

ساخت و بررسی خواص جرم‌های ریختنی خیلی کم سیمان کوردیریت- مولایتی

محسن نوری خضرآبادی*^۱، فرزین آریان پور^۱، عبدالغدير نصیری^۲، پریسا اسدالله پور^۲ و حمید رضا رضایی^۱

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

^۲جهاد دانشگاهی استان یزد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۳/۲۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۳/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۸/۴/۷

چکیده در تحقیق حاضر به منظور ارزیابی طراحی و ساخت یک نوع جرم ریختنی خیلی کم سیمان کوردیریت مولایتی، نمونه‌هایی تهیه و خواص آنها بررسی شده است. ابتدا کوردیریت مصرفی سنتز و دانه‌بندی شده و با سایر مواد اولیه نظیر آندالوزیت، سیمان سکار ۷۰، میکرو سیلیس و آلومینای کلسینه با نسبت‌های مشخص مخلوط گردید. سپس با ریختن جرم در قالب‌های فولادی، نمونه‌های آزمایشگاهی تهیه و پس از خشک کردن و پخت در دماهای 1250°C - 1400°C خواص مختلف آنها از قبیل دانسیته، تخلخل، استحکام فشاری سرد و ضریب انبساط حرارتی اندازه گیری شد. بررسی های فازی با استفاده از پراش اشعه X و مطالعات ریزساختاری نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام گردید. نتایج نشان داد که نمونه‌های تهیه شده دارای خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب بوده و به ویژه با توجه به مقادیر ضریب انبساط حرارتی معادل 3.95×10^{-6} ($1/^{\circ}\text{C}$) و 3.51×10^{-6} ($1/^{\circ}\text{C}$) در دماهای 1300°C و 1400°C ، این مواد قابلیت استفاده به عنوان ابزار کوره را دارا می‌باشند.

کلمات کلیدی کوردیریت، مولایت، جرم ریختنی خیلی کم سیمان، سیمان نسوز.

An Investigation on the fabrication and properties of ultra low cement cordierite mullite refractory castables

M. Nouri Khezrabadi*¹, F. Arianpour¹, A. Nassiri², P. Assadollahpour², H. R. Rezaei¹

¹Academic Center for Education Culture and Research (ACECR), Yazd Branch, Iran

²School of Materials Engineering and Metallurgy, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

Abstract In this article the design and development of cordierite mullite plates based on ultra low cement refractory castables (LCC) using for kiln furniture applications were investigated. Cordierite powder was synthesized from talc, kaolin and alumina as starting materials and forming the briquettes by pressing and sintering at 1430°C . The synthetic cordierite aggregates were used as the main constituent of the samples in addition to the andalusite, secar 71 cement, calcined alumina and microsilica. Raw materials were mixed according to the designed formulations and the samples were shaped by casting into the steel dies by vibration method. After drying and sintering the samples at 1250 , 1300 , 1350 and 1400°C , their physical and mechanical properties including porosity, density, thermal linear expansion and cold crushing strength were measured. Phase analyses were performed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) was used for microstructural analysis. Thermal expansion coefficient of the samples sintered at 1300 and 1400°C was determined by dilatometry and had average values of 3.95×10^{-6} and 3.51×10^{-6} ($1/\text{K}$), which indicates an excellent thermal shock resistant.

Keywords Cordierite, Mullite, Ultra Low Cement Castables, Refractory Cement.

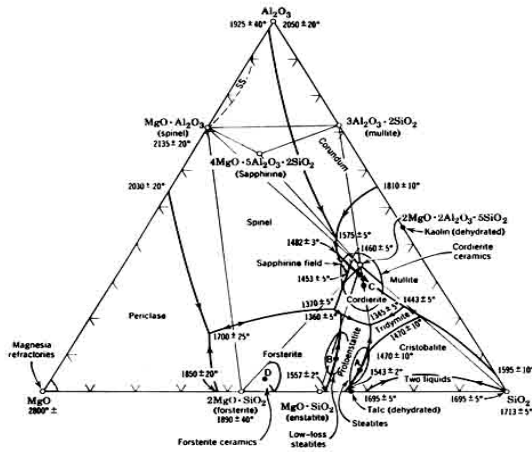
*عهده دار مکاتبات

نشانی: تهران، نارمک، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی.

تلفن: ۰۲۱-۷۷۲۴۰۲۹۱-۷۷۲۴۰۲۹۱، دورنگار: ۰۲۱-۷۷۲۴۰۲۹۱، پیام نگار: nouri@iust.ac.ir

۱- مقدمه

لیکوئیدوس در یوتکتیک تردیمیت-پروتوانستاتیت- کوردیریت در دمای 1345°C و در یوتکتیک فورستریت-انستاتیت-کوردیریت در دمای 1360°C قرار دارد. عمده فازهای موجود در این دیاگرام شامل فازهای پریکلاز، کوراندوم، سیلیس، فورستریت، استیتاتیت و کوردیریت می‌باشند [۷-۸].



