

تأثیر ذرات زیرکونیا بر سنتز کامپوزیت مولایت - زیرکونیا به روش هیدروترمال

وحید نوری، جعفر جوادپور، حمیدرضا صمیم، حمید دامن - خورشید
v.nouri7@gmail.com

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده:

این تحقیق با هدف بررسی اثر ذرات زیرکونیا بر تحولات فازی و ریزساختاری پودر کامپوزیتی مولایت-زیرکونیا سنتز شده به روش هیدروترمال انجام گرفته است. پودر مولایتی خالص با استفاده از کلرید آلومینیم و تتراتیل اورتوسیلیکات به عنوان منبع تأمین سل سیلیسی تهیه شد. برای تهیه پودر کامپوزیتی مولایت- (۲۰٪ وزنی زیرکونیا) نیز از کلرید زیرکونیم به عنوان منبع تأمین زیرکونیا استفاده شد. فرآیند هیدروترمال برای هر دو نمونه در شرایط یکسان فشار ۱۵ bar و مدت زمان ۲۰ ساعت انجام شد. نمونه‌های سنتز شده بعد از خشک شدن در ۸۰°C به مدت ۲۴ ساعت، در محدوده دمایی ۱۴۰۰-۶۰۰°C به مدت ۲ ساعت کلسینه شدند. ویژگی پودرهای سنتز شده به کمک روش‌های XRD، DTA/TGA و SEM-EDS مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) نشان می‌دهد که فاز مولایت ۲:۳ از طریق فاز ۷-۱ آلومینای نوع اسپینل میانی، در نمونه کامپوزیتی در دمای کلسیناسیون ۱۳۰۰°C و در نمونه مولایتی خالص در دمای کلسیناسیون ۱۴۰۰°C تشکیل می‌شود. نتایج آنالیز حرارتی (DTA/TGA) محدوده دمایی تشکیل فاز مولایت بدست آمده از آنالیز XRD را تأیید می‌کند. در پودر کامپوزیتی ذرات زیرکونیا عامل جلوگیری از رشد کریستال‌های فاز اسپینل و کاهش دمای تشکیل مولایت شناخته شد. مقایسه اندازه متوسط کریستالی فاز اسپینل دو نمونه، که با روش شرر محاسبه شده است، این امر را تأیید می‌کند. متوسط اندازه کریستالی فاز اسپینل در پودر کامپوزیتی و مولایتی خالص در دمای کلسیناسیون ۶۰۰°C به ترتیب ۷/۱ nm و ۸/۷ nm و در دمای کلسیناسیون ۱۳۰۰°C به ترتیب ۸/۱ nm و ۱۱۵ nm می‌باشد. براساس نتایج آنالیز EDS پودر کامپوزیتی دارای توزیع یکنواخت ذرات زیرکونیا در فاز زمینه مولایتی است.

۱- مقدمه

سرامیک‌های مولایتی دارای خواص مطلوب بسیاری همچون استحکام دمابالا و مقاومت خزشی عالی، پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب، ضریب انبساط و هدایت حرارتی پایین و چگالی کم هستند. با این وجود، چقرمگی شکست بدنه‌های مولایت خالص کم است [۱]. بهبود در خواص مکانیکی بویژه چقرمگی شکست سرامیک‌های مولایتی از طریق توزیع یکنواخت ذرات زیرکونیا در فاز زمینه مولایتی قابل دستیابی است. بعلاوه زیرکونیا به عنوان کاهش‌دهنده نقص مرز دانه‌ای و محدودکننده رشد دانه‌ها شناخته شده است [۲]. همچنین زیرکونیا دارای خواص فیزیکی و مکانیکی مناسبی همچون سختی، مقاومت سایشی، مدول الاستیک و دمای ذوب بالا است [۳]. بنابراین کامپوزیت‌های مولایت-زیرکونیا برای بهبود خواص مکانیکی و بویژه افزایش چقرمگی شکست این کامپوزیت‌ها ساخته می‌شوند [۴].

