌ای از فاز کاربرد زیرکونیم دیده نشد.

با توجه به نتایج شکل‌های ۱ و ۳، مشخص می‌شود که ترکیب دو عامل، مقدار کربن و فرآیند آسیاکاری مکانیکی روی مخلوط مواد اولیه، نقش موثری در فرآیند احیا کربوترمیک زیرکن داشته است. نکته قابل توجه در شکل ۳ تغییرات شدت نسبی فازهای زیرکونیای تتراگونال و مونوکلینیک با انجام فرآیند آسیاکاری مکانیکی است. مقدار فاز زیرکونیای تتراگونال در کلیه نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۱) محاسبه و نتایج در جدول ۲ درج شد. در رابطه (۱)،  $I_T(111)$ ،  $I_m(111)$  و  $I_m(11\bar{1})$  به ترتیب شدت نسبی پیک‌های اصلی فازهای زیرکونیای تتراگونال (زاویه ۳۵/۱۸ درجه) و مونوکلینیک (زوایای حدود ۳۲/۸ و ۳۶/۷ درجه) هستند [۲۱].

$$F_t = \frac{I_T(111)}{I_T(111) + I_m(111) + I_m(11\bar{1})} \quad (1)$$

داده‌های ترمودینامیکی نشان می‌دهند که فاز زیرکونیای تتراگونال در محدوده دمایی ۱۱۷۲-۲۳۴۷ درجه سانتی‌گراد پایدار بوده و در دماهای کمتر از ۱۱۷۲ درجه سانتی‌گراد، فاز مونوکلینیک پایدار است [۲۲]. بنابراین، انتظار است در کلیه نمونه‌ها پس از سرد شدن تا دمای اتاق، فاز زیرکونیای بدست آمده ساختار مونوکلینیک را داشته باشد. نتایج پراش اشعه ایکس (شکل ۳) و داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهند انجام آسیاکاری مقدماتی روی مخلوط مواد اولیه تاثیر زیادی بر

استوکیومتری کربن به زیرکن ۶ به یک) تاثیر چشمگیر در فازهای محصول داشته است. نشانه‌های بسیار ضعیفی در نمونه (6U) در زاویه حدود ۳۵ درجه مشاهده می‌شود که مربوط به فاز زیرکونیای تتراگونال (۰۹۲۳-۰۱۷) است. مقدار کاهش جرم برای نمونه (6U) با توجه به شکل ۱ در حدود ۲۳٪ است که از مقدار کاهش جرم تئوری واکنش (۳) (حدود ۴۳/۸٪) کمتر است. با توجه به وجود نشانه‌های فاز زیرکن در این نمونه (با وجود افزایش مقدار کربن بیش‌تر از مقدار استوکیومتری)، مشخص است که واکنش تجزیه زیرکن در نمونه (6U) بطور کامل انجام نشده است.

نتایج پراش اشعه ایکس (شکل ۳) برای نمونه‌هایی آسیاکاری شده به مدت پنج ساعت، تفاوت‌هایی با نمونه‌های بدون آسیاکاری دارد. مقایسه فازهای موجود در نمونه (3M) با نمونه مشابه بدون آسیاکاری (3U)، نشان می‌دهد شدت نسبی پیک‌های زیرکن با انجام فرآیند آسیاکاری کاهش چشمگیری داشته است و در مقابل به شدت نسبی پیک‌های زیرکونیای مونوکلینیک افزوده شده است. در نمونه (6M) نشانه‌های ضعیفی از فاز زیرکن دیده می‌شود و در مقابل شدت نسبی پیک‌های زیرکونیای مونوکلینیک زیاد است هم‌چنین، در این نمونه شدت نسبی پیک زیرکونیای تتراگونال (در زاویه حدود ۳۵ درجه) بیش‌ترین مقدار را در بین تمام نمونه‌ها دارد. در نمونه‌های (6M) و (6U) نشانه‌هایی ضعیفی از فاز SiC (با شماره کارت ۱۳۱۶-۰۲۲ با ساختار رومبوهدرال) دیده می‌شود، اما برخی از پیک‌های این فاز با فازهای زیرکونیا تداخل دارد و از این رو، تشخیص دقیق فاز SiC را با مشکل مواجه می‌سازد.

