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

حمیدرضا رضایی[1]، رحیم نقی‌زاده ، فرزین آریان پور

[1]دانشکدهٔ مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

hrezaie@iust.ac.ir

چکیده: *جرمهای دیرگداز تعمیری زیرکنی (Zircon Patching Mix) محصولاتی حاوی زیرکن، کائولن و باندهای فسفاتی هستند که به روش ماله‌کشی (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 آلومنیوم سدیم و اسید فسفریک استفاده شد. پس از تهیه نمونه‌های مناسب و خشک کردن و پخت آنها در دماهایی بین ۱۴۵۰-۵۰۰ °C ، خواص فیزیکی و مکانیکی مطابق با استانداردهای ASTM اندازه‌گیری شد. نتایج حاکی از برتری باند تری پلی فسفات نسبت به سایر بایندرهای فسفاتی از لحاظ خواص مکانیکی بود. همچنین نمونه‌های حاوی ۱۰-۷ کائولن و P_2O_5 ۵-۳ % 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 می شوند. این مواد با روشهای مختلفی نظیر کوبیدن، ریختن، پاشیدن، ویبره کردن و یا ماله‌کشی 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[۳و۲].

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 می یابد. 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[۳و۲].

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 ZrO_2 ۶۷/۲% و SiO_2 ۳۲/۸% و سیستم

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.1.2]

کریستالی تتراگونال با وزن مخصوص gr/cm^3 ۴/۵۶ 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[۴و۱].

جدول ۱- انواع اصلی دیرگدازهای منولیتیک[۳]

نوع جرم	ماهیت
جرمهای ریختنی	جرم دیرگداز حاوی ذرات درشت و ریز و سیمان اتصالی مناسب که پس از مخلوط کردن با آب به وسیله ریختن, ویبره کردن و میله زنی نصب می شود.
جرمهای پاشیدنی	جرم دیرگداز حاوی ذرات درشت و ریز و عامل اتصالی مناسب که با ماشین پا شش نصب می‌شود.
جرمهای پلاستیک	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 می شود.
جرمهای کوبیدنی	مشابه جرمهای پلاستیک ولی تا حدی سفت‌تر می‌باشد.
جرمهای تعمیری	جرمهایی که پس از عمل‌آوری با آب یا چسب حالت پلاستیک مناسبی برای انجام تعمیرات پیدا می‌کنند.
جرمهای تزریقی	جرمهایی که به حالت دوغاب در کوره تزریق می‌شوند.
پوشش‌های دیرگداز	جرمهایی که بر روی سطح کار با ضخامت نازک به کارمی‌روند.
ملات‌های دیرگداز	مواد دیرگداز ریزی که پس از مخلوط کردن با آب برای اتصال آجرها یا اشکال دیرگداز بصورت ماله‌کشی به کارمی‌روند.

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

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

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 فرآیندهای کانه‌آرایی و تغلیظ، ماسه زیرکنی با خلوص بالا (با اندازه mm ۰/۳و 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 آنالیزZrO_2 %۶۶-۶۵ ، SiO_2 % ۳۳-۳۲ و TiO_2 % ۰/۳-۰/۰۵ 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]

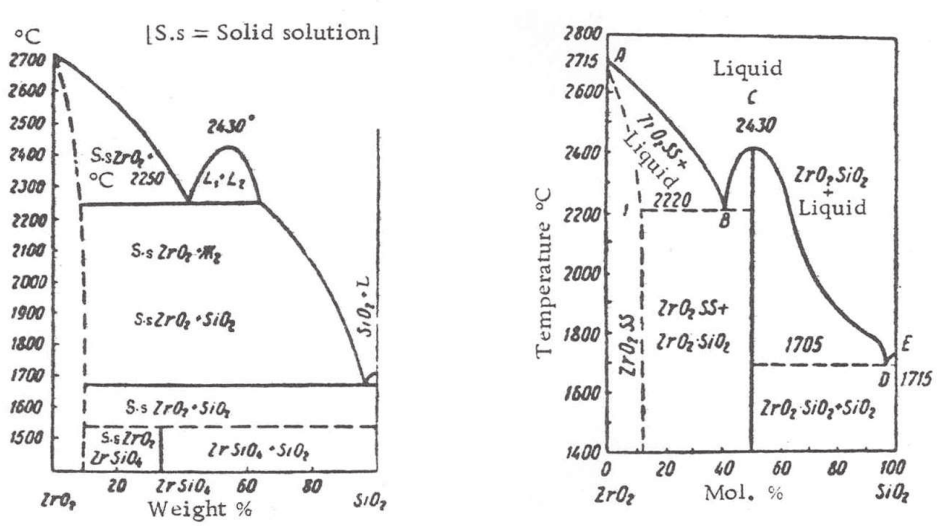
Compositions (%)	Australia		Malaysia	India
	East coast	West coast		
SiO_2	۳۲/۲۵	۳۲/۸۶	۳۱/۷۲	۳۱/۸۵
TiO_2	۰/۱۸	۰/۲	۰/۰۲	۰/۳۸
ZrO_2	۶۶/۵۳	۶۶/۰۲	۶۶/۸۳	۶۶/۵۱
Al_2O_3	۰/۲۷	۰/۲	۰/۳۵	۰/۳۷
Fe_2O_3	۰/۰۸	۰/۳۳	۰/۴۵	۰/۱۴
CaO	۰/۴۳	۰/۳۱	۰/۱	۰/۳۸
MgO	۰/۰۵	۰/۰۸	۰/۰۴	۰/۰۵
Na_2O	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۲
K_2O	–	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۲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

