



گزارش مقطع سوم - دفتر تخصصی علوم پایه و فنی - مهندسی

عنوان طرح:

تدوین دانش فنی و تولید پودر مورد نیاز خط تولید مونولیت سرامیکی
کاتالیست خودرو

واحد سازمانی مجری: سازمان جهاد دانشگاهی استان یزد

اردیبهشت ۱۴۰۱

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱- مقدمه

همانگونه که در گزارش‌های قبلی اشاره شد، کوردیریت با فرمول شیمیایی یکی از ترکیبات مورد توجه در ساخت پایه کاتالیست است. برای سنتز کوردیریت باید از مواد اولیه‌ای استفاده کرد که حاوی ترکیبات MgO و Al_2O_3 و SiO_2 باشد. برای این منظور مواد اولیه مختلفی، حاوی ترکیبات فوق از جمله رس‌ها، آلومینا، سیلیس، منیزیت، تالک و غیره برای سنتز کوردیریت استفاده می‌شود. از طرفی برای ساخت بدنه‌های مناسب برای پایه کاتالیست کوردیریتی با استفاده از اکسترودر، مواد اولیه‌ی مورد استفاده می‌بایست علاوه بر قابلیت تشکیل فاز کوردیریت باید از پلاستیسیته مناسب نیز برخوردار باشد. بنابراین، در این ترکیبات برای تامین پلاستیسیته و چسبندگی مناسب از کانی‌های رسی مرغوب همچون انواع رس‌های کائولینیتی، بالکلی‌ها و گاه بنتونیت‌ها استفاده می‌شود. جهت تامین اکسید منیزیم مورد نیاز برای تشکیل فاز کوردیریت، استفاده از تالک $(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$ و یا منیزیت $(MgCO_3)$ ضروری است.

لازم به ذکر است که خاک‌های رسی برای تهیه بدنه موردنظر مناسب خواهند بود که حداقل دارای ۲۵٪ وزنی اکسید آلومینیم باشند.

در گزارش قبلی به بررسی آنالیز شیمیایی و فازی و خواص اولیه خاک‌های در دسترس از معادن مختلف پرداخته شد و با توجه به الزامات موجود خاک‌های اولیه انتخاب شدند. طبق این گزارش، جهت شروع فرایند ساخت بدنه، از میان خاک‌های رسی موجود، از شرکت الف- کائولن خراسان دو خاک KCC-Z و KCP2، ب- از شرکت خاک چینی ایران دو خاک ESZWNK و GZWNK، پ- از خاک استقلال آباده خاک‌های SPV1، SP100، SPF و SPH، ت- از شرکت سوراجین عقیق خاک ARB80 و ث- بالکلی BW10 انتخاب شدند.

از طرفی از میان انواع تالک و نمونه‌های معرفی شده توسط شرکت زمین کاو، نمونه‌های با کدهای TA-GHA و TA-TAT1، از خلوص بالاتری از تالک برخوردارند و برای استفاده در فرایند سنتز کوردیریت مناسب‌تر

خواهند بود. تالک جندق نیز به دلیل داشتن مقدار آهن کمتر، برای این منظور انتخاب شد. از منیزیت بیرجند برای تنظیم ترکیب استوکیومتری کوردیریت استفاده شد.

آنالیز خاکهای مورد استفاده به منظور فرمولاسیون دقیق تر توسط روش XRF انجام شد.

جدول شماره ۱: آنالیز شیمیایی کائولن GZWNK

Elements	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Mn	P ₂ O ₅	S	Ti	CaO	SiO ₂
wt %	0.31164	0.48894	24.963		0.11591	<<	<<	0.65762	62.687
Elements	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Li	Cr	F	Sr	Y	Sn	Gd
wt %	0.38149					0.038524			
Elements	Nb	Zn	Ba	K ₂ O	Cl	Zr	Ce	Cu	LOI
wt %		<<		0.23417		<<		0.12180	10

* آنالیز بر روی نمونه‌ی خنک انجام شده است.

جدول شماره ۲- آنالیز بالکلی SP100

Elements	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Mn	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂	CaO	SiO ₂
wt %	1.6601		26.822		0.21520	0.59121	1.4754	0.18294	57.599
Elements	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Li	Cr	F	Sr	Y	Sn	Gd
wt %	0.0868			<<		<<			
Elements	Nb	Zn	Ba	K ₂ O	Cl	Zr	Ce	Cu	LOI
wt %				2.2231		<<	<<	0.14495	7

* آنالیز بر روی نمونه‌ی خنک انجام شده است.