با بررسی نتایج شکل ۳ مشخص می‌شود که علت اصلی کاهش جرم در آزمایش‌های (TGA) مربوط به واکنش احیا زیرکن و تشکیل ترکیباتی از زیرکونیا و فازی حاوی سیلیسیم (احتمالاً SiC) است، اما با توجه به شکل ۳ مشخص می‌شود که ترکیب SiC به طور کامل بلوری نشده است. با توجه به واکنش‌های (۴) تا (۱۱) و مسیر احیا کربوترمیک سیلیس، محصول واکنش کربوترمیک سیلیس می‌تواند SiC یا SiO و یا مخلوطی از هر دو باشد. در پژوهش‌های گذشته به وجود ترکیب گازی

### نتایج آزمایش‌های هم‌دما

نتایج شکل ۳ نشان داد که افزایش مقدار کربن در نمونه‌هایی که به مدت پنج ساعت آسیاکاری شده بودند، می‌تواند منجر به حذف زیرکن شود. برای بررسی امکان تشکیل فازهای کاربید سیلیسیم و یا کاربید زیرکونیم در اثر احیای کربوترمیک زیرکن، دو دسته آزمایش در شرایط هم‌دما (دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان نگهداری یک ساعت) روی نمونه‌های آسیاکاری شده (3M و 6M) در اتمسفر آرگن با خلوص بالا انجام شد. با توجه به شکل ۱ مشخص است که سرعت واکنش احیا کربوترمیک در دماهای بالاتر از ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد زیاد می‌شود همچنین، بیش‌ترین مقدار کاهش جرم در دمای حدود  $1400^{\circ}\text{C}$ ، مربوط به نمونه‌های آسیاکاری است. بنابراین، آزمایش‌های هم‌دما در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، فقط روی نمونه‌های آسیاکاری مکانیکی، انجام شد.

شکل ۴ نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس را بر باقی مانده‌های جامد در شرایط آزمایش‌های هم‌دما برای نمونه‌های (3MI و 6MI)، نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴ در نمونه (3MI) فاز زیرکن به گونه کامل از بین رفته است و در مقابل فاز زیرکونیای مونوکلینیک وجود دارد. در نمونه (3MI) نشانه‌هایی نیز از فاز زیرکونیای تتراگونال وجود دارد که با استفاده از رابطه (۱) مقدار آن حدود ۱۱٪ بدست آمد. نشانه‌هایی نیز از فازهای کاربید زیرکونیم و کاربید سیلیسیم در نمونه (3MI) در شکل ۴ مشاهده می‌شود. این مورد نشان می‌دهد که نگهداری به مدت یک ساعت در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای تشکیل فازهای کاربید سیلیسیم و کاربید زیرکونیم کافی بوده است. نشانه‌های بسیار ضعیفی نیز از فاز کریستوبالیت ( $\text{SiO}_2$ ) در نمونه (3MI) در شکل ۴ دیده می‌شود.

با توجه به شکل ۴، در نمونه (6MI) تنها فازهای کاربید سیلیسیم و کاربید زیرکونیم وجود دارند. نبود نشانه‌ای از فازهای زیرکن و یا زیرکونیا نشان می‌دهد که واکنش احیا کربوترمیک زیرکن در این نمونه بطور کامل رخ داده است. با توجه به نتایج شکل‌های ۳ و ۴ می‌توان نتیجه گرفت که واکنش احیا کربوترمیک زیرکن برای تولید کاربید زیرکونیم شامل دو مرحله است؛ ابتدا زیرکن

