

بررسی تاثیر استفاده از اتصالات فسفاتی در جرم های کم سیمان

معصومه پاغنده^{۱*}، احمد منشی^۲ و رحمت اله عمادی^۳

^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مواد دانشگاه صنعتی اصفهان

^۲ استاد، دانشکده مواد دانشگاه صنعتی اصفهان

^۳ استادیار، دانشکده مواد دانشگاه صنعتی اصفهان

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۸/۲/۲۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۳/۳۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۰/۱۲

چکیده در این پژوهش به بررسی امکان استفاده از اتصالات فسفاتی در جرم‌های کم‌سیمان در کنار اتصالات هیدراتی و سرامیکی پرداخته شد. بدین منظور یک جرم کم‌سیمان آلومینا-سپینل به‌عنوان جرم پایه (جرم A)، انتخاب و ۵٪ هگزامتافسفات سدیم به آن اضافه گردید (جرم B). مخلوط هر یک از ترکیبات پس از شکل‌دهی، خشک و سپس در دماهای ۹۰۰°C و ۱۴۰۰°C پخت شدند. در ادامه مقادیر درصد تخلخل ظاهری، دانسیته نسبی و استحکام فشاری سرد نمونه‌ها اندازه‌گیری و مطالعات فازی و ریزساختاری انجام شد. نتایج نشان داد که در دمای ۱۱۰۰°C، مقدار استحکام فشاری سرد جرم B حدود سه برابر و درصد تخلخل ظاهری کمتر از نصف آن در جرم A بوده که علت آن حضور فازهای فسفاتی $Mg_2P_2O_7$ و $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ در این جرم می‌باشد. همچنین در فاصله دمایی ۸۰۰-۱۰۰۰°C که باندهای هیدراته در جرم کم‌سیمان A به علت دهیدراسیون از بین رفته و خواص آن تضعیف می‌شود، در جرم B استحکامی چهار برابر بیشتر و ناشی از حضور فازهای سوزنی فسفات منیزیم در این محدوده دمایی مشاهده گردید. پس از پخت در ۱۴۰۰°C نیز در جرم B استحکام فشاری فوق‌العاده‌ای در حد مقادیر بیش از ۱۰۰MPa بدست آمد. لذا بر اساس مطالعات انجام شده مشاهده شد که استفاده از افزودنی فسفات در این جرم‌ها مفید بوده و باندهای فسفاتی ناشی از آن در کلیه دماها سبب بهبود خواص جرم‌های کم سیمان آلومینا-سپینل می‌گردد.

واژه‌های کلیدی فسفات، کم‌سیمان، آلومینا-سپینل، جرم دیرگداز.

Effect of using phosphate bonds in alumina-spinel low cement castables

M. Paghandeh^{*1}, A. Monshi¹ and R. Emadi¹

¹Department of materials Engineering, Isfahan University of Technology (IUT), Isfahan, Iran

Abstract A basic alumina-spinel low cement castable (castable A) and with 5% addition of sodium hexa meta phosphate (castable B) are prepared and heat treated at 110°C, 900°C and 1400°C. It was shown that after heat treating at 110°C, Cold Crushing Strength (CCS) of castable B is more than 3 times and Apparent Porosity (AP) less than half of the castable A. Presence of $Mg_2P_2O_7$ and $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ is the main difference. At the temperature range of 800-1000°C that hydraulic bond reverses to dehydrate condition and castable A becomes weak with high porosity, castable B shows a CCS of more than 4 times. Needles of magnesium phosphate are responsible for reinforcing microstructure of castable B at 900°C. After firing at 1400°C, castable B showed extra ordinary values of CCS more than 100 MPa (about 1000 kg/cm²). Reasons are discussed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy studies.