بطور کلی پذیرفته شده است که دو نوع پیش ماده مولایت وجود دارد. نوع I یا تک فاز که مولایتی شدن مستقیم از حالت آمورف را در دماهای کمتر از ۹۵۰°C نشان می‌دهد. نوع II یا دوفازی که مولایتی شدن را بالای ۱۲۰۰°C بوسیله واکنش آلومینای نوع اسپینل میانی^۱ با سیلیس نشان می‌دهد. نوع پیش ماده مولایت به مواد اولیه و شرایط سنتز وابسته است. نوع خاصی از پیش ماده مولایت دوفازی به عنوان ژل هیدرولیز شده سریع

¹ transient spinel-type alumina

یا پیش ماده نوع III شناخته می شود. این نوع پیش ماده تا بالای دمای حدود 950°C آمورف است و سپس آلومینای نوع اسپینل بعلاوه سیلیس را تشکیل می دهد و در آنها مولایتی شدن در بالای حدود 1200°C مشاهده می شود. استحاله های پیش ماده مولایت نوع II دوفازی شامل دو مرحله است: تحول فازهای آلومینای میانی نوع اسپینل "γ-آلومینا" در دمای حدود کمتر از 1200°C و تشکیل مولایت بوسیله واکنش γ-آلومینا و سیلیس در دمای حدود بالاتر از 1200°C [5]. بررسی بسیاری از محققین نشان می دهد فاز اسپینل به عنوان یک جزء یک آلومینوسیلیکات است و نه γ-آلومینا خالص [۶ و ۷]. سینتیک و مکانیزم کریستالیزاسیون مولایت از پیش ماده نوع II دوفازی در سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ بوسیله چندین گروه تحقیقاتی مورد مطالعه قرار گرفته است [5]. تمام بررسی ها نشان می دهند که تشکیل و رشد مولایت در پیش ماده های آلومینوسیلیکات دوفازی از طریق مکانیزم جوانه زنی و رشد صورت می گیرد. با این وجود مرحله کنترل کننده این فرآیند مورد بحث است [۸]. Wei و Halloran معتقدند که مولایت بوسیله یک واکنش حالت جامد مستقیم بین آلومینای میانی و فاز غیر کریستالی غنی از سیلیس با یک فرآیند متناوب کنترل شده با فصل مشترک و کنترل شده با نفوذ تشکیل می شود و سرعت رشد دانه های مولایت از رابطه $t^{0.63}$ تبعیت می کند [۹]. Sacks و همکارانش پیشنهاد می کنند که تشکیل مولایت از طریق انحلال آلومینیم در سیلیس آمورف با جوانه زنی و رشد همزمان مولایت پیش می رود [۱۰]. Sundaresan و Aksay سینتیک تشکیل مولایت از پیش ماده های دوفازی نوع II منتشر شده توسط Wei و Halloran را مجدداً آزمایش کردند. آنها تأکید کردند که سرعت رشد وابسته به زمان گزارش شده، با تحولات کنترل شده فصل مشترک- یا نفوذ- هماهنگ نیست، اما با مکانیزم انحلال و رسوب به خوبی هماهنگ است. براساس نظریه آنها ذرات آلومینا در فاز سیلیس حل شده و یک زمینه آلومینوسیلیکاتی تشکیل می شود. وقتی که غلظت آلومینای موجود در زمینه آلومینوسیلیکاتی از یک حد غلظت بحرانی بیشتر می شود، جوانه های مولایت تشکیل می شود [۱۱].

این تحقیق با هدف بررسی اثر ذرات زیرکونیا بر تحولات فازی و ریزساختاری پودر کامپوزیتی مولایت- زیرکونیای سنتز شده به روش هیدروترمال انجام گرفته است. مقایسه نتایج بدست آمده از آنالیزهای مختلف نمونه های کامپوزیتی مولایت- زیرکونیا با نتایج آنالیز نمونه های مولایت خالص، که در شرایط مشابه فرآیند هیدروترمال سنتز شده اند، تأثیر ذرات زیرکونیا را بر تحولات فازی و دمای تشکیل فاز مولایت و همچنین اندازه ذرات مولایت تشکیل شده مشخص می کند.