افزایش مقدار فاز زیرکونیای تتراگونال داشته است. پایداری آلوتروپ‌های زیرکونیا افزون بر دما، به عواملی از جمله مقدار ناخالصی‌های همراه مواد اولیه، نوع آن‌ها و اندازه ذرات فاز زیرکونیا بدست آمده (تابعی از اندازه ذرات زیرکن اولیه) نیز بستگی دارد [۲۵-۲۳]. پژوهش‌های گذشته نشان داده است درشت شدن فاز زیرکونیا که ناشی از اندازه درشت نمونه اولیه زیرکن و یا انجام واکنش در دماهای بالا است، منجر به تسریع دگرگونی فاز تتراگونال به مونوکلینیک در هنگام سرمایش می‌شود [۲۳]. نشانه‌هایی از فاز زیرکونیای تتراگونال در مسیر احیا کربوترمیک زیرکن در اتمسفر نیتروژن نیز مشاهده شده است [۲]. همچنین، فاز زیرکونیای تتراگونال در مسیر احیا کربوترمیک سایر ترکیبات زیرکونیم برای رسیدن به کاربید زیرکونیم نانو بلوری نیز مشاهده شده است. نتایج نشان داده است با درشت شدن اندازه ذرات در مسیر احیا کربوترمیک، میزان زیرکونیای تتراگونال کاهش می‌یابد [۴]. در پژوهشی که از ماده افزودنی یوتربا ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) در فرآیند احیا کربوترمیک زیرکن استفاده شده بود، نشانه‌هایی از فاز زیرکونیای مکعبی در پایان فرآیند تجزیه زیرکن مشاهده شد [۲۶].

با توجه به شکل ۳، شدت نسبی فاز زیرکونیای مونوکلینیک در نمونه (6U) از تمام نمونه‌ها بیش‌تر است. این مورد نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کربن در مخلوط مواد اولیه، مقدار بیش‌تری از زیرکن احیا و تبدیل به فاز زیرکونیا شده است، اما در اثر فرآیند آسیاکاری مکانیکی، شدت نسبی فاز زیرکونیای تتراگونال افزایش یافته است و در نمونه (6M) بیش‌ترین مقدار فاز زیرکونیای تتراگونال (جدول ۲) وجود دارد. با توجه به نتایج شکل‌های ۱ و ۳ مشخص می‌شود که واکنش تجزیه زیرکن در نمونه آسیاکاری شده (6M)، تقریباً در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  کامل شده است. بنابراین، انجام آسیاکاری مکانیکی روی مخلوط مواد اولیه منجر به تسریع احیای زیرکن و تشکیل فاز زیرکونیا در دماهای پایین‌تر ( $1400^{\circ}\text{C}$ ) شده است. بنابراین، انتظار می‌رود که در نمونه (6M) مقدار فاز زیرکونیای تتراگونال بیش‌ترین مقدار باشد.

استوکیومتری کاربرد زیرکونیم به دماهای بالاتر از ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نیاز است [۶]. در هر حال، با توجه به هدف اصلی این پژوهش، مشخص شد افزون بر نسبت کربن به زیرکن در مخلوط مواد اولیه، فرآیند آسیاکاری مکانیکی نقشی مهم بر کاهش دمای احیا کربوترمیک زیرکن و تولید کاربرد زیرکونیم دارد. همچنین، فاز زیرکونیای تتراگونال عمده‌تاً در مسیر احیا کربوترمیک نمونه‌های آسیاکاری مکانیکی، آشکار می‌شود.

### نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد ترکیب دو عامل آسیاکاری مکانیکی (به مدت پنج ساعت) و افزایش مقدار کربن در مخلوط مواد اولیه (زیرکن و کربن اکتیو) تاثیر زیادی در کاهش دمای تجزیه زیرکن در واکنش احیا کربوترمیک و تولید کاربردهای محصول (بر اساس واکنش ۳) دارد. در شرایط آزمایش‌های هم‌دما (دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان نگهداری یک ساعت) روی نمونه (6MI) کلیه نشانه‌های مواد اولیه از بین رفته و تنها فازهای کاربرد زیرکن و کاربرد سیلیسیم وجود داشت. نشانه‌هایی از فاز زیرکونیای تتراگونال نیز در مسیر احیا کربوترمیک زیرکن در نمونه‌های آسیاکاری مشاهده شد در حالی که در نمونه‌های بدون آسیاکاری تنها فاز زیرکونیای مونوکلینیک وجود داشت.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از همکاری مدیریت محترم مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران (تهران) همچنین، سرکار خانم موسوی و آقای مهندس کریمی تشکر می‌کنند.