جدول شماره ۳: آنالیز آلومینای ایران

Elements	Na	MgO	Al ₂ O ₃	Mn	P ₂ O ₅	S	TiO ₂	CaO	Si
wt %	<<		99.865			<<			<<
Elements	Fe	V ₂ O ₅	Li	Cr	F	Sr	Y	Sn	Gd
wt %	<<								
Elements	Nb	Zn	Ba	K	Cl	Zr	Ce	Cu	LOI
wt %		<<		<<				0.13509	0

* آنالیز بر روی نمونه‌ی خنک انجام شده است.

جدول شماره ۴: آنالیز تالک جندق

Elements	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Mn	P	S	TiO ₂	CaO	SiO ₂
wt %		27.905	2.2280	<<	<<	<<	0.16130	1.8653	57.612
Elements	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Li	Cr	F	Sr	Y	Sn	Gd
wt %	2.0270								
Elements	Nb	Zn	Ba	K ₂ O	Cl	Zr	Ce	Cu	LOI
wt %		<<		0.063230				0.13839	8

* آنالیز بر روی نمونه‌ی خنک انجام شده است.

جدول شماره ۵: آنالیز منیزیت بیرجند

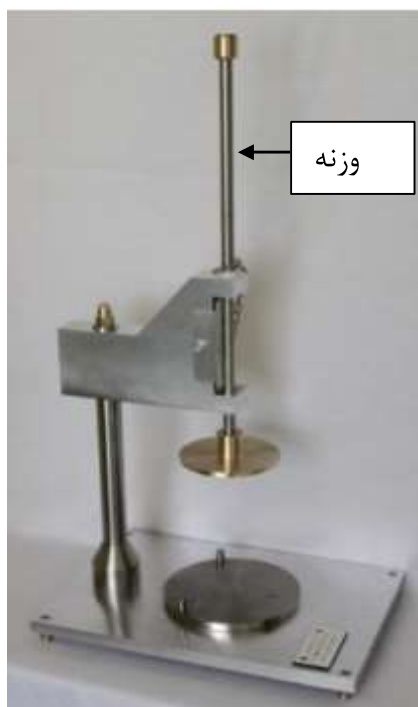
Elements	Na ₂ O	MgO	Al	Mn	P	SO ₃	TiO ₂	CaO	SiO ₂
wt %		41.118	<<			0.19038		0.12932	0.44408
Elements	Fe	V ₂ O ₅	Li	Cr	F	Sr	Y	Sn	Gd
wt %	<<								
Elements	Nb	Zn	Ba	K	Cl	Zr	Ce	Cu	LOI
wt %		<<		<<	<<			0.11839	58

* آنالیز بر روی نمونه‌ی خنک انجام شده است.

۲- بررسی خواص خاک ها

۲-۱- بررسی پلاستیسیته ی خاک ها

معروف ترین روش سنجش پلاستیسیته ی بدنه های سرامیکی، آزمون ففرکورن می باشد. در این روش ابتدا خاک های مختلف آسیاب و سپس الک شده و دوغابی از خاک ها با غلظت مناسب تهیه می شود. نمونه های آزمون ففرکورن پس از گرفتن آب دوغاب حاصله بر روی صفحات گچی، بصورت خمیرهای استوانه هایی به ارتفاع ۴ سانتی متر و قطر ۲/۸ تهیه شدند. سپس این نمونه در زیر دستگاه ففرکورن (شکل ۱) قرار داده شده و وزنه دستگاه بر روی آن رها می شود.

