



کاربرد آندالوزیت همدان برای ساخت بدنه‌های کوردیریت-مولایت

سید حسین بدیعی^۱، سasan اtroj^۲

(۱) گروه مهندسی مواد-سرامیک، دانشکده فنی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد میبد
(۲) گروه مهندسی مواد-سرامیک، دانشکده فنی، دانشگاه شهرکرد sasan.otroj@gmail.com

پکیج

در این تحقیق، آندالوزیت همدان و دیگر مواد اویه‌ی داخلی همانند تالک، کائولن، آلومینای کلسینه شده و اکسید منیزیم برای ساخت بدنه‌های دیرگداز کوردیریت-مولایت مورد استفاده قرار گرفته است. به این منظور فرمولا سیون‌های مختلفی طبق ترکیب شیمیایی مواد اویه در نظر گرفته شد. پس از مخلوط کردن مواد اویه و شکل دهن توسط روش پرس و سپس خشک کردن، بدنه‌های حاصل در دماهای مختلف پخته شد و روند پیشرفت فازی آن‌ها توسط دستگاه ایکس آر دی مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر آنالیز فازی، ضریب انبساط حرارتی بدنه‌های حاصل نیز ارزیابی شد. نتایج نشان داد که از آندالوزیت همدان می‌توان در ساخت بدنه‌های دیرگداز کوردیریت-مولایت استفاده کرد. با توجه به نتایج حاصل، دمای مناسب جهت تشکیل و حضور همزمان فازهای کوردیریت و مولایت با مقادیر مناسب در این بدنه $1300-1350^{\circ}\text{C}$ به مدت ۱۰ ساعت تعیین گردید.

واژه‌های کلیدی: کوردیریت، مولایت، آندالوزیت، آنالیز فازی، انبساط حرارتی

Application of Hamedan's andalusite for the manufacturing of cordierite-mullite refractory materials

Seyad Hossein Badiee¹& Sasan Otroj²

1) Faculty of Engineering, Islamic Azad University, Maybod Branch, Maybod, I.R. Iran
2) Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, I.R. Iran

Abstract

In this research, andalusite of Hamedan and other Iranian raw materials such as talc, kaolin, calcined alumina and magnesium oxide have been used for manufacturing of cordierite-mullite refractory materials. Different formulations were considered according to the chemical composition of raw materials. Then, raw materials were mixed, uniaxially pressed and after drying fired at different temperatures. Phase analysis (by XRD) and thermal expansion coefficient of fired samples were investigated. The results showed that Hamedan's andalusite can be used for the manufacturing of cordierite-mullite refractory materials. The optimum firing temperature range for cordierite and mullite phase formation is $1300-1350^{\circ}\text{C}$ for 10 hrs.

Keywords: Cordierite, mullite, andalusite, phase analysis, thermal expansion

۱- مقدمه

به دلیل دارا بودن ضریب انبساط حرارتی پایین ($10^{-6} \times 10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$) دارای مقاومت به شوک حرارتی بالایی می‌باشد. به همین دلیل در ساخت مواد و ترکیبات کوردیریتی یا کردیریت ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)

محصولات دیرگداز همانند ابزار آلات کوره، مشعل‌های گاز و غیره کاربرد گسترده‌ای دارند. کوردیریت در طبیعت بسیار کمیاب بوده و به همین دلیل به صورت مصنوعی تهیه می‌شود. جهت رسیدن به فاز کوردیریت باستی درصد مشخصی از اکسیدهای خالص MgO و Al_2O_3 فراهم باشد، ولی چون تهیه‌ی این اکسیدها به طور خالص گران بوده و در همه‌ی موارد امکانپذیر نیست، به همین دلیل از مواد اولیه، معدنی تأمین کننده‌ی این اکسیدها در ترکیب استفاده می‌شود. ترکیبات و مواد ارزان قیمتی همانند اکسیدها، کربنات‌ها، هیدروکسیدها و همچنین مینرال‌هایی همانند تالک، سپیولیت، کلریت، کائولن و دیگر انواع رس‌های نیز می‌توانند در تهیه‌ی این ماده مورد استفاده قرار گیرند. به طورکلی فاز کوردیریت از واکنش در حالت جامد اکسیدهای MgO و SiO_2 یا مواد شامل این اکسیدها در دمای $1100-1400^{\circ}C$ تشکیل می‌شوند که این دما به نوع و ویژگی مواد اولیه‌ی مصرفی بستگی زیادی دارد.