### References

- 1- S. De Souza and B.S.Terry, "Production of stabilized and non-stabilized  $ZrO_2$  by carbothermic reduction of  $ZrSiO_4$ ", Journal of Materials Science, Vol.29, pp.3329-3336, 1994.
- 2- P.K. Panda, L.Mariappan, V.A.Jaleel and T.S.Kannan, "Preparation of zirconia and silican carbide whisker biphasic powder mixtures by carbothermic reduction of zircon

به فاز زیرکونیا تبدیل شده سپس فاز کاربرد زیرکونیم از فاز زیرکونیا بدست می‌آید.

نشانه‌هایی نیز از فاز کاربرد سیلیسیم نیز در نمونه (6MI) (شکل ۴) وجود دارد که برخی از پیک‌های آن (بوئژه در زوایای بالاتر) با کاربرد زیرکونیم همپوشانی دارند. با توجه به تفاوت ساختار بلوری کاربرد زیرکونیم و کاربرد سیلیسیم مشخص می‌شود که زمان یک ساعت در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای تشکیل کامل بلورهای کاربرد سیلیسیم کافی نبوده است. همچنین، با بررسی دقیق فازهای بدست آمده مشخص می‌شود که پیک‌های کاربرد زیرکونیم نیز مقداری انحراف به سمت زوایای بالاتر دارند. این مورد می‌تواند ناشی از وجود مقداری اکسیژن به جای کربن در ساختار فاز کاربرد نهایی باشد. مشابه این مورد برای احیای کربوترمیک دی‌اکسید تیتانیم نیز مشاهده شده است [۱۴]. برخی از پژوهش‌ها نشان داده است که افزایش دما و زمان نگه‌داری می‌تواند به حذف بیش‌تر اکسیژن از ساختار کاربردها و تهیه ترکیب تقریباً استوکیومتری کاربرد زیرکونیم و یا کاربرد سیلیسیم منجر شود [۳، ۶].

پژوهش‌های پیشین نشان داده است بسته به نوع مواد اولیه، نوع اتمسفر فرآیند احیا و یا روش احیا، واکنش کربوترمیک زیرکن در محدوده دمایی ۱۷۰۰-۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تقریباً کامل شده و برای رسیدن به ترکیبات کاربرد سیلیسیم و یا کاربرد زیرکونیم افزون بر افزایش مقدار کربن در مخلوط مواد اولیه به محدوده دماهایی ۱۷۰۰-۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نیاز است [۴-۱]. از سوی دیگر، در فرآیندهایی که از دیگر ترکیبات زیرکونیم (زیرکونیم کلراید) برای تولید کاربرد زیرکونیم استفاده شده، واکنش کربوترمیک در محدوده دمایی ۱۵۰۰-۱۴۰۰ در اتمسفر آرگن تقریباً کامل شد و آزمایش‌ها نشان دادند که برای رسیدن به ترکیب

powders", Journal of Materials Science, Vol.31, pp.4277-4288, 1996.

- 3- N.Rigopoulos, A.Oh, M.Yousufi, R.G. O'Donnell and M.B.Trigg, "The carbothermal reduction of zircon to zirconia and silicon carbide for ceramics and refractories", Journal of Australian Ceramic Society, Vol. 45(2), pp.54-58, 2009.