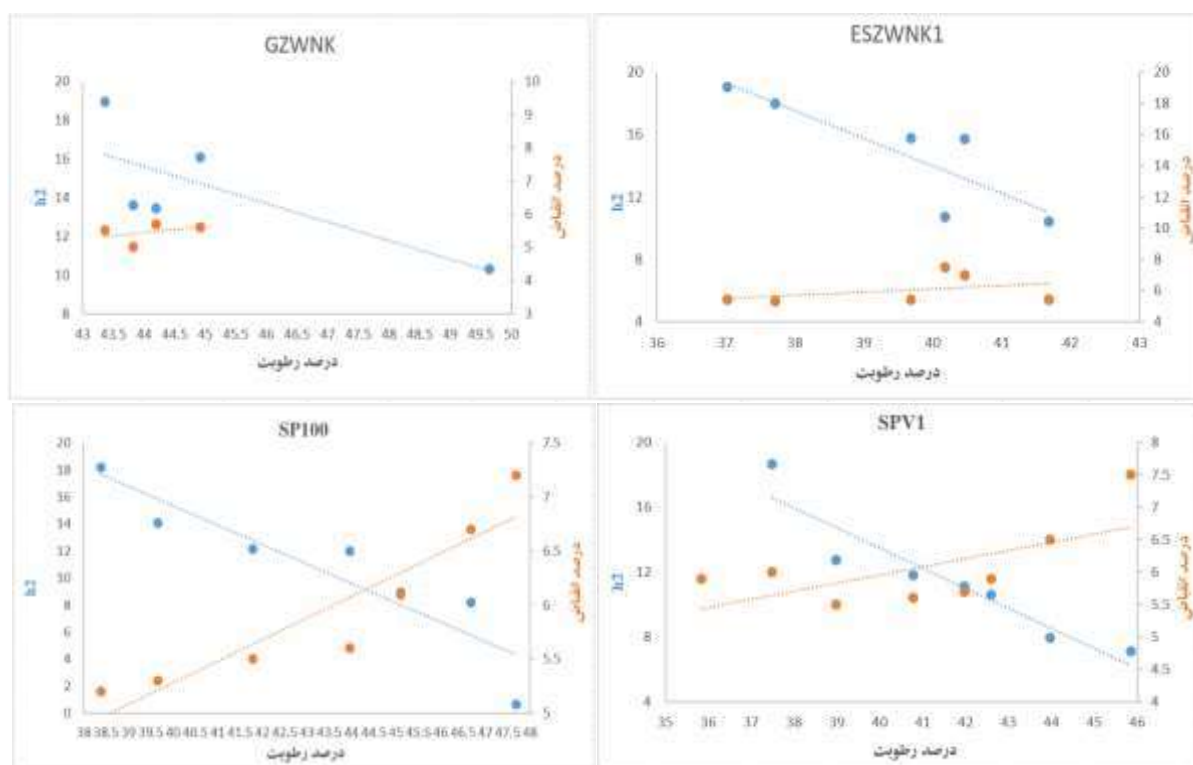


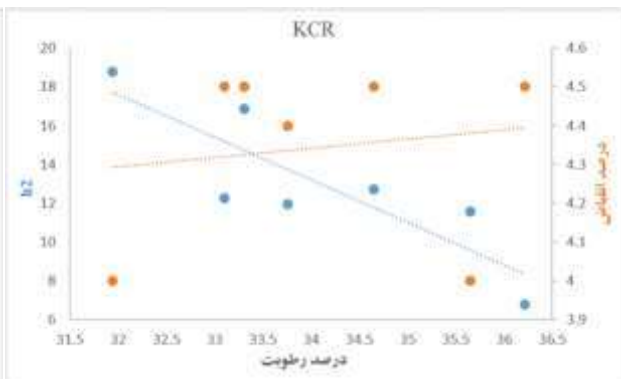
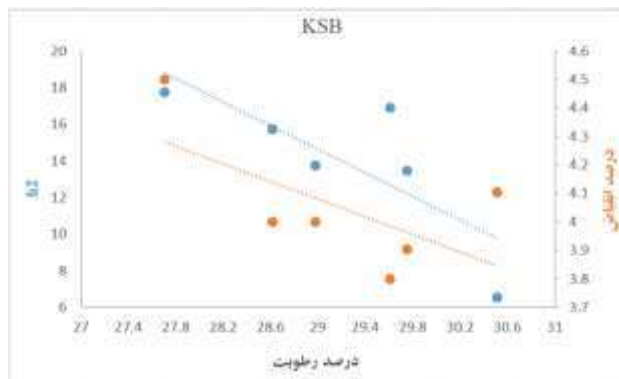
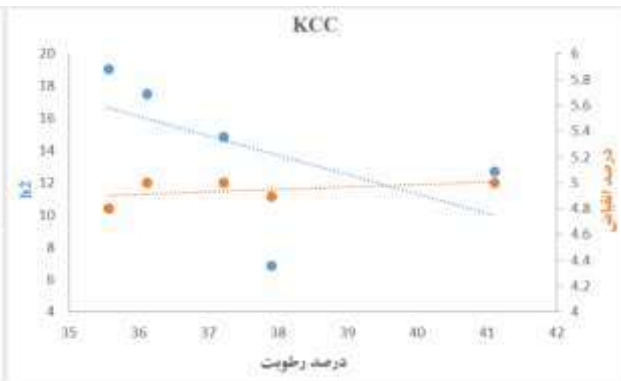
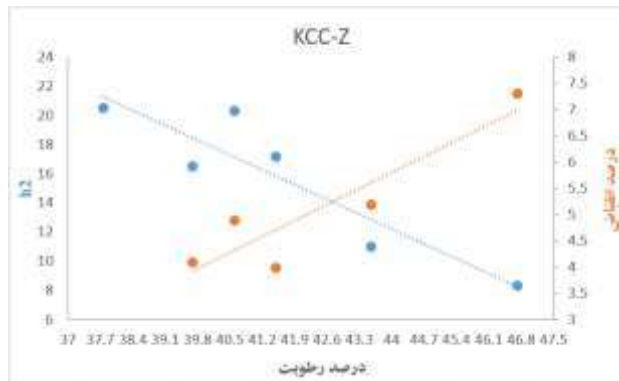
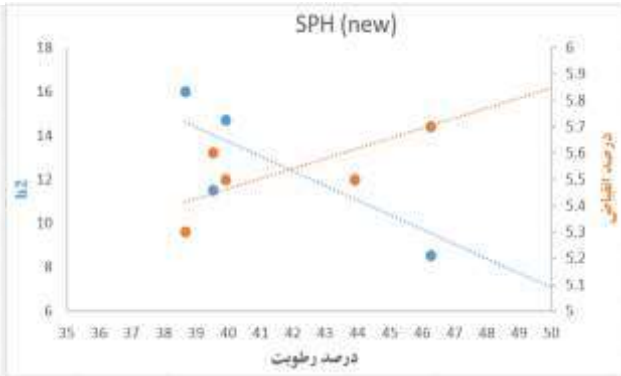
شکل ۱- دستگاه ففرکورن

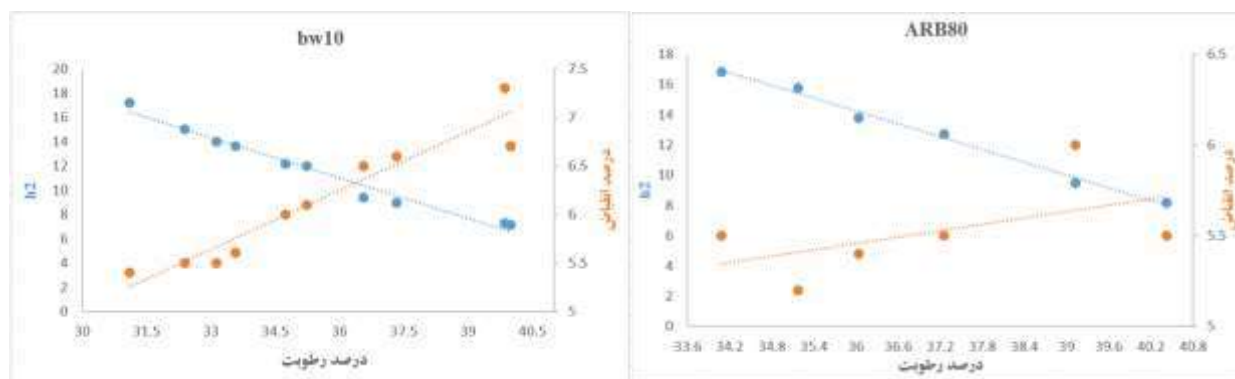
میزان تغییر فرم حاصل از برخورد دیسک انتهایی وزنه دستگاه، که با نسبت ارتفاع اولیه به ارتفاع ثانویه بیان می شود، محاسبه و سپس میزان رطوبت اندازه گیری می شود. این آزمون بر روی نمونه هایی با درصدهای

مختلف آب تکرار شده و سپس منحنی تغییرات ارتفاع ثانویه نمونه (h_2) بر حسب میلی متر به میزان آب موجود در آن ترسیم می‌شود. عدد ففرکورن که مبین پلاستیسیته نمونه است، عبارت است از درصد آبی که در آن ارتفاع ثانویه نمونه گل برابر با ۱۶ میلی متر باشد. در مرحله ی بعد، این نمونه‌ها در خشک کن و در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت خشک شدند و درصد انقباض برای نمونه‌ها محاسبه شد.