(Grojean 1993, Camerucci et al. 2001, Camerucci et al. 2003) یکی از فرمولاسیون‌های مناسب برای تشکیل فاز کوردیریت در بدن، استفاده از کائولن و تالک مناسب با نسبت‌های $70:30$ می‌باشد. این نسبت در دماهای حدود $1250^{\circ}C$ و با زمان ماندگاری $>5h$ می‌تواند باعث تشکیل فاز کوردیریت گردد. کائولن مناسب برای این منظور باستی میزان Al_2O_3 بیشتر از 20 درصد و تالک مناسب نیز باستی میزان MgO بیشتر از 30 درصد در ترکیب شیمیایی خود داشته باشد (Goldberg 2002). بدن‌های کوردیریتی، دارای رنج پخت کوتاهی هستند. در دماهای پایین فاز کوردیریت تشکیل نمی‌شود و اگر کمیدما افزایش یابد فازهایی از قبیل فورستریت، مولایت یا مذاب ایجاد می‌شود که تشکیل این فازها ویژگی اصل مورد نظر را که پایین بودن ضریب انبساط حرارتی می‌باشد از بین می‌برد. فقط در یک رنج کوتاه پخت بیشترین درصد کوردیریت و در نتیجه کمترین ضریب انبساط حرارتی ایجاد می‌شود (Grojeah 1993, Goldberg 2002, Maiti & Singh 2002) 2001 با وجود مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی، کوردیریت استحکام مکانیکی پایینی به ویژه در حوالی دمای $1300^{\circ}C$ دارد که به همین دلیل از فازهایی همانند مولایت برای جبران و افزایش استحکام آن استفاده می‌شود. مولایت موجب افزایش استحکام خصوصاً استحکام تحت بار بدن‌های شده، در حالی که کوردیریت به دلیل ضریب انبساط حرارتی پایین، موجب افزایش مقاومت به شوک حرارتی همدان با درصد ثابت (50 درصد وزنی) استفاده شده و بدن‌های

Ohira et al. 1996

هدف از انجام این تحقیق ساخت بدن‌های کوردیریت-مولایت با استفاده از مواد اولیه‌ی داخلی و بررسی آنالیز فازی بدن‌های حاصل پس از پخت در دماهای مختلف می‌باشد. به این منظور از آندالوزیت همدان با درصد ثابت (50 درصد وزنی) استفاده شده و بدن‌های

جدول ۲- ترکیب مواد اولیه مورد مصرف و درصدهای وزنی آن‌ها برای ساخت بدن‌های گوردیت-مولایت

آندالوزیت	اکسید منیزیم	آلومینا	تالک	کائولن	مواد اولیه مصرفی (درصد وزنی)	کد نمونه
۵۰	-	-	۱۵	۳۵	۱	
۵۰	۲	-	۱۳	۳۵	۲	
۵۰	۴	-	۱۱	۳۵	۳	
۵۰	۶	-	۹	۳۵	۴	
۵۰	-	۲	۴	۳۳	۵	
۵۰	۲	۲	۱۳	۳۳	۶	
۵۰	۴	۲	۱۱	۳۳	۷	
۵۰	-	۴	۴	۳۱	۸	
۵۰	۲	۴	۱۳	۳۱	۹	
۵۰	۴	۲	۱۱	۳۱	۱۰	
۵۰	۶	۴	۹	۳۱	۱۱	

