

## بررسی تاثیر بورات آلومینیوم و منیزیا بر خواص مکانیکی و ریز ساختاری بدنه‌های کوراندوم-مولایتی

نجمه نوروژی، رحیم نقی‌زاده\*، حمیدرضا رضایی، ابراهیم قاسمی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

\*rnaghizadeh@iust.ac.ir

### چکیده:

بدنه‌های کوراندوم-مولایتی از نظر دیرگدازی تحت بار و مقاومت در برابر خزش اهمیت فراوانی در صنعت دارند. به منظور بهبود زینتر این بدنه‌ها و همچنین کنترل ریز ساختار از افزودنی‌های مختلف استفاده می‌گردد که در این پژوهش تاثیر افزودن بورات آلومینیوم به تنهایی و بورات آلومینیوم و منیزیا باهم بررسی شده است. بورات آلومینیوم مصرفی توسط سنتز احتراقی با استفاده از محلول حاوی نیترات آلومینیوم، اسید بوریک و سوخت گلاسیسین تهیه شد. بدنه‌های کوراندوم-مولایت از مواد اولیه آلومینای تبلور، آلومینای گاما و کائولن دیاموند به‌مراه افزودنی‌های مورد نظر پس از پرس کردن و پخت در دماهای مختلف  $1550^{\circ}\text{C}$  و  $1400$  تهیه شدند. نمونه‌های بدون افزودنی پس از پخت در  $1550^{\circ}\text{C}$  دارای استحکام خمشی  $2\text{MPa}$  و چگالی نسبی  $88\%$  و فازهای اصلی کوراندوم و مولایت و فاز فرعی کوارتز بودند که پس از افزودن بورات آلومینیوم به میزان  $5\%$  وزنی، استحکام خمشی به  $25\text{MPa}$  و چگالی نسبی به  $87\%$  رسید که نمایشگر کاهش زینتر بود که بدلیل دیرگدازی بیشتر بورات آلومینیوم نسبت به مولایت بود. به منظور بهبود زینتر و ریزساختار از مخلوط‌های مختلف بورات آلومینیوم و منیزیا به میزان  $5-1\%$  وزنی استفاده شد که نمونه دارای  $5\%$  مجموع دو افزودنی پس از پخت در دمای  $1550^{\circ}\text{C}$  استحکام خمشی حدود  $115\text{MPa}$  و چگالی نسبی حدود  $95/5\%$  با فازهای بورات آلومینیوم و پیروپ ( $3\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ ) و احتمالاً بورات منیزیم ( $2\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ) علاوه بر فازهای اصلی کوراندوم و مولایت بود. نتایج ریزساختاری نمونه فوق نمایشگر حضور سوزن‌های درهم تنیده طویل و کوتاه مولایت و احتمالاً بورات آلومینیوم در بین ذرات کوراندوم بود.

### اطلاعات مقاله:

دریافت:  $1394/01/30$

پذیرش:  $1395/03/09$

### کلید واژه:

بورات آلومینیوم، کوراندوم، مولایت، منیزیا، خواص مکانیکی

$2/5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  است. آلومینا دارای نقطه ذوب  $2050^{\circ}\text{C}$ ،

ضریب انبساط حرارتی  $8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ، ضریب هدایت

حرارتی  $26 \text{ w/m}\cdot\text{k}$ ، و استحکام فشاری  $500 \text{ MPa}$  و

چقرمگی شکست  $4/5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  است [۱]. کامپوزیتی

کردن زمینه آلومینا با مولایت موجب افزایش خواصی مثل

### ۱- مقدمه

مولایت دارای نقطه ذوب  $1830^{\circ}\text{C}$ ، ضریب انبساط

حرارتی  $4/5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ، ضریب هدایت حرارتی  $6 \text{ w/m}\cdot\text{k}$

استحکام فشاری  $200 \text{ MPa}$  و چقرمگی شکست



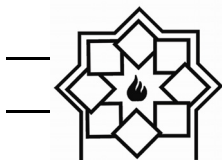
به منظور بهبود زینتر و بهبود ریزساختار بدنه‌های آلومینایی از افزودنی‌های مختلف مثل  $MgO$ ،  $Y_2O_3$  [۸و۵]،  $La_2O_3$  و  $CeO_2$  [۹]، بورات آلومینیوم [۱۰] استفاده می‌شود. منیزیا دمای زینتر بدنه‌های کوراندوم-مولایت را کاهش داده و ریز ساختار هموژن تری ایجاد می‌کند. دمای شروع تشکیل مذاب در سیستم حاوی مخلوط آلومینا-رس-افزودنی منیزیا حوالی  $1425^\circ C$  است و در بالای  $1578^\circ C$  فازهای کوراندوم، مولایت و مایع وجود دارد که موجب زینتر در حضور فازمایع می‌گردد و از مذاب فوق هنگام سرد کردن اسپینل‌های  $MgAl_2O_4$  در بین سوزن‌های مولایت بلورینه می‌شود. ضمناً منیزیا می‌تواند زینتر نفوذ شبکه‌ای آلومینا را نیز افزایش دهد [۵].

در سیستم  $Al_2O_3-B_2O_3$  ترکیب‌های مختلفی نظیر  $Al_5BO_9$ ،  $Al_{18}B_2O_{15}$  و  $Al_4B_2O_9$  وجود دارد که بورات آلومینیوم  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  معروف‌ترین ترکیب در این سیستم است که از لحاظ ساختاری شبیه مولایت است و حاوی اکتا هدرال‌های  $AlO_6$  و تترا هدرال‌های  $AlO_4$  و مثلث‌های  $B_2O_3$  و برخی اتم‌های  $Al$  با کوردیناسیون پنج اکسیژنی است [۱۲-۱۰]. این ترکیب دارای نقطه ذوب  $1950^\circ C$ ، ضریب انبساط حرارتی  $4/2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$  و چگالی تئوری  $2/68 \text{ g/cm}^3$  است [۱۰]. این ماده از روش‌های مختلف مثل واکنش پودرها و روش احتراقی سنتز می‌گردد که در روش احتراقی از محلول آبی نترات آلومینیوم، اسید بوریک و سوخت اوره یا استات آمونیوم و حرارت دهی تا  $500^\circ C$  استفاده می‌شود. بورات آلومینیوم بدست آمده از سوخت اوره بلورین و از سوخت استات آمونیوم آمورف است [۱۳].

بین  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  و مولایت  $3:2$  ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) و

مقاومت شوک حرارتی و مقاومت خزشی می‌گردد، ضمن اینکه بدلیل ایجاد مکانیزم انحراف ترک و کشیده شدن سوزن‌های نازک مولایت در زمینه آلومینایی و همچنین تغییر مسیر رشد ترک، بر چقرمگی بدنه آلومینایی افزوده می‌شود [۲-۴]. افزودن پنج درصد حجمی مولایت ریز دانه به بدنه آلومینایی موجب تغییر مسیر رشد ترک از فضای بین دانه‌های آلومینا در بدنه‌های تک فاز کوراندومی به درون دانه‌های کوراندوم در کامپوزیت آلومینا-مولایت می‌گردد و چون استحکام درون دانه ای آلومینا بالا است عملاً رشد ترک بسیار کند می‌گردد [۲].