مطابق دیاگرام فازی دوتایی $ZrO_2 - SiO_2$ (شکل ۱) زیرکن در دمایی حدود ° ۱۷۰۰ به مذاب و محلول

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.1.2]

جامد ZrO_2 تجزیه شده و ذوب کامل آن در دمایی بالاتر از ۲۲۵۰° C روی می‌دهد. اگر محصولات حاصل از تجزیه به آرامی سرد شده و یا مجدداً در دمایی بین ۱۴۰۰–۱۵۰۰° C حرارت داده شوند به زیرکن تبدیل می‌شود[۶].



شکل ۱– دیاگرام دوتایی $ZrO_2 – SiO_2$[۲]

زیرکن در محصولات دیرگداز مختلفی نظیر بوته‌ها، نازلها و آجرهای ذوب و ریخته‌گری شدهٔ (ZAS) استفاده می گردد. 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]. جرمهای 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 جرمهای تعمیری از سیمانهای زیرکنی درشت‌تر است. در جدول ۴ آنالیز و خواص نوعی جرم تعمیری زیرکنی آورده شده است[۸].

جدول ٤– آنالیز و خواص نوعی جرم تعمیری زیرکنی[۸]

کد تجاری	Zettramur SP
ماده اولیه اصلی	زیرکن
آنالیز شیمیایی جرم (٪ وزنی)	
ZrO_2	۵۸
SiO_2	۳۳
Al_2O_3	۳
دانه‌بندی (mm)	۰–۰/۲۵
دیرگدازی (SK)	۳۶
دمای زینتر (°C)	۱۳۰۰
مقدار مایع مورد نیاز برای ۱۰۰ kg جرم خشک (liters)	۱۳–۱۸

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

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.1.2]

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 دکسترین، صمغ عربی، کربوکسی متیل سلولز(CMC)، پلی ونیل الکل(PVA) و یا رزینهای خاص تولید می‌شوند. اتصالات انعقادی نیز شامل پودرهای ریز دانه رسی و یا اکسیدی، سلهای سیلیسی، آلومینایی و ... می‌باشند.[۱۲-۹]

۱-۱-۱- انواع باندهای فسفاتی

۱-۱-۱-۱- اسید فسفریک

اسید فسفریک و یا اسید ارتوفسفریک (H_3PO_4) با نقطه ذوب ۴۲/۳۵°C و وزن مخصوص gr/cm^3 ۱/۸۸ در دمای محیط کریستال‌هایی با سیستم رمبیک را تشکیل می‌دهد. اسید فسفریک معمولا بصورت محلول‌های آبی با غلظت‌های ۸۵-۷۰٪ عرضه می‌شود. در جدول ۵ خواص انواع اسید فسفریک تجارتی آورده شده است[۱۳] .

۱-۱-۱-۲- فسفاتها

فسفاتها ترکیباتی هستند که در آن اتمهای فسفر به وسیله چهاروجهی های اکسیژنی احاطه شده‌اند. این چهاروجهی ها می‌توانند اتمهای اکسیژنی خود را تا سه گوشه به اشتراک بگذارند. در فسفاتهای بلورین, زاویه O–P–O در تتراهدرال ها ۱۲۵-۹۵ درجه و زاویه O–P–O مابین تتراهدرالها ۱۸۰-۱۲۰درجه می‌باشد. معمولا نمایش فسفاتها بصورت ترکیب استوکیومتریک اکسیدی است. برای نامگذاری فسفاتها نسبت مولی(R) از تقسیم مجموع مولهای اکسید های کاتیونی(Na_2O,K_2O,CaO,H_2O) به اکسیدهای آنیونی (P_2O_5) مطابق جدول ۶ محاسبه می‌شود[۱۵و۱۴] .