۱-۳- روشناسی فواید و پرسنی فواید نمونه ها

به دلیل اینکه تالک، کائولن، آلومینا و همچنین اکسید منیزیم در کنار هم باعث تشکیل فاز گوردیت به عنوان فاز اتصالی ترکیب می‌شوند، بنابراین اندازه ذرات آن‌ها از اهمیت زیادی جهت انجام واکنش مناسب بین آن‌ها و تشکیل فاز گوردیت برخوردار است. به این منظور پس از توزین مواد اولیه، هر یک از ترکیبات جهت هموژن‌سازی به مدت ۴۵ دقیقه آسیاب تر شد و سپس ترکیبات تراساب شده به مدت ۲۴ ساعت در خشک کن قرار گرفت تا آب آن‌ها تبخیر شود. استفاده از گرانول مواد اولیه در روش پرس از اهمیت زیادی برخوردار است، به این جهت مخلوط‌های خشک شده با اضافه شدن آب و عبور از الک مش به صورت گرانول تهیه شدند. جهت تهیه گرانول‌ها از بچه‌ها حدود ۳۵٪ درصد رطوبت اضافه گردید. به منظور شکل‌دهی گرانول‌ها و ساخت بدن، از پرس هیدرولیک برقی با فشار حدود ۴۰۰ kg/cm² استفاده گردید.

پس از شکل‌دهی توپل پرس، نمونه‌ها در خشک کن با درجه حرارت ۱۱۰°C نگهداری و پس از خشک شدن کامل در دماهای مختلف (۱۲۵۰، ۱۳۰۰، ۱۳۵۰ و ۱۴۰۰°C) در کوره الکتریکی به مدت ده ساعت پخته شدند. سپس فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها پس از پخت در هر دمایی توپل دستگاه آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مدل STOE و با استفاده از پرتو Cu k α شناسایی شد. همچنین ضریب انبساط حرارتی نمونه‌ها (T.E.C) پس از پخت در دماهای مختلف مورد

ساخته شده در دماهای مختلفی از ۱۲۵۰°C تا ۱۴۰۰°C پخته شده آند. علاوه بر آنالیز فازی، ضریب انبساط حرارتی بدن‌های حاصل پس از پخت نیز اندازه گیری و مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- روشناسی

۱-۱- مواد اولیه مصرفی

مواد اولیه مورد مصرف همه از منابع داخلی تأمین شده است که شامل: آندالوزیت همدان، تالک ازنا، آلومینای کلسینه شده جاجرم، کائولن زنوز و اکسید منیزیم بیرجند می‌باشد. در جدول ۱ ترکیب شیمیایی مواد اولیه مصرفی ارائه شده است.

۲-۲- انتها و فرمولاسیون

با توجه به اینکه مناسبترین ترکیب شیمیایی و فرمولاسیون برای تشکیل فاز گوردیت در بدن استفاده از کائولن و تالک مناسب با نسبت‌های ۷۰ به ۳۰ می‌باشد، بنابراین از این نسبت نیز برای تهیهٔ فرمولاسیون‌ها استفاده شده است. ولی با توجه به پایین بودن درصد Al₂O₃ در ترکیب شیمیایی خاک‌های کائولن و همچنین MgO در تالک‌های داخلی، از آلومینای کلسینه شده و اکسید منیزیم جهت جبران این اکسیدها در ترکیب شیمیایی مواد اولیه مصرفی استفاده شده است. یکی دیگر از جنبه‌های استفاده از آلومینای کلسینه شده در ترکیب بدن‌ها، واکنش آن با SiO₂ تشکیل شده در اثر تجزیه آندالوزیت و در نتیجه تشکیل فاز مولايت می‌باشد. با توجه به موارد اشاره شده، ترکیب مواد اولیه مورد مصرف و درصدهای وزنی آن‌ها جهت ساخت بدن‌های گوردیت-مولایت در جدول ۲ ارائه شده است. در تمامی ترکیبات، درصد آندالوزیت مورد استفاده ثابت (۵۰٪ درصد) در نظر گرفته شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی مواد اولیه مصرفی.