۲- فعالیت های تجربی

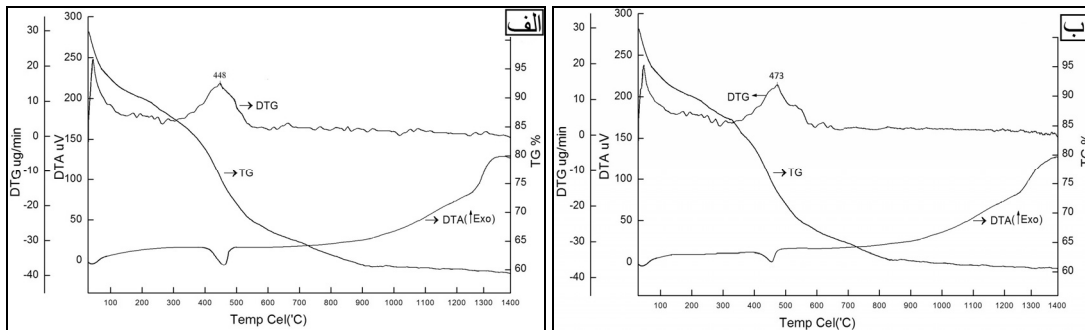
در این بررسی برای تهیه نمونه های کامپوزیتی و مولایتی خالص، از نمک کلرید آلومینیم دِهیدراته (AlCl_3) به عنوان منبع تأمین آلومینا و نمک کلرید زیرکونیم دِهیدراته (ZrCl_4) به عنوان منبع تأمین زیرکونیا و تترااتیل اورتوسیلیکات (tetraethylorthosilicate, TEOS) به عنوان منبع تأمین سیلیس استفاده شد. برای تهیه نمونه کامپوزیت مولایت- زیرکونیا (۲۰ درصد وزنی) ابتدا با اضافه کردن مقدار $6/6 \text{ ml}$ TEOS به محلول شامل $8/6 \text{ ml}$ آب و $10/5 \text{ ml}$ اتانول و $11/2 \text{ ml}$ محلول آمونیاک ۲۵٪ سل سیلیسی توسط فرآیند هیدرولیز بدست آمد. سپس سل سیلیسی تهیه شده به محلول آبی ۱ مولار نمک های کلرید آلومینیم و کلرید زیرکونیم اضافه شد. مقدار مواد اولیه بگونه ای انتخاب شد تا درصد وزنی زیرکونیا در نمونه کامپوزیتی ۲۰ درصد وزنی باشد و همچنین نسبت SiO_2 به Al_2O_3 در جزء مولایت بصورت ۳ به ۲ حفظ شود. سپس pH مخلوط سل و محلول نمک ها با اضافه

کردن آمونیاک به صورت قطره‌ای و در حین همزدن در pH=7 تنظیم شد. برای تهیه نمونه مولایتی خالص نیز ابتدا سل سیلیسی توسط هیدرولیز TEOS ۸/۳۲ml در محلول شامل آب، اتانول و آمونیاک با نسبت مشابه نمونه کامپوزیتی بدست آمد. سپس سل سیلیسی تهیه شده به محلول آبی ۱ مولار نمک کلرید آلومینیم اضافه شد بطوریکه نسبت Al_2O_3 به SiO_2 بصورت ۳ به ۲ حفظ شود. هر دو نمونه تهیه شده در مرحله قبل، به منظور اعمال همزمان فشار و دما در ظرف تفلونی ریخته و در دستگاه اتوکلاو مدل D30 ساخت شرکت Clave High Pressure تحت عملیات هیدروترمال در شرایط یکسان فشار $P=10\text{ bar}$ ($T=198^\circ\text{C}$) و زمان $t=20\text{ h}$ قرار گرفت. نمونه خارج شده از اتوکلاو دوبار با آب مقطر شسته و سپس در 80°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. هر دو نمونه خشک شده، در هاون به پودر تبدیل شد و پودر بدست آمده در دماهای ۶۰۰ و ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ و ۱۳۰۰ و 1400°C به مدت ۲ ساعت و با نرخ گرمایش ۵ درجه بر دقیقه تحت عملیات کلسیناسیون قرار گرفت. آنالیز حرارتی همزمان STA شامل آنالیزهای حرارتی DTA و TGA با نمونه شاهد آلومینا به منظور تعیین دمای تحولات فازها توسط دستگاه مدل Pirif Diamond ساخت شرکت Perkin Elmer انجام شد. نمونه‌های خشک شده بصورت پودری با نرخ گرمایش ۵ درجه بر دقیقه از دمای محیط تا دمای 1400°C در اتمسفر هوا تحت آنالیز قرار گرفتند. آنالیز تفرق اشعه-X (XRD) با هدف تعیین فازها و تحولات فازی توسط دستگاه SIMENS D500 diffractometer در گستره زاویه‌ای (2θ) ، ۵ تا 80° ، با پرتو اشعه $CuK\alpha$ (طول موج $1/0488\text{ nm}$)، ولتاژ ۳۰Kv، جریان ۲۵mA و سرعت اسکن ۲ درجه بر دقیقه انجام گرفت. متوسط اندازه کریستالی فازهای تشکیل شده، با استفاده از عرض پیک در نصف شدت بیشینه در آنالیز XRD، توسط رابطه شرر محاسبه شد. به منظور بررسی نحوه توزیع ذرات زیرکونیا در فاز زمینه مولایتی آنالیز EDS توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل VEGA\\TESCAN انجام گرفت. برای تهیه نمونه‌های آنالیز، پودر سنتز شده در استون دیسپرس شد و به منظور شکسته شدن آگلومره‌های تشکیل شده به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه التراسونیک، تحت امواج قرار گرفت. از سوسپانسیون تهیه شده قطره‌ای بر روی لام شیشه‌ای چکانده و پس از خشک شدن توسط لایه طلا پوشش داده شد.

