

بررسی اثر میزان و نوع بایندهای فسفاتی و کائولن بر استحکام و خواص فیزیکی جرمهای دیرگداز تعمیری زیرکنی

حمیدرضا رضایی^۱، رحیم نقی‌زاده، فرزین آریان پور

^۱دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

hrezai@iust.ac.ir

چکیده: جرمهای دیرگداز تعمیری زیرکنی (Zircon Patching Mix) محصولات حاوی زیرکن، کائولن و باندهای فسفاتی هستند که به روش مالشکی (Trowelling) در تعمیرات کوره‌های ذوب صنعت شیشه مصرف می‌شوند. مطالعه خواص این محصولات از لحاظ صنعتی و نیز تحولات فازی باندهای فسفاتی از اهمیت خاصی برخوردار است. در این پروژه تحقیقاتی پس از انتخاب فرمولاسیونهای مختلف حاوی زیرکن با دانه بندیهای متفاوت و افزودن مقادیر مختلف کائولن، ترکیبات حاوی P_2O_5 و آب، نمونه‌هایی ساخته شد. برای تامین P_2O_5 از هگزا متافسفات سدیم، تری پلی فسفات سدیم، فسفات دی هیدروژن آلومینیوم سدیم و اسید فسفریک استفاده شد. پس از تهیه نمونه‌های مناسب و خشک کردن و پخت آنها در دماهایی بین $1450^{\circ}C - 500^{\circ}C$ ، خواص فیزیکی و مکانیکی مطابق با استانداردهای ASTM اندازه‌گیری شد. نتایج حاکی از برتری باند تری پلی فسفات نسبت به سایر بایندهای فسفاتی از لحاظ خواص مکانیکی بود. همچنین نمونه‌های حاوی $10-7\%$ کائولن و $5-3\%$ P_2O_5 دارای خواص برتری نسبت به سایر نمونه‌ها بودند. در نهایت تعدادی از نمونه‌ها به منظور انجام بررسی های فازی و ریزساختاری مورد آنالیزهای میکروسکوپی (SEM+EDS) و پراش اشعه X (XRD) قرار گرفتند.

کلمات کلیدی: مواد دیرگداز، منولیتیک، جرم تعمیری، زیرکن، باند فسفاتی

۱- مقدمه

مواد دیرگداز بی‌شکل (Monolithic) مخلوطی از اگریگیت‌های دیرگداز و عوامل اتصال دهنده هستند که به صورت خشک و یا مرطوب عرضه می‌شوند. این مواد با روشهای مختلفی نظیر کوبیدن، ریختن، پاشیدن، ویریه کردن و یا مالشکی نصب می‌شوند و ممکن است قبل از کاربرد، عملیات خاصی بر روی آنها از قبیل عمل آوردن (Curing)، خشک کردن و یا زینتر اولیه انجام شود [۱]. مواد دیرگداز بی‌شکل علاوه بر اگریگیت‌های نسوز و عوامل اتصال دهنده، می‌توانند شامل مواد دیگری نظیر پودرهای بسیار ریز پرکننده، افزودنی‌هایی نظیر کمک زینتر، روانساز، الیاف و ... باشند. جدول ۱ انواع اصلی دیرگدازهای منولیتیک را نشان می‌دهد [۲ و ۳].

معمولاً دیرگدازهای بی‌شکل را از دیدگاه‌های مختلفی نظیر حالت فیزیکی، روش کاربرد، نوع گیرش، ترکیب شیمیایی، چگالی توده ای و نیز نوع استاندارد طبقه‌بندی می‌شوند. یکی از مهمترین روشهای طبقه‌بندی دیرگدازهای بی‌شکل براساس نوع و سازوکارهای گیرش آنها است. به طور کلی در نسوزهای بی‌شکل پس از نصب استحکام افزایش می‌یابد. عوامل استحکام دهنده نیز معمولاً شامل انواع مختلفی از مواد آلی و معدنی می‌باشند. جدول ۲ تقسیم‌بندی دیرگدازهای بی‌شکل را بر اساس مکانیزمهای گیرش آنها نشان می‌دهد [۲ و ۳]. عنصر زیرکونیوم از لحاظ فراوانی در پوسته زمین در رتبه ۲۱ می‌باشد. مواد اولیه حاوی زیرکونیوم در سه دسته مینرالهای حاوی دی اکسید زیرکونیوم (بادلیت)، ارتوسیلیکات زیرکونیوم (زیرکن) و ترکیبات پیچیده زیرکونیوم که عمدتاً سیلیکاتها هستند قرار می‌گیرند. زیرکن عموماً در سنگهای قلیایی و محصولات حاصل از تجزیه آنها یافت می‌شود. این ترکیب با فرمول $ZrSiO_4$ حاوی $67/2\%$ ZrO_2 و $32/8\%$ SiO_2 و سیستم



کریستالی تترائگونال با وزن مخصوص $4/56 \text{ gr/cm}^3$ می‌باشد. رنگ خالص آن بی‌رنگ است ولی به دلیل حضور ناخالصیهای مختلف انواع دیگری از آن در رنگهای زرد کم‌رنگ تا قهوه‌ای مایل به قرمز مشاهده شده است [۱۴].

جدول ۱- انواع اصلی دیرگدازهای منولیتیک [۳]

ماهیت	نوع جرم
جرم دیرگداز حاوی ذرات درشت و ریز و سیمان اتصالاتی مناسب که پس از مخلوط کردن با آب به وسیله ریختن، ویریه کردن و میله زنی نصب می‌شود.	جرمهای ریختنی
جرم دیرگداز حاوی ذرات درشت و ریز و عامل اتصالاتی مناسب که با ماشین پاش نصب می‌شود.	جرمهای پاشیدنی
جرم دیرگداز که بعد از مخلوط شدن با آب و یا چسب، پلاستیسیته مناسب پیدا می‌کند و با کوبیدن در موضع مورد نظر شکل داده می‌شود.	جرمهای پلاستیک
مشابه جرمهای پلاستیک ولی تا حدی سفت‌تر می‌باشد.	جرمهای کوبیدنی
جرمهایی که پس از عمل‌آوری با آب یا چسب حالت پلاستیک مناسبی برای انجام تعمیرات پیدا می‌کنند.	جرمهای تعمیری
جرمهایی که به حالت دوغاب در کوره تزریق می‌شوند.	جرمهای تزریقی
جرمهایی که بر روی سطح کار با ضخامت نازک به کار می‌روند.	پوشش‌های دیرگداز
مواد دیرگداز ریزی که پس از مخلوط کردن با آب برای اتصال آجرها یا اشکال دیرگداز بصورت ماله کشی به کار می‌روند.	ملات‌های دیرگداز