نوع ماده اولیه	ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	Fe2O ₃	TiO ₂	L.O.I
آندالوزیت	۳۸/۸۷	۵۹/۲۰	۰/۰۹	۲/۱۴	۰/۴	۰/۱	۷۳
تالک	۶۳/۸۰	۰/۳	۲۸/۱۷	۰/۰۵	۱/۲۵	-	۲۲/۴
آلومینای کلسینه ده	۰/۱	۹۹/۶		۰/۱	۰/۰۲		
کائولن	۶۲/۷۴	۲۳/۱	۰/۱۹	۰/۳۶	۰/۶۲	۰/۰۲	۱۰/۰۴
اکسید منیزیم	۰/۱۳	۰/۰۶	۹۸/۵	۰/۰۱	۰/۴۸	۰/۱	

اندازه‌گیری و بررسی قرار گرفت. به این منظور از دستگاه دیلاتومتری کریستوبالیت نیز وجود دارد و قابل شناسایی است. به دلیل تشکیل فاز کوردیریت در تمام نمونه‌ها و شدت پیک‌های این فاز می‌توان بیان کرد که مقدار بیشتری از این فاز در ترکیب بدن‌های ۶ تشکیل شده است. بدین ترتیب نمونه‌ی ۶ به لحاظ ترکیب شیمیایی و درصد مواد اولیه ۱۲۵۰°C مصروفی، شرایط بهتری برای تشکیل فاز کوردیریت در دمای ۱۲۵۰°C دارد. از طرف دیگر ضریب انبساط حرارتی پایین ترکیب ۶ (جدول ۳) می‌تواند به مقدار بیشتر فاز کوردیریت در ترکیب نسبت داده شود. فاز آندالوزیت ناشی از ذرات آندالوزیت مورد استفاده در ترکیب است که در تمام نمونه‌های مورد بررسی در دمای ۱۲۵۰°C تقریباً بدون تغییر باقی مانده است. فاز آندالوزیت در دمای بالا می‌تواند به مولایت تبدیل شود که به دلیل عدم شناسایی فاز مولایت در نمونه‌ها، مشخص می‌شود که دمای این تبدیل بالاتر از ۱۲۵۰°C می‌باشد.

اندازه‌گیری و بررسی قرار گرفت. به این منظور از دستگاه دیلاتومتری NETZSCH DIL 402EP استفاده گردید.

۱۱- بمث و بررسی

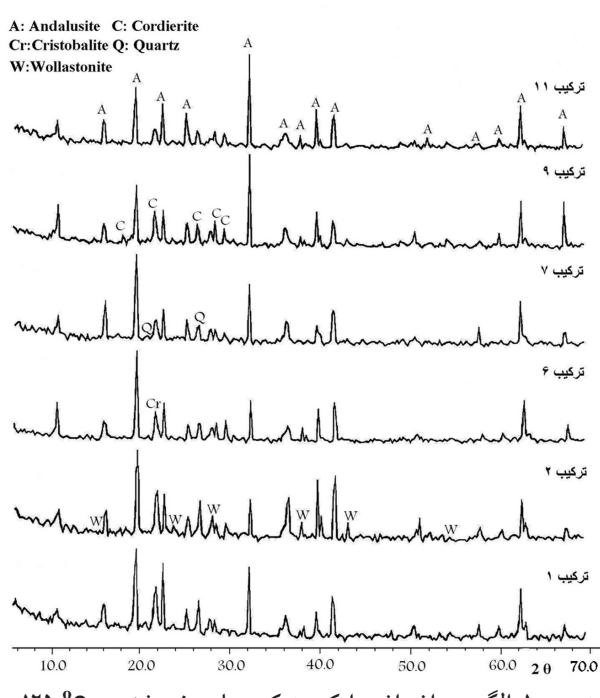
۱۱-۱- تأثیر ترکیب مواد اولیه بر تشکیل فاز