شکل ۱. نمودار سه‌تایی $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [۳].

به‌طورکلی فاز مولایت دارای دیرگدازی بسیار خوب و کوردیریت فازی دارای شوک‌پذیری بالا است. به این ترتیب با ساخت بدنه‌ای متشکل از هر دوی این فازها، می‌توان محصولاتی را طراحی نمود که برای ساخت ابزار کوره مناسب باشند. به‌طورکلی ابزارهای کوره (مانند ساگارها) محصولاتی هستند که هم با دماهای بالا و هم با شوک‌های حرارتی مواجه می‌شوند. در کاربرد بدنه‌های مولایت-کوردیریتی به عنوان ابزار کوره، علاوه بر دیرگدازی باید خواصی چون شوک‌پذیری، مقاومت شیمیایی، خواص مکانیکی، پایداری ابعادی و خواص ترمومکانیکی به‌طور مناسبی کنترل شوند [۹-۱۱]. محصولات کوردیریتی با روش‌هایی نظیر پلاستیک، پرس، ریخته‌گری دوغابی و

کوردیریت یکی از مینرال‌ها و مواد اولیه معدنی و سنتزی مهم سرامیکی است که به دلیل داشتن خواصی چون مقاومت به شوک حرارتی بالا، ثابت دی الکتریک پایین، استحکام مکانیکی بالا، مقاومت شیمیایی و حرارتی خوب و ضریب انبساط حرارتی کم، کاربردهای بسیاری در صنایع مختلف یافته است. کوردیریت دارای ضریب انبساط حرارتی کمی است و مقدار آن در بازه حرارتی $20-600^{\circ}\text{C}$ در حدود $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ می‌باشد. در ضمن اختلاف ضریب انبساط حرارتی این فاز در جهت‌های مختلف کریستالوگرافی خیلی کم می‌باشد. بنابراین این فاز دارای خاصیت شوک‌پذیری بالایی است و به علت پایداری تا دمای 1200°C و هدایت حرارتی بالا، در کاربردهایی که این مساله از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، استفاده می‌شود [۱-۲]. سرامیک‌های کوردیریتی دارای بازه دمایی زینتر بسیار باریکی هستند که فرآیند سنتز و زینتر آنها را بدون استفاده از مواد کمکی مثل ترکیبات باریوم و فلدسپار مشکل می‌سازد. از این رو فعالیت‌های گسترده‌ای در جهت بهبود روش‌های سنتز و زینتر پذیری کوردیریت انجام گرفته است [۱]. مینرال کوردیریت به صورت طبیعی به مقدار کم در نقاطی مثل هندوستان وجود دارد. از اوایل قرن نوزدهم خصوصیات شبکه‌ای و ساختاری این فاز و نیز تهیه آن به طور مصنوعی مورد توجه محققین قرار گرفته است [۲]. با توجه به شکل ۱ کوردیریت در دیاگرام سه‌تایی $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ قرار دارد و دارای فرمول مولکولی $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ می‌باشد [۳].

سیستم $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ دارای ترکیبات سه‌تایی همچون کوردیریت $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ و سافیرین $\text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$ است که دارای ذوب غیرناگهانی هستند [۴-۶].

۲- نحوه انجام آزمایش

ابتدا به منظور سنتز آگریگیت کوردیریت از مواد اولیه مطابق با آنالیز شیمیایی جدول ۱ استفاده شد. برای سنتز کوردیریت مواد اولیه به گونه‌ای با هم مخلوط شده‌اند که فرمول تئوری کوردیریت به صورت $\text{SiO}_2=51/4$ ، $\text{Al}_2\text{O}_3=34/8$ و $\text{MgO}=13/8$ حاصل شود [۳]. به منظور آماده‌سازی نمونه‌ها، مواد اولیه مربوط به هر فرمولاسیون با افزودن ۵٪ رطوبت به مدت ۲ تا ۳ ساعت در میکسر مخلوط شدند. سپس مواد مخلوط شده به مدت ۲۴ ساعت همگن شده و پس از آن با استفاده از یک قالب فولادی به قطر ۴ cm با فشار 400 kgf/cm^2 پرس شدند. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای 110°C خشک و پس از آن با سرعت 5°C/min تا دمای 1430°C و سه ساعت نگهداری در آن دما زینتر شدند.