- 4- M.D. Sacks, C.A.Wang, Z.Yang, and A.Jain "Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors", *Journal of Materials Science*, Vol.39, pp.6057-6066, 2004.
- 5- Lj. Kljajevic, B.Matovic, A. Radosavljevic-Mihajlovic, M. Rosic, S. Boskovic and A. Devecerski, "Preparation of  $ZrO_2$  and  $ZrO_2/SiC$  powders by carbothermal reduction of  $ZrSiO_4$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.509, pp.2203-2215, 2011.
- 6- D.W.Lee, S.M.Jin, J.H.Yu and H.M.Lee, "Synthesis of ultrafine ZrC powders by novel reduction process", *Materials Transactions*, Vol.51, (12), pp.2266-2268, 2010.
- 7- D.H. Filsinger and D.B. Bourrie, "Silica to silicon: Key carbothermic reduction and kinetics", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 73(6), pp. 1726-1732, 1990.
- 8- V.D.Krstic, "Production of Fine, high purity beta silicon carbide powders", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 75(1), pp.170-174, 1992.
- 9- P. Balaz, *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- 10- N.J.Welham, "Mechanical activation of the solid-state reaction between Al and  $TiO_2$ " *Materials Science and Engineering A*, Vol. 255(1-2), pp. 81-89, 1998.
- ۱۱- ن. ستوده، "تاثیر فرآیند فعالسازی مکانیکی در مخلوط آلومینا-زیرکن بر واکنش تشکیل مولیت-زیرکونیا"، *مجله مواد نوین*، جلد ۲، شماره ۳، ص. ۳۸-۲۷، بهار ۱۳۹۱.
- ۱۲- ح.ر. عزت پور، م. حداد سبزواری، ج. وحدتی خاکی و ح. حمیدی، "تولید درجای نانوکامپوزیت  $(Cu-Cr)-Al_2O_3$  به روش مکانوشیمیایی"، *مجله مواد نوین*، جلد ۱، شماره ۱، ص. ۴۸-۳۹، پاییز ۱۳۸۹.
- 13- S. Raygan, J.V. Khaki, and M.R. Aboutalebi, "Effect of mechanical activation on the packed-bed, high temperature behavior of hematite and graphite mixture in air", *Journal of Materials Synthesis Processing*, Vol. 10, pp. 113-120, 2002.
- 14- N. Setoudeh, A.Saidi, and N.J.Welham, "Carbothermic reduction of anatase and rutile", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 390, pp. 138-143, 2005.
- 15- M. Erdemuglu, "Carbothermic reduction of mechanically activated celestite", *International Journal of Minerals Processing*, Vol. 92, pp. 144-152, 2009.
- 16- N. Setoudeh, M. Ali Askari Zamani and N.J.Welham, "Carbothermic reduction of mechanically activated mixtures of celestite and carbon", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, Vol. 74, pp.444-447, 2011.
- 17- N.J. Welham and N. Setoudeh, "Highly adsorbent carbon formed by ball milling", *Carbon*, Vol. 43 pp.855-894, 2005.
- 18- N.J. Welham, V. Berbenni and P.G. Chapman, "Activation of graphite sorption by ball milling", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 349 (1-2), pp.255-263, 2003.
- 19- N.J.Welham, V. Berbenni and P.G.Chapman, "Increased chemisorptions onto activated carbon after ball milling", *Carbon*, Vol.40 (13), pp.2307-2315, 2002.
- 20- Terkel Rosenqvist, *Principles of Extractive Metallurgy*, Ch.14, Second Edition, McGraw-Hill, 1983.
- 21- R. Gopi Chandran, K.C. Patil, and G.T. Chandrappa, "Combustion synthesis and properties of mullite-zirconia composites", *Journal of Materials Science*, Vol.31, pp.5773-5779, 1996.
- 22- P.N. Kuznetsov, L.I. Kuznetsova, A.M. Zhyzhaev, V.I. Kovalchuk, A.I. Sannikov, and V.V. Boldyrev, "Investigation of mechanically stimulated solid phase polymorphic transition of zirconia", *Applied catalysis A: General*, Vol.298, pp.254-260, 2006.
- 23- R. C. Garvic, "Crystallization of the tetragonal structure in zirconia microcrystal", *Journal of the Physical Chemistry*, Vol. 82 (2), pp.218-224, 1978.
- 24- T. Ebadzadeh, and E. Ghasemi, "Effect of  $TiO_2$  addition on the stability of t- $ZrO_2$  in mullite- $ZrO_2$  composites prepared from various starting materials", *Ceramics International*, Vol.28, pp.447-450, 2002.
- 25- J.R. Kelly, and I. Denry, "Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview", *Dental Materials*, Vol. 24, pp.289-298, 2008.
- 26- Y. Xu, Z. Huang, Y.-Gai Liu, M. Fang, L. Yin and M. Guan, "Influence of yttria addition on the phase transformations of zirconia from zircon ore by carbothermal reduction process", *Solid State Sciences*, Vol. 14, pp. 730-734, 2012.