جدول ۵- خواص انواع اسید فسفریک‌های تجارتی[۱۳]

اسید فسفریک (%) / مورد	۷۵	۸۰	۸۵	۱۰۵
H_3PO_4) % اسید فسفریک	۷۵/۱	۸۰/۳	۸۵/۵	۱۰۵/۱
P_2O_5 (%)	۵۴/۴	۵۸/۲	۶۱/۹	۷۶/۱
(۱۵,۵°C ,gr/cm3) چگالی	۱/۵۷	۱/۶۳	۱/۶۸	۱/۹۳
(cal/gr °C at ۲۱°C)گرمای ویژه	۰/۴۸	۰/۴۶	۰/۴۴	۰/۳۷
(cp at ۲۵°C) ویسکوزیته	۱۲	۱۷	۲۳	۴۴۰
(°C) نقطه ذوب	-۱۷/۵	+۴/۶	+۲۱/۱	+۱۶

جدول ٦- نامگذاری فسفاتها براساس نسبت مولی (R)[۱۴]

ارتوفسفات	۳
مخلوط ارتوفسفات و پیرو فسفات	۳-۲
پیرو فسفات	۲
پلی فسفاتهای خطی	۲-۱
متافسفات	۱

۱-۱-۱-۳- فسفاتهای سدیم

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

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.1.2]

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

۱-۱-۱-٤- فسفاتهای آلومینیم

فسفاتهای آلومینیم شامل ترکیبات بسیاری (بیش از ۵۰ عدد) می‌باشند. از بین فسفاتها, عمده‌ترین چسب دیرگداز مورد استفاده، منوآلومینیم فسفات ($Al(H_2PO_4)_2$) و یا بطورمختصر MAP می‌باشد که به دلیل حلالیت در آب, استحکام چسبی و پایداری مطلوب دارد. فسفات منوآلومینیم به وسیله واکنش اسید فسفریک با هیدروکسید آلومینیم در دماهای ۱۰۰-۲۰۰°C تولید می شود و نسبت مولی Al_2O_3 به P_2O_5 در آن ۰/۳۳ می‌باشد. معمولا این فسفات بصورت محلولهایی اسیدی با غلظت‌های مختلف عرضه می‌شود. برای سخت شدن منوآلومینیم فسفات بایستی دمای آن تا ۱۰۰°C افزایش یابد. ولی از آنجاکه این ترکیب جاذب رطوبت می‌باشد دمای آن را بایستی تا ۳۵۰°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 تعمیری باند فسفاتی زیرکنی بود. بنابراین ابتدا با توجه به منابع مطالعاتی و بررسی نمونه های 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 نمونه ها مطابق جدول ۸ طراحی گردید.

جدول ۷- آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی

نوع ماده	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	ZrO_2	TiO_2	CaO	Na_2O	L.O.I
کائولن (زتلیتز)	۴۷/۳۵	۳۷	۰/۸۳	--	۰/۲	۰/۶۵	۰/۱	۱۲/۶
زیرکن (جانسون متی)	۳۳	۰/۶	۰/۱	۶۶	--	--	--	۰/۳

جدول ۸ – مواد اولیه مصرفی و محدوده فرمولاسیون نمونه ها

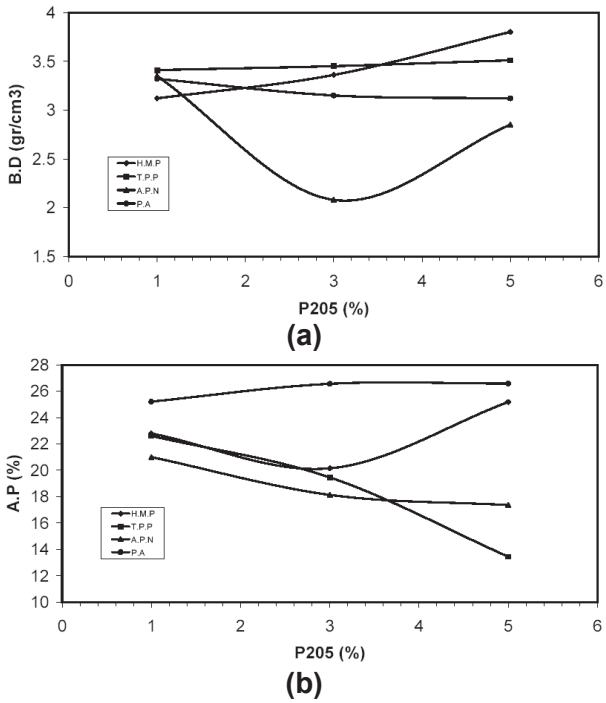
نام ماده اولیه	دانه‌بندی	درصد وزنی
زیرکن	-۳۵۰ (Mesh)	۷۰
زیرکن	۵ μm	۲۰-۳۰
کائولن زتلیتز	-۶۰ (Mesh)	۰-۱۰
P_2O_5	--	۱-۵