بر روی واکنش رس‌ها یا کائولینیت با آلومینا پژوهش‌های متعددی صورت گرفته است [۷-۵]. حین حرارت دادن مخلوط رس با آلومینا، مولایت اولیه شبه مکعبی و سیلیس آمورف در حوالی  $1000^\circ C$  تشکیل می‌شود و در دماهای بالای  $1300^\circ C$  بدلیل انحلال آلومینا در فاز مایع، مولایت سوزنی شکل ایجاد می‌شود. تغییرات چگالی نسبی مخلوط رس با آلومینا نشان می‌دهد که در دماهای حوالی  $1300-1500^\circ C$  که در آن واکنش بین فاز مذاب و آلومینا و تشکیل مولایت ثانویه رخ می‌دهد چگالی نسبی به مقدار جزیی افت می‌کند ولی با افزایش دما به  $1600^\circ C$  چگالی نسبی افزایش و به بالای  $90\%$  می‌رسد. دلیل این امر مصرف فاز آمورف و تفاوت چگالی‌های تئوری اجزا است. رس‌ها به تنهایی در بالای  $1500^\circ C$  افت چگالی شدیدتری بدلیل حضور ناخالصی  $Fe_2O_3$  و تبدیل آن به  $Fe_3O_4$  و اکسیژن‌گازی دارند. در حضور آلومینا بدلیل انحلال  $Fe_2O_3$  در  $Al_2O_3$  به میزان بیش از  $15\%$  وزنی در بالای  $1400^\circ C$  این پدیده رخ نمی‌دهد [۶].



هدف این پروژه بررسی تاثیر بورات آلومینیوم به تنهایی و به همراه منیزیا بر روی زینتر و خواص مکانیکی و ریزساختاری بدنه‌های کوران‌دوم-مولایت تهیه شده از مخلوط انواع آلومینا و کائولن بوده است. بورات آلومینیوم مورد استفاده توسط روش احتراقی سنتز شده و سپس در بدنه‌ها استفاده شده است.

## ۲- فعالیت تجربی

برای تهیه کامپوزیت ۶۰٪ وزنی کوران‌دوم و ۴۰٪ وزنی مولایت، از مخلوط حاوی ۵۶٪ وزنی آلومینای تبولار زیر  $40 \mu\text{m}$  (شرکت Alcoa)، ۲۰٪ آلومینای گامای زیر  $1 \mu\text{m}$  (شرکت مرک) و ۲۴ درصد وزنی کائولن دیاموند استفاده شد که آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی در جدول ۱ آورده شده است.

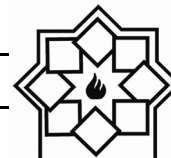
۲:۱ ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) محلول جامد وجود دارد که می‌توان آن را بصورت جایگزینی B بجای Si و بصورت فرمول  $\text{Al}_{4.64}\text{Si}_{1.16}\text{B}_{0.2}\text{O}_{9.58}$  در مقایسه با فرمول مولایت ۳:۲ یعنی  $\text{Al}_{4.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{9.75}$  بیان کرد که در واقع این جایگزینی همراه با ایجاد جاهای خالی بیشتر اکسیژنی در شبکه است [۱۳و۱۱]. به این محلول‌های جامد گاهی اوقات بورن-مولایت (B-mullite) گفته می‌شود و میزان جایگزینی بور تا حدود ۱۵٪ سیلیسیم است. در صورت وجود آلومینا همراه مولایت در بدنه میزان جایگزینی به حدود دو برابر می‌رسد. حرارت دادن طولانی مدت بورن-مولایت در حوالی  $1400^\circ\text{C}$  موجب تجزیه آن به مولایت خالص و آلومینای آلفا می‌گردد. بورن-مولایت نسبت به مولایت ضریب انبساط حرارتی کمتری دارد [۱۲]. البته سیستم در  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  علاوه بر ترکیب‌های ذکر شده امکان ایجاد ترکیب بورال سیلیت (boralsilite) نظیر  $\text{Al}_{1.6}\text{Si}_2\text{B}_6\text{O}_{37}$  نیز وجود دارد [۱۲ و ۱۴].

جدول ۱- آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی

مواد اولیه	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	L.O.I
کائولن دیاموند	۳۸/۰۴	۴۵/۷۷	۰/۱۵	۰/۱	۰/۱۸	۰/۰۸	۱/۴۰	۰/۷	۱۳/۵۵
آلومینای تبولار	۹۹/۴	۰/۰۶	۰/۰۸	-	-	۰/۴	-	۰/۰۳	-
آلومینای گاما	۹۹/۴۲	۰/۰۲	۰/۰۴	-	-	۰/۵	-	۰/۰۲	-

دماهای  $1400^\circ\text{C}$ – $1550^\circ\text{C}$  در اتمسفر معمولی با زمان ماندگاری سه ساعت در دمای ماکزیمم پخت شدند و سپس در کوره سرد شدند. پس از آن چگالی بالک و درصد تخلخل باز به روش ارشمیدس و با استفاده از آب جوش، استحکام خمشی بصورت سه نقطه ای و فاصله تکیه‌گاه  $50 \text{ mm}$  و استحکام فشاری با اعمال نیروی عمودی بر سطح مقطع

مواد اولیه ذکر شده با افزودنی‌های بورات آلومینیوم سنتزی و منیزیبای شرکت مرک و محلول چسب پلی ونیل الکل (PVA) مخلوط شده و سپس در قالب‌های استحکام خمشی با ابعاد  $4 \times 5 \times 60 \text{ mm}^3$  و استحکام فشاری با قطر  $20 \text{ mm}$  و ارتفاع حدود  $30 \text{ mm}$  با فشار  $250 \text{ MPa}$  پرس شدند. پس از خشک کردن، نمونه‌ها در کوره الکتریکی در



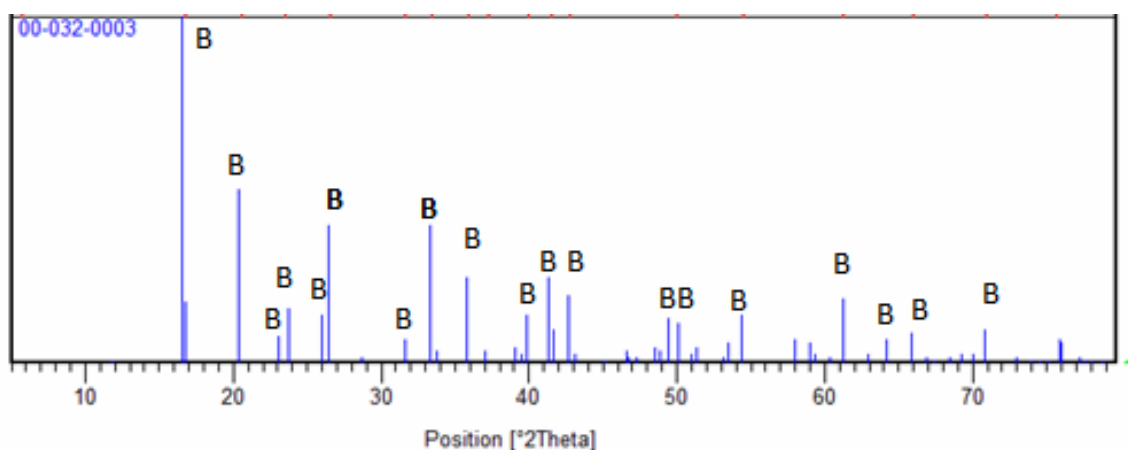
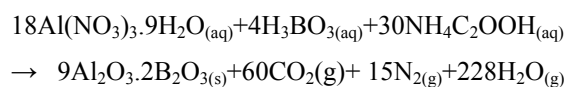
پس از مخلوط کردن ۱۹/۱۵ گرم نیترات آلومینیوم آبدار، ۰/۷ گرم اسید بوریک و ۶ گرم گلایسین در ۱۰۰cc آب ابتدا محلول شفاف بدست آمد و سپس با استفاده از گرم کن ۵۰°C ویسکوز شد. آنگاه حرارت گرم کن به ۴۰۰°C رسانده شد که احتراق انجام شد و پودر اسفنجی بدست آمد. پودر فوق در ۱۰۰۰°C به مدت دو ساعت کلسینه شد و الگوی پراش اشعه X آن تهیه شد.