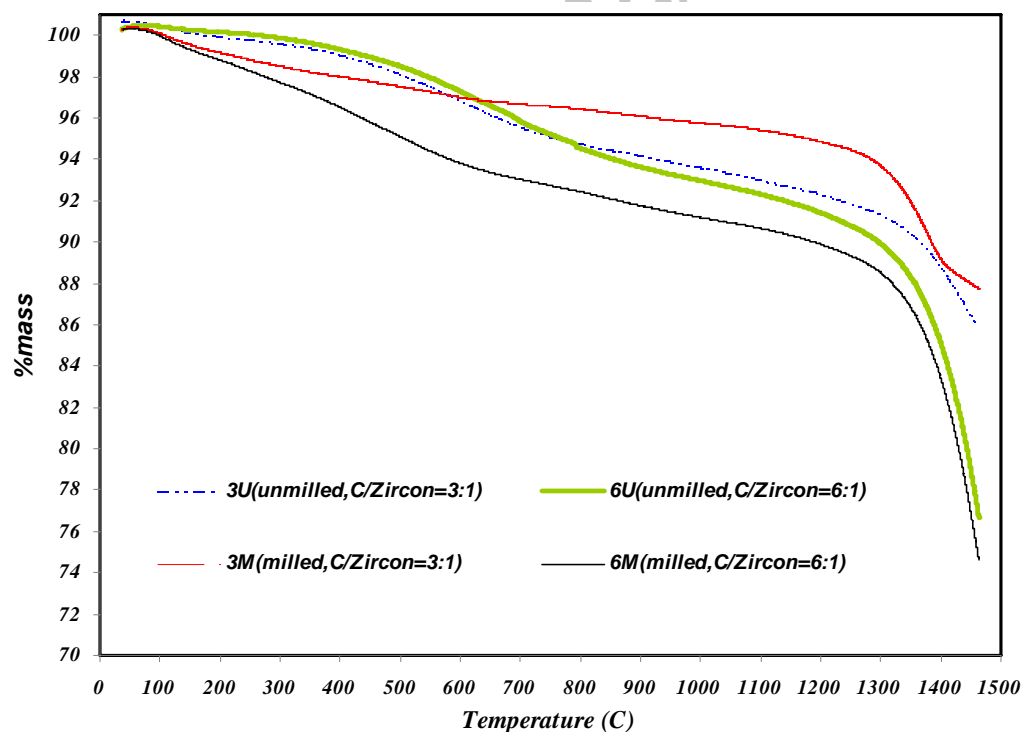
## پیوست‌ها

جدول ۱- مشخصات نمونه‌ها، نسبت مولی زیرکن به کربن و شرایط آزمایش مربوط به هر نمونه

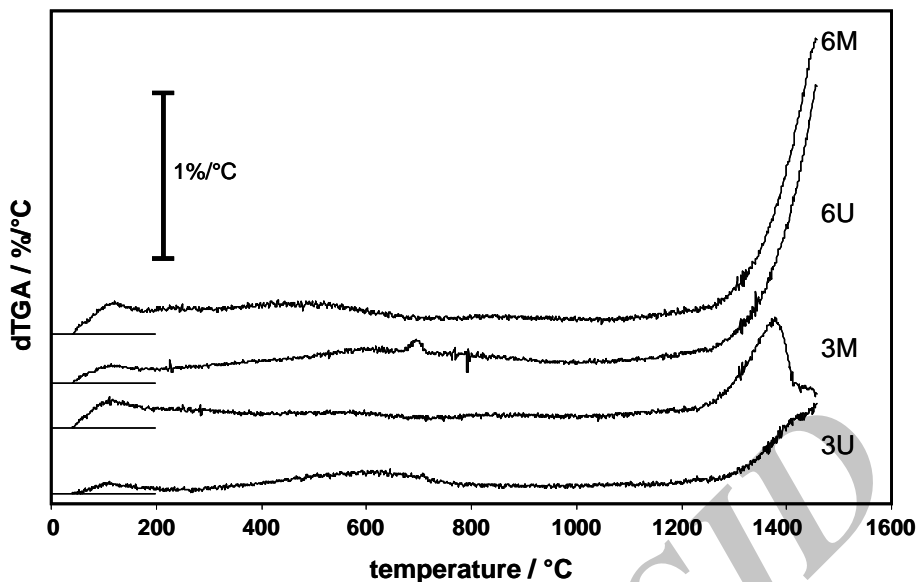
کد نمونه	شرایط آزمایش	نسبت مولی زیرکن به کربن
3U	بدون آسیاکاری- محصول آزمایش TGA	۱:۳
6U	بدون آسیاکاری- محصول آزمایش TGA	۱:۶
3M	پنج ساعت آسیاکاری- محصول آزمایش TGA	۱:۳
6M	پنج ساعت آسیاکاری- محصول آزمایش TGA	۱:۶
6MI	پنج ساعت آسیاکاری- محصول آزمایش گرمایش هم‌دما	۱:۶
3MI	پنج ساعت آسیاکاری- محصول آزمایش گرمایش هم‌دما	۱:۳