در این تحقیق از چهار نوع بایندر فسفاتی مختلف استفاده شد. به منظور بررسی تاثیر هر یک از آنها بر خواص محصول، میزان ورود P_2O_5 از هر یک از بایندرها به عنوان معیار درصد افزودن هر یک در نظر گرفته شد. به منظور تامین P_2O_5 از هگزا متا فسفات سدیم ($Na_2O.6P_2O_5$)، تری پلی فسفات سدیم($Na_2O.3P_2O_5$)، آلومینا فسفات سدیم($NaAl(HPO_4)$ 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 نمونه هایی فاقد کائولن و حاوی ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی P_2O_5 ورودی از هر چهار نوع بایندر

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.1.2]

مصرفی ساخته شد. از آنجا که بایندرهای هگزا متا فسفات سدیم، تری پلی فسفات سدیم و آلومینا فسفات سدیم به صورت پودر می باشند، برای اضافه کردن آنها به بچ ابتدا هر کدام با نسبت مولی برابر در آب گرم حل شده و سپس به بچ 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 ابعادmm ۱۲ × ۲۳ ×۲۰۰شکل 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°C ۱۱۰ به مدت ۲۴ ساعت و سپس عملیات زینتر و پخت در کوره الکتریکی و دماهای ۵۰۰، ۱۲۰۰ و °C ۱۴۵۰ به مدت ۳ ساعت و سرعت گرمایش h/ °C۱۵۰انجام گردید. خواص فیزیکی (چگالی توده ای و تخلخل ظاهری) نمونه های پخته شده در دمای °C ۱۴۵۰ (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 P.A، A.P.N ، T.P.P و H.M.P به ترتیب به اختصار بیانگر بایندرهای هگزا متا فسفات سدیم، تری پلی فسفات سدیم، آلومینا فسفات سدیم و اسید فسفریک می باشند.