شکل ۲ نمودار ارتفاع ثانویه گل و نیز درصد انقباض نمونه خشک شده را بر حسب میزان رطوبت موجود در خاک‌ها نشان می‌دهد.







شکل ۲: نتایج آزمون فترکورن انواع خاک

در جدول ۶ عدد پلاستیسیته بدست آمده از آزمون فترکورن، که معادل با میزان رطوبت نمونه وقتی که ارتفاع ثانویه آن به ۱۶ mm می رسد است، را برای انواع خاکها آمده است.

جدول ۶: عدد پلاستیسیته خاکها

نوع خاک	ESZWNK1	GZWKNK	SPV1	SP100	SPF	SPH	KCC-Z	KCC	KSB	KCR	ARB80	bw10
آب پلاستیک	۳۸/۸	۴۳/۵	۳۸	۳۹/۵	۳۲/۵	۳۷/۵	۴۱/۲	۳۶	۲۸/۶	۳۲/۷	۳۴/۸	۳۱/۵

گفته می شود نمونه های رسی که از میزان آب پلاستیک بیشتری برخوردار باشد می بایست همزمان میزان انقباض تر به خشک بزرگتری را نیز به نمایش گذارند و نمونه ای با پلاستیسیته بیشتر نیز خواهد بود. با توجه به این نکته، به نظر می رسد خاک GZWKNK و SP100 از این دیدگاه بر دیگر نمونه ها برتری داشته و می بایست در ترکیب بدنه کوردیریتی نقش آفرینی نمایند.

۲-۲- بررسی استحکام خاکها

برای بررسی استحکام خاکها از آزمون خمش سه نقطه ای استفاده شد. استحکام نمونه های خشک شده در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت و استحکام نمونه های پخته شده در دمای ۹۵۰°C به مدت ۲ ساعت اندازه گیری شد.

جدول ۷ و ۸ به ترتیب عدد استحکام نمونه های خشک و پخته شده مذکور را نشان می دهد.

جدول ۷: عدد استحکام بعد از خشک کردن برای انواع خاکها

نوع خاک	ESZWN K1	GZWNK	SPV1	SP100	SP F	SPH	KCC-Z	KCC	KSB	KC R	ARB 80	bw10
عدد استحکام (Kg/cm ²)	۱۲/۹	۱۰	۲۴/۳	۱۶/۷	۳/۱۶	۱۶/۹	۶/۵	-	۱/۱	۴/۴	۱۶/۳	۲۲/۳

جدول ۸: عدد استحکام بعد از پخت برای انواع خاکها

نوع خاک	ESZWNK1	GZWN K	SPV1	SP100	SPF	SPH	KCC-Z	KCC	KSB	KCR	ARB80	bw10
عدد استحکام (Kg/cm ²)	۵۹/۳	۳۴/۷	۱۲۸/۸	۱۱۸/۳	۱۰۹/۱	۱۱۲/۲	۲۶/۱	۱۳/۳	۳/۸	۲۳/۹	۱۵۲/۶	-

۳- سنتز پودر کوردیریت

۳-۱- آماده سازی بدنه کوردیریتی

جهت سنتز بدنه کوردیریتی، مواد اولیه مورد استفاده می بایستی دارای مقادیر وزنی MgO ، SiO_2 ، Al_2O_3 به ترتیب در محدوده ۳۴-۳۵، ۵۰-۵۳ و ۱۱-۱۲ (درصد وزنی) بوده و نیز از پلاستیسیته و استحکام مناسبی برخوردار باشند. با توجه به آزمون های انجام شده و آنالیز شیمیایی خاکها، خاکهای GZWNK و SP100 به سبب داشتن پلاستیسیته و ترکیب شیمیایی مناسب تر برای ادامه کار انتخاب شدند.