در جدول ۳ نتایج ضریب انبساط حرارتی نمونه‌های مورد بررسی با فرمولاسیون‌های مختلف و پخته شده در دمای ۱۲۵۰°C ارائه شده است. بعضی از ترکیبات (۱، ۲، ۶، ۷، ۹ و ۱۱) دارای ضریب انبساط حرارتی کمتری نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشند. به طور کلی ضریب انبساط حرارتی مواد کامپوزیت را تقریباً با مجموع ضرایب انبساط حرارتی مواد کامپوزیت می‌توان تقریباً با مجموع ضرایب انبساط گرفت. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در ترکیبات ۱، ۲، ۶، ۷، ۹ و ۱۱ فاز یا فازهای مناسب با ضریب انبساط حرارتی پایین همانند کوردیریت می‌تواند تشکیل شده باشد. با توجه به این مطلب که هر چقدر ضریب انبساط حرارتی کمتر باشد مقاومت در برابر شوک حرارتی آن بالاتر خواهد بود و ترکیبات یاد شده می‌توانند مقاومت در برابر شوک حرارتی بیشتر را نیز نشان دهند. در جدول ۳، بدن ۶ دارای کمترین ضریب انبساط حرارتی در بین بدن‌های دیگر است و احتمال تشکیل فاز کوردیریت در آن بیشتر می‌باشد. در تصویر ۱ نتایج الگوی پراش اشعه ایکس ترکیب‌های دارای کمترین ضریب انبساط حرارتی ارائه شده است.

طبق نتایج تصویر ۱ مشاهده می‌شود که در همه نمونه‌های مورد بررسی، فازهای اصلی ترکیب شامل آندالوزیت و کوردیریت می‌باشند. همچنین مقادیر جزئی از فازهای کوارتز، ولستونیت و

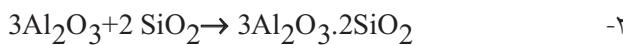
جدول ۳- نتایج تست شوک حرارتی نمونه‌هایی با فرمولاسیون‌های مختلف

کد نمونه	ضریب انبساط حرارتی ($\times 10^{-6}^{\circ}\text{C}$)
۱	۶/۳۹۰
۲	۶/۱۰۲
۳	۶/۵۱۸
۴	۶/۶۶۱
۵	۶/۴۱۹
۶	۵/۳۰۳
۷	۵/۸۲۲
۸	۵/۴۱۱
۹	۵/۴۱۸
۱۰	۶/۴۰۶
۱۱	۶/۴۰۲



تصویر ۱- الگوی پراش اشعه ایکس ترکیب‌های پخته شده در ۱۲۵۰°C دارای کمترین ضریب انبساط حرارتی.

فاز شیشه‌ای حاصل می‌تواند بین دانه‌ها تشکیل شود و با نرم شدن در دماهای بالا باعث لغزش دانه‌ها گردد. این امر می‌تواند مشکلی برای کاربرد مواد دیرگداز کوردیریت-مولایت محسوب شود. با ایجاد فاز شیشه‌ای در دماهای بالا دیرگدازی تحت بار بدنه کاهش می‌یابد و دمای کارکرد بدنه نیز محدود می‌گردد. به همین دلیل افزودن آلومینا به ترکیب جهت تبدیل سیلیس آمورف به مولایت طبق واکنش زیر مذکور قرار گرفته است:

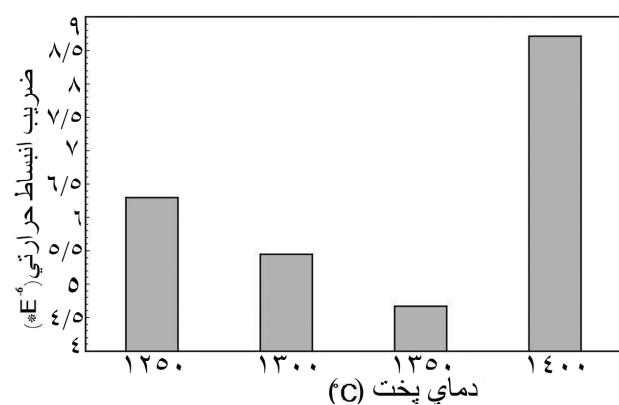


مولایت تشکیل شده توسط واکنش (۱) مولایت اولیه نامیده می‌شود، در حالی که به مولایت تشکیل شده توسط واکنش (۲)، مولایت ثانویه اطلاق می‌گردد. واکنش (۲) در محدوده 1300°C - 1350°C یعنی همزمان با تشکیل سیلیس آمورف طبق واکنش (۱) شروع می‌شود. طبق آنالیز فازی ارائه شده در تصویرهای ۱ و ۳ مشخص می‌گردد که فاز کوردیریت در دمای 1250°C در این ترکیب تشکیل می‌شود و با افزایش دمای پخت تمایل به تجزیه و کاهش یافتن نشان می‌دهد. از دمای 1350°C به بالا شدت پیک‌های فاز کوردیریت تشکیل شده در بدنه کاهش زیادی می‌یابد، به طوری که در دمای 1400°C اثر خیلی کمی از این فاز در ترکیب بدنه دیده می‌شود. به طور کلی محدوده پخت بدنه‌های دارای درصد کوردیت بالا کوتاه می‌باشد. در دماهای پایین فاز کوردیریت تشکیل نمی‌شود و با افزایش اندکی دما تجزیه می‌شود و به فازهای دیگر یا مذاب تبدیل می‌گردد که تشکیل این فازها، ضریب انبساط حرارتی ترکیب را افزایش می‌دهند. بنابراین علت افزایش ضریب انبساط حرارتی ترکیب ۶ در اثر افزایاد دما (1350°C تا 1400°C) را می‌توان به تجزیه فاز کوردیریت نسبت داد.

با توجه به نتایج حاصل محدوده دمای پخت مناسب برای تشکیل فاز کوردیریت در بدنه ۶ بین 1250°C تا 1350°C می‌باشد. از طرف دیگر از دمای 1300°C به بالا نیز به خاطر تجزیه آندالوزیت در ترکیب بدنه، فاز مولایت تشکیل می‌شود. بنابراین دمای پخت مناسب برای تشکیل و حضور همزمان فازهای کوردیریت و مولایت در ترکیب بدنی 1300°C تا 1350°C می‌باشد.

۱۴-نتیجه‌گیری

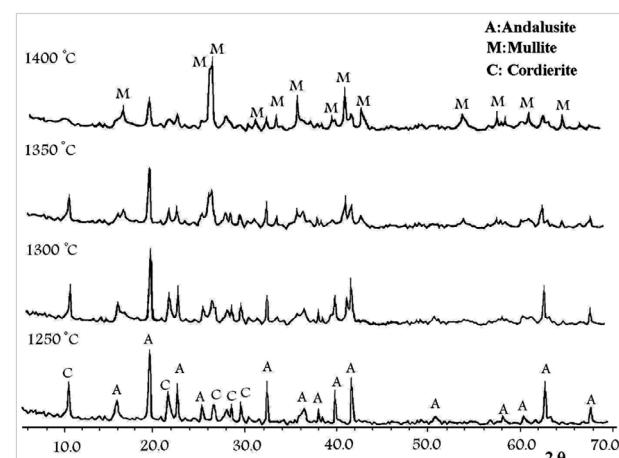
تبدیل فاز آندالوزیت به مولایت از دمای 1300°C شروع می‌شود و می‌تواند در دماهای بالاتر از 1400°C تکمیل گردد. از طرف دیگر فاز



تصویر ۲- ضرایب انبساط حرارتی ترکیب ۶ پس از پخت در دماهای مختلف.