Keywords Phosphate, Low cement, Alumina-Magnesia, Castable.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

تلفن: - ، دورنگار: - ، پیام نگار: S_paghandeh@yahoo.com

۱- مقدمه

استفاده از جرم‌های دیرگداز امروزه در صنایع مختلف از جمله صنایع فولاد که نیاز به استفاده از موادی با مقاومت در شرایط مختلف در فرایندهای فولادسازی دارند، به شدت گسترش یافته است [۱]. از طرف دیگر جرم‌های ریختنی متداول به دلایل مختلفی چون استحکام کم، دیرگدازی پایین و سایر مشکلات مربوط به استفاده از سیمان در آن‌ها برای چنین کاربردهایی چندان مناسب نبوده و در سال‌های اخیر دسته جدیدی از این جرم‌ها با عنوان جرم‌های کم‌سیمان مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳،۲]. در جرم‌های دیرگداز کم‌سیمان برای جبران کاهش میزان سیمان و افزایش کارپذیری استفاده از نوعی اتصال قوی و پایدار که از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه باشد، ضروری است [۴]. به طور کلی اتصالاتی که در جرم‌های دیرگداز به کار می‌روند عبارتند از اتصالات هیدرولیک، اتصالات شیمیایی و اتصالات سرامیکی.

اتصالات هیدرولیک که عمدتاً بر پایه سیمان آلومینات کلسیم می‌باشند نقش مهمی را به عنوان بایندر در دماهای پایین دارا می‌باشند. زمانی که سیمان آلومینات کلسیم با آب واکنش می‌دهد، برحسب شرایط زمانی و دمایی فازهای مختلف آلومینات کلسیم هیدراته نظیر CAH_{10} ، C_2AH_8 ، C_3AH_6 و AH_3 تشکیل و سبب اتصال در دماهای پایین می‌گردد [۵،۶]. اما مشکل اصلی در استفاده از باندهای هیدرولیک، از بین رفتن آن‌ها عمدتاً در محدوده دمایی $800-1000^{\circ}C$ می‌باشد (آب-های هیدرولیک تبخیر و واکنش‌های هیدراسیون عکس می‌شود) که در اثر آن استحکام جرم به شدت کاهش می‌یابد [۷] و لذا باید به دنبال جایگزینی مناسب جهت جبران باندهای هیدرولیکی از بین رفته و ایجاد اتصالات جدید در این محدوده دمایی در جرم‌های کم‌سیمان بود.

انواع اتصالات شیمیایی که در جرم‌های دیرگداز استفاده می‌شوند شامل فسفات‌ها، سولفات‌ها و کرومات‌ها می‌باشند. در برخی از تحقیقات انجام شده در این زمینه استفاده از اتصالات شیمیایی و از میان آنها اتصالات فسفاتی جهت جایگزینی کامل در این جرم‌ها پیشنهاد شده است [۸-۱۰] همچنین ذکر شده که هگزامتافسفات سدیم نسبت به سایر فسفات‌ها تاثیر بهتری

روی خواص دارد [۱۱]. طبیعت باندهای فسفاتی در حین فرایند گیرش تغییر می‌کند، بدین ترتیب که در ابتدا وقتی که فسفات‌ها با آب مخلوط می‌شوند، نوعی ژل تشکیل و در ادامه با افزایش دما از دمای اتاق به حدود $1300^{\circ}C$ ژل‌ها به اتصالات شیمیایی تبدیل می‌شوند [۱۲].

در دماهای بالاتر در این جرم‌ها، از طریق نفوذ داخلی بین اتم‌ها و یون‌ها در ترکیب، باندهای سرامیکی تشکیل و گسترش می‌یابند و بدین ترتیب در طول فرایند کاربرد جرم‌ها در صنایع مختلف و در دماهای بالاتر، اتصالات سرامیکی ایجاد می‌شوند.

با توجه به اینکه هر دسته‌ای از این اتصالات در یک محدوده دمایی خاص موثر می‌باشد، لذا ترکیب آن‌ها می‌تواند در جهت بهبود خواص فیزیکی جرم‌های کم‌سیمان در محدوده دمایی وسیع‌تری عمل نماید. بر همین اساس هدف این پژوهش بررسی تاثیر استفاده همزمان از اتصالات فسفاتی در کنار پیوندهای هیدرولیکی و سرامیکی در تولید نسوزهای ریختنی کم‌سیمان می‌باشد.