با توجه به پایین بودن مقدار Al_2O_3 موجود در آنالیز شیمیایی این خاکها و عدم توانایی تامین مقدار Al_2O_3 مورد نیاز جهت سنتز فاز کوردیریت، اکسید آلومینیوم با خلوص بالا مستقیماً در فرایند سنتز مورد استفاده قرار گرفت.

همچنین جهت تامین اکسید منیزیم مورد نیاز، دو منبع متفاوت منیزیت و تالک جندق مورد بررسی قرار

گرفتند. جدول ۹ آنالیز شیمیایی خاکهای مصرفی را نشان می دهد.

جدول ۹: آنالیز شیمیایی خاک های مورد استفاده در سنتز بدنه

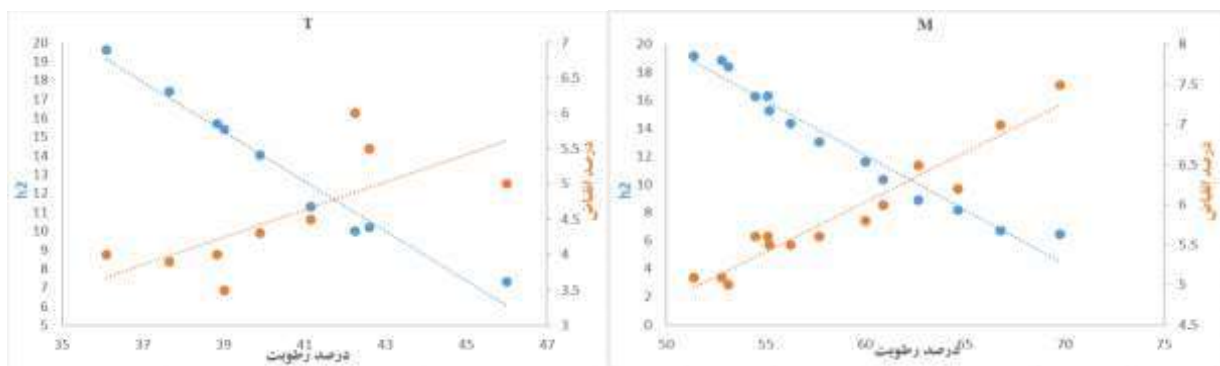
منیزیت	اکسید آلومینیوم	تالک جندق	SP100	GZWNK	
۴/۳	۰	۵۵/۲۱	۵۹	۶۱	SiO ₂
۳/۵	۱۰۰	۲/۸۵	۳۰	۲۶	Al ₂ O ₃
۰/۱۴	۰	۱/۷۱	۱/۵	۰/۳۵	Fe ₂ O ₃
۱/۳	۰	۲/۱۲	۰/۵	۰/۸	CaO
۳۸/۹	۰	۲۹/۳	۰/۵	۰/۳	MgO
۰/۲۲	۰	۰/۰۴	۱	۰/۳	K ₂ O
۰/۳۸	۰	۰/۱۲	۱	۰/۴	Na ₂ O
۵۰	۰	۸/۳۸	۶/۵	۹	LOI
۹۸/۷۴	۱۰۰	۹۹/۷۳	۱۰۰	۹۸/۱۵	Total

با توجه به آنالیز شیمیایی خاک ها و محاسبات انجام شده، ترکیبات حاوی تالک (T) و منیزیم (M)، طراحی شد. در جدول ۱۰ درصد وزنی خاک های مصرفی در هر آمیز آورده شده است.

جدول ۱۰: ترکیب های انتخابی برای ساخت بدنه کوردیریتی

آمیز	تالک جندق	منیزیت	Al ₂ O ₃	SP100	GZWNK
M	-	۲۲/۸	۸/۵	۴۳	۲۵/۷
T	۳۱/۷	-	۱۹	۳۲/۳	۱۷

همانند خاک های اولیه، اندازه گیری پلاستیسیته و استحکام ترکیب های پیشنهادی انجام شد. همچنین، فرایند زینتر نمونه ها در کوره الکتریکی با دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت انجام شد. شکل ۳ منحنی های تغییر فرم و درصد انقباض بر اساس رطوبت جذب شده بدست آمده برای ترکیب های M و T را نشان می دهد.