جدول ۲- تقسیم‌بندی نسوزهای منولیتیک براساس مکانیزم گیرش [۳]

ویژگی‌های گیرش	نوع جرم
گیرش هیدرولیک	جرمهای ریختنی، جرمهای پاشیدنی
گیرش در هوا	جرمهای پلاستیک، کوبیدنی، ملات‌ها
گیرش با گرم کردن	جرمهای پلاستیک، کوبیدنی
گیرش شیمیایی	ملات‌ها، ریختنی‌ها، پاشیدنی‌ها

از نظر شیمیایی زیرکن در HF و اسیدسولفوریک غلیظ حل می‌شود. ذخایر زیرکن در بستر رودخانه‌ها و سواحل دریا واقع شده و بر اثر هوازدگی سنگهای آتشفشانی به وجود می‌آیند. با استفاده از فرایندهای کانه‌آرایی و تغلیظ، ماسه زیرکنی با خلوص بالا (با اندازه $0/3$ و کمتر) به دست می‌آید که با آسیاب کردن ابعاد ذرات آن به زیر مش ۲۰۰ تا ۳۲۵ کاهش یافته و با نام Zircon Flour عرضه می‌گردد. معادن اصلی زیرکن در آمریکا، برزیل، استرالیا و هند می‌باشد. ماسه زیرکنی با چند درجه خلوص عرضه می‌گردد و معمولاً دارای آنالیز $65-66\% \text{ ZrO}_2$ ، $32-33\% \text{ SiO}_2$ و $0/3-0/5\% \text{ TiO}_2$ می‌باشند. همچنین مقداری HfO_2 نیز به صورت محلول جامد در آن وجود دارد. در جدول ۳ ترکیب شیمیایی چند نوع ماسه زیرکنی آورده شده است [۵].

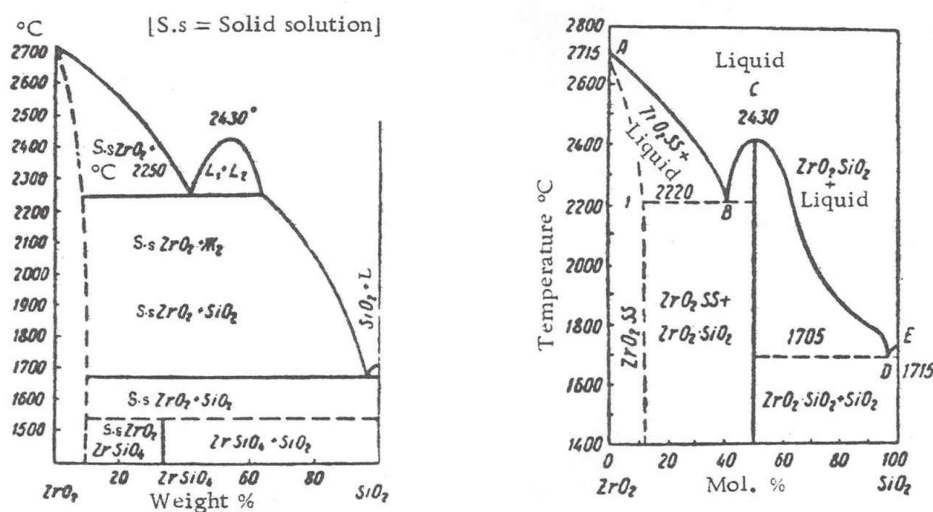
جدول ۳- آنالیز شیمیایی چند نوع ماسه زیرکنی [۵]

Compositions (%)	Australia		Malaysia	India
	East coast	West coast		
SiO_2	۳۲/۲۵	۳۲/۸۶	۳۱/۷۲	۳۱/۸۵
TiO_2	۰/۱۸	۰/۲	۰/۰۲	۰/۳۸
ZrO_2	۶۶/۵۳	۶۶/۰۲	۶۶/۸۳	۶۶/۵۱
Al_2O_3	۰/۲۷	۰/۲	۰/۳۵	۰/۳۷
Fe_2O_3	۰/۰۸	۰/۳۳	۰/۴۵	۰/۱۴
CaO	۰/۴۳	۰/۳۱	۰/۱	۰/۳۸
MgO	۰/۰۵	۰/۰۸	۰/۰۴	۰/۰۵
Na_2O	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۲
K_2O	-	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۲
L.O.I	۰/۱۹	۰/۱۱	۰/۲۸	۰/۲۴

مطابق دیاگرام فازی دوتایی $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ (شکل ۱) زیرکن در دمایی حدود 1700°C به مذاب و محلول



جامد ZrO_2 تجزیه شده و ذوب کامل آن در دمایی بالاتر از $2250^\circ C$ روی می‌دهد. اگر محصولات حاصل از تجزیه به آرامی سرد شده و یا مجدداً در دمایی بین $1500^\circ C$ - $1400^\circ C$ حرارت داده شوند به زیرکن تبدیل می‌شود [۶].



شکل ۱- دیاگرام دوتایی $[2]ZrO_2 - SiO_2$

زیرکن در محصولات دیرگداز مختلفی نظیر بوته‌ها، نازلها و آجرهای ذوب و ریخته‌گری شده (ZAS) استفاده می‌گردد. سیمانهای زیرکنی از زیرکن آسیاب شده و افزودن ۱۰ درصد رس و چسب سیلیکات سدیم تهیه می‌شوند. این سیمانها را می‌توان به عنوان ملات در آجرچینی دیرگدازهای اسیدی به کار برد [۷]. جرملهای تعمیری زیرکنی شبیه به سیمانهای زیرکنی می‌باشند. اما علاوه بر زیرکن و رس از شاموت و آلومینا به عنوان مواد اولیه و علاوه بر چسب سیلیکات سدیم از چسبهای فسفاتی نیز به عنوان بایندر می‌توان استفاده نمود. دانه‌بندی جرملهای تعمیری از سیمانهای زیرکنی درشت‌تر است. در جدول ۴ آنالیز و خواص نوعی جرم تعمیری زیرکنی آورده شده است [۸].