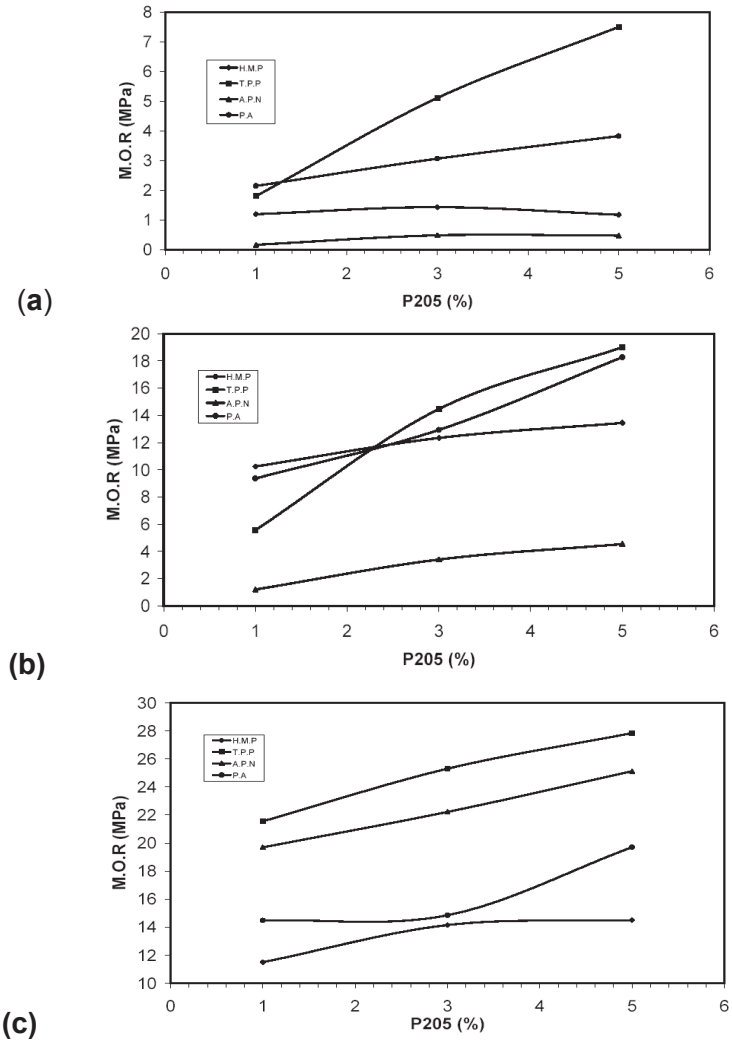


شکل ۲- تغییرات چگالی توده ای (a) و تخلخل ظاهری (b) در برابر درصد P_2O_5 و نوع بایندر پس از پخت در دمای °C۱۴۵۰

پس از پایان مرحله اول و مشخص شدن نوع و درصد P_2O_5 حاصل از بایندر مناسب (۵٪ وزنی P_2O_5 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٪ P_2O_5 حاصل از بایندرT.P.Pبودند، 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.

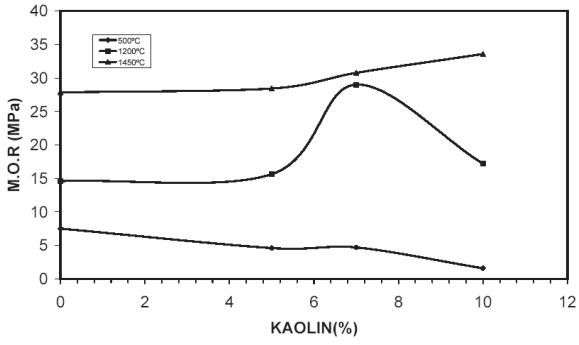
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.1.2]



شکل ۳– تغییرات استحکام خمشی سرد در برابر درصدP_2O_5 و نوع بایندر پس از پخت در دماهای **(a)** ۵۰۰° C، **(b)** ۱۲۰۰ °C و **(c)** ۱۴۵۰ °C

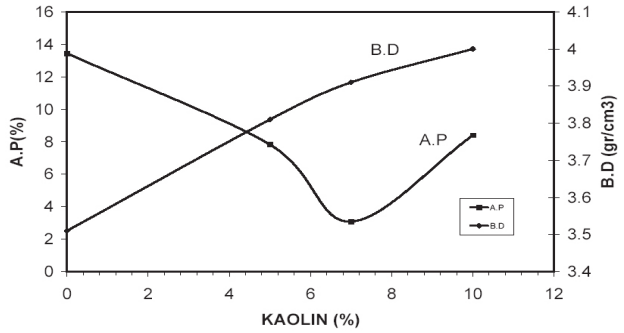
شکل ۷ الگوی حاصل از پراش اشعهX نمونه حاوی ۵٪ P_2O_5 حاصل از بایندرT.P.P و ۱۰ ٪ کائولن پخته شده در دمایC° ۱۴۵۰ رانشان می دهد. همچنین به منظور بررسی ریزساختار و موقعیت اگریگیتها و فاز پیوندی، سطح یک نمونه حاوی ۵٪ P_2O_5 حاصل از بایندرT.P.P و ۱۰ ٪ کائولن پخته شده در دمایC° ۱۴۵۰ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی 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 بزرگنمایی های مختلف و شکل ۹ آنالیزهای EDS از نواحی مربوطه را نشان می دهد.



شکل ٤– تغییرات استحکام خمشی سرد با افزایش درصد کائولن درنمونه های حاوی ۵٪ P_2O_5 حاصل از T.P.P پس از پخت در دماهای مختلف

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.1.2]



شکل ۵- تغییرات چگالی توده ای و تخلخل ظاهری با افزایش درصد کائولن در نمونه های حاوی ٪۵ P_2O_5 حاصل ازT.P.P پس از پخت در ۱۴۵۰°C