جرم ریختنی فرم‌دهی می‌شوند [۱۲-۱۳]. مهمترین و مشکل‌ترین مرحله در فرآیند تولید بدنه های کوردیریتی حاوی تالک و رس زینتر و پخت آنها است. در دمای حدود 930°C تالک به MgSiO_3 و در ادامه حرارت دهی، اسپینل Al-Si حاصل از متاکائولن به فاز مولایت تبدیل می‌شود. معمولاً از دمای 1250°C به بالا (بسته به نوع و درصد مواد اولیه و میزان و نوع فلاکس موجود در مخلوط اولیه) فاز کوردیریت شروع به تشکیل می‌کند و حداکثر دمایی که امکان به وجود آمدن کوردیریت در آن دما وجود دارد 1450°C می‌باشد. در این حالت معمولاً زینتر از طریق فاز جامد انجام می‌گیرد، مگر آنکه در اثر حضور ترکیباتی نظیر فلدسپار، فاز مذاب به وجود آید. در این تحقیق تلاش بر این بوده است تا با انتخاب مواد اولیه مناسب، جرم‌های ریختنی خیلی کم سیمان کوردیریت مولایتی به منظور استفاده در ساخت ابزارهای کوره طراحی شده و خواص آنها مورد ارزیابی قرار گیرد.

جدول ۱. آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی جهت سنتز آگریگیت کوردیریت.

مواد اولیه	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	L.O.I
تالک ایرانی	۰/۰۱	-	۰/۶۶	۰/۲۸	۳۱/۱۵	۰/۷۶	۶۲/۱۶	۴/۸۹
کائولن زدلیتز	۱/۱۱	۰/۲	۰/۸۳	۰/۶۵	۰/۲۴	۳۷	۴۷/۳۵	۱۲/۶
آلومینا	۰/۰۴	-	۰/۰۳	-	-	۹۹/۲۰	۰/۰۲	۰/۳۵

جدول ۲. آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی جهت ساخت جرم.

مواد اولیه	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	Fe_2O_3	+ Na_2O K_2O	دانه بندی mm
کوردیریت	۴۹/۶	۳۳/۵	۰/۴	۱۲/۹	۰/۲	۰/۶۳	۰/۷	۰/۵-۵
آندالوزیت	۳۷/۴۴	۶۱/۱۵	۰/۱۶	۰/۱۵	۰/۱۴	۰/۶۸	۰/۲۶	۰-۱
آلومینای کلسینه	۰/۰۵	۹۹/۸	۰/۰۲	--	--	۰/۰۳	۰/۰۶	پودر میکرونیزه
میکروسیلیس	۹۳/۶	۱/۳۲	۰/۴۹	۰/۹۷	-	۰/۷۸	۱/۳	پودر میکرونیزه
سیمان سکار ۷۱	۰/۴	۶۹-۷۰	۲۸-۲۹	۰/۵	۰/۴	۰/۲	۰/۵	پودر میکرونیزه

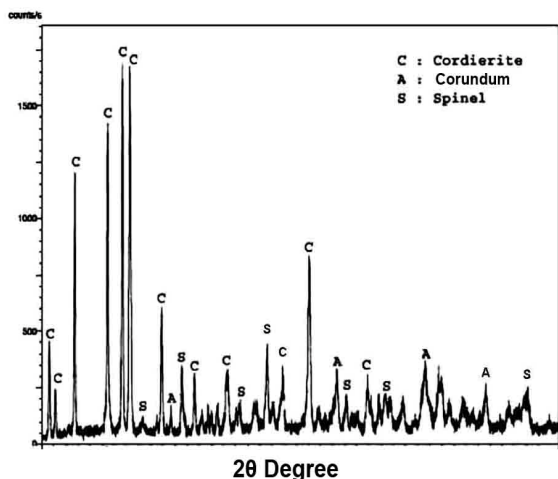
در این دما علاوه بر تشکیل کوردیریت ذرات تا حد ممکن متراکم شده و جذب آب آنها کاهش می یابد. این امر به ویژه باعث کاهش مقدار آب مصرفی به هنگام آماده سازی و ریختن جرم می گردد. به منظور اطمینان از تشکیل فاز کوردیریت الگوی پراش اشعه X نمونه پخت شده در دمای 1430°C تهیه و فازهای موجود در نمونه‌ها شناسایی گردید. کلیه بررسی های فازی در این تحقیق به وسیله دستگاه پراش سنج اشعه X مدل D8ADVANCE ساخت شرکت Bruker آلمان و پرتو K_{α} مس انجام گرفت. در ادامه کوردیریت سنتز شده با استفاده از سنگ شکن در سه جزء $1-0/5$ ، $3-1$ و $5-3$ میلیمتر دانه بندی گردید تا به عنوان آگریگیت اصلی در ساخت جرم مصرف گردد. به منظور ایجاد فاز مولایت، از پودر آندالوزیت Durandal D59 با دانه بندی $1-0$ و $16-0$ میلیمتر استفاده گردید. از آلومینای کلسینه EKS1 و میکروسیلیس نیز به عنوان مواد پرکننده و نیز بهبود دهنده خواص ریخته گری و قابلیت کارپذیری جرم استفاده گردید. عامل اتصال مورد استفاده سیمان نسوز سکار ۷۱ محصول شرکت kerneos می باشد. برای بهبود خواص جرم و کاهش میزان آب مصرفی از افزودنی Castament FS20 که یک روانساز است استفاده گردید. آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی در جدول ۲ آورده شده است.