۳- نتایج و بحث

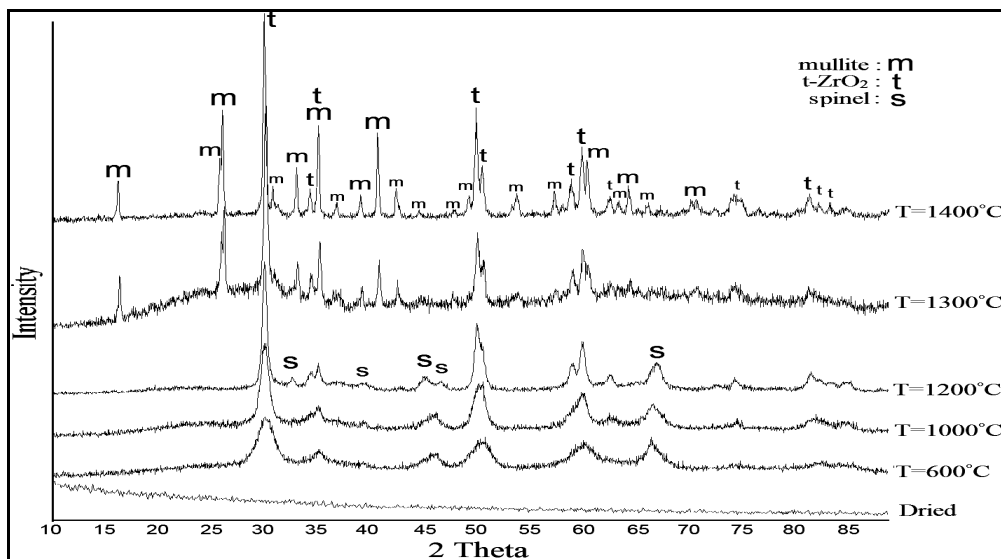
شکل (الف) و (ب) به ترتیب نمودار آنالیز حرارتی DTA/TGA نمونه کامپوزیتی و نمونه مولایتی خالص سنتز شده در فشار $P=10\text{ bar}$ و زمان $t=20\text{ h}$ را در محدوده دمای اتاق تا 1400°C نشان می‌دهد. منحنی TG در شکل (الف) و (ب) به ترتیب مربوط به نمونه کامپوزیتی و مولایتی کاهش وزن کل حدود ۴۱٪ و ۳۹٪ را در محدوده دمای محیط تا 1400°C نشان می‌دهد که ناشی از خروج آب‌های مولکولی و نیز آب ساختاری به شکل گروه‌های هیدروکسیل (OH) است. در هر دو نمونه کاهش وزن اولیه زیر 100°C ، همراه با یک پیک گرماگیر در منحنی DTA، ناشی از خروج آب جذب شده بصورت فیزیکی است. بالای دمای 100°C منحنی TG کاهش وزن پیوسته‌ای را در محدوده دمایی حدود 100°C تا دمای 400°C و بدون هیچ پیک گرماگیر یا گرمازا در منحنی DTA نشان می‌دهد. این امر خروج گروه‌های هیدروکسیل با باند ضعیف یا مولکول‌های آبی که در حفرات ساختاری جای دارند را مشخص می‌کند. مرحله سوم در محدوده دمایی 400°C تا 500°C کاهش وزنی را همراه با پیک گرماگیر در منحنی DTA نشان می‌دهد. این کاهش نیز ناشی از خروج گروه‌های OH پیوندی در ساختار، مربوط به Al^{3+} ، Si^{4+} و Zr^{4+} است. پس از این مرحله نیز کاهش وزن پیوسته در منحنی TG تا دمای 1400°C

مشاهده می‌شود. این کاهش وزن پیوسته در بازه دمایی $500-1400^{\circ}\text{C}$ ناشی از خروج گروه‌های هیدروکسیل باقی مانده است، که به تدریج از ساختار خارج می‌شوند.