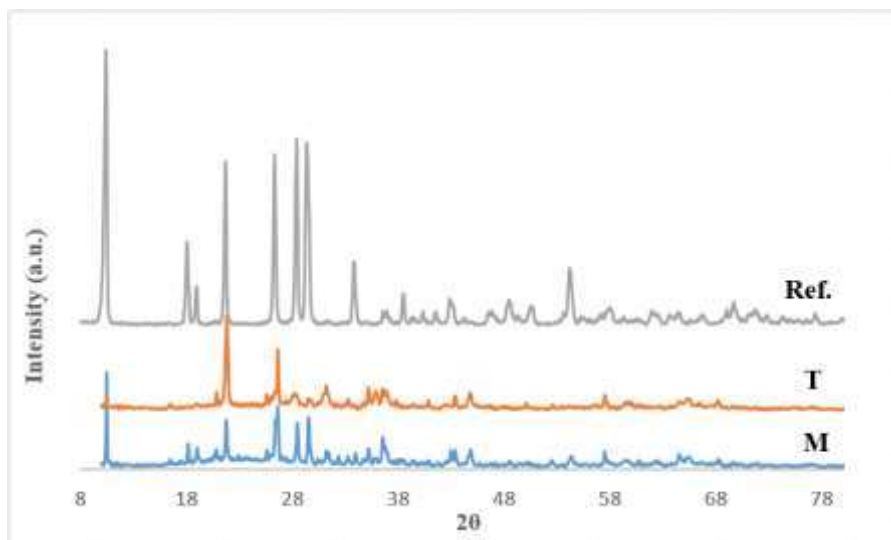
شکل ۳: نتایج آزمون ففركورن تركيب های M و T برای ساخت بدنه كوردیریتی

خواص فیزیکی بدست آمده برای دو ترکیب طراحی شده در جدول ۱۱ آورده شده است.

جدول ۱۱: خواص فیزیکی ترکیب های انتخابی برای ساخت بدنه كوردیریتی

آمیز	آب پلاستیک	انقباض خشک به پخت (%)	استحکام بعد از خشک شدن (kg/cm^2)	استحکام بعد از پخت (kg/cm^2)
M	۵۵	۲۰	۱۵/۵	۳۶۲/۱
T	۳۸/۴	۴/۴۵	۱۰/۸	۲۱۰/۴

در شکل ۴ آنالیز فازی دو ترکیب M و T ، به همراه نمونه كوردیریتی که از یک نمونه مونولیت هندی تهیه شده است، برای مقایسه نتایج ارایه شده است. فاز غالب در نمونه ی M فاز كوردیت است که مشابه با نمونه ی شاهد با تفاوت جزئی می باشد. این تفاوت فازی مربوط به حضور مقادیر اندک فازهای کوارتز، آلومینا و اسپینل می باشد. این تفاوت فازی در نمونه T بیشتر شده است بطوریکه در ترکیب T میتوان گفت فاز غالب فاز کوارتز است که مطلوب نمی باشد.

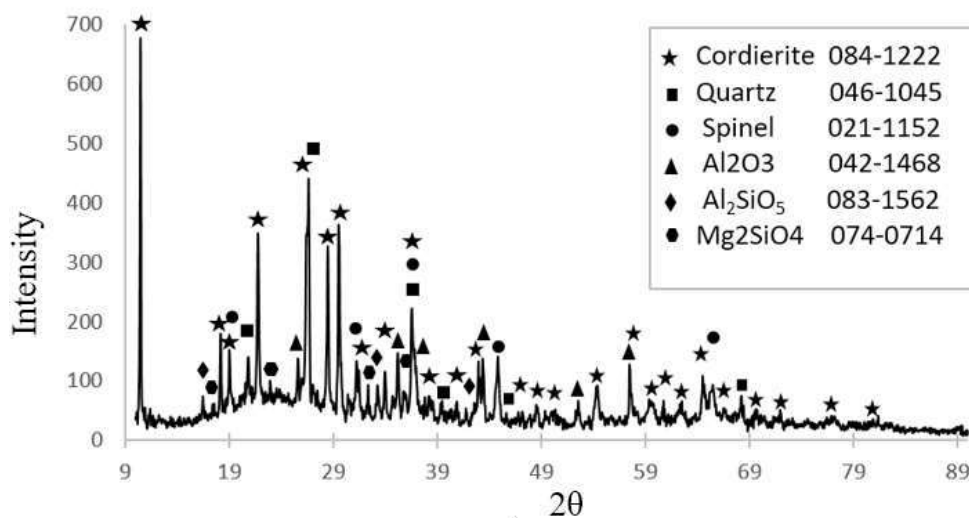


شکل ۴: الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به ترکیبات M, T و نمونه ی شاهد

از آنجاییکه ترکیب M مشابهت بیشتری با نمونه ی شاهد دارد و از استحکام بعد از پخت و آب پلاستیک بالاتری نسبت به ترکیب T برخوردار است ، برای ادامه بررسی ها انتخاب شد.