### ۳- نتایج و بحث

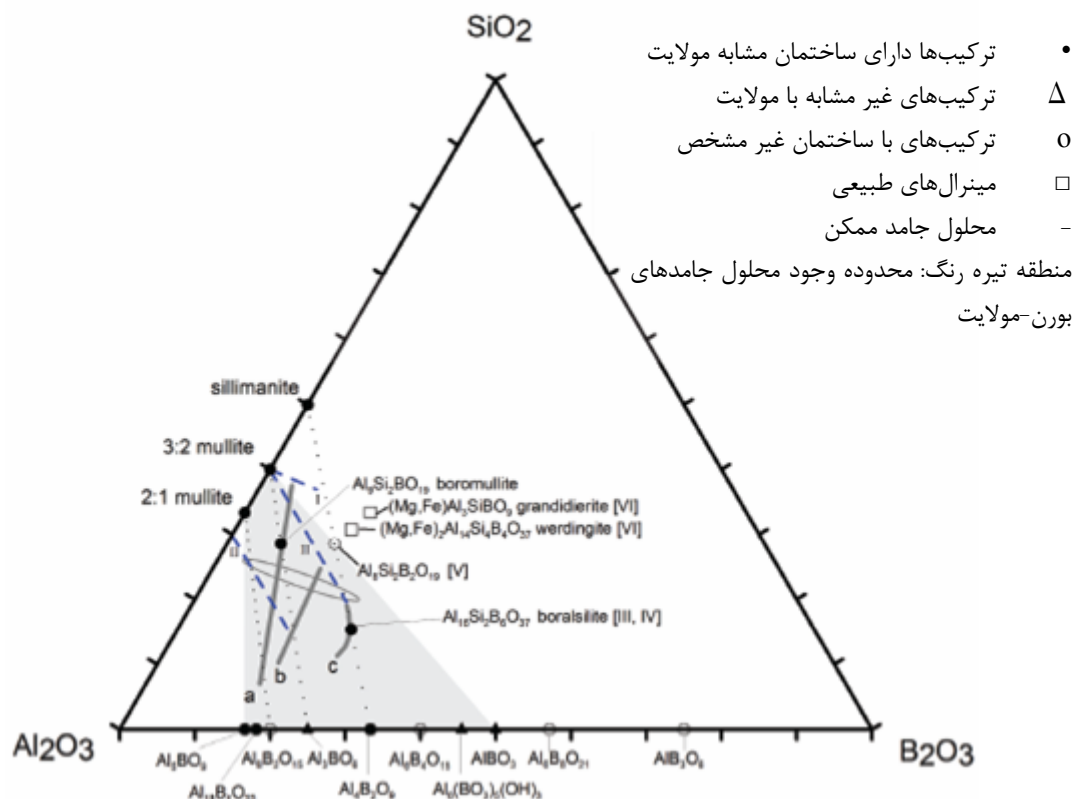
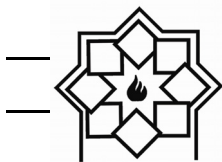
شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس X فاز بورات آلومینیوم را نشان می‌دهد که نمایشگر تشکیل بورات مورد نظر در دمای کلسینه شدن ۱۰۰۰°C است. مطابق دیاگرام سه جزیی کامل نشده (شکل ۲)  $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  بورات‌های آلومینیوم متعدد وجود دارد که برخی از آنها دارای ساختمان مشابه مولایت هستند که ترکیب سنتز شده نیز این گونه است.

تعیین شد. بر روی مخلوط خام برخی از نمونه‌ها آنالیز حرارتی (DTA+TGA) (دستگاه STA NETZSCH) انجام شد و برای نمونه‌های پخت شده آنالیز پراش اشعه X (دستگاه Philips با لامپ مسی  $\lambda=1.546\text{\AA}$ ) و بررسی ریزساختاری میکروسکوپ الکترونی (مدل TESCAN VEGA3) مجهز به سیستم EDS انجام گردید.

سنتز بورات آلومینیوم به روش احتراقی با استفاده از محلول حاوی نیترات آلومینیوم، اسید بوریک و سوخت گلایسین انجام شد. سنتز بورات آلومینیوم بر اساس محاسبات نسبت سوخت (گلایسین) به اکسید کننده‌ها (نیترات آلومینیوم) بصورت استوکیومتری انجام شد و با در نظر گرفتن ظرفیت +۴ برای C، +۱ برای H، +۳ برای Al و -۲ برای اکسیژن و صفر برای نیتروژن محاسبه انجام شد و رابطه زیر موازنه گردید:



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X بورات آلومینیوم سنتز شده به روش احتراقی پس از کلسینه شدن در ۱۰۰۰°C

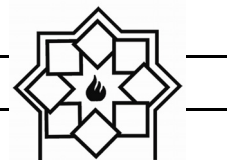


شکل ۲- دیاگرام سه جزئی  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$  [۱۲]

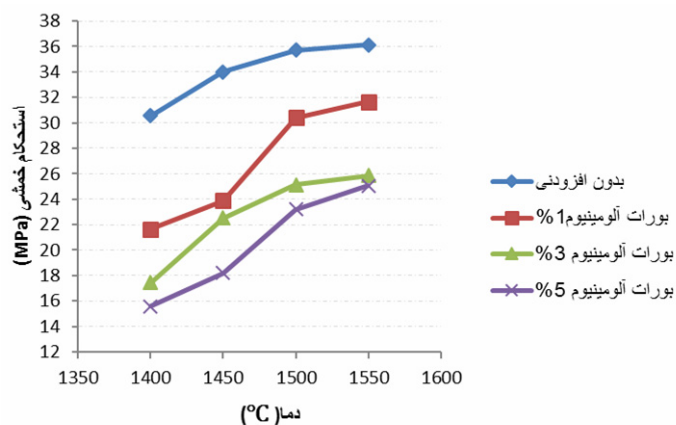
موجب افزایش استحکام بدنه‌ها می‌گردد. از طرف دیگر بورات آلومینیوم ( $Al_2O_3$ ) دارای نقطه ذوب  $1950^\circ C$  است که بالاتر از نقطه ذوب مولایت ( $1840^\circ C$ ) است. بنابراین در صورت انحلال در مولایت دیرگدازی زمینه را بالاتر می‌برد و موجب افزایش دمای زینتر می‌گردد و رسیدن به استحکام مناسب را مشکل تر می‌کند. چنانچه در شکل ۲ واضح است بین مولایت‌های ۳:۲ و ۲:۱ با برخی از بورات‌های آلومینیوم مثل  $Al_2O_3$  محلول جامد وجود دارد. به نظر می‌رسد که در دمای  $1550^\circ C$  و پایین تر از آن، عامل دوم یعنی افزایش دیرگدازی زمینه بر عامل اول یعنی شتاب در ایجاد مولایت غلبه کرده است. در جدول ۲ چگالی بالک، نسبی و درصد تخلخل ظاهری نمونه بدون افزودنی با نمونه حاوی ۵٪

در شکل ۳ استحکام خمشی و در شکل ۴ استحکام فشاری نمونه‌های مختلف فرمولاسیون مرجع (بدون افزودنی) و فرمولاسیون‌های حاوی ۱ و ۳ و ۵ درصد بورات آلومینیوم پس از پخت در دماهای مختلف  $1400$ – $1550^\circ C$  به مدت سه ساعت آورده شده است.