جدول ۴- آنالیز و خواص نوعی جرم تعمیری زیرکنی [۸]

Zetramur SP	کد تجاری
زیرکن	ماده اولیه اصلی
آنالیز شیمیایی جرم (% وزنی)	
۵۸	ZrO_2
۳۳	SiO_2
۳	Al_2O_3
۰-۰/۲۵	دانه‌بندی (mm)
۳۶	دیرگدازی (SK)
۱۳۰۰	دمای زینتر ($^\circ C$)
۱۳-۱۸	مقدار مایع مورد نیاز برای ۱۰۰ kg جرم خشک (liters)

۱-۱- انواع اتصالات

به طور کلی به منظور ایجاد استحکام مناسب در بدنه‌های سرامیکی، از انواع مختلف چسبها جهت ایجاد اتصال استفاده می‌شود. تقسیم‌بندی انواع اتصالات با روشها و تعاریف مختلف صورت می‌گیرد. اتصالات واکنشی (شیمیایی) در اثر انجام واکنش شیمیایی بین اجزاء غیر آبی حاصل می‌شوند که مهمترین آن واکنش اسیدسولفوریک با مواد سیلیکاتی و یا اکسیدی است. همچنین چسبهای سیلیکاتی و رزینها نیز در این

دسته‌بندی قرار می‌گیرند. اتصالات حاصل از رسوب از محلول و یا سوسپانسیونهای کلوئیدی با تنظیم PH، غلظت سایر یونها و یا گرم کردن ژلهای اولیه حاصل شده و در واقع جامداتی غیربلورین هستند. مهمترین دسته این اتصالات ترکیبات سیلیکات اتیل و سیلیکات سدیم می‌باشند. اتصالات هیدرولیک در اثر گیرش ناشی از فرآیند هیدراسیون بوجود می‌آیند. انواع عمده این باندها شامل سیمانهای پرتلند، آلومینایی، سیلیکاتی و باریمی هستند. اتصالات سرامیکی در اثر انجام واکنش زینتر در دیرگدازهای حاوی گداز آور و یا پودرهای فلزی به وجود می‌آیند. همچنین اتصالات چسبی، در اثر افزودن مواد آلی نظیر دکستین، صمغ عربی، کربوکسی متیل سلولز (CMC)، پلی وینیل الکل (PVA) و یا رزینهای خاص تولید می‌شوند. اتصالات انعقادی نیز شامل پودرهای ریز دانه رسی و یا اکسیدی، سلهای سیلیسی، آلومینایی و ... می‌باشند. [۹-۱۲]

۱-۱-۱- انواع باندهای فسفاتی

۱-۱-۱-۱- اسید فسفریک

اسید فسفریک و یا اسید ارتوفسفریک (H_3PO_4) با نقطه ذوب $42/35^{\circ}C$ و وزن مخصوص $1/88 \text{ gr/cm}^3$ در دمای محیط کریستال‌هایی با سیستم رمبیک را تشکیل می‌دهد. اسید فسفریک معمولاً بصورت محلول‌های آبی با غلظت‌های ۷۰-۸۵٪ عرضه می‌شود. در جدول ۵ خواص انواع اسید فسفریک تجاری آورده شده است [۱۳].

۱-۱-۱-۲- فسفاتها

فسفاتها ترکیباتی هستند که در آن اتمهای فسفر به وسیله چهاروجهی‌های اکسیژنی احاطه شده‌اند. این چهاروجهی‌ها می‌توانند اتمهای اکسیژنی خود را تا سه گوشه به اشتراک بگذارند. در فسفاتهای بلورین، زاویه O-P-O در تتراهدرال‌ها ۹۵-۱۲۵ درجه و زاویه O-P-O مابین تتراهدرال‌ها ۱۸۰-۱۲۰ درجه می‌باشد. معمولاً نمایش فسفاتها بصورت ترکیب استوکیومتری اکسیدی است. برای نامگذاری فسفاتها نسبت مولی (R) از تقسیم مجموع مولهای اکسیدهای کاتیونی (Na_2O, K_2O, CaO, H_2O) به اکسیدهای آنیونی (P_2O_5) مطابق جدول ۶ محاسبه می‌شود [۱۴ و ۱۵].

جدول ۵- خواص انواع اسید فسفریک‌های تجاری [۱۳]

اسید فسفریک (%)	۷۵	۸۰	۸۵	۱۰۵
مورد				
% اسید فسفریک (H_3PO_4)	۷۵/۱	۸۰/۳	۸۵/۵	۱۰۵/۱
P_2O_5 (%)	۵۴/۴	۵۸/۲	۶۱/۹	۷۶/۱
چگالی ($15,5^{\circ}C, \text{gr/cm}^3$)	۱/۵۷	۱/۶۳	۱/۶۸	۱/۹۳
گرمای ویژه ($\text{cal/gr } ^{\circ}C \text{ at } 21^{\circ}C$)	۰/۴۸	۰/۴۶	۰/۴۴	۰/۳۷
ویسکوزیته ($\text{cp at } 25^{\circ}C$)	۱۲	۱۷	۲۳	۴۴۰
نقطه ذوب ($^{\circ}C$)	-۱۷/۵	+۴/۶	+۲۱/۱	+۱۶

جدول ۶- نامگذاری فسفاتها براساس نسبت مولی (R) [۱۴]

۳	ارتوفسفات
۲-۳	مخلوط ارتوفسفات و پیروفسفات
۲	پیروفسفات
۱-۲	پلی فسفاتهای خطی
۱	متافسفات

۱-۱-۱-۳- فسفاتهای سدیم

فسفاتهای سدیم دو عملکرد روانسازی و چسبندگی می‌توانند داشته باشند. افزودن مقدار کمی از این فسفاتها

به دوغاب سرامیکی موجب کاهش ویسکوزیته آن می‌گردد. از طرف دیگر فسفاتهای سدیم در واکنش با ترکیبات حاوی فلزات قلیایی خاکی نظیر MgO و CaO موجب انعقاد آنها می‌شود. کاربرد فسفاتهای سدیم در دیگرگازها به مقدار زیاد، به دلیل نقطه ذوب اندک آنها چندان مطلوب نیست [۱۶].