۲- روش آزمایش

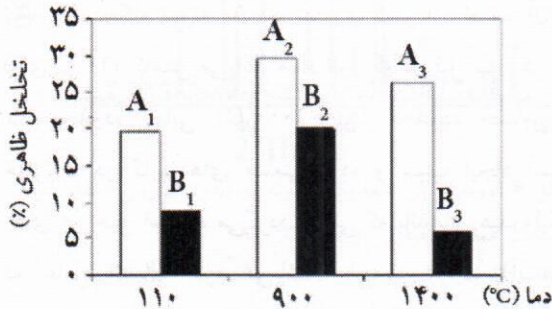
مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: بوکسیت چینی در دو دانه‌بندی $1-3\text{ mm}$ و $0-1\text{ mm}$ (بر طبق مدل دانه‌بندی آندریازن با ثابت $q=0.2$)، آلومین راکتیو و آلومین کلسینه با خلوص بالا تولیدی شرکت آکوا، منیزیت کلسینه تولید نسوز کشور در بیرجند با خلوص بیش از ۹۲٪، میکروسلیس محصول فرعی فروسیلیس ازنا، سیمان نسوز سکار ۷۱ و هگزامتافسفات سدیم تولیدی کشور چین.

جدول ۱. ترکیب مواد اولیه پایه جرم.

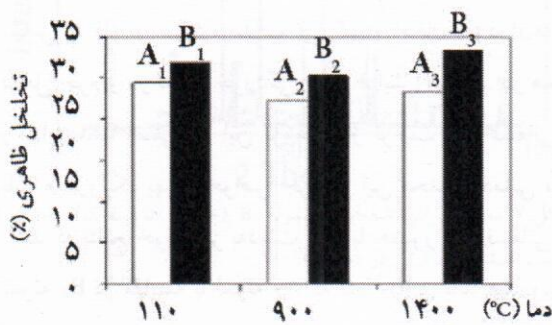
| مواد اولیه | آلومین کلسینه | آلومین راکتیو | منیزیت کلسینه | سیمان نسوز | میکروسلیس |
|------------|---------------|---------------|---------------|------------|-----------|
| مقدار (%) | ۵ | ۵ | ۵ | ۷ | ۱ |

مقادیر ثابتی از هر یک از این مواد به عنوان پایه جرم کم‌سیمان انتخاب (ترکیب A) و جهت تعیین اثر ترکیبات

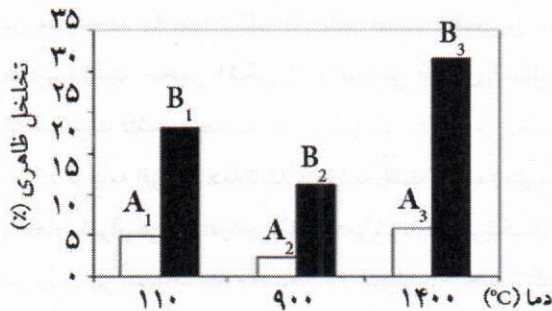
برای نمونه‌های بدون فسفات (A_1 , A_2 , A_3) و با افزودن ۵٪ فسفات (B_1 , B_2 , B_3) نشان می‌دهد (طبق جدول ۲).



شکل ۱. تغییرات درصد تخلخل ظاهری نمونه‌های بدون فسفات (A_1 , A_2 , A_3) و حاوی ۵٪ فسفات (B_1 , B_2 , B_3) در دماهای مختلف.



شکل ۲. تغییرات دانسیته حجمی نمونه‌های بدون فسفات (A_1 , A_2 , A_3) و حاوی ۵٪ فسفات (B_1 , B_2 , B_3) در دماهای مختلف.



شکل ۳. تغییرات استحکام فشاری سرد نمونه‌های بدون فسفات (A_1 , A_2 , A_3) و حاوی ۵٪ فسفات (B_1 , B_2 , B_3) در دماهای مختلف.

در دمای 110°C نمونه حاوی فسفات (B_1) که دارای هر دو نوع باند هیدرولیک و فسفاتی است، استحکامی سه برابر بیشتر از نمونه بدون فسفات (A_1) که تنها حاوی باندهای هیدرولیک است، دارد (شکل ۳) که عامل ایجاد این تفاوت وجود باندهای فسفاته می‌باشند. همچنان‌که مشاهده می‌شود،

فسفاتی، ترکیب B با افزودن ۵٪ هگزامتافسفات سدیم به همین ترکیب پایه مطابق جدول ۱ تهیه گردیدند.

مواد اولیه توسط همزن آزمایشگاهی در حالت خشک به‌طور کامل مخلوط و سپس ۶٪ آب به آن‌ها اضافه گردید. در ادامه مخلوط حاصل در درون قالب‌های $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}$ و به کمک میز ویبره در مدت ۶۰ ثانیه شکل‌دهی شد. نمونه‌های تهیه‌شده جهت گیرش ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط و ۲ ساعت در خشک‌کن 110°C خشک و سپس در دماهای 900°C و 1400°C به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. در جدول ۲ نحوه کدگذاری نمونه‌ها در دماهای متفاوت آورده شده است.