شکل ۱- نمودار TGA-DTA (الف) کامپوزیت مولایت- زیرکونیا (ب) مولایت خالص، سنتز شده به روش هیدروترمال در $t=20\text{h}$, $P=15\text{bar}$

در هر دو نمودار تغییر شیب منحنی DTA در محدوده دمایی بالای 1200°C ، مربوط به تشکیل فاز مولایت است. نتایج مربوط به آنالیز DTA نمونه سنتز شده در این بررسی، مشابه نتایج آنالیز حرارتی مولایت خالص سنتز شده به روش هیدروترمال از مخلوط سل‌ها و مخلوط آلکوکسیدها است [۱۲]. اختلاف قابل توجه دیگری در منحنی DTA هر دو نمونه به جز اختلاف در ارتفاع پیک‌ها وجود ندارد که مشخص می‌کند اجزاء پودرها به صورت همگن توزیع شده‌اند. اگر زیرکونیای آبدار به صورت غیر همگن در یک زمینه آلومینوسیلیکاتی آبدار توزیع شود، دھیدراته شدن آن بطور جداگانه از آنچه در آلومینا رخ می‌دهد اتفاق می‌افتد و ممکن است منجر به تشکیل پیک گرماگیر دیگری شود [۱۳].



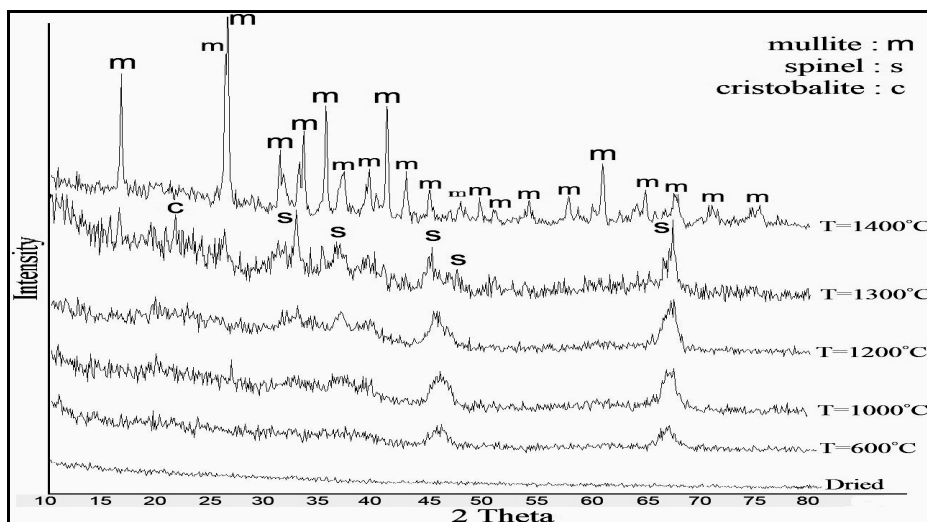
شکل ۲- الگوی XRD کامپوزیت مولایت- زیرکونیا سنتز شده به روش هیدروترمال در $t=20\text{h}$, $P=15\text{bar}$

شکل (۲) الگوی پراش اشعه X- نمونه کامپوزیتی مولایت- زیرکونیا در حالت خشک شده و نیز کلسینه شده را در دماهای 600 ، 1000 ، 1200 ، 1300 و 1400°C نشان می‌دهد. طیف XRD نمونه کامپوزیتی خشک شده، فاقد هرگونه پیک مشخصه است و مشخص می‌کند که نمونه خشک شده فاقد ساختارهای کریستالی کامل قابل

تشخیص توسط پراش اشعه-X است. طیف نمونه کامپوزیتی کلسینه شده در دمای 600°C شامل پیک‌های فازهای کریستالی زیرکونیای تتراگونال ($t\text{-ZrO}_2$) و همچنین اسپینل Al-Si است. نتایج این طیف و همچنین نتایج آنالیز STA ارائه شده در بالا نشان می‌دهند در نمونه با کلسیناسیون در 600°C با خروج گروه‌های هیدروکسیل و دهیدراته شدن، فاز اسپینل Al-Si و زیرکونیای تتراگونال تشکیل می‌شود. فاز اسپینل تشکیل شده در واقع فاز ۷-آلومینا میانی با مقداری سیلیس وارد شده در داخل ساختار آن می‌باشد [۷ و ۶]. نمونه کامپوزیتی در دمای کلسیناسیون 1000°C و 1200°C شامل فازهای کریستالی اسپینل و زیرکونیای تتراگونال است.