۱-۱-۱-۴- فسفاتهای آلومینیم

فسفاتهای آلومینیم شامل ترکیبات بسیاری (بیش از ۵۰ عدد) می‌باشند. از بین فسفاتها، عمده‌ترین چسب دیرگداز مورد استفاده، منوالومینیم فسفات ($Al(H_2PO_4)_2$) و یا بطورمختصر MAP می‌باشد که به دلیل حلالیت در آب، استحکام چسبی و پایداری مطلوب دارد. فسفات منوالومینیم به وسیله واکنش اسید فسفریک با هیدروکسید آلومینیم در دماهای $100-200^\circ C$ تولید می‌شود و نسبت مولی Al_2O_3 به P_2O_5 در آن $0/33$ می‌باشد. معمولاً این فسفات بصورت محلولهایی اسیدی با غلظت‌های مختلف عرضه می‌شود. برای سخت شدن منوالومینیم فسفات بایستی دمای آن تا $100^\circ C$ افزایش یابد. ولی از آنجاکه این ترکیب جاذب رطوبت می‌باشد دمای آن را بایستی تا $350^\circ C$ افزایش داد تا ترکیبی غیرجاذب رطوبت حاصل گردد [۱۷].

۱-۱-۱-۵- فسفاتهای آمونیم

کاربرد فسفاتهای مختلف آمونیم نظیر $(NH_4)_3PO_4$ ، $(NH_4)_2HPO_4$ ، $(NH_4)H_2PO_4$ در مخلوطهای آلومینایی و بدنه‌های قلیایی گزارش شده‌است. این ترکیبات فسفاتی همراه با فسفات آلومینیم و یا فسفات اوره نیز به کار می‌روند [۱۷].

۲- روش کار

هدف از انجام این پروژه بررسی پارامترهای موثر در فرایند ساخت و خواص جرمهای تعمیراتی باند فسفاتی زیرکنی بود. بنابراین ابتدا با توجه به منابع مطالعاتی و بررسی نمونه‌های خارجی موجود، فرمولاسیونهای مختلفی طراحی گردید که تفاوت آنها در درصد کائولن و نوع بایندر مصرفی بود. ابتدا با توجه به آنالیز شیمیایی نمونه خارجی (جدول ۴) و آنالیز مواد اولیه مصرفی (جدول ۷)، فرمولاسیون نمونه‌ها مطابق جدول ۸ طراحی گردید.

جدول ۷- آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی

L.O.I	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	نوع ماده
۱۲/۶	۰/۱	۰/۶۵	۰/۲	--	۰/۸۳	۳۷	۴۷/۳۵	کائولن (زتلینت)
۰/۳	--	--	--	۶۶	۰/۱	۰/۶	۳۳	زیرکن (جانسون متی)

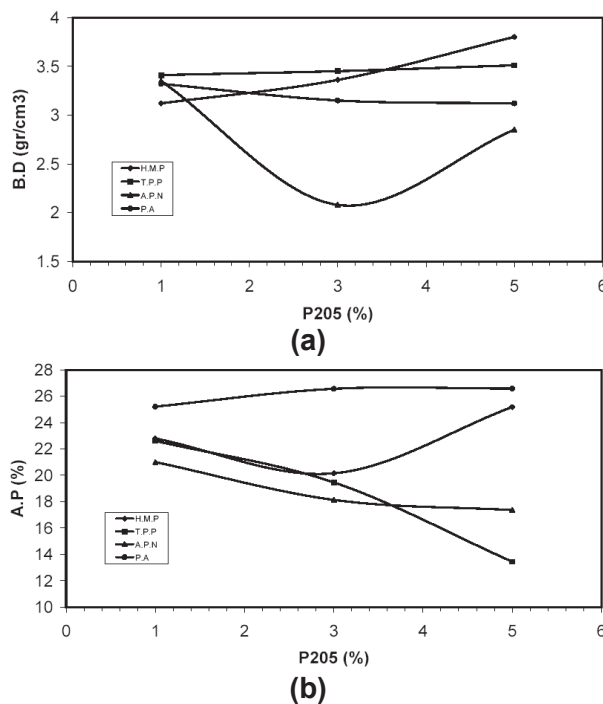
جدول ۸- مواد اولیه مصرفی و محدوده فرمولاسیون نمونه‌ها

نام ماده اولیه	دانه‌بندی	درصد وزنی
زیرکن	(Mesh) -۳۵۰	۷۰
زیرکن	۵ μm	۲۰-۳۰
کائولن زتلینت	(Mesh) -۶۰	۰-۱۰
P ₂ O ₅	--	۱-۵

در این تحقیق از چهار نوع بایندر فسفاتی مختلف استفاده شد. به منظور بررسی تاثیر هر یک از آنها بر خواص محصول، میزان ورود P₂O₅ از هر یک از بایندها به عنوان معیار درصد افزودن هر یک در نظر گرفته شد. به منظور تامین P₂O₅ از هگزا متا فسفات سدیم ($Na_2O.6P_2O_5$)، تری پلی فسفات سدیم ($Na_2O.3P_2O_5$)، آلومینا فسفات سدیم ($NaAl(H_2PO_4)$) و اسید فسفریک (H_3PO_4) استفاده گردید. در این تحقیق ابتدا میزان و نوع بایندر مناسب تعیین گردید و سپس درصد بهینه کائولن مشخص شد. بنابراین در قسمت اول نمونه‌هایی فاقد کائولن و حاوی ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی P₂O₅ ورودی از هر چهار نوع بایندر