جدول ۲. شماره نمونه‌های حاوی فسفات و بدون آن در دماهای مختلف.

| دما ($^\circ\text{C}$) | شماره نمونه | P(%) |
|--------------------------|-------------|------|
| ۱۱۰ | A_1 | ۰ |
| | B_1 | ۵ |
| ۹۰۰ | A_2 | ۰ |
| | B_2 | ۵ |
| ۱۴۰۰ | A_3 | ۰ |
| | B_3 | ۵ |

پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، مقادیر دانسیته بالک (BD) و درصد تخلخل ظاهری (AP%) از روش ارشمیدس و مطابق با استاندارد ASTM. C20(15.02) و همچنین استحکام فشاری سرد (CCS) نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. جهت بررسی‌های بیشتر تاثیر افزودن هگزامتافسفات سدیم بر تغییرات فازی و ریزساختاری در ترکیبات، از آزمایشات پراش پرتو ایکس (XRD) و همچنین میکروسکوپ الکترونی (SEM) استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

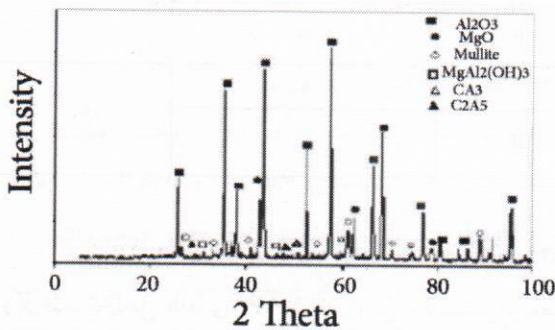
شکل ۱، ۲ و ۳ نتایج آزمایش درصد تخلخل ظاهری (AP%)، دانسیته حجمی (BD) و استحکام فشاری سرد (CCS) نمونه‌ها در دماهای مختلف (110°C ، 900°C و 1400°C) را

هگزامتافسفات در کنار باند هیدرولیکی سیمان نسوز در جرم-های کم سیمان، تقریباً تمام خواص فیزیکی جرم را در کلیه دماها بهبود می‌بخشد.

۳-۱- بررسی‌های فازی و ریزساختاری

الف- پس از عملیات حرارتی در دمای 110°C

شکل ۴ نمودار پراش اشعه ایکس نمونه A_1 (ترکیب بدون فسفات) پس از ۲ ساعت حرارت دیدن در دمای 110°C را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که فازهای موجود در این دما (MgO , Al_2O_3) ناشی از مواد اولیه موجود در جرم، مولایت (ناشی از بوکسیت زیتتر شده مورد استفاده)، مقادیر کمی از فازهای سیمان نظیر $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2) و $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A_5) که به صورت غیرهیدراته و واکنش نکرده باقی مانده‌اند و فاز $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8$ یا $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ که ناشی از واکنش فیزیکی منیزیت کلسینه با آلومین کلسینه یا آلومین راکتیو در حضور آب می‌باشد، است.



شکل ۴. نمودار پراش اشعه ایکس نمونه A_1 (ترکیب بدون فسفات) پس از ۲ ساعت عملیات حرارتی در دمای 110°C .

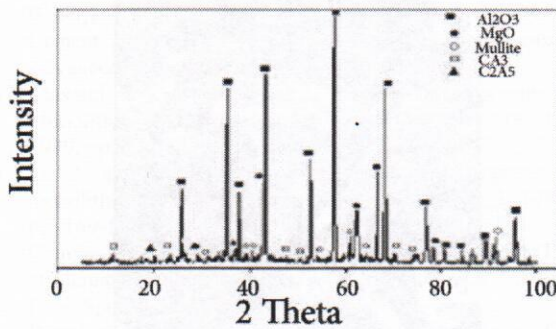
آنالیز فازی (XRD) نمونه B_1 (نمونه حاوی ۵٪ فسفات) پس از ۲ ساعت عملیات حرارتی در دمای 110°C در شکل ۵ آورده شده است. مشاهده می‌شود که در این نمونه علاوه بر فازهای آلومینا، منیزیا و مولایت، فازهای فسفاتی مانند $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ یا $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ یا $2\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ که نتیجه واکنش شیمیایی بین منیزیت کلسینه و آلومین کلسینه یا راکتیو با P_2O_5 و آب می‌باشند، نیز دیده می‌شوند. همچنین اثراتی از فاز $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (C_3AS) هم

باندهای فسفاتی سبب کاهش تخلخل ظاهری (شکل ۱) و افزایش دانسیته بالک (شکل ۲) نیز می‌گردد.