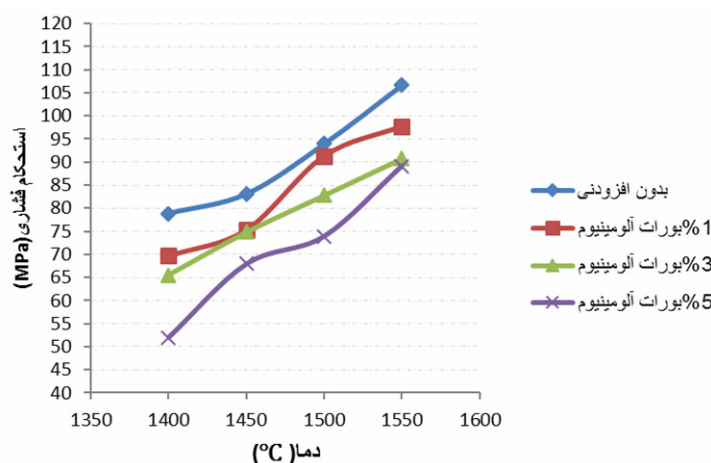
همانطور که مشاهده می‌گردد افزودن بورات آلومینیوم در هر مقداری موجب افت استحکام خمشی و فشاری نسبت به نمونه بدون افزودنی شده است و هرچقدر بورات آلومینیوم بیشتر افزوده شده است افت استحکام بیشتر شده است. بورات آلومینیوم دو رفتار در بدنه‌های کوراندم-مولایتی دارد. اول اینکه می‌تواند موجب یک مکان رشد ترجیحی برای مولایت‌های در حال سنتز شدن باشد [۱۲]. این موضوع



افزودنی بورات آلومینیوم مقایسه شده است که نتایج مطابق  
جدول حاکی از افزایش درصد تخلخل است که نمایشگر  
دیرگداز شدن نسبی سیستم و انجام عمل زینتر با شدت  
کمتر در نمونه‌های حاوی افزودنی بورات آلومینیوم است.



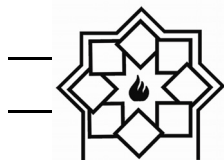
شکل ۳- استحکام خمشی نمونه‌های حاوی افزودنی بورات آلومینیوم در مقایسه با نمونه بدون افزودنی پس از پخت در دماهای مختلف



شکل ۴- استحکام فشاری نمونه‌های حاوی افزودنی بورات آلومینیوم در مقایسه با نمونه بدون افزودنی پس از پخت در دماهای مختلف

جدول ۲- چگالی و تخلخل نمونه‌های حاوی ۵٪ درصد وزنی بورات آلومینیوم در مقایسه با نمونه بدون افزودنی پس از پخت در دمای ۱۵۵۰°C به مدت ۳ ساعت

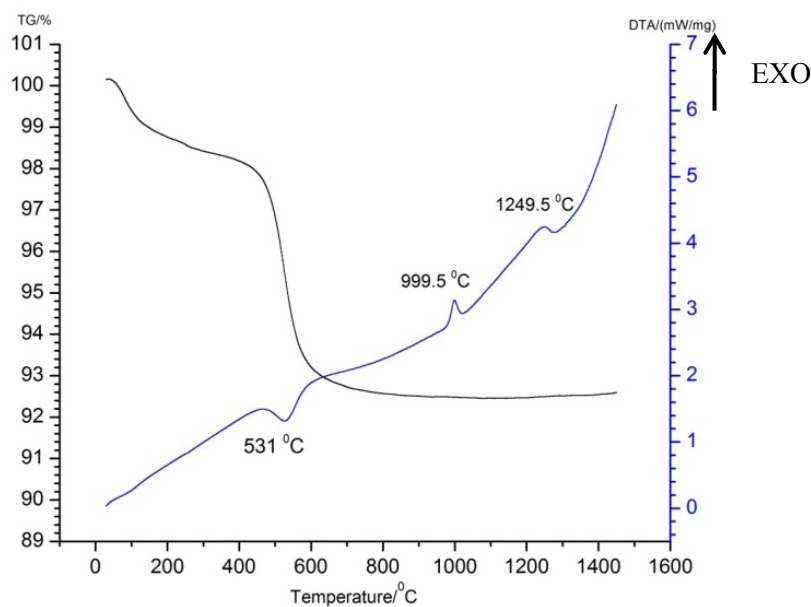
نمونه	چگالی بالک (g/cm <sup>3</sup> )	چگالی پیکنومتری (g/cm <sup>3</sup> )	چگالی نسبی (%)	تخلخل ظاهری (% حجمی)
بدون افزودنی	۳/۱۲	۳/۵۳	۸۸/۳۸	۱۵/۶۲
حاوی ۵٪ وزنی بورات آلومینیوم	۳/۱۸	۳/۶۳	۸۷/۶۰	۱۶/۹۴



و با فرمول  $(\text{Si}_4\text{Al}_{11.7}\text{B}_{4.3})\text{O}_{32}$  نشان داده می‌شود که در الگوهای پراش اشعه X الگوی شبیه  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  دارد و از طرف دیگر ساختار شبیه مولایت ۲:۱ دارد و به نام اسپینل Al-Si معروف است [۱۵].