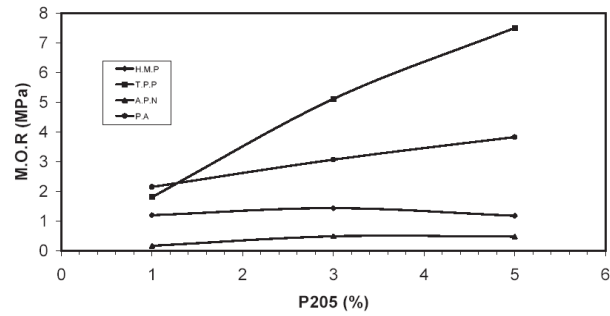
مصرفی ساخته شد. از آنجا که بایندهای هگزا متا فسفات سدیم، تری پلی فسفات سدیم و آلومینا فسفات سدیم به صورت پودر می باشند، برای اضافه کردن آنها به بیج ابتدا هر کدام با نسبت مولی برابر در آب گرم حل شده و سپس به بیج اضافه گردیدند. همچنین به منظور همگن شدن بهتر مواد عمل نگهداری (aging) به مدت ۱۰ ساعت در دمای محیط و محفظه بسته انجام شد. سپس نمونه های مورد نظر در قالبهای گچی با ابعاد $12 \times 23 \times 20$ mm شکل داده شدند. پس از آن نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در قالب نگهداری شده تا قسمتی از رطوبت خود را از دست داده و گیرش اولیه در آنها انجام شود. سپس نمونه ها از قالب خارج و وارد خشک کن شدند. عملیات خشک کردن در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت و سپس عملیات زینتر و پخت در کوره الکتریکی و دماهای ۵۰۰، ۱۲۰۰ و 1450°C به مدت ۳ ساعت و سرعت گرمایش 150°C/h انجام گردید. خواص فیزیکی (چگالی توده ای و تخلخل ظاهری) نمونه های پخته شده در دمای 1450°C (از حداقل ۵ نمونه) طبق استاندارد (ATSM C20-97) اندازه گیری و میانگین نتایج در نمودارهای شکل ۲ گزارش گردید. سپس استحکام خمشی سرد (M.O.R) کلیه نمونه های پخته شده با استفاده از دستگاه استحکام سنج (Schenk) مطابق با استاندارد (ASTM C133-97) اندازه گیری شد. میانگین نتایج (از حداقل ۵ نمونه حاصله) در نمودارهای شکل ۳ رسم گردید. در این جداول و نمودارها عبارات T.P.P، A.P.N، P.A و H.M.P به ترتیب به اختصار بیانگر بایندهای هگزا متا فسفات سدیم، تری پلی فسفات سدیم، آلومینا فسفات سدیم و اسید فسفریک می باشند.



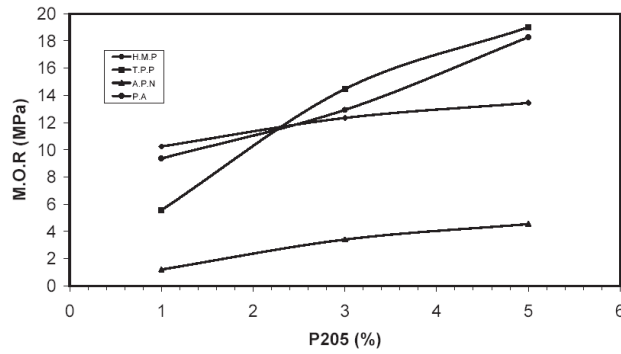
شکل ۲- تغییرات چگالی توده ای (a) و تخلخل ظاهری (b) در برابر درصد P₂O₅ و نوع بایندها پس از پخت در دمای 1450°C

پس از پایان مرحله اول و مشخص شدن نوع و درصد P₂O₅ حاصل از بایندها مناسب (۵٪ وزنی P₂O₅ حاصل از T.P.P)، در مرحله دوم به منظور بررسی اثر افزودن کائولن بر خواص محصول، نمونه هایی با درصد های مختلف کائولن که هر یک دارای ۵٪ P₂O₅ حاصل از بایندها T.P.P بودند، مطابق روال نمونه های قبلی ساخته و خواص فیزیکی و مکانیکی آنها اندازه گیری گردید. اشکال ۴ و ۵ نتایج آزمایش های انجام شده را نشان می دهد. همچنین به منظور شناسایی فازهای مینرالی موجود در نمونه ها، از روش آنالیز اشعه X با استفاده از دستگاه (X-Ray Philips X-Pert) استفاده گردید.

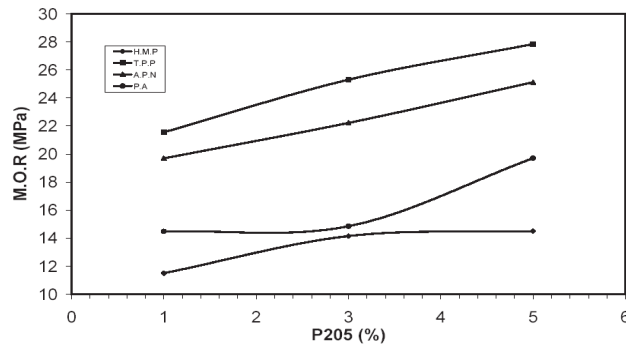




(a)



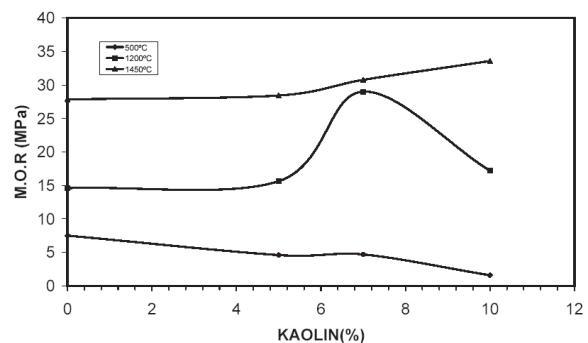
(b)



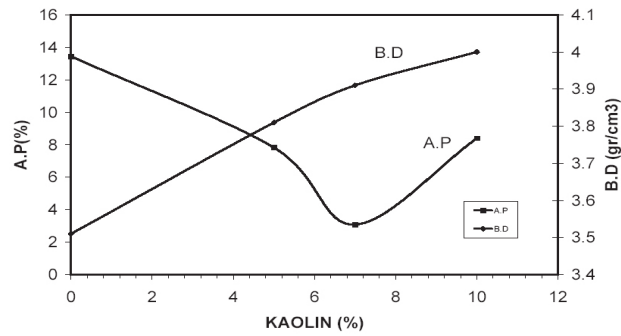
(c)

شکل ۳- تغییرات استحکام خمشی سرد در برابر درصد P₂O₅ و نوع بایندر پس از پخت در دماهای (a) ۵۰°C، (b) ۱۲۰°C و (c) ۱۴۵°C

شکل ۷ الگوی حاصل از پراش اشعه X نمونه حاوی ۵٪ P₂O₅ حاصل از بایندر T.P.P. و ۱۰٪ کائولن پخته شده در دمای ۱۴۵۰°C را نشان می‌دهد. همچنین به منظور بررسی ریزساختار و موقعیت اگریگیتها و فاز پیوندی، سطح یک نمونه حاوی ۵٪ P₂O₅ حاصل از بایندر T.P.P. و ۱۰٪ کائولن پخته شده در دمای ۱۴۵۰°C با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM+EDS Cambridge 360) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آنالیز EDS از نواحی خاصی از سطح ریزساختار انجام شد. شکل ۸ ریز ساختار اگریگیتها و فاز پیوندی را در بزرگنمایی‌های مختلف و شکل ۹ آنالیزهای EDS از نواحی مربوطه را نشان می‌دهد.