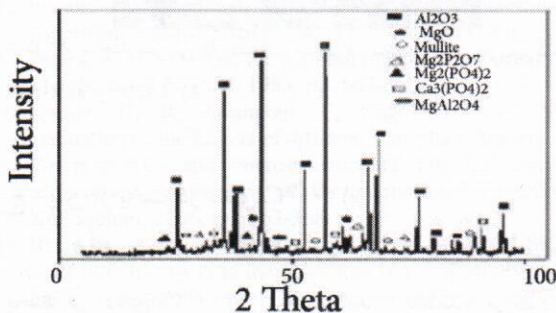
با افزایش دما تا 900°C باندهای هیدرولیک ضعیف شده و استحکام نمونه A_2 به مقداری کمتر از نصف آن در دمای 110°C کاهش می‌یابد. همان‌طور که در قبل نیز ذکر شد این محدوده دمایی (800°C - 1000°C) محدوده حساس و خطرناک در کاربردهای صنعتی بوده و سبب ایجاد آسیب جدی در حین استفاده می‌گردد. زمانی که باندهای هیدرولیکی که عامل اتصال جرم می‌باشند، از بین روند (آب‌های هیدرولیکی تبخیر و واکنش‌های هیدراسیون معکوس گردد)، درصد تخلخل افزایش (نمونه A_2 در شکل ۱) و دانسیته بالک کاهش می‌یابد (نمونه A_2 در شکل ۲) و لذا وقتی که جرم در تماس با فلز و سرباره مذاب قرارگیرد، امکان نفوذ آن‌ها به داخل جرم و در نتیجه خوردگی جرم افزایش می‌یابد. در همین راستا، هدف اصلی در این پژوهش از ترکیب باند فسفاتی با باند هیدرولیک بهبود خواص جرم در این محدوده دمایی می‌باشد که نتایج خوبی نیز به دست آمد. با حضور باند فسفاتی در نمونه B_2 در مقایسه با نمونه A_2 که تنها حاوی باند هیدرولیک است، نه تنها استحکام به میزان نصف مقدار اولیه افت نکرد، بلکه به میزان بیش از دو برابر افزایش یافت (مقایسه نمونه B_2 در مقایسه با A_1 در شکل ۱). باند فسفاتی همچنین روی مقادیر دانسیته حجمی (شکل ۲) و تخلخل ظاهری (شکل ۱) نیز اثر مثبت داشت.

با ادامه افزایش دما تا 1400°C به علت پدیده زیتترینگ، باندهای سرامیکی نیز در جرم ایجاد می‌شوند. زیتترینگ ذرات نیز سبب افزایش دانسیته و استحکام و کاهش تخلخل می‌گردد. نکته قابل توجه در نمونه پخت شده در دمای 1400°C مشاهده استحکام فوق‌العاده بالای 100MPa (حدود 1000kg/cm^2) می‌باشد. این استحکام حدوداً ۵ برابر زمانی است که در جرم تنها باند هیدرولیک داریم (مقایسه نمونه‌های A_3 و B_3 در شکل ۳). همچنین مشاهده می‌شود که مقدار تخلخل ظاهری نیز در نمونه B_3 حدوداً ۵ مرتبه نسبت به نمونه A_3 کاهش یافته است.

لذا به‌طور کلی می‌توان گفت که استفاده از ۵٪



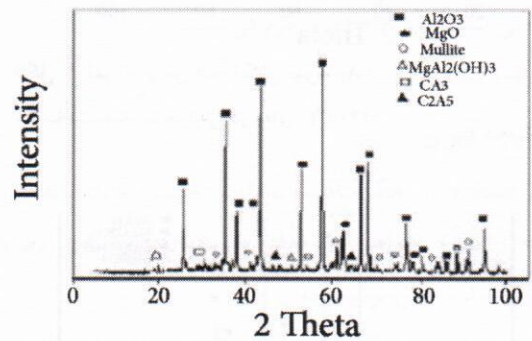
شکل ۶. نمودار پراش اشعه ایکس نمونه A₂ (بدون افزودنی فسفات) پس از ۲ ساعت عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰°C.