در این دما علاوه بر تشکیل کوردیریت ذرات تا حد ممکن متراکم شده و جذب آب آنها کاهش می یابد. این امر به ویژه باعث کاهش مقدار آب مصرفی به هنگام آماده سازی و ریختن جرم می گردد. به منظور اطمینان از تشکیل فاز کوردیریت الگوی پراش اشعه X نمونه پخت شده در دمای 1430°C تهیه و فازهای موجود در نمونه‌ها شناسایی گردید. کلیه بررسی های فازی در این تحقیق به وسیله دستگاه پراش سنج اشعه X مدل D8ADVANCE ساخت شرکت Bruker آلمان و پرتو K_{α} مس انجام گرفت. در ادامه کوردیریت سنتز شده با استفاده از سنگ شکن در سه جزء $1-0/5$ ، $3-1$ و $5-3$ میلیمتر دانه بندی گردید تا به عنوان آگریگیت اصلی در ساخت جرم مصرف گردد. به منظور ایجاد فاز مولایت، از پودر آندالوزیت Durandal D59 با دانه بندی $1-0$ و $16-0$ میلیمتر استفاده گردید. از آلومینای کلسینه EKS1 و میکروسیلیس نیز به عنوان مواد پرکننده و نیز بهبود دهنده خواص ریخته گری و قابلیت کارپذیری جرم استفاده گردید. عامل اتصال مورد استفاده سیمان نسوز سکار ۷۱ محصول شرکت kerneos می باشد. برای بهبود خواص جرم و کاهش میزان آب مصرفی از افزودنی Castament FS20 که یک روانساز است استفاده گردید. آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی در جدول ۲ آورده شده است.

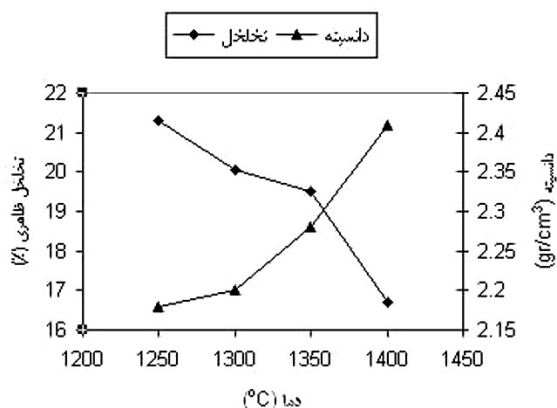
۳- بحث و نتایج

شکل ۲ الگوی پراش اشعه X آگریگیت های کوردیریت پخته شده در دمای 1430°C را نشان می دهد. مشاهده می شود که فاز اصلی تشکیل شده کوردیریت است و فازهای فرعی دیگری نظیر اسپینل و کوراندوم نیز حضور دارند. همین طور شدت پیک های فاز کوردیریت نسبت به فازهای فرعی بیشتر است.

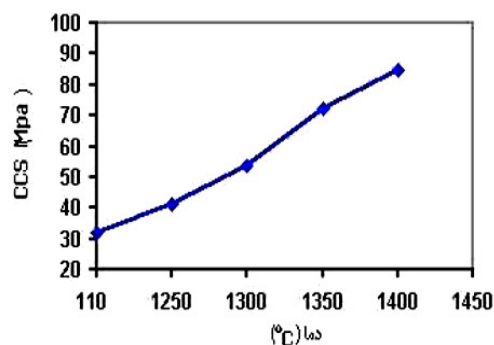
طراحی فرمولاسیون بر مبنای یک نوع جرم ریختنی خیلی کم سیمان (ULCC) مطابق جدول ۳ صورت گرفت. ابتدا مواد اولیه مورد نیاز به صورت خشک به مدت ۴ دقیقه در یک مخلوط کن هویارت ۵ لیتری با سرعت آهسته مخلوط گردید. سپس آب مورد نیاز به میزان ۵٪ به مخلوط افزوده شده و ترکیب برای ۴ دقیقه دیگر به صورت تر مخلوط شد. پس از آنکه جرم آماده ریختن گردید، مطابق با استاندارد ASTM C862 از قالب های فولادی با ابعاد



شکل ۲. الگوی پراش اشعه X از آگرگیت‌های کوردیریت سنتز شده.



شکل ۳. مقادیر دانسیته بالک و تخلخل ظاهری جرم ULCC کوردیریت-مولایتی پس از پخت در دماهای مختلف.