مقدار این ضریب دیده می‌شود. کاهش مقدار ضریب انبساط حرارتی ترکیب ۶ با افزایش دما را می‌توان به افزایش میزان فاز کوردیریت و یا تشکیل فاز مولایت ناشی از تجزیه آندالوزیت نسبت داد. در تصویر ۳ الگوی پراش اشعه ایکس بدنه ۶ پس از پخت در دماهای مختلف ارائه شده است که با افزایش دمای پخت از 1300°C ، شدت پیک‌های فاز آندالوزیت شروع به کاهش یافتن می‌کند و به طور همزمان پیک‌های فاز مولایت ظاهر می‌شود و با افزایش دمای پخت نیز شدت پیک‌های آن افزایش دمای 1300°C تجزیه می‌شود و به فاز مولایت تبدیل مصرفی با افزایش دمای 1400°C کامل می‌گردد.

به طور کلی تبدیل آندالوزیت به مولایت باعث تشکیل سیلیس آمورف طبق واکنش زیر می‌شود:



تصویر ۳- الگوی پراش اشعه ایکس ترکیب ۶ پس از پخت در دماهای مختلف.

کوردیریت در دمای 1250°C در بدن تشکیل می‌شود و با افزایش دمای پخت از 1350°C به بالا در اثر تجزیه، مقدار این فاز به شدت کاهش می‌یابد. بنابراین محدوده دمایی مناسب جهت تشکیل و حضور همزمان فازهای کوردیریت و مولایت در این بدن‌ها 1300°C تا 1350°C به مدت ۱۰ ساعت می‌باشد. دماهای پخت کمتر یا بیشتر از این محدوده باعث افزایش قابل توجه ضریب انبساط حرارتی می‌گردد و در نتیجه می‌تواند باعث کاهش مقاومت در برابر شوک حرارتی بدن‌های گردد.

۵- مراجع

- Boccaccini, D. N., Leonelli, C., Rivasi, M. R., Romagnoli, M. & Boccaccini, A. R., 2005, "Microstructural investigations in cordierite-mullite refractories ceramics", *Ceramic International*, Vol. 31: 417-432.
- Bouchetou, M. L., Ildefonse, J. P., Poirier, J. & Daniellou, P., 2005, "Mullite grown from fired andalusite grains: the role of impurities and of the high temperature liquid phases on the kinetics of mullitization and consequences on thermal shocks resistance", *Ceramic International*, Vol. 31: 999-1005.
- Camerucci, M. A., Urretavizcaya, G. & Cavalieri, A. L., 2001, "Mechanical behavior of cordierite and cordierite-mullite materials evaluated by indentation techniques", *J. of Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 21: 1195- 1204
- Camerucci, M. A., Urretavizcaya, G. & Cavalieri, A. L., 2003, "Sintering of Cordierite based Materials", *Ceramic International*, Vol. 29: 159-168.
- Goldberg, G. J., 2002, "Cordierite-mullite refractories ceramics", *Luzenac company report*, No. 3: 6-11.
- Grojean, P., 1993, "Cordierite ceramics", *Interceram*, Vol. 42: 11-15.
- Maiti, K. N. & Singh, K. C., 2001, "Studies on cordierite-mullite body-part II, effect of sillimanite sand in a cordierite composition", *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, Vol. 60: 167-171.
- Mazel, F., Gonon, M. & Fantozzi, G., 2002, "Manufacture of mullite substrates from andalusite for the development of thin film solar cells", *J. of Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 22: 453-461.
- Ohira, H., Ismail, M. G. M. U., Yamamoto, Y., Akiba, T. & Somya S., 1996, "Mechanical properties of high purity mullite at elevated temperatures", *J. of Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 16: 225-229.