شکل ۷. نمودار پراش اشعه ایکس نمونه B₂ (حاوی ۵٪ فسفات) پس از ۲ ساعت عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰°C.

در نتایج آزمایش استحکام فشاری سرد دیده شد که استحکام این نمونه حدوداً ۴ برابر نمونه A₂ بود (شکل ۳). علت این تفاوت‌ها به خوبی در شکل ۸-ا که ساختار سوزنی فسفات‌منیزیم را در بزرگنمایی ۱۶۰۰ برابر نشان می‌دهد، مشخص می‌شود. همان‌طور که مشخص است این ساختار سوزنی سبب اتصال بین ذرات و فشردگی ریزساختار و افزایش استحکام می‌گردد. شکل ۸-ب در بزرگنمایی بالاتر (۳۲۰۰ برابر) به خوبی نشان می‌دهد که چگونه این سوزن‌ها سبب اتصال ذرات در نمونه B₂ می‌شوند.

مشاهده می‌گردد. بنابراین با توجه به وجود فازهای فوق می‌توان گفت که عامل استحکام و دانسیته بالاتر و تخلخل کمتر در نمونه B₁ نسبت به A₁ مربوط به تشکیل همین فازها و اتصالات فسفاتی می‌باشد.

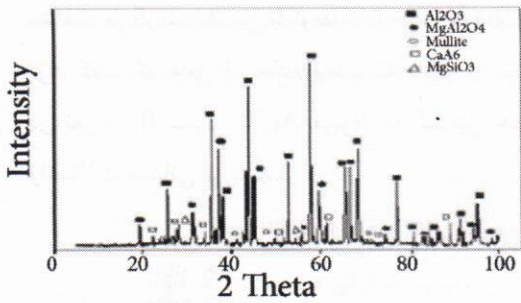


شکل ۵. نمودار پراش اشعه ایکس نمونه B₁ (نمونه حاوی ۵٪ فسفات) پس از ۲ ساعت عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰°C.

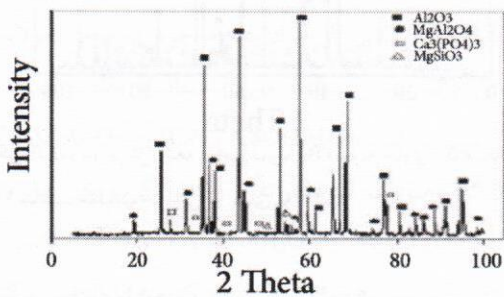
ب- پس از عملیات حرارتی در ۹۰۰°C

شکل ۶ نمودار XRD نمونه A₂ (بدون افزودنی فسفات) را پس از ۲ ساعت عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰°C نشان می‌دهد. فازهای Al₂O₃، MgO و مولایت ناشی از مواد اولیه بوده و CA₂ و C₃A₅ نیز ناشی از سیمان واکنش نکرده یا ناشی از دهیدراسیون فازهای هیدراته سیمان در ۹۰۰°C می‌باشند. در این دما هیچ فاز هیدراته‌ای مشاهده نمی‌شود.

در شکل ۷ نتیجه XRD نمونه B₂ (حاوی ۵٪ فسفات) که به مدت ۲ ساعت در دمای ۹۰۰°C عملیات حرارتی شده، دیده می‌شود. فازهایی مانند آلومینا، منیزیا و مولایت در این‌جا نیز ناشی از مواد اولیه می‌باشند اما در این نمونه فازهای دیگری نظیر Mg₂P₂O₇، (2MgO.P₂O₅)، (3MgO.P₂O₅)، Mg₃(PO₄)₂، Ca₃(PO₄)₂ و (3CaO.P₂O₅) اسپینل (MgO.Al₂O₃) نیز مشاهده می‌شوند. این فازها عامل ایجاد اتصالات فسفاتی در جرم می‌باشند که در این دما جایگزین اتصالات هیدرولیک از بین رفته در زمینه می‌گردند.



شکل ۹. نمودار پراش اشعه ایکس نمونه A₃ (بدون افزودنی فسفات) پس از ۲ ساعت عملیات حرارتی در دمای ۱۴۰۰°C.