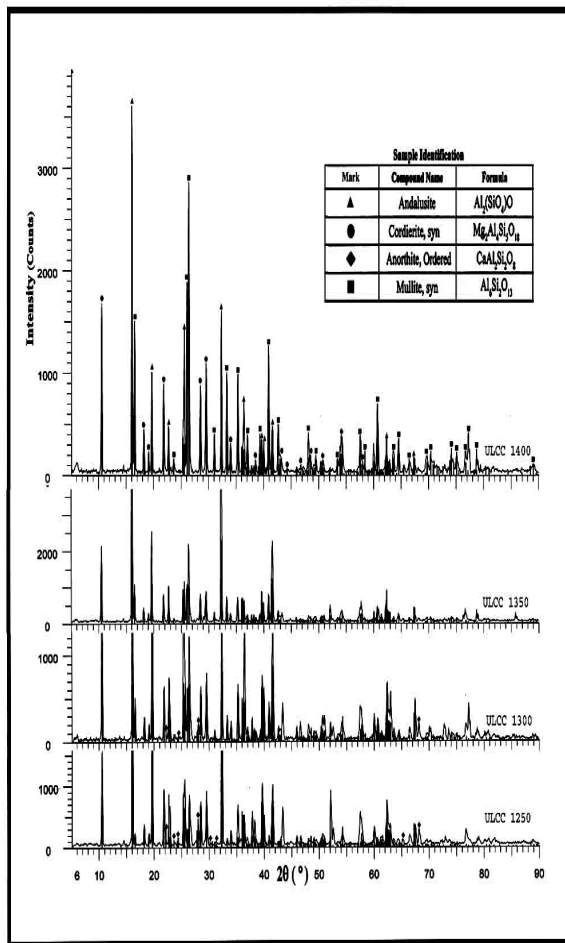


شکل ۴. مقادیر استحکام فشاری سرد جرم ULCC کوردیریت-مولایتی پس از خشک کردن و پخت در دماهای مختلف.

در شکل ۳ مقادیر دانسیته بالک و تخلخل باز جرم ULCC کوردیریت-مولایت پس از پخت در دماهای مختلف آورده شده است. به طور کلی افزایش مقدار سیمان در تهیه جرم‌های ریختنی منجر به افزایش مقدار آب مصرفی جرم می‌گردد. از آنجا که این آب در مراحل بعدی تولید یعنی خشک کردن و پخت باید از نمونه خارج شود، در نتیجه موجب افزایش تخلخل و کاهش دانسیته می‌گردد که این امر بر خواص مکانیکی بدنه پخت شده تأثیر منفی خواهد داشت. نکته قابل توجه دیگر افزایش دانسیته و کاهش تخلخل با افزایش دما است که ناشی از خروج آب‌های ساختاری در مرحله اول و زینتر بدنه‌ها در سایر مراحل حرارت دادن است [۹]. شکل ۴ مقادیر استحکام فشاری سرد بدنه‌های ULCC کوردیریت-مولایت را پس از خشک کردن و پخت در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

جدول ۳. ترکیب و فرمولاسیون نمونه‌های جرم ریختنی.

مواد اولیه	دانه‌بندی	درصد وزنی
کوردیریت	۳-۵	۱۸
	۱-۳	۱۳
	۰/۵-۱	۱۴
آندالوزیت	۰/۵-۱	۱۵
	<۰/۵	۲۲
آلومینای کلسینه	میکرونیزه	۷
میکروسیلیس	میکرونیزه	۸
سیمان سکار ۷۱	میکرونیزه	۳



شکل ۵. الگوهای پراش اشعه X جرم ULCC کوردیریت-مولایتی پس از پخت در دماهای مختلف.

همان‌طورکه مشاهده می‌شود استحکام نمونه‌ها با افزایش دمای پخت به طور پیوسته افزایش می‌یابد. به‌طورکلی نقش سیمان نسوز در جرم‌های ریختنی، ایجاد گیرش و استحکام اولیه است تا بدنه تهیه شده بتواند در دماهای بالا استحکام نهایی خود را در اثر زیتتر به دست آورد. در حقیقت پس از خشک کردن بدنه در 110°C و حرارت دادن آن به منظور پخت، فازهای هیدراته تشکیل شده در اثر گیرش سیمان آب خود را از دست می‌دهند و حتی در مورد بتون‌های سنتی که در آنها از پرکننده استفاده نمی‌شود، با افزایش دما تا حدود 1000°C بتون با افت استحکام مواجه می‌شود [۷]. با این حال این مسئله در مورد بتون‌های LCC و ULCC به دلیل استفاده از پرکننده‌هایی نظیر میکروسیلیس و آلومینای راکتیو مشاهده نمی‌شود. در بتون‌های نسوز با مقدار سیمان کم و خیلی کم و با استفاده از پودرهای فوق ریز، اتصال هیدرولیکی که مشخصه اصلی بتون‌های سنتی است به وسیله یک کمپلکس شبه ژئولیتی جایگزین می‌شود که آب خود را به طور مستمر در یک دامنه دمایی وسیع از دست می‌دهد و بدین ترتیب افت استحکام چندانی مشاهده نمی‌شود [۱۵-۱۳].