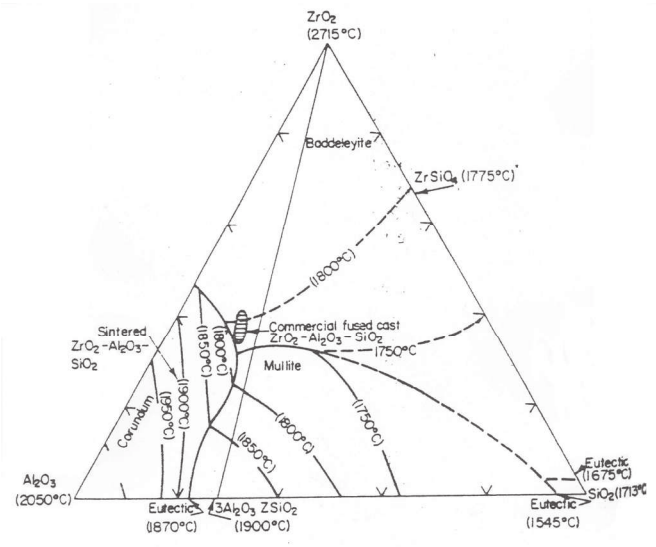
۳- . بحث و نتیجه گیری

۳-۱-تعیین نوع و درصد بایندر مناسب

نمودارهای شکل (b) و(a) ۲ تغییرات چگالی توده ای و تخلخل ظاهری نمونه های ساخته شده را با افـزایش درصد P_2O_5 در دمای ۱۴۵۰ºC نشان می دهد. ملاحظه می شود که میزان چگالی توده ای در اغلب نمونه ها در محدوده gr/cm^3 ۳-۳,۵ است. ضمن آنکه در نمونه حاوی بایندرA.P.N مقادیر دانـسیته پـایینی مـشاهده می گردد. با توجه به شکل (b)۲ میزان تخلخل ظاهری نمونـه هـا در محـدوده ٪۲۶-۱۸ مـی باشـد. امـا بـا افزودن ۵٪ وزنی P_2O_5 حاصل از بایندرT.P.Pمقدار تخلخل تا ٪ ۱۳ نیـز کـاهش یافتـه اسـت. نمودارهـای شکل ۳ نتایج حاصل از اندازه گیری استحکام خمشی سرد نمونه های حاوی بایندرهای مختلف با درصدهای متفاوتP_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 افـزایش یافتـه اسـت. ضـمن آنکـه بایندرT.P.P در اغلـب مـوارد بیشترین استحکام را به دست داده است. در دمای ºC ۵۰۰ استحکامهای بالایMPa ۵ بـا افـزودن ۳-۵٪ P_2O_5 حاصل از بایندرT.P.Pحاصل شده است. به نظر می رسد که در این دمـا بانـدهای فـسفاتی کـه بیـشتر شامل فازهای فسفات هیدروژن آلومینیوم ویا فسفات هیدروژن زیرکونیوم آمـورف و یـا کریـستالین هـستند، وجود داشته باشند. از آنجا که گزارش شده است این فازها بیشتر پس از خشک شدن نمونه در دماهای پـایین (به عنوان مثال ۱۱۰ °C)تشکیل می شوند، احتمال دارد به دلیل افـزایش دمـا مقـداری از آنهـا تجزیـه و یـا دهیدراته شده و بنابراین استحکام نمونه ها در این دما کمتر از دمای محـیط مـی باشـد[۸]. همچنـین نتـایج حاکی از آن است که استحکامهای حاصـل از افـزودن بایندرA.P.N بـسیار پـایین مـی باشـند. شـکل (b)۳ استحکام خمشی نمونه ها را پس از پخت در دمای ºC ۱۲۰۰ نشان می دهد. در این دما وقوع پدیده زینتـر اولیه و حضور فازهای فسفاتی باعث افزایش استحکام شده است. در این دما نیـز بایندر هـایT.P.PوP.A در مقادیر ۳-۵٪ وزنی P_2O_5 استحکامی بیش از MPa ۱۳ را ایجاد کرده اند. این روند در مورد نمونه های پخته شده در ºC ۱۴۵۰ شدت یافته و در نمونه های حـاوی ۵٪ وزنـی P_2O_5 حاصـل از بایندرT.P.P اسـتحکامی بیش از ۳۸MPa حاصل شده است. بنابر این با توجه به نتایج حاصـل از انـدازه گیریهـای خـواص فیزیکـی و مکانیکی چنین به نظر می رسد که اسـتفاده از٪ ۳-۵ وزنـی P_2O_5 حاصـل از بایندرهایT.P.Pویـا P.A در ساخت جرمهای تعمیری باند فسفاتی زیرکنی مناسب باشد. هر چند گزارش شـده اسـت کـه افـزودن مقـادیر بیش از حد بایندرهای فسفاتی می تواند تاثیرات منفی بر خواص مکانیکی گـرم محـصول داشـته باشـد[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 یـا فراینـد تولیـد، پدیـده تـشکیل حبابهـای گـاز هیدروژن و تخریب قطعه را تشدید نماید[۱۷].