جدول ۲- مقدار فاز زیرکونیای تتراگونال در باقی مانده‌های بدست آمده از آزمایش آنالیز حرارتی (TGA) در اتمسفر آرگن (شرایط نا هم‌دما)

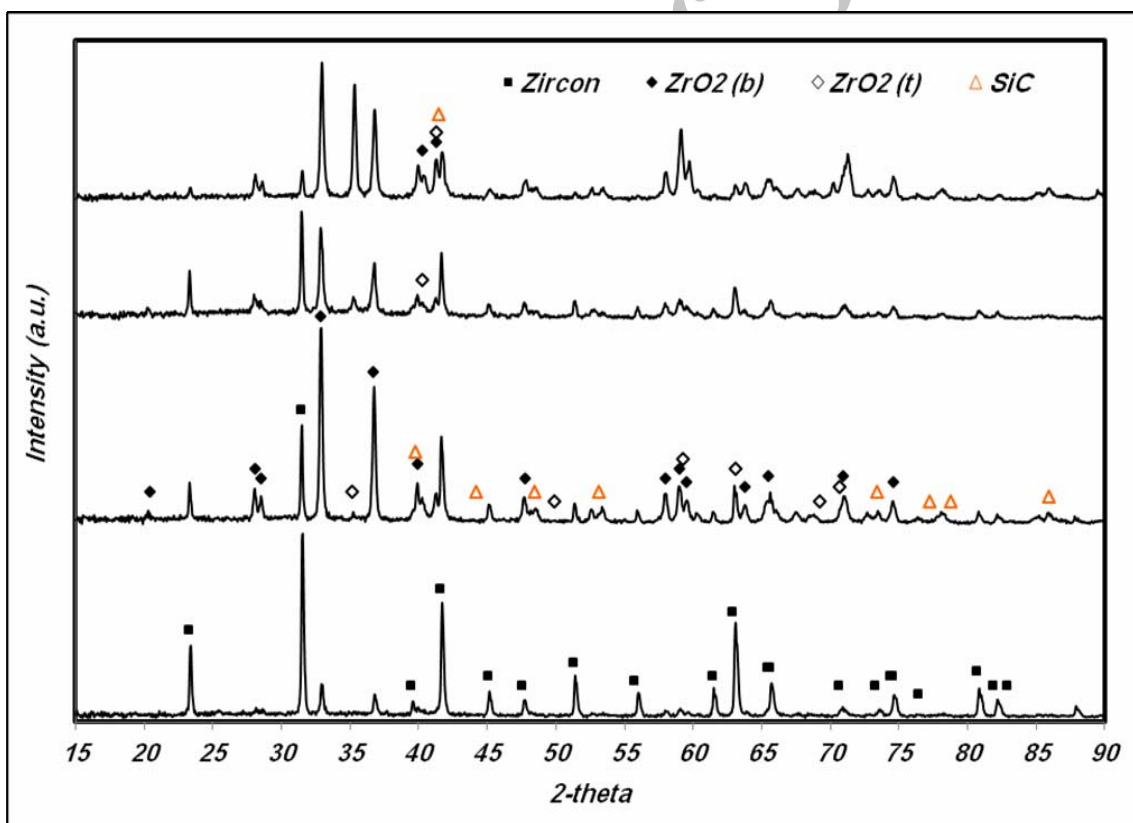
کد نمونه	مقدار (درصد) فاز زیرکونیای تتراگونال
3U	صفر
3M	٪۹
6U	٪۳/۵
6M	٪۳۴/۵