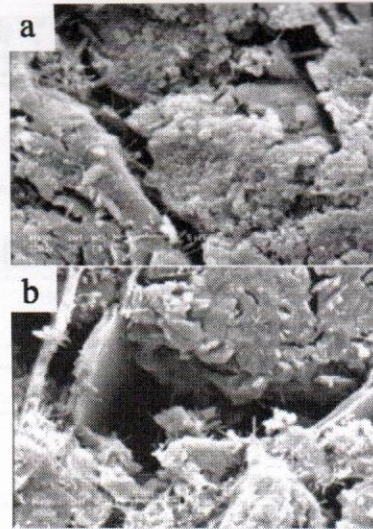


شکل ۱۰. نمودار پراش اشعه ایکس نمونه B₃ (حاوی ۵٪ فسفات) پس از ۲ ساعت عملیات حرارتی در دمای ۱۴۰۰°C.

مشاهده می‌شود که فسفات کلسیم $Ca_3(PO_4)_2$ یا $3CaO.P_2O_5$ که در دمای ۹۰۰°C تشکیل شده بود، همچنان تا این دما پایدار باقی مانده است در حالی که اثری از فسفات های منیزیم دیده نمی‌شود. علت این قضیه به دمای ذوب پایین (زیر ۱۴۰۰°C) این فازها مربوط می‌شود (دمای ذوب $Mg_3(PO_4)_2$ ، ۱۳۵۷°C و دمای ذوب $Mg_2P_2O_7$ ، ۱۲۵۰°C است) [۱۳] و لذا قبل از رسیدن به این دما ذوب می‌شوند. این فازهای مذاب از یک سو به تشکیل باندهای سرامیکی کمک کرده و از سوی دیگر به افزایش استحکام نمونه تا مقادیر بیش از ۱۰۰MPa کمک می‌نماید.

اما همچنان که ذکر شد فاز فسفات کلسیم موجود که از واکنش CaO ناشی از سیمان آلومینات کلسیم و فسفات موجود در جرم تشکیل شده، دارای دیرگدازی مناسب (نقطه ذوب ۱۷۳۰°C) بوده و تا دماهای بالا نیز پایدار باقی می‌ماند و حتی نقطه یوتکتیک $Ca_3(PO_4)_2$ با Al_2O_3 در دمای ۱۶۷۸°C [۱۴] و دارای دیرگدازی مناسب است.

بنابر مطالب ذکر شده می‌توان بیان نمود که استفاده از



شکل ۸. ساختار سوزنی فاز فسفات منیزیم در نمونه B₂ در دو بزرگنمایی b) X 3200 و a) X 1600.

ج- پس از پخت در دمای ۱۴۰۰°C

شکل ۹ نمودار XRD نمونه A₃ را پس از ۲ ساعت پخت در دمای ۱۴۰۰°C نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که فازهای آلومینا و مولایت همچنان وجود دارند اما هیچ پیکی مبتنی بر وجود منیزیا در این دما دیده نمی‌شود. لذا می‌توان گفت که در این دما تمام منیزیا با آلومینا جهت تشکیل اسپینل $(MgO.Al_2O_3)$ و با سیلیس جهت تشکیل فاز انستاتیت^۱ $(MgO.SiO_2)$ وارد واکنش شده است. همچنین دیده می‌شود که آلومینات کلسیم ناشی از سیمان نسوز با آلومینای موجود در جرم واکنش داده و فاز هیبونیت^۲ CA_6 $(CaO.6Al_2O_3)$ تشکیل شده است. در اثر تشکیل این فازها در نمونه در این دما و زینترینگ، اتصالات سرامیکی تشکیل می‌شوند.

نمودار XRD نمونه حاوی ۵٪ فسفات پس از ۲ ساعت پخت در دمای ۱۴۰۰°C در شکل ۱۰ آورده شده است. همچنان که در مورد نمونه‌های قبل نیز مشاهده شد، آلومینا فاز اصلی و زمینه جرم را تشکیل داده و منیزیا نیز جهت تشکیل اسپینل با آلومینا و انستاتیت با سیلیکا واکنش کرده و مصرف شده است.