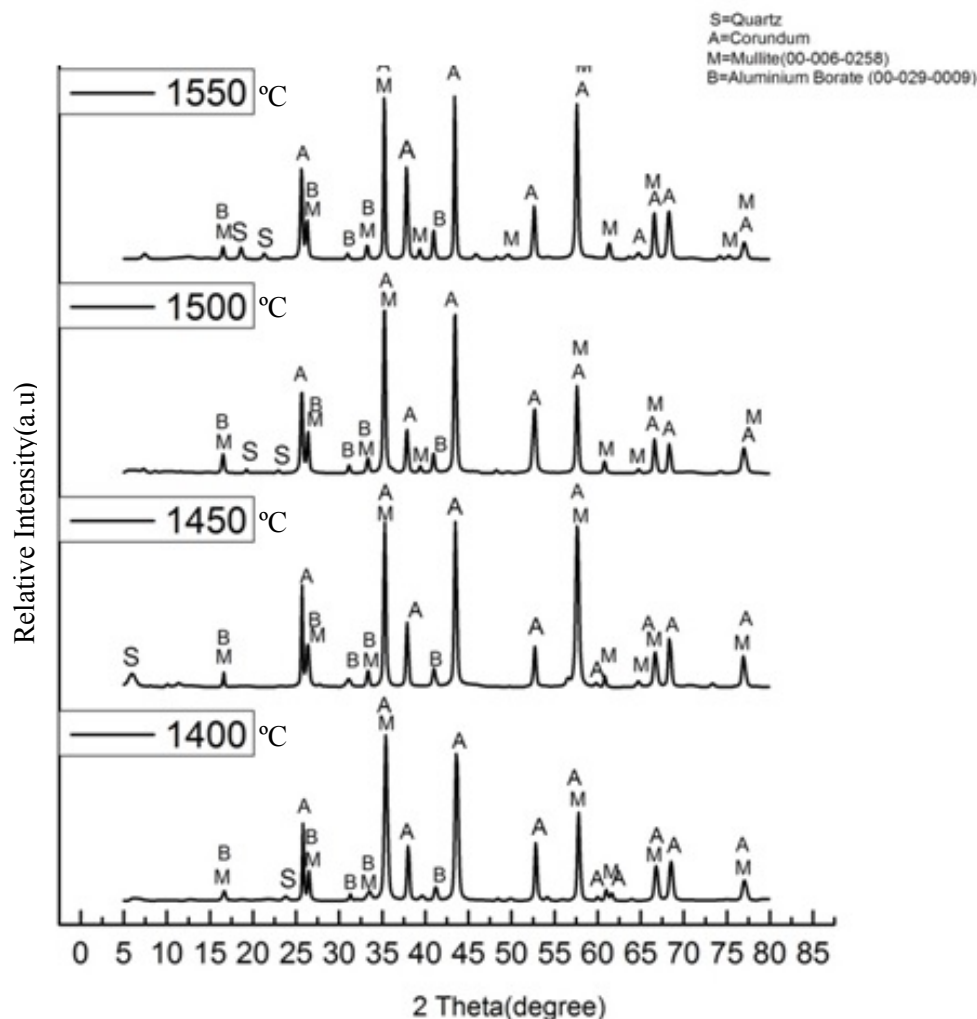
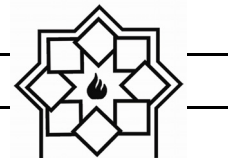
الگوی پراش اشعه X نمونه‌های حاوی افزودنی ۵٪ بورات آلومینیوم پس از پخت در دماهای مختلف  $1400\text{--}1550^\circ\text{C}$  در شکل ۶ آورده شده است. نشان می‌دهد که کوراندم، مولایت و بورات آلومینیوم به‌مراه فاز جزیی کوارتز در تمام دماها حضور دارد.

در شکل ۵ آنالیز حرارتی افتراقی و تغییرات وزنی همزمان (DTA+TGA) زمینه نمونه‌های حاوی ۵٪ بورات آلومینیوم آورده شده است. نتایج نمایشگر پیک‌های گرماگیر خروج هیدروکسیل‌ها از کاتولینیت در دمای  $531^\circ\text{C}$  و تشکیل متاکاتولن، تشکیل اسپینل Al-Si در دمای  $999.5^\circ\text{C}$  و تشکیل مولایت اولیه در دمای  $1249.5^\circ\text{C}$  است و تقریباً می‌توان گفت که بورات آلومینیوم هیچ تأثیر مهمی بر تبدیلات کاتولینیت موجود در مخلوط کامپوزیت آلومینا+ کاتولن+ بورات آلومینیوم نداشته است. در حین تبدیل متاکاتولن به مولایت اولیه فاز واسطه‌ای تشکیل می‌شود ساختار شبیه ساختار اسپینل‌ها دارد



شکل ۵- آنالیز حرارتی همزمان (DTA+TGA) زمینه نمونه حاوی ۵٪ وزنی افزودنی بورات آلومینیوم



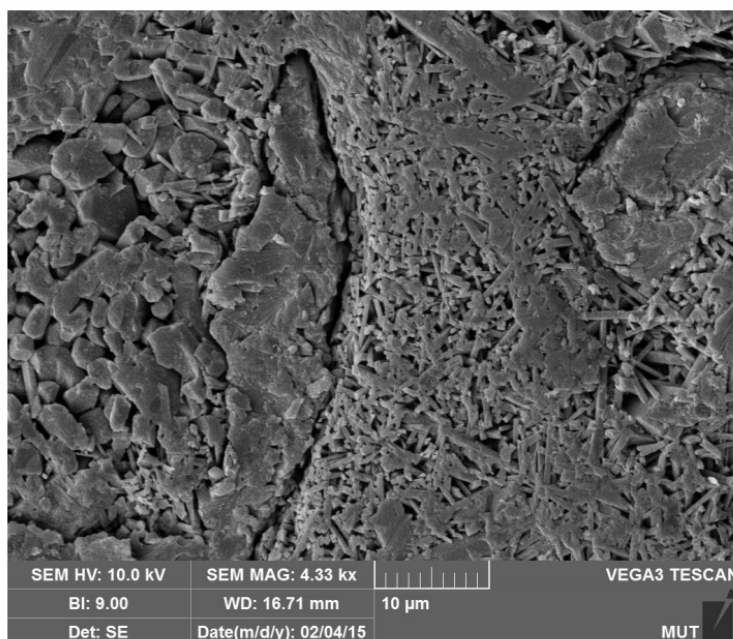
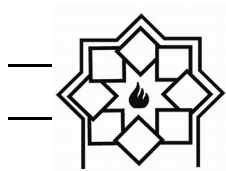


شکل ۶- الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های حاوی ۵ درصد وزنی افزودنی بورات آلومینیوم پس از پخت در دماهای مختلف

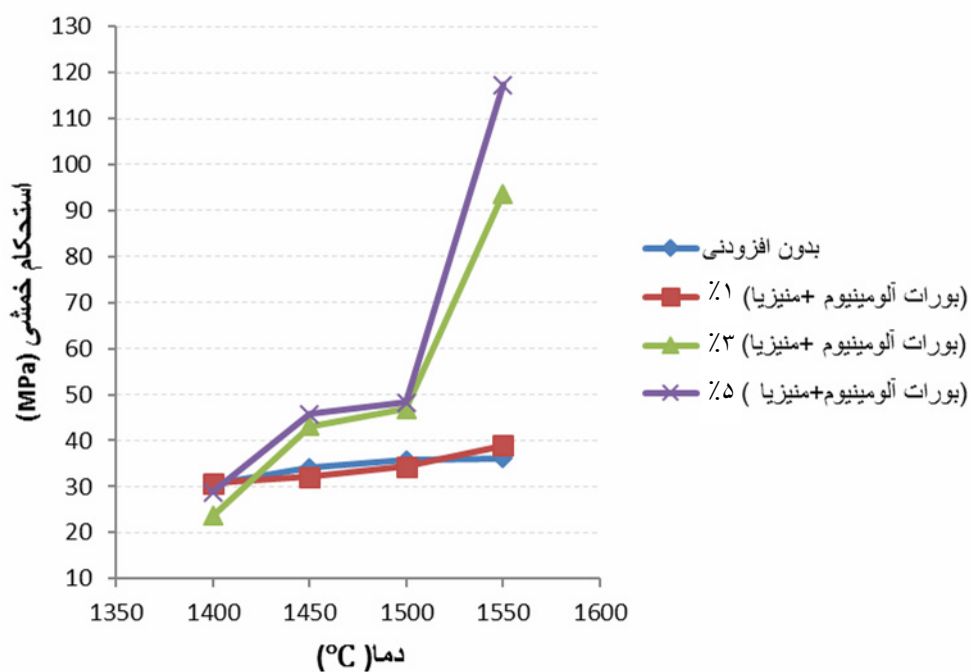
یافته کنترل شده بورات آلومینیوم بعنوان افزودنی برای تشویق رشد الگودار استفاده شده است. بورات آلومینیوم بدلیل داشتن ساختار مشابه با مولایت در جوانه زنی و رشد الگودار مولایت در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  نقش مهمی دارد [۱۶ و ۱۷]. تغییرات استحکام خمشی و فشاری نمونه‌های حاوی درصد‌های وزنی مختلف بورات آلومینیوم+ منیزیا پس از پخت در دماهای  $1400-1550^{\circ}\text{C}$  بمدت ۳ ساعت در شکل‌های ۸ و ۹ ارائه شده است.