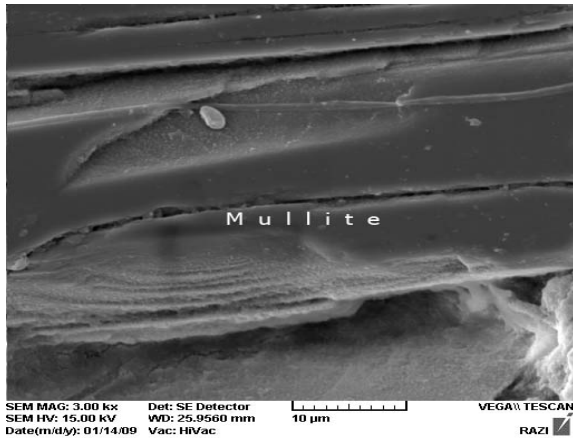
جدول ۴. آنالیز نیمه کمی فازهای کریستالین موجود در جرم ULCC پس از پخت در دماهای مختلف.

درصد وزنی هر فاز (%)				فرمول شیمیایی	ترکیب
1400°C	1350°C	1300°C	1250°C		
۳۷/۶	۴۱/۵	۴۲/۲	۴۴	$2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$	کوردیریت
۴۳/۵	۲۸/۸	۲۲/۳	۱۱/۵	$3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$	مولایت
۱۸/۹	۲۹/۷	۳۱/۱	۳۷/۲	$\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$	آندالوزیت
-	-	۴/۴	۷/۳	$\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$	آنورتیت

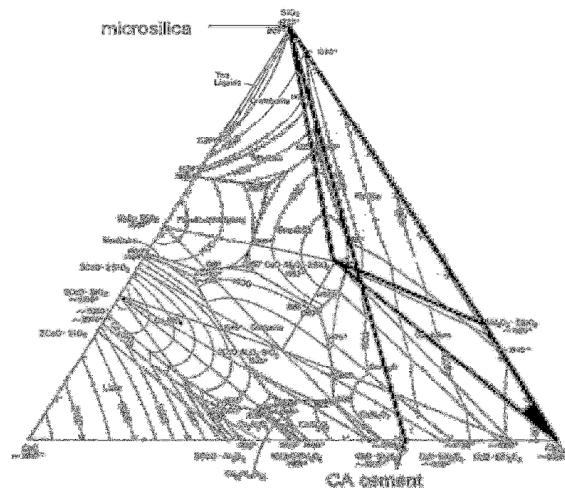
می‌آید که از شبکه‌ای از تک کریستال‌های سوزنی شکل فاز مولایت و شیشه سیلیسی ساخته شده است. مولایتی شدن آندالوزیت منجر به تولید مقادیر بالایی (۱۷ درصد جرمی) فاز شیشه می‌شود. قسمت اصلی فاز شیشه در شبکه بین فاز مولایت حبس می‌شود و تنها مقدار اندکی از آن (۳/۵ درصد حجمی در 1600°C) که نمی‌تواند در فضای آزاد بین بلورهای مولایت قرار گیرد، به ناچار از دانه آندالوزیت میزبان خارج می‌شود و به صورت ذراتی پراکنده و آزاد در ریزساختار باقی می‌ماند. این ذرات فاز شیشه ممکن است با آلومینای اضافی موجود در ترکیب واکنش و تشکیل فاز مولایت ثانویه دهد که خود به عنوان یک باند سرامیکی در میان دانه‌های کامپوزیت مولایت اولیه مطرح می‌باشد [۱۳].

با در نظر گرفتن دیاگرام فازی سه تایی $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (شکل ۶) و نیز با توجه به میزان CaO موجود در فرمولاسیون جرم در تحقیق حاضر و ترکیب زمینه، می‌توان گفت که ترکیب زمینه جرم در یکی از دو مثلث مشخص شده قرار دارد و فاز مولایت به صورت پایدار در نمونه‌ها تشکیل می‌گردد. شکل ۷ تصویر ریزساختار میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از نمونه پس از پخت در دمای 1400°C نشان می‌دهد. شکل ۹ نیز آنالیز EDS از ناحیه سفید رنگ واقع در این تصویر را نشان می‌دهد. در این شکل ذرات فاز مولایت (با توجه به آنالیز EDS) به صورت نقاط روشن و با مورفولوژی سوزنی شکل مشاهده می‌شوند. همانگونه که در این شکل مشاهده می‌شود فاز آندالوزیت استحاله نیافته در وسط قرار گرفته و اطراف آن به وسیله فاز مولایت احاطه شده است. این امر حاکی از آن است که استحاله آندالوزیت از سطح شروع شده و به سمت مرکز حرکت می‌کند. در شکل ۹ تصویر SEM دیگری با بزرگنمایی بیشتر از ساختار سوزنی شکل فاز مولایت آورده شده است.