در دمای کلسیناسیون 1300°C فاز مولایت ۳:۲ با ساختار اورتورومبیک، با پیک مشخصه دارای انشقاق در حدود $2\theta = 26^{\circ}$ کاملاً مشخص است. این پیک‌ها مربوط به صفحات بلوری (۱۲۰) و (۲۱۰) مولایت ۳:۲ است [۱۴]. براساس نظریه Aksay و همکارش در مورد سینتیک تشکیل مولایت از پیش‌ماده‌های دوفازی، تشکیل مولایت از طریق فرآیند جوانه‌زنی و رشد اتفاق می‌افتد. برطبق این نظریه که اکثر محققین آن را تأیید کرده‌اند ذرات آلومینا در فاز سیلیس حل شده و زمینه آلومینوسیلیکاتی را تشکیل می‌دهند. با رسیدن غلظت آلومینا موجود در فاز آلومینوسیلیکاتی به حد بحرانی، کریستال‌های مولایت جوانه‌زنی و رشد می‌کنند [۱۱].

شکل (۳) الگوی پراش اشعه-X نمونه مولایتی خالص سنتز شده در حالت خشک شده و نیز کلسینه شده را در دماهای کلسیناسیون 600°C ، 1000°C ، 1200°C و 1400°C نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود نمونه خشک شده از لحاظ ساختاری آمورف و فاقد ساختارهای کریستالی کامل قابل تشخیص توسط پراش اشعه-X است. طیف پراش اشعه-X نمونه مولایتی کلسینه شده در محدوده دمایی بین 600°C تا 1200°C شامل پیک‌های مشخصه فاز اسپینل Al-Si است. در دمای کلسیناسیون 1300°C پیک‌های دو فاز اسپینل و مولایت ۳:۲ بطور همزمان مشاهده می‌شود. نکته قابل ملاحظه در مقایسه این نتایج با نتایج آنالیز فازی نمونه کامپوزیتی که در شرایط یکسان سنتز شده است، عدم حذف کامل فاز اسپینل و عدم تکمیل واکنش تشکیل مولایت در دمای 1300°C در نمونه مولایتی خالص است. بروز چنین پدیده‌ای در نمونه مولایتی، ناشی از رشد زیاد ذرات فاز اسپینل با افزایش دمای کلسیناسیون در محدوده دمایی 600°C تا 1200°C است، بطوریکه اندازه بزرگ کریستال‌ها و ذرات این فاز، باعث می‌شود انحلال کامل ذرات به زمان بیشتر و یا دمای کلسیناسیون بالاتر نیاز داشته باشد.



شکل ۳- الگوی XRD مولایت خالص سنتز شده به روش هیدروترمال در $t=20\text{h}$, $P=15\text{bar}$

براساس نظریه Aksay و همچنین نتایج مربوط به تحقیقات در مورد مکانیزم کریستالیزاسیون مولایت، به دام افتادن ذرات اسپینل انحلال نیافته در درون ذرات مولایت تشکیل شده باعث می شود، انحلال بخش باقی مانده نیاز به فرآیند نفوذ شیمیایی بلندبرد داشته و سخت تر صورت گیرد [۱۱ و ۸]. در طیف XRD نمونه در دمای 1300°C پیک مشخصه در حدود $2\theta = 22^{\circ}$ مربوط به فاز کریستوبالیت مشاهده می شود. عدم واکنش کامل فاز سیلیس آمورف با اسپینل برای تشکیل مولایت، باعث می شود فاز سیلیس آمورف باقی مانده، در حین سرد کردن نمونه از دمای بالا، بصورت کریستوبالیت کریستالیزه شود. در واقع رشد زیاد کریستال های اسپینل با افزایش دمای کلسیناسیون در نمونه مولایتی، باعث شده است که تا در دمای 1300°C ذرات آلومینا بطور کامل انحلال پیدا نکرده باشند، در حالیکه در نمونه کامپوزیتی وجود ذرات زیرکونیا مانع از رشد کریستال های اسپینل شده و این امر باعث می شود انحلال ذرات اسپینل ریز، به راحتی در دمای کمتر از 1300°C صورت گرفته و واکنش تشکیل مولایت تکمیل می شود. مقادیر مربوط به متوسط اندازه کریستالی فاز اسپینل در نمونه کامپوزیتی و مولایتی که در جدول (۱) ارائه شده است، این موضوع را کاملاً تأیید می کند. از اینرو مدت زمان طولانی تر کلسیناسیون و یا دماهای کلسیناسیون بالاتر، برای تکمیل واکنش نیاز است [۸]. بطوریکه در این مورد با افزایش دمای کلسیناسیون تا 1400°C واکنش تشکیل مولایت تکمیل می شود (شکل ۳).