ریزساختار نمونه حاوی بورات آلومینیوم پخت شده در  $1550^{\circ}\text{C}$  نمایشگر وجود سوزن‌های بسیار زیاد بین آلومیناها است (شکل ۷). سوزن‌های نشان داده شده می‌توانند مولایت، بورات آلومینیوم و محلول جامد آن‌ها باشند. همانطور که مشاهده گردید بورات آلومینیوم در کامپوزیت‌های کورانوم-مولایت سنتز شده در این پژوهش عامل کمک‌زیتتر تا حدود  $1550^{\circ}\text{C}$  نبوده است هرچند که موجب آرایش بهتر مولایت‌ها گردیده است. برای تهیه مولایت‌های سوزنی رشد

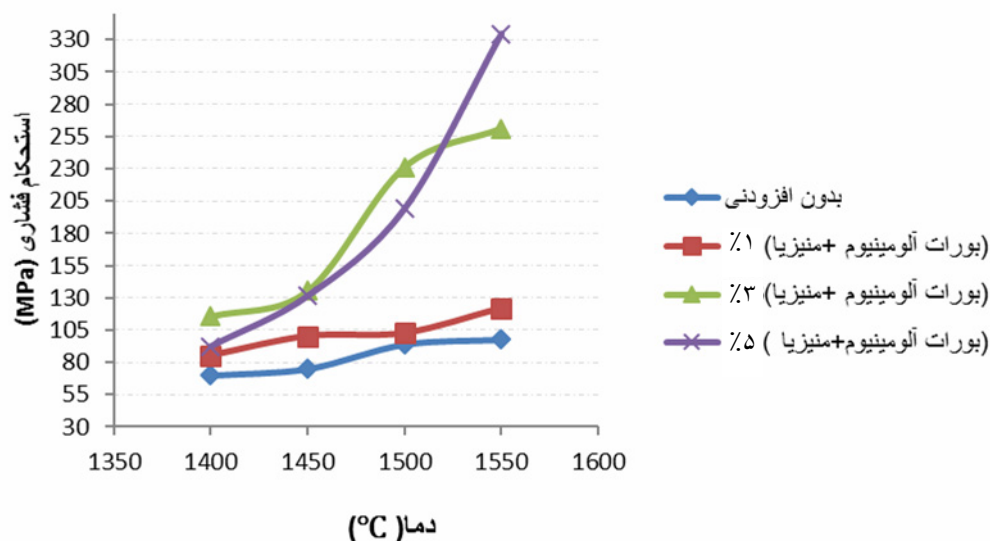
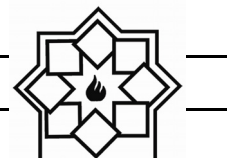




شکل ۷- ریزساختار زمینه حاوی ۰.۵٪ افزودنی بورات آلومینیوم پس از پخت در ۱۵۵۰ °C



شکل ۸- استحکام خمشی نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف منیزیا + بورات آلومینیوم پس از پخت در دماهای مختلف به مدت سه ساعت

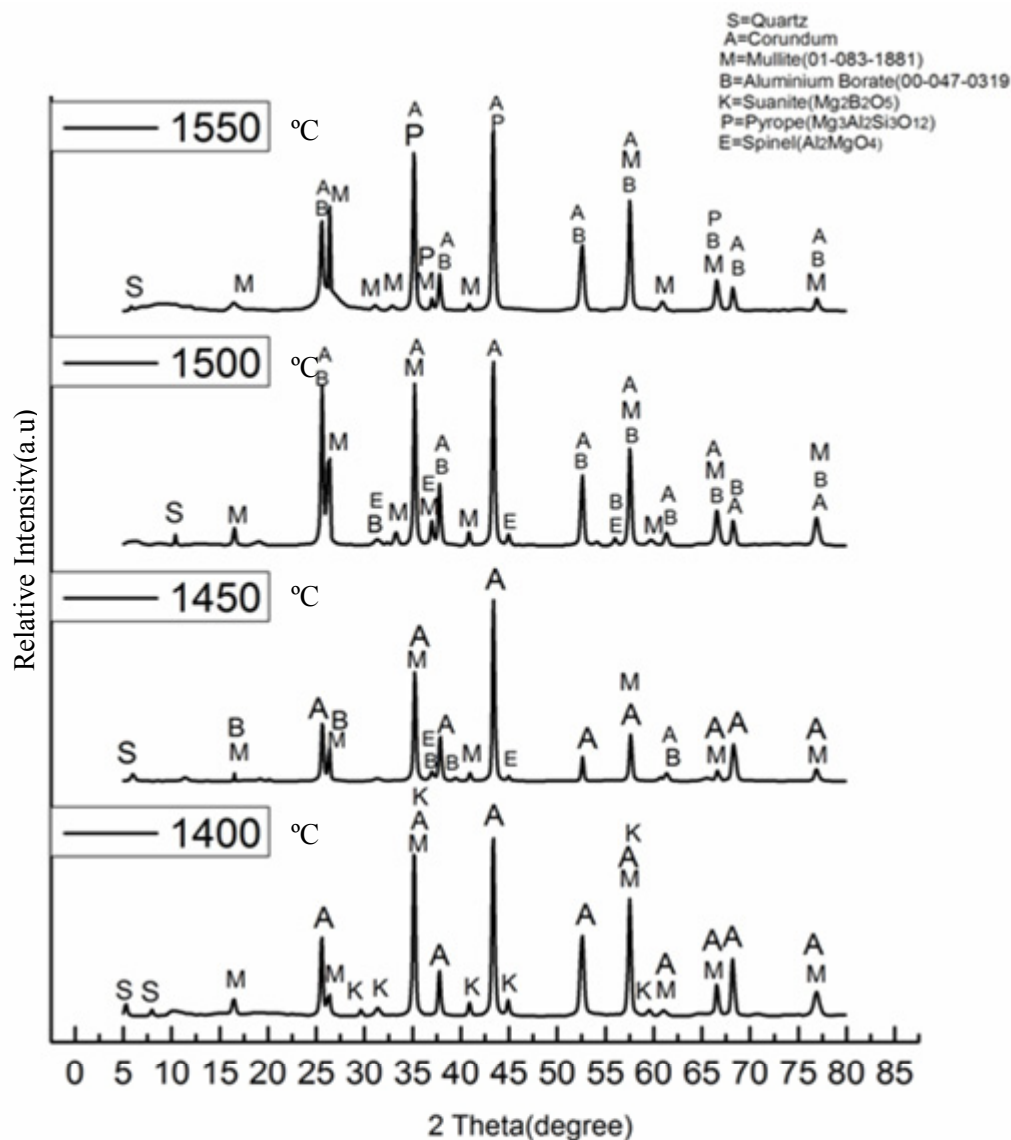
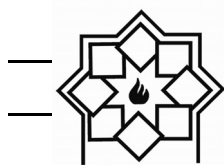