به منظور شناسایی فازهای تشکیل شده، پس از پخت نمونه‌ها در دماهای مختلف، آنالیز فازی نیمه کمی و کیفی به وسیله دستگاه پراش سنج اشعه X (XRD) انجام گرفت [۱۶]. شکل ۵ الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های ULCC کوردیریت-مولایتی را پس از پخت در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود فازهای اصلی موجود در نمونه‌های پخت شده در دماهای مختلف عبارتند از کوردیریت، مولایت، آندالوزیت و آنورتیت که البته مقدار هر فاز در هر دما متفاوت است و این امر با توجه به روند تغییر پیک‌ها با تغییر دما نیز مشخص می‌باشد. به منظور بررسی روند این تغییرات در هر یک از نمونه‌ها، آنالیز نیمه کمی فازهای کریستالین مذکور در هر دما به وسیله دستگاه XRD مشخص گردید که نتایج آن در جدول ۴ آورده شده است. برای درک بهتر نتایج به دست آمده در بررسی الگوهای پراش اشعه X ابتدا یادآوری این نکته ضروری است که مواد اولیه مصرفی برای ساخت بتون‌های شامل کوردیریت، آندالوزیت، سیمان نسوز، آلومینای کلسینه و میکروسیلیس بوده است. از میان ترکیبات فوق کوردیریت و آندالوزیت هنوز در ترکیب حضور دارند، ولی مقدار این فازها با افزایش دما در حال کاهش است و در مقابل مقدار فاز مولایت رفته رفته افزایش می‌یابد. سه ترکیب دیگر یعنی سیمان، آلومینا و میکروسیلیس نیز حذف شده و به جای آنها مولایت و آنورتیت مشاهده می‌شود که البته مقدار آنورتیت نیز با افزایش دما در حال کاهش است. به طور کلی آندالوزیت مینرالی است که در اثر حرارت دیدن به مولایت و یک فاز شیشه ای غنی از سیلیس تبدیل می‌شود [۸]. با استحاله کامل آندالوزیت، ۲۰ درصد وزنی فاز شیشه سیلیسی حاصل می‌گردد که ۸۰ درصد آن به صورت ذراتی در بین شبکه فاز مولایت تازه تشکیل شده باقی می‌ماند. با مولایتی شدن آندالوزیت، کامپوزیتی به دست



شکل ۹. تصویر SEM از ساختار فاز مولایت سوزنی شکل.

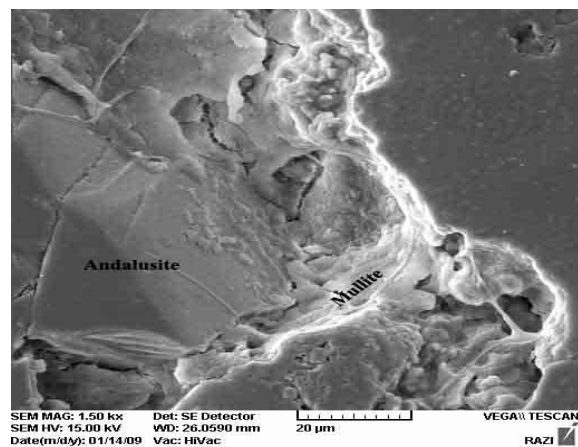


شکل ۶. دیاگرام سه‌تایی $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ [۱۳].

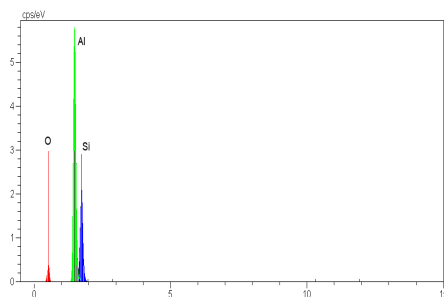
به منظور تخمین میزان شوک‌پذیری نمونه‌ها، ضریب انبساط حرارتی نمونه‌ها پس از پخت در دماهای $1300^\circ C$ و $1400^\circ C$ با استفاده از دستگاه دیلاتومتر در محدوده $550^\circ C$ - $25^\circ C$ اندازه‌گیری و در جدول ۵ آورده شده است. با توجه به این جدول مشاهده می‌شود که در نمونه‌ها اگرچه فاز آندالوزیت استحاله نیافته حضور دارد، ولی در مجموع ضریب انبساط حرارتی کمی دارند. با این حال ضریب انبساط حرارتی کلی در سیستم ULCC پایین است و تقریباً با سایر نمونه‌های تجارتي کوردیریت-مولایتی موجود در یک محدوده قرار دارد که این امر نشان‌دهنده مقاومت بسیار خوب این بدنه‌ها در برابر شوک حرارتی است.

جدول ۵. مقادیر ضریب انبساط حرارتی اندازه‌گیری شده در دمای $550^\circ C$

ضریب انبساط حرارتی ($1/^\circ C$) پس از پخت در دماهای مختلف	
۱۴۰۰	۱۳۰۰
$3/51 \times 10^{-6}$	$3/95 \times 10^{-6}$



شکل ۷. تصویر SEM از ریزساختار جرم ULCC کوردیریت مولایتی پس از پخت در دمای $1400^\circ C$.



شکل ۸. آنالیز EDS از ناحیه سفید رنگ (فاز مولایت) در تصویر ریزساختاری شکل ۷.