شکل ۴- تغییرات استحکام خمشی سرد با افزایش درصد کائولن در نمونه های حاوی ۵٪ P₂O₅ حاصل از T.P.P. پس از پخت در دماهای مختلف

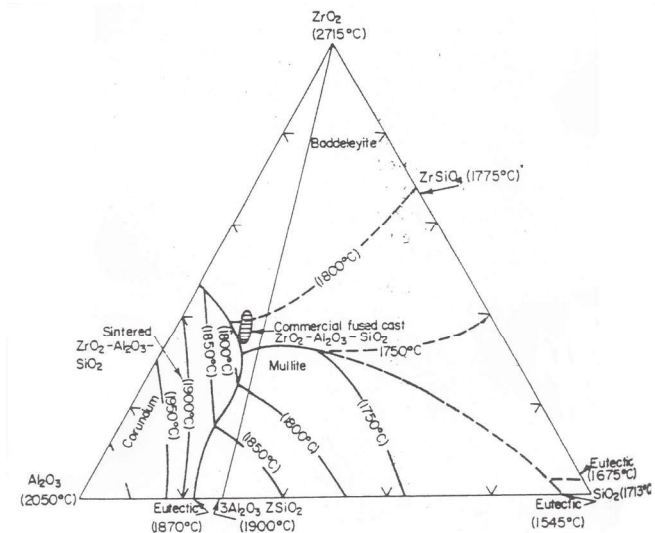


شکل ۵- تغییرات چگالی توده ای و تخلخل ظاهری با افزایش درصد کائولن در نمونه های حاوی ۵٪ P_2O_5 حاصل از T.P.P. پس از پخت در $1450^{\circ}C$

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- تعیین نوع و درصد بایندر مناسب

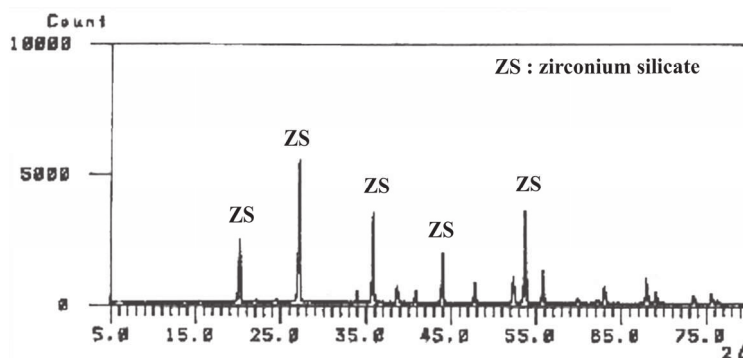
نمودارهای شکل (a) و (b) ۲ تغییرات چگالی توده ای و تخلخل ظاهری نمونه های ساخته شده را با افزایش درصد P_2O_5 در دمای $1450^{\circ}C$ نشان می دهد. ملاحظه می شود که میزان چگالی توده ای در اغلب نمونه ها در محدوده $3.5-3.9 \text{ gr/cm}^3$ است. ضمن آنکه در نمونه حاوی بایندر A.P.N مقادیر دانسیته پایینی مشاهده می گردد. با توجه به شکل (b) ۲ میزان تخلخل ظاهری نمونه ها در محدوده ۱۸-۲۶٪ می باشد. اما با افزودن ۵٪ وزنی P_2O_5 حاصل از بایندر T.P.P مقدار تخلخل تا ۱۳٪ نیز کاهش یافته است. نمودارهای شکل ۳ نتایج حاصل از اندازه گیری استحکام خمشی سرد نمونه های حاوی بایندرهای مختلف با درصدهای متفاوت P_2O_5 را که فاقد کائولن هستند نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود با افزایش درصد P_2O_5 و دمای پخت، استحکام خمشی سرد نیز افزایش یافته است. ضمن آنکه بایندر T.P.P در اغلب موارد بیشترین استحکام را به دست داده است. در دمای $500^{\circ}C$ استحکامهای بالای ۵ MPa با افزودن ۳-۵٪ P_2O_5 حاصل از بایندر T.P.P حاصل شده است. به نظر می رسد که در این دما باندهای فسفاتی که بیشتر شامل فازهای فسفات هیدروژن آلومینیوم و یا فسفات هیدروژن زیرکونیوم آمورف و یا کریستالین هستند، وجود داشته باشند. از آنجا که گزارش شده است این فازها بیشتر پس از خشک شدن نمونه در دماهای پایین (به عنوان مثال $110^{\circ}C$) تشکیل می شوند، احتمال دارد به دلیل افزایش دما مقداری از آنها تجزیه و یا دهیدراته شده و بنابراین استحکام نمونه ها در این دما کمتر از دمای محیط می باشد [۸]. همچنین نتایج حاکی از آن است که استحکامهای حاصل از افزودن بایندر A.P.N بسیار پایین می باشند. شکل (b) ۳ استحکام خمشی نمونه ها را پس از پخت در دمای $1200^{\circ}C$ نشان می دهد. در این دما وقوع پدیده زینتر اولیه و حضور فازهای فسفاتی باعث افزایش استحکام شده است. در این دما نیز بایندرهای T.P.P و P.A مقادیر ۳-۵٪ وزنی P_2O_5 استحکامی بیش از ۱۳ MPa را ایجاد کرده اند. این روند در مورد نمونه های پخته شده در $1450^{\circ}C$ شدت یافته و در نمونه های حاوی ۵٪ وزنی P_2O_5 حاصل از بایندر T.P.P استحکامی بیش از ۳۸ MPa حاصل شده است. بنابر این با توجه به نتایج حاصل از اندازه گیریهای خواص فیزیکی و مکانیکی چنین به نظر می رسد که استفاده از ۳-۵٪ وزنی P_2O_5 حاصل از بایندرهای T.P.P و یا P.A در ساخت جرمهای تعمیری باند فسفاتی زیرکونی مناسب باشد. هر چند گزارش شده است که افزودن مقادیر بیش از حد بایندرهای فسفاتی می تواند تاثیرات منفی بر خواص مکانیکی گرم محصول داشته باشد [۱۴]. ضمن آنکه باید توجه نمود حضور مقادیر بیش از حد بایندرهایی نظیر اسید فسفریک در نمونه ها ممکن است با توجه به وجود ناخالصی های فلزی حاصل از مواد اولیه و یا فرایند تولید، پدیده تشکیل حبابهای گاز هیدروژن و تخریب قطعه را تشدید نماید [۱۷].