¹ Enstatite
² Hybonite

2. Banerjee, S, Knowlton, D. W, Kilgore, R. V, "Low Cement Castables-Properties and applications", *Advanced Ceramic*, vol. 13, 1999, pp. 257-273.
 3. Clavaud, B, Kiehl, P, Radal, J. P, "New Developments in Monolithic Refractories", *Advanced Ceramic*, vol. 13, 1999, pp. 274-283.
 4. Li, Z. and Ye, G., "Bonding and recent progress of monolithic refractories", *Interceram*, vol 41, No. 3, 1999, pp. 169-172.
 5. Campas, A., Menetrier-Sorrentino, D. and Damidot, D., "Calcium aluminate cements", (ed. Mangabhai, R.J.), E & F. N. Spon., London, 1990.
 6. Rettel, A., Gessner, W., Mueller, D. and Scheler, G., "Hydration of calcium aluminate (CaAl_2O_4) at various temperatures", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, vol. 84, No. 1, 1985, pp. 25-28.
 7. Nishikawa, A., "Technology of monolithic refractories", *Pliprico Japan Co. Ltd.*, 1984.
 8. Fisher, k, "Chemical bond for refractory materials", *American Ceramic Society*, vol. 12, 1989, pp. 51-64.
 9. Limes, R. W., "Bonds for gunning materials", *Journal of Metals*, vol. 17, No. 5, 1985, pp. 663-666.
 10. Rezaie, H. R, Arianpour, F, Naghizadeh, F, "An evaluation of the effects of different phosphate binders on the properties and microstructure of Tundish coating refractories", *proceeding of 49. International Feuerfest-Kolloquium*, 2006, pp. 363-368.
 11. Riveneta, et. al., "A study of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ system with respect to the behaviour of phosphate bonded basic refractories at high temperature", *Journal of European Ceramic Society*, vol. 20, 2000, pp. 1169-1178.
 12. Sheets, H. D, Bulloff, I. J, Duchworth, W. H, "Phosphate bonding of refractory composition", *Refractories*, vol. 34, No. 9, 1998, pp. 402-406.
۱۳. سولومون، م، مترجمین: میرحبیبی، ع، آقابابازاده، ر، قهاری، م، آنچه هر مهندسی درباره سرامیک هاباید بداند، پژوهشکده رنگ ایران، تهران، ۱۳۸۲.
14. Rath, S. R, "Phase Diagram for ceramists", *American Ceramic Society*, vol IV, Ohaio, 1984.

فسفات در این ترکیبات از یک طرف با جذب CaO موجود در سیمان از تشکیل ترکیبات زودگداز جلوگیری می کند و از طرف دیگر باندهای فسفاتی (فسفات کلسیم و منیزیم) تشکیل می دهد که مقداری از آنها ذوب شده و به زیتترینگ و تشکیل باندهای سرامیکی کمک نموده و مقداری نیز در کنار باندهای سرامیکی سبب بهبود خواص جرم می شوند.

۴- نتیجه گیری

استفاده از هگزامتافسفات سدیم جهت تولید باندهای فسفاته و بهبود خواص جرم های کم سیمان در تمامی دماها مفید می باشد. به این ترتیب که:

- ۱- در دمای 1100°C در کنار فازهای ناشی از واکنش های هیدراسیون سیمان تشکیل فازهای فسفاتی نظیر $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ داده و سبب ایجاد اتصالات فسفاتی در کنار اتصالات هیدرولیک در زمینه جرم می گردد.
- ۲- در دمای 900°C از طریق تشکیل اتصالات فسفاتی نظیر $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ، $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (با مورفولوژی سوزنی) و $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ سبب بهبود خواص جرم شده و کاهش استحکام و دانسیته ناشی از واکنش های دهیدراسیون و از بین رفتن اتصالات هیدرولیک را در محدوده دمایی بحرانی 1000°C - 800°C در جرم های دیرگداز جبران می نمایند.

۳- با افزایش دما تا 1400°C نیز بخشی از این فازهای فسفاتی (فسفات های منیزیم) ذوب شده و مذاب ناشی از آنها به زیتترینگ ذرات کمک می کند و بخشی نیز پایدار باقی مانده (فسفات های کلسیم) و اتصالات ناشی از آنها در کنار اتصالات سرامیکی سبب افزایش فوق العاده استحکام جرم (مقادیر بیش از 1000 kg/cm^2) می شوند.

مراجع

1. Banerjee, S, "Resent development in monolithic refractories", *American Ceramic Society Bulletin*, vol 9, 1998, pp. 59-63.