- with differently shaped mullite grains", *J. Eur. Cer. Soc.*, Vol. 22 No. 2 (2002) 479-485.
2. Camerucci, M.A., Urretarizcoya, G. and Cavalieri, A.L., "Sintering of cordierite based materials", *Ceramics International*, Vol. 29 No.2 (2003) 159-168.
 3. Goren, R., Gocmez, H. and Ozgur, C., "Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina", *Ceramics International*, Vol. 32 No.4 (2006) 407-409.
 4. Zaionts, R.M. and Pankratova, G.F. "Cordierite kiln furniture made of refractory clays and magnesite", *Glass Ceram*, Vol. 20 No. 3 (1963) 146-149.
 5. Schneider, H., Okada, K. and Pask, J., "Mullite and Mullite Ceramics", New York: John Wiley & Sons, (1994).
 6. Schneider, H., Schreuer, J. and Hildmann, B., "Structure and properties of mullite-A review", *J Europ Ceram Soc*, Vol. 28 No. 2 (2008) 329-344.
 7. Myhre, B., "Let's Make a Mullite Matrix", *Refractories application and News*, Vol 13 No. 6 (2008) 52-60.
 8. Myhre, B., Sandberg, B. and Hundere, A.M., "Castables With MgO-SiO₂-Al₂O₃ As Bond Phase", In: Proceedings XXVI ALAFAR Congress in San Juan, Puerto Rico, (1997) 72-80.
 9. Hipedinger., N.E., Scian, A.N. and Aglietti, E.F., "Magnesia-ammonium phosphate-bonded cordierite refractory castables: phase evolution on heating and mechanical properties", *Cement and Concrete Research*, Vol. 34 No.1 (2004) 157-164.
 10. Hundere, A.M., Myhre, B., Sandberg, B. and Ødegård, C., "Castables for Kiln Furniture" In: Proceedings third international symposium on refractories. Beijing: (1998) 98-102.
 11. Banerjee, S., "Monolithic Refractories-A Comprehensive Handbook" Ohio: American Ceramic Society, (1998).
 12. Hipedinger., N.E., Scian, A.N. and Aglietti, E.F., "Magnesia-phosphate bond for cold-setting cordierite-based refractories", *Cement and Concrete Research*, Vol. 32 No.5 (2002) 675-682.
 13. Odegard, C., Feldborg, H. and Myhre, B., "Mullite Formation In Refractory Castables", In: Proceedings XIII Conference on Refractory Castables, Prague, The Czech Republic, (2000) 25-32.
 14. Chen, Z., Myhre, B., Ødegård, C., Hundere, A.M. and Sandberg, B., "Thermal shock resistance of mullite bonded cordierite containing self flowing castables". In: Proceedings *Acers 101st annual meeting*. Indianapolis: (1999) 25-28.
 15. Chen, Z., Ødegård, C., Myhre, B., Hundere, A. and Sandberg, B., "Effect of cordierite aggregate on mullite bonded alumina castables", In: Proceedings third international symposium on refractories. Beijing: (1998) 122-131.
 16. Cullity, B.D. and Stock, S.R. "Elements of X-ray Diffraction", Prentice Hall, 3rd. Edition, 2001.

۴- نتیجه گیری

۱. با ساخت آگریگیت‌های کوردیریتی به صورت مجزا و سپس طراحی جرم‌های ریختنی کوردیریت-مولایتی می‌توان بدنه‌هایی با خواص بسیار مطلوب‌تر از انواع سنتی تولید نمود.
۲. دمای پخت بهینه برای ساخت بدنه‌های کوردیریت-مولایتی در حدود ۱۴۰۰°C سانتیگراد است که منجر به دست یابی به بهترین استحکام و کمترین تخلخل می‌گردد. افزایش بیشتر دما باعث افزایش فاز مایع شده و انقباض ابعادی ناشی از زیتر را زیاد خواهد کرد.
۳. نتایج حاصل از الگوهای پراش اشعه X نمونه‌ها در دماهای مختلف حضور فازهای کوردیریت و مولایت را به عنوان فازهای اصلی نشان می‌دهد. در این میان مقداری فاز آندالوزیت استحاله نیافته نیز در بدنه‌های نهایی وجود دارد.
۴. افزایش زمان نگهداری نمونه‌ها در دمای ماکزیمم تا ۵ ساعت می‌تواند باعث کاهش بیشتر آندالوزیت و در نتیجه افزایش فاز مولایت شده و خواص نهایی را بهبود بخشد.
۵. حضور آنورتیت در نمونه‌ها به علت ایجاد فازهایی با نقطه ذوب کم که بر خواص گرم قطعات تاثیر منفی دارند نامطلوب است. لذا بدنه‌های ULCC که در آنها در دماهای بالا فاز آنورتیت مشاهده نمی‌شود از این نظر در شرایط کاری عملکرد بهتری خواهند داشت.

مراجع

1. Takahashi, J., Natsuisaka, M. and Shimad, S., "Fabrication of cordierite mullite ceramic composite