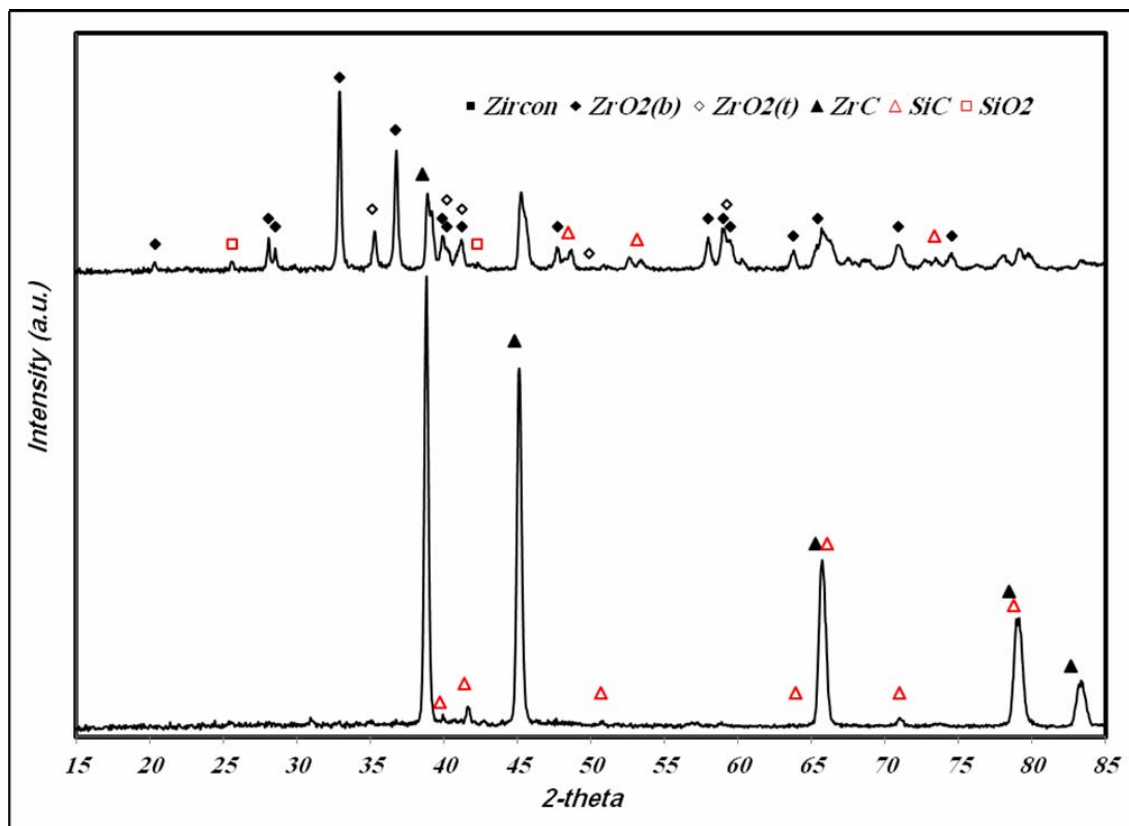
شکل ۱- نتایج آزمایش‌های (TGA) بر حسب دما (سانتیگراد) در اتمسفر آرگن با خلوص بالا روی مخلوط نمونه‌های زیرکن- کربن فعال (مشخصات نمونه‌ها در جدول ۱ آمده است)



شکل ۲- نمودار dTGA بر حسب دما (سانتی‌گراد). داده‌ها با استفاده از نتایج شکل ۱ محاسبه شده است.



شکل ۳- نتایج پراش اشعه ایکس باقی مانده‌های بدست آمده از آزمایش (TGA) روی مخلوط زیرکن-کربن فعال در شرایط ناهم‌دما. مشخصات نمونه‌ها بر اساس جدول ۱. به ترتیب از پایین: نمونه (3U) نمودار پایین، نمونه 6U، نمونه 3M، نمونه (6M) نمودار بالایی.



شکل ۴- نتایج پراش اشعه ایکس آزمایش گرمایش هم‌دما در اتمسفر آرگن با خلوص بالا در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت روی مخلوط زیرکن-کربن فعال. مشخصات نمونه بر اساس جدول ۱، نمونه 6MI نمودار پایین، نمونه 3MI نمودار بالایی.

Archive

Archive of SID