شکل ۹- استحکام فشاری نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف منیزیا + بورات آلومینیوم پس از پخت در دماهای مختلف به مدت سه ساعت

انتقال اتم‌های Al و Si و سپس واکنش آن‌ها روی بورات آلومینیوم دارای ساختار مشابه با مولایت ایجاد کنند بیشتر می‌شود. این مواد شامل  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{MgO}$ ،  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ، قلیایی‌ها و غیره هستند [۱۶ و ۱۷]. به نظر می‌رسد که در درصد‌های بالای بورات آلومینیوم و در حضور منیزیا این نقش تقویت می‌گردد. در درصد‌های پایین به نظر می‌رسد که نقش افزودن بورات آلومینیوم دیرگدازتر از مولایت در کند کردن فرآیند زینتر به نقش مولایت زایی آن غلبه دارد. البته منیزیا می‌تواند به تنهایی بر روی افزایش زینتر مولایت و کوراندم نیز تاثیر داشته باشد [۱۸ و ۱۹].

به منظور پیگیری تغییرات فازی حین پخت آنالیز پراش اشعه X از نمونه‌های حاوی ۵ درصد مجموع افزودنی منیزیم + بورات آلومینیوم پس از پخت در دماهای مختلف بعمل آمد که نتایج در شکل ۱۰ آورده شده است.

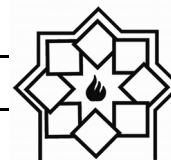
نتایج نشان می‌دهند مقادیر استحکام نمونه‌های مجموع یک درصد وزنی افزودنی منیزیا و بورات آلومینیوم، استحکام مشابه با نمونه بدون افزودنی دارد و افزودن میزان مجموع افزودنی به میزان سه و پنج درصد در دمای پخت  $1400^\circ\text{C}$  تاثیر مهمی بر خواص استحکام ندارد ولی در دمای پخت  $1450^\circ\text{C}$  استحکام نمونه‌های حاوی مجموع ۳ و ۵ درصد افزودنی منیزیا + بورات آلومینیوم نسبت به نمونه بدون افزودنی افزایش می‌یابد و از  $1500^\circ\text{C}$  به بعد به ویژه در  $1550^\circ\text{C}$  تفاوت آشکاری پیدا می‌کند. همانطور که قبلا ذکر شد بورات آلومینیوم دو نقش را در بدنه‌های کوراندم-مولایتی بازی می‌کند یکی اینکه می‌تواند موجب ایجاد مولایت‌های جدید با بافت مناسب گردد که با در هم قفل شدگی بر استحکام تاثیر مثبت دارند به ویژه این نقش در حضور افزودنی‌های دیگر که بتوانند مقداری فاز مایع برای



شکل ۱۰- الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های حاوی ۵٪ افزودنی منیزیا + بورات آلومینیوم پس از پخت در دماهای مختلف به مدت سه ساعت

$$9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{MgO} \rightarrow 2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{Al}_2\text{O}_3$$
 پس از حرارت دادن در دمای ۱۴۵۰°C فاز بورات منیزیم حاصله از بین رفته است و فازهای کوراندوم، مولایت و بورات آلومینیوم دیرگداز  $\text{A}_9\text{B}_2$  و فاز فرعی اسپینل

نتایج نشان می‌دهد که در این حالت پس از پخت در دمای ۱۴۰۰°C، فازهای کوراندوم و مولایت بعنوان فازهای اصلی و فازهای بورات منیزیم  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$  و احتمالاً مقدار جزئی فاز بورات آلومینیوم وجود دارد. احتمال رخ دادن واکنش زیر وجود دارد.



همچنین نسبت به نمونه حاوی افزودنی‌های بورات آلومینیوم است.

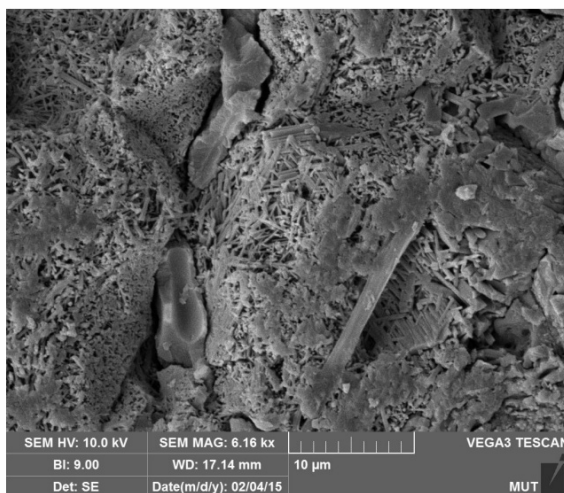
در شکل ۱۱ ریزساختار نمونه حاوی دو افزودنی هم زمان بورات آلومینیوم و منیزیا آورده شده است. همانطور که ریزساختار نشان می‌دهد سوزن‌های درشت و طویل به همراه سوزنهای ریز در نمونه وجود دارد. طول متوسط سوزنها به  $7\mu\text{m}$  و عرض آنها به  $1\mu\text{m}$  می‌رسد. علاوه بر آن آلومیناهای تیولار و احتمالا آلومینای ریزدانه حاصل از رشد آلومینای گاما نیز وجود دارد. ساختار بشدت درهم تنیده است.

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ظاهر شده است. در دمای  $1550^\circ\text{C}$  فاز پیروپ  $(3\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2)$  دارای ساختار مکعبی ظاهر شده است. به نظر می‌رسد که ظهور این فازهای دارای نقطه ذوب پایین تر از بورات آلومینیوم دیرگداز و همچنین درهم تنیده شدن مولایت‌ها باعث افزایش استحکام فشاری سرد می‌گردد.