شکل ۶- دیاگرام فازی سه تایی
[۱۳] $ZrO_2-SiO_3-Al_2O_3$

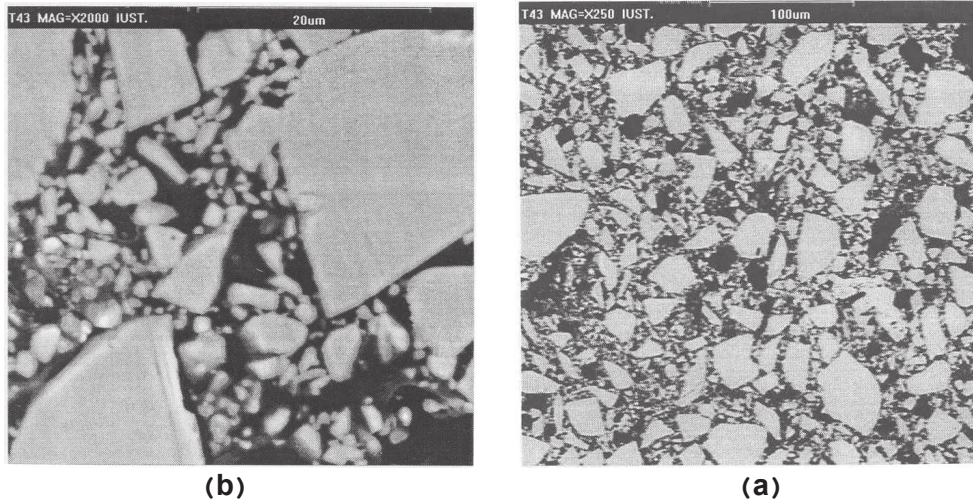
۲-۳- تعیین درصد بهینه افزودن کائولن

در ادامه این تحقیق به منظور شناسایی اثر افزودن کائولن بر خواص محصول، این ماده به صورت پودر و در درصدهای ۵، ۷ و ۱۰ به نمونه‌ها اضافه و خواص فیزیکی و مکانیکی آنها با یکدیگر مقایسه گردید. ضمن آنکه باید یادآور شد در این بخش مقدار ۵٪ P_2O_5 حاصل از بایندر T.P.P در تمامی نمونه‌ها ثابت در نظر گرفته شد. شکل ۴ تغییرات استحکام نمونه‌ها را با افزایش درصد کائولن در دماهای پخت مختلف و شکل ۵ تغییرات خواص فیزیکی نمونه‌ها را با افزایش درصد کائولن پس از پخت در دمای $1450^\circ C$ نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌گردد با افزایش درصد کائولن در نمونه‌های پخته شده در $500^\circ C$ کاهش تدریجی استحکام مشاهده شده است. در حالیکه این روند در نمونه‌های پخته شده در $1200^\circ C$ و $1450^\circ C$ منجر به افزایش استحکام مکانیکی شده است. با توجه به دیاگرام سه جزئی شکل ۶ ملاحظه می‌گردد که این ترکیب از کائولن زلتیتز و زیرکن، در دیاگرام سه جزئی $SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ در روی خطی بین نقاط با ترکیب ۶۷٪ ZrO_2 و ۳۳٪ SiO_2 و نقطه با ترکیب ۶۰٪ ZrO_2 ، ۳۵٪ SiO_2 و ۴٪ Al_2O_3 می‌باشند. این ترکیبات در دیاگرام مثلثی $ZrO_2-SiO_2-3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ و با نسبت بالای کائولن قرار می‌گیرند. با اضافه شدن P_2O_5 به این سیستم علاوه بر فازهای فوق، فازهای فسفات آلومینیوم، فسفات سیلیکات آلومینیوم و یا فسفات زیرکونیوم و ... نیز وجود خواهند داشت. فاز مولایت از دو منشاء می‌تواند حاصل گردد که یکی تجزیه کائولنیت و تبدیل آن به متاکائولن و در نهایت اسپینل سیلیکاتی و مولایت است و دیگری تجزیه زیرکن در دمای بالاتر از $1550^\circ C$ و واکنش سیلیس حاصل از آن با Al_2O_3 موجود در فاز شیشه می‌باشد. مقادیر استحکام برای باندهای تری پلی فسفات سدیم حاوی P_2O_5 ۵٪ و ۱۰-۷٪ کائولن پس از پخت در $1450^\circ C$ برابر $27/83-33/58$ MPa می‌باشد. به نظر می‌رسد که در این دما فرایند زینتر بیشتر روی داده و احتمال تشکیل فاز مولایت به مقدار کافی وجود دارد.



شکل ۷- الگوی پراش اشعه X (XRD) حاصل از نمونه حاوی ۵٪ P_2O_5 حاصل از T.P.P پس از پخت در $1450^\circ C$

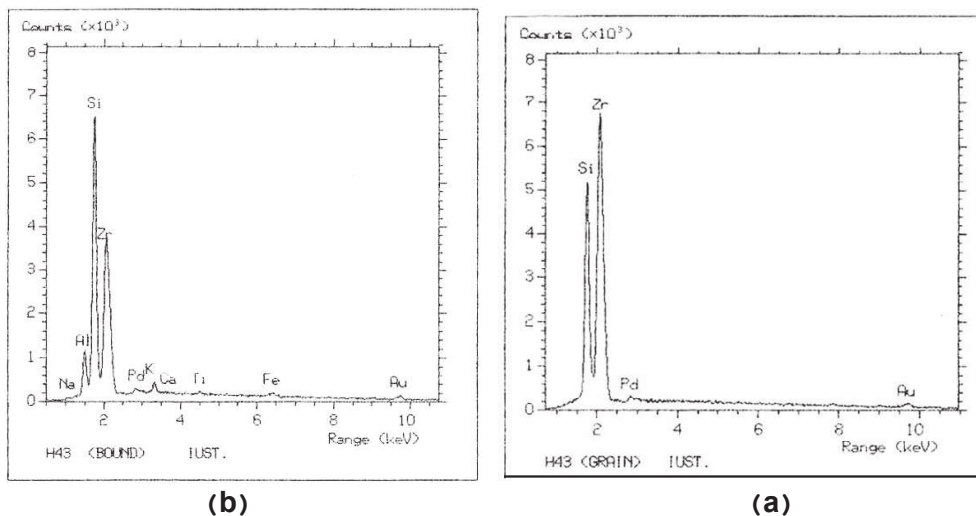




شکل ۸- تصویر SEM از ریزساختار اگریگیت‌های زیرکن در بزرگنمایی های (a) ۲۵۰ و (b) ۲۰۰۰ برابر