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

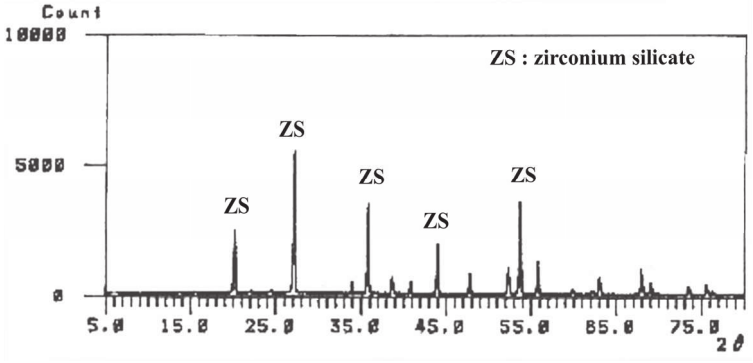
[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.1.2]



شکل ٦– دیاگرام فازی سه تایی ZrO_2–SiO_3–Al_2O_3 [۱۳]

۳-۲-تعیین درصد بهینه افزودن کائولن

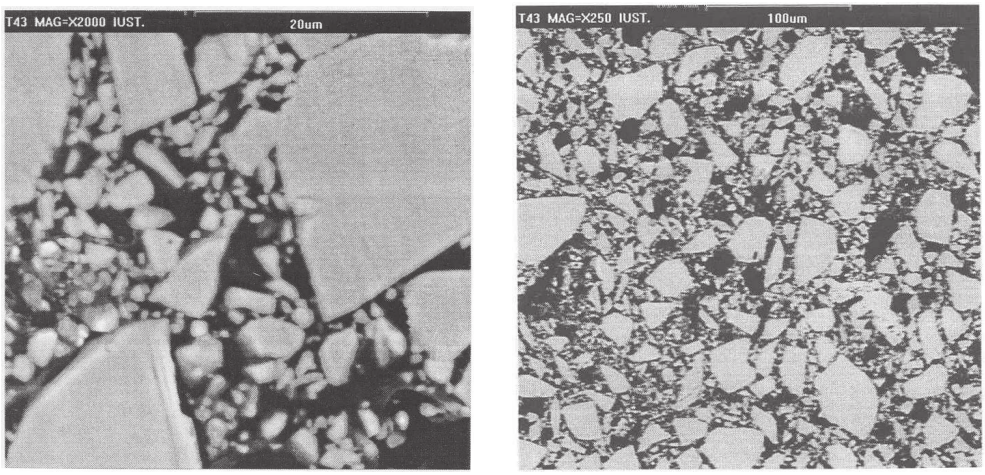
در ادامه این تحقیق به منظور شناسایی اثر افزودن کائولن بر خواص محصول، این ماده به صورت پودر و در درصدهای ۵، ۷ و ۱۰ به نمونه ها اضافه و خواص فیزیکی و مکانیکی آنها با یکدیگر مقایسه گردید. ضمن آنکه باید یادآور شد در این بخش مقدار ۵٪ P_2O_5 حاصل از بایندرT.P.Pدر تمامی نمونه ها ثابت در نظر گرفته شد. شکل ۴ تغییرات استحکام نمونه ها را با افزایش درصد کائولن در دماهای پخت مختلف و شکل ۵ تغییرات خواص فیزیکی نمونه ها را با افزایش درصد کائولن پس از پخت در دمای ۱۴۵۰ °C نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می گردد با افزایش درصد کائولن در نمونه های پخته شده در ۵۰۰ °C کاهش تدریجی استحکام مشاهده شده است. در حالیکه این روند در نمونه های پخته شده در ۱۲۰۰و°C ۱۴۵۰منجر به افزایش استحکام مکانیکی شده است. با توجه به دیاگرام سه جزئی شکل ۶ ملاحظه می گردد که این ترکیب از کائولن زتلیتز 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 ، ۳۵/۶٪ SiO_2 و ۴/۲Al_2O_3٪ می باشند. این ترکیبات در دیاگرام مثلثی ZrO_2-SiO_2-$3Al_2O_3$.$2SiO_2$ و با نسبت بالای کائولن قرار می گیرند. 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 می تواند 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 ۱۵۵۰ °C و واکنش سیلیس حاصل از آن با Al_2O_3 موجود در فاز شیشه می باشد. مقادیر استحکام برای باندهای تری پلی فسفات سدیم حاوی P_2O_5 ۵ ٪ و ۱۰-۷ ٪ کائولن پس از پخت در °C ۱۴۵۰ برابر MPa ۲۷/۸۳-۳۳/۵۸ می باشد. به نظر می رسد 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 ۱۴۵۰°C