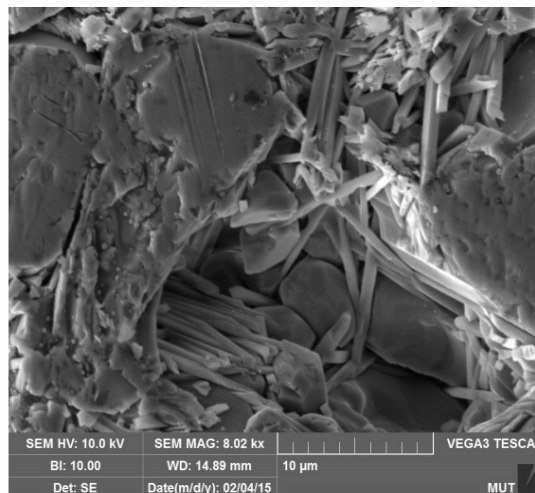
در جدول ۳ چگالی و تخلخل نمونه‌های پخت شده در  $1550^\circ\text{C}$  آورده شده است که نشان می‌دهد چگالی نسبی به  $95/68$  درصد و تخلخل ظاهری به  $4/16$  رسیده است که نمایشگر افزایش زینتر نسبت به نمونه‌های بدون افزودنی و

جدول ۳- چگالی و تخلخل نمونه‌های حاوی ۵٪ وزنی مجموع دو افزودنی بورات آلومینیوم + منیزیا پس از پخت در دمای  $1550^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت

نمونه	چگالی بالک ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	چگالی پیکنومتری ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	چگالی نسبی (%)	تخلخل ظاهری (% حجمی)
بدون افزودنی	۳/۱۲	۳/۵۳	۸۸/۳۸	۱۵/۶۲
۵٪ افزودنی (منیزیا + بورات آلومینیوم)	۳/۴۷	۳/۶۵	۹۵/۶۸	۴/۱۶

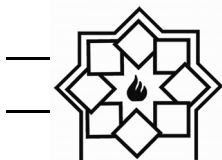


ب



الف

شکل ۱۱- ریزساختار زمینه حاوی ۵٪ وزنی مجموع افزودنی‌های منیزیا + بورات آلومینیوم پس از پخت در  $1550^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت

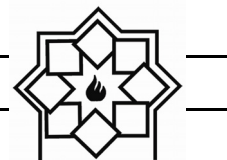


## ۴ - نتیجه گیری

## مراجع

- [1] H. Schneider, J. Schreuer, and B. Hildmann, "Structure and properties of mullite—a review," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol 28, pp 329-344, (2008)
- [2] O. Burgos-Montes, R. Moreno, C. Baudin "Effect of mullite additions on the fracture mode of alumina" *Journal of the European Ceramic Society*, Vol 30, pp 857-863, (2010)
- [3] C. Aksel "The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials" *Ceramic International*, Vol 29, pp 183-188, (2003)
- [4] C. Aksel, "The role of fine alumina and mullite particles on the thermomechanical behaviour of alumina-mullite refractory materials," *Materials Letters*, Vol 57, pp 708-714, (2002)
- [5] V. Viswabaskaran, F. Gnanam, and M. Balasubramanian, "Effect of MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and boehmite additives on the sintering behaviour of mullite formed from kaolinite-reactive alumina," *Journal of materials processing technology*, Vol 142, pp 275-281, (2003)
- [6] C. Y. Chen, G. S. Lan, W. H. Tuan "Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and allumina" *Journal of the European ceramic society*, Vol 20, pp 2519-2525, (2000)
- [7] V. Viswabaskaran, F. D Gnanam, M. Balasubramanian "Mullite from clay-reactive alumina for insulating substrate application" *Applied clay science*, Vol 25, pp 29-35, (2004)
- [8] B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, and Y. Kagawa, "Light scattering in MgO-doped alumina fabricated by spark plasma sintering," *Acta Materialia*, Vol 58, pp 4527-4535, (2010)
- با استفاده از نسبت مساوی سوخت به اکسیدان و مواد اولیه نیترات آلومینیوم، اسید بوریک و سوخت گلاسیسین می‌توان با روش احتراقی به ماده افزودنی بورات آلومینیوم  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  دست یافت.
- در بدنه‌های حاوی فرمولاسیون پایه ۵۶ درصد وزنی آلومینای تبولار، ۲۰ درصد وزنی آلومینای گاما و ۲۴ درصد وزنی کائولن دیاموند پس از پخت در دماهای  $1550^\circ C$  به چگالی نسبی ۸۸٪ و فازهای اصلی کوراندوم و مولایت می‌توان رسید که استحکام خمشی حوالی ۳۸MPa داشتند.
- با افزودن بورات آلومینیوم به میزان ۵٪ وزنی به فرمولاسیون پایه و پخت در  $1550^\circ C$ ، استحکام خمشی به حدود ۳۲MPa و چگالی نسبی به حدود ۸۷٪ افت نمود که نشان از دیرگداز شدن سیستم داشت هرچند که در ریزساختار سوزن‌های مولایت بخوبی تشکیل شده بود.
- با افزودن ۲/۵ درصد بورات آلومینیوم و ۲/۵ درصد منیزیا به فرمولاسیون پایه پس از پخت در  $1550^\circ C$ ، استحکام خمشی به حدود ۱۱۵MPa و چگالی نسبی به حدود ۹۵٪ رسید که نشان از افزایش زینتر داشت. در ریزساختار این بدنه‌ها سوزن‌های طویل و کوتاه درهم تنیده مولایت و احتمالاً بورات آلومینیوم وجود داشت و در آنالیز فازی آن علاوه بر فازهای اصلی کوراندوم و مولایت و بورات آلومینیوم، فازهای فرعی بورات منیزیم ( $2MgO \cdot B_2O_3$ ) و آلومینوسیلیکات منیزیم ( $3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ) نیز وجود داشت.





- (2000)
- [19] M. M. Wash, R. M. Khattab, M. Awood "Thermo-mechanical properties of mullite/zirconia reinforced alumina ceramic composites " materials & design, Vol 41, pp 31-36, (2012)
- [9] L. Kong, T. Zhang, J. Ma, F. Boey, and R. Zhang, "Mullite phase formation in oxide mixtures in the presence of  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$ " Journal of alloys and compounds, Vol 372, pp 290-299, (2004)
- [10] M. Ozdemir, E. Celik, and U. Cocen, "Effect of viscosity on the production of alumina borate nanofibers via electrospinning ," Materiali in tehnologije, Vol 47, pp 735-738, (2013)
- [11] M. Fisch, T. Armbruster, D. Rentsch, E. Libowitzky, and T. Pettke, "Crystal-chemistry of mullite-type aluminoborates  $Al_{18}B_4O_{33}$  and  $Al_5BO_9$ : a stoichiometry puzzle," Journal of Solid State Chemistry, Vol 184, pp 70-80, (2011)
- [12] H. Luhrs " The influence of boron on the crystal structure and properties of mullite" PhD Thesis, university of Bremen, Germany, (2013)
- [13] R. X. Fisoher, H. schneider " crystal chemistry of borates and borosilicates with mullite-type structures: a review" European Journal of Mineralogy, Vol 20(5), pp 917-933, (2008)
- [14] I. E. Gonenli, G. L. Messing " Texturing of mullite by templated grain growth with aluminium borate Whiskers" Journal of the European Ceramic Society, Vol 21, pp 2495-2501, (2001)
- [15] I. M. Low, P. R. Mopherson "The structure and composition of Al-Si spinel" Journal of materials science letters, Vol 7, pp 1196-1198, (1999)
- [16] C. Duran, Y. Kemel. Tür " templated grain growth of textured mullite/zirconia composites" Materials letters, Vol 59, pp 245-249, (2005)
- [17] I. Erkin Gönenli and G. L. Messing, "Texturing of mullite by templated grain growth with aluminum borate whiskers," Journal of the European Ceramic Society, Vol 21, pp 2495-2501, (2001)
- [18] L. Montanaro, C. Perrot, C. Ensouf, G. Thellet, G. Fantazzi, A. Negro "sintering of industrial mullites in the presence of magnesia as a sintering aid" J. Am. Ceram. Soc, Vol 83[1], pp 189-96,