۳-۳- بررسی های فازی و ریزساختاری

شکل ۷ آنالیز فازی نمونه حاوی ۵٪ بایندر T.P.P و ۱۰٪ کائولن پخته شده در دمای ۱۴۵۰ °C را نشان می دهد. همانطور که در این تصویر ملاحظه می گردد پیکمهای مربوط به فاز سیلیکات زیرکونیوم قابل مشاهده است. البته امکان تشکیل مقداری فاز مولایت نیز در بدنه ها وجود دارد که به دلیل مقدار اندک (> ۴٪) در الگوی پراش اشعه X و یا تصاویر ریز ساختاری چندان قابل مشاهده نیست. در شکل (a) و (b) ریزساختار نمونه حاوی ۱۰٪ کائولن زلتیتر و ۵٪ P_2O_5 حاصل از بایندر تری پلی فسفات سدیم پس از پخت در دمای ۱۴۵۰ °C آورده شده است. آنالیز نقطه ای اگریگیت‌های سفید رنگ و فاز زمینه مطابق نمودارهای شکل (a) و (b) ۹ نشان دهنده وجود عناصر Zr، Si و Al در باند و Si و Zr در ذرات موجود می باشد. در باندهای فسفاتی مورد مطالعه در بدنه های سیلیکون کاربیدی مشاهده شده است که در دمای بالا (۱۴۵۰ °C) باند فسفاتی در سطح قطعات تبدیل به فاز شیشه شده و فقط در عمق باقی می ماند. در بدنه های سیلیکون کاربیدی با افزودن $Al(OH)_3$ این باند تثبیت شده است. بنا بر این به نظر می رسد که فازهای فسفاتی در دمای بالا به فاز شیشه تبدیل شده و باعث بهبود زینتر و در نتیجه افزایش بیشتر استحکام قطعات می گردد [۱۹].



شکل ۹- آنالیز EDS از (a) ذرات زیرکن و (b) ناحیه باند موجود در ریزساختار شکل (b) ۸



۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق با توجه به بررسی خواص نمونه‌های ساخته شده با فرمولاسیونهای متفاوت آشکار گردید که میزان مناسب کائولن برای ساخت جرمهای تعمیری زیرکسی در حدود ۱۰-۷٪ و نیز میزان مناسب باند فسفاتی حاوی ۳-۵٪ P_2O_5 می باشد. همچنین باند تری پلی فسفات سدیم در دماهای مختلف از $500^{\circ}C$ تا $1450^{\circ}C$ نسبت به باندهای هگزامتافسفات سدیم، آلومینا فسفات سدیم و اسید فسفریک برتری محسوسی از نظر استحکام خمشی سرد و نیز سایر خواص فیزیکی دارد. همچنین ملاحظه گردید که استحکام خمشی حاصل از باند تری پلی فسفات سدیم با ورود ۵٪ P_2O_5 و ۱۰٪ کائولن در دمای $1450^{\circ}C$ برابر MPa ۳۳/۵۸ به دست می آید.

مراجع

1. H.Shikano, "Refractories Handbook", Technical Association of Refractories, Japan, 1998.
2. S.Bannerjee, "Monolithic Refractories", A Comprehensive Handbook, American Ceramic Society, 1998.
3. R.Kerbs, "Unshaped Refractory Product", Proceedings of the International Seminar on Monolithic Refractory Materials, Tehran, 1997.
4. T.Ishino, K.Matano, "High zirconia fused cast refractory and its latest development", UNITECR Proceedings, p.p. 23-25, Japan, 2003.
5. W. Baumgart, A.C.Dunham, G. Christian Amstuts, "Process Mineralogy of Ceramic Materials", Gramlich Plizhausen, 1984.
6. W. Bilke, D. Paetsch, "Ceramic Monographs Handbook of Ceramics", Verlag Schmid GmbH, Germany, 1979.
7. S.Veladimier, P.Primachenko, "Rammed mix from zirconium dioxide stabilized by yttrium", UNITECR Proceedings, p.p. 221-224, Japan, 2003.
8. Y.Yoshimi, M.Tanaka, Y. Ishikawa, "Development of self-hardening phosphate bonded patching materials", UNTECR proceedings, p.p. 39-42, Japan, 2003.
9. Z.Li, G.Ye, "Bonding and recent progress of monolithic refractoris", Interceram, Vol.41, No.3, 1992.
10. K.Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Third edition, V.4, John Wiley and Sons, 1978.
11. K.Fisher, "Chemical bonds for refractory materials", American Ceramic Society, No.12, p.p.51-64, 1969.
12. H.D.Sheets, J.J. Bulloff and W.H.Duchworth, "Phosphate bonding of refractory composition", Refractories, Vol.34, No.9, p.p.402-406, 1958.
13. J.E.Cassidy, "Phosphate bonding, then and now", Ceramic Bulletin, Vol.56, No.7, 1977.
14. J.E. Cassidy, "A review of phosphate-bonded refractories in high temperature chemistry of inorganic and ceramic materials", The Chemical Society, London, 1976.
15. C. Toy, O.J. Whitemore, "Phosphate bonding with several calcined aluminas", Ceramic Internatinal, Vol.15, p.p. 167-171, 1989.
16. M.J. OHARA, J.J. Duga, H.D. Sheets, "Studies in phosphate bonding", Ceramic Bulletin, Vol.51, No.7, 1972.
17. A.H. Foessel and W.S. Treffner, "Improved phosphate - bonded basic refractories", Ceramic Bulletin, Vol. 49, No. 7, 1970.
18. Rath S.R., "Phase Diagram for Ceramists", Vol. IV, American Ceramic Society, Ohio, 1984.
19. V.K.Marghussian, R.Naghizadeh, "Chemical bonding of silicon carbide", Journal of the European Ceramic Society, 19, 2815-2821, 1999.