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.1.2]

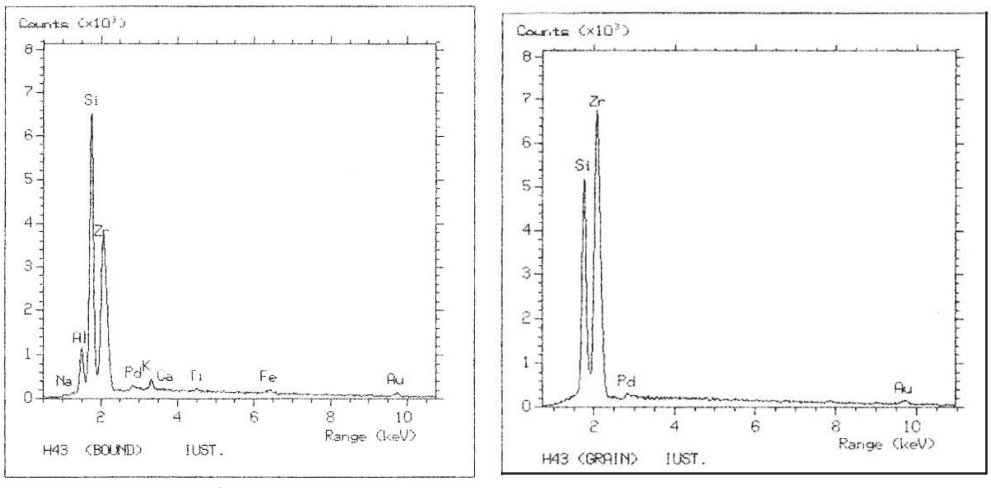


(b) (a)

شکل ۸- تصویرSEM 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٪ بایندرT.P.Pو ۱۰٪ کائولن پخته شده در دمـای ۱۴۵۰ °C را نـشان مـی دهد. همانطور که در این تصویر ملاحظه می گردد پیکهای مربوط به فاز سیلیکات زیرکونیوم قابـل مـشاهده است. البته امکان تشکیل مقداری فاز مولایت نیز در بدنه ها وجود دارد که به دلیل مقدار انـدک (< ۴ ٪) در الگوی پراش اشعه X و یا تصاویر ریز ساختاری چندان قابل مشاهده نیـست . در شـکل(a) و(b) ۸ ریزسـاختار نمونه حاوی ۱۰٪ کائولن زتلیتز و ۵٪ P_2O_5 حاصل از بایندر تری پلی فسفات سدیم پس از پخـت در دمـای ۱۴۵۰ °C آورده شده است. آنالیز نقطه ای اگریگیتهای سفید رنگ و فاز زمینه مطابق نمودارهـای شـکل (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 فـسفاتی در سطح قطعات تبدیل به فاز شیشه شده و فقط در عمق باقی می ماند. در بدنه هـای سـیلیکون کاربیـدی بـا افزودن $Al(OH)_3$ این باند تثبیت شده است. بنا بر این به نظر می رسد که فازهای فسفاتی در دمـای بـالا بـه فاز شیشه تبدیل شده و باعث بهبود زینتر و در نتیجه افزایش بیشتر استحکام قطعات می گردد[۱۹].



(b) (a)

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

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.1.2]

٤- نتیجه‌گیری

در این تحقیق با توجه به بررسی خواص نمونه های ساخته شده با فرمولاسیونهای متفاوت آشکار گردید که میزان مناسب کائولن برای ساخت جرمهای تعمیری زیرکنی در حدود ۱۰-۷٪ و نیز میزان مناسب باند فسفاتی حاوی ۵-۳ ٪ P_2O_5 می باشد. همچنین باند تری پلی فسفات سدیم در دماهای مختلف از ۵۰۰°C تا ۱۴۵۰°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 ۱۴۵۰ °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”, Grammlch 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. Whittemore, “Phosphate bonding with several calcined aluminas”, Ceramic Internatianal, 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.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-06]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.1.2]