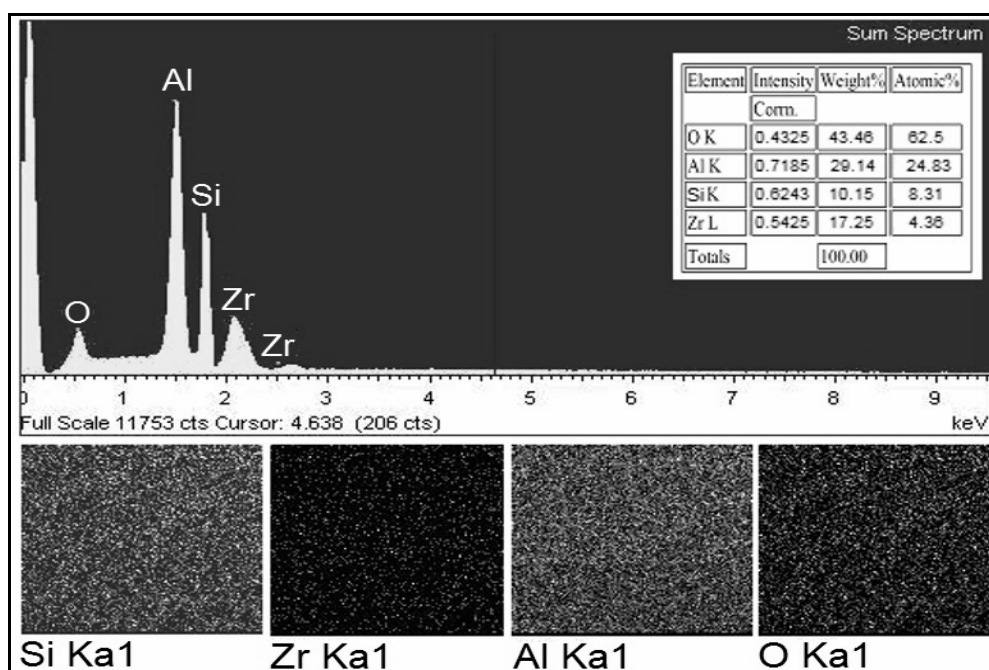
جدول (۱) مقادیر متوسط اندازه کریستالی فازهای اسپینل و مولایت را در نمونه کامپوزیتی و مولایتی سنتز شده در شرایط مشابه و در دمای کلسیناسیون مختلف نشان می دهد. متوسط اندازه کریستالی فاز اسپینل در پودر کامپوزیتی و مولایتی خالص در دمای کلسیناسیون 600°C به ترتیب $7/1\text{nm}$ و $8/7\text{nm}$ و در دمای کلسیناسیون 1200°C به ترتیب $8/1\text{nm}$ و 115nm می باشد. با توجه به داده های ارائه شده، افزایش زیاد متوسط اندازه کریستالی فاز اسپینل با افزایش دمای کلسیناسیون، در نمونه مولایتی خالص، کاملاً مشخص است. در حالیکه در نمونه کامپوزیتی این روند افزایش بسیار کند است.

جدول ۱- متوسط اندازه کریستالی در کامپوزیت (M-Z) و مولایت خالص (M) سنتز شده به روش هیدروترمال در $t=20\text{h}$, $P=15\text{bar}$

متوسط اندازه کریستالی (nm)				
مولایت		اسپینل		فاز
M	M - Z	M	M - Z	پودر دما ($^{\circ}\text{C}$)
...	...	8/7	7/1	600
...	...	49/3	14/5	1000
...	...	115	8/1	1200
40/8	19/3	35/1	...	1300

مقایسه نتایج مربوط به دو نمونه نشان می دهد که وجود ذرات زیرکونیا، دلیل رشد کم کریستال های اسپینل در نمونه کامپوزیتی است. در محدوده دمایی 1200 تا 1300°C کریستال های کوچک اسپینل تشکیل شده در نمونه کامپوزیتی، به راحتی در فاز زمینه حل شده و فاز مولایت در دمای 1300°C بطور کامل تشکیل می شود. در حالیکه در نمونه مولایتی خالص این کریستال ها به شدت رشد کرده و بزرگ می شوند و در نتیجه در دمای 1300°C بخشی از این فاز بصورت حل نشده باقی می ماند (شکل ۳).

شکل (۴) آنالیز EDS و نقشه نقطه‌ای پرتو X- نمونه کامپوزیتی مولایت- زیرکونیا سنتز شده در فشار $P=15\text{ bar}$ و $t=20\text{ h}$ و دمای کلسیناسیون 1300°C را نشان می‌دهد. براساس مقادیر درصد وزنی و اتمی عناصر ثبت شده در آنالیز EDS، درصد وزنی مولایت به زیرکونیا به صورت حدود ۷۷٪ وزنی مولایت- ۲۲٪ وزنی زیرکونیا محاسبه شد. مشاهده می‌شود که این مقادیر به درصد‌های محاسبه شده توسط مواد اولیه مصرفی برای سنتز نمونه کامپوزیتی (۸۰٪ وزنی مولایت- ۲۰٪ وزنی زیرکونیا) نزدیک است. نقشه نقطه‌ای عناصر موجود در نمونه کامپوزیتی نیز توزیع یکنواختی از عنصر زیرکونیم و در نتیجه زیرکونیا را در زمینه مولایتی نشان می‌دهد.



شکل ۴- آنالیز EDS و نقشه نقطه‌ای نمونه کامپوزیتی سنتز شده در شرایط $t=20\text{ h}$ ، $P=15\text{ bar}$ ، کلسینه شده در 1300°C

۴- نتیجه‌گیری

پودر کامپوزیت مولایت- زیرکونیا و همچنین مولایت خالص به روش سنتز هیدروترمال و با استفاده از کلرید آلومینیم، TEOS و کلرید زیرکونیم تهیه شدند. فاز مولایت ۳:۲، از طریق فاز ۷- آلومینای نوع اسپینل میانی، در نمونه کامپوزیتی در دمای کلسیناسیون 1300°C و در نمونه مولایتی خالص در دمای کلسیناسیون 1400°C تشکیل شد. در پودر کامپوزیتی ذرات زیرکونیا عامل اصلی رشد کم ذرات فاز اسپینل میانی و کاهش دمای تشکیل فاز مولایت است. در حالیکه در نمونه مولایتی رشد زیاد ذرات فاز اسپینل با افزایش دمای کلسیناسیون در محدوده دمایی ۶۰۰ تا 1200°C باعث می‌شود انحلال کامل این ذرات به زمان بیشتر و یا دمای کلسیناسیون بالاتر نیاز داشته باشد. نقشه نقطه‌ای عناصر موجود در نمونه کامپوزیتی نیز توزیع یکنواختی از عنصر زیرکونیم و در نتیجه زیرکونیا را در زمینه مولایتی نشان داد.

۵- مراجع

1. H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, "Structure and properties of mullite-A review", J. European Ceramic Society 28: 329-344(2008)

2. R. Gopi, K. Chandran, C. Patil, "Combustion synthesis and properties of mullite-zirconia composites", J. Materials Science 31: 5773-5779 (1996).
3. C. Kaya, J. He, X. Gu, E. Butler, "Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications", J. Microporous and Mesoporous Materials 54: 37-49 (2002).
4. S. Shukla, S. Seal, R. Vanfleet, "Sol-gel synthesis and phase evolution behavior of sterically stabilized nanocrystalline zirconia", J. Sol-Gel Science and Technology 27: 119-136 (2003).
5. H. Schneider, S. Komarneni, "Mullite", (Wiley, New York, 2005).
6. A. Chakraborty, S. Das, "Al-Si spinel phase formation in diphasic mullite gels", J. Ceramics International 29: 27-33 (2003).
7. H. Schneider, D. Voll, B. Saruhan, M. Schmticker, "Constitution of the γ -alumina phase in chemically produced mullite precursors", J. European Ceramic Society 13: 441-448 (1994).
8. E. Tkalcec, H. Ivankovic, R. Nass, H. Schmidt, "Crystallization kinetics of mullite formation in diphasic gels containing different alumina components", J. European Ceramic Society 23: 1465-1475 (2003).
9. W. Wei, J. Halloran, "Transformation kinetics of diphasic aluminosilicate gels", J. Am. Ceram. Soc 71: 581-587 (1988).
10. M. Sacks, K. Wang, G. Scheiffele, N. Bozkurt, "Activation energy for mullitization of a alumina/silica microcomposite particles", J. Am. Ceram. Soc. 79: 571-573 (1996).
11. S. Sundaresan, I. Aksay, "Mullitization of diphasic aluminosilicate gels", J. Am. Ceram. Soc 74: 2388-2392 (1991).
12. M. Suzuki, S. Hiraishi, M. Yoshimura, S. Somiya, "Preparation of mullite powder by calcination of the products hydrothermally treated from mixed alkoxide or mixed sol", Yogyo Kyokaishi. 92: 320-327 (1984).
13. S. Rajendran, H. Rossell, "Coprecipitation-derived mullite and mullite-zirconia composites", J. Materials Science 26: 5815-5822 (1991).
14. C. Osawa, C. Bertan, "Mullite formation from mixtures of alumina and silica sols: mechanism and pH effect", J. Braz. Chem. Soc 16: 251-258 (2005).