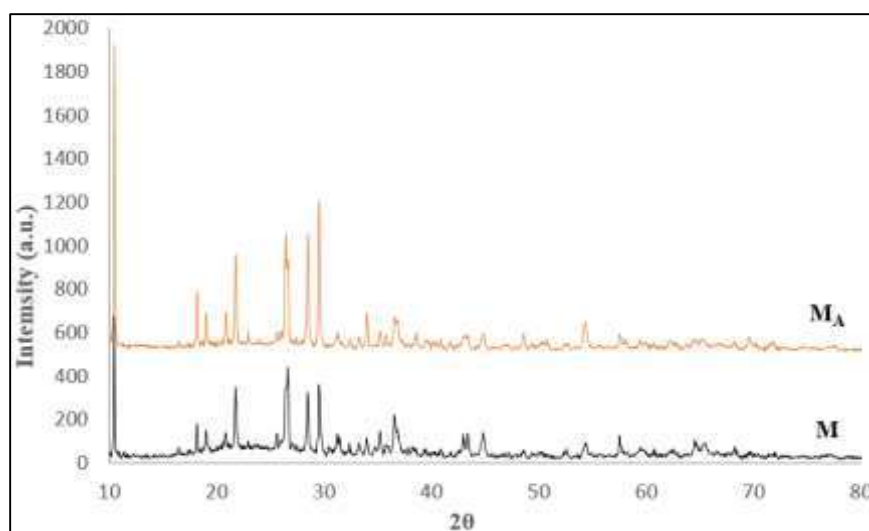
شکل ۵ آنالیز فازی دقیق تر ترکیب M را نشان می دهد. همانطور که قبلا گفته شد و در شکل دیده می شود فاز غالب، فاز کوردیریت است و مقادیر اندکی فازهای کوارتز، آلومینا و اسپینل نیز در ترکیب موجود می باشد. دو فاز آلومینیوم سیلیکاتی و منیزیم سیلیکاتی با ترکیب Al_2SiO_5 (شماره کارت مرجع ۱۵۶۲-۰۸۳-۱) و Mg_2SiO_4 (شماره کارت مرجع ۰۷۱۴-۰۷۴-۱) نیز به مقدار بسیار جزیی در ترکیب فازی نمونه مشاهده می شوند.

همانطور که دیده می شود، نمونه مرجع از میزان کوردیریت بیشتری نسبت به نمونه های سنتز شده در این پژوهش برخوردار است.



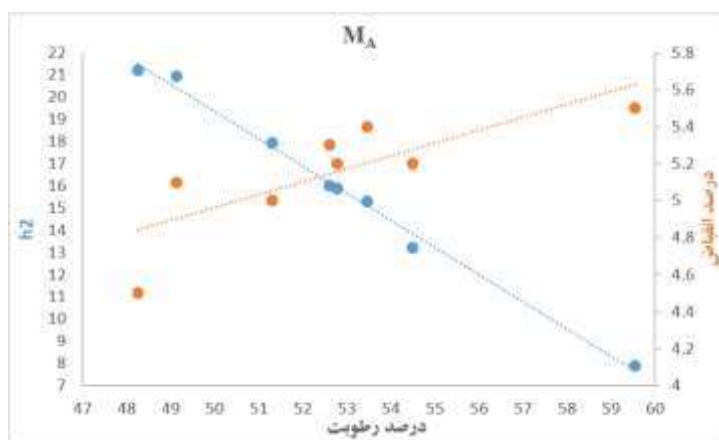
شکل ۵: الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به ترکیب M

در مرحله بعد به منظور افزایش میزان کوردیریت در ترکیب M و افزایش شباهت الگوی پراش پرتو ایکس آنها، از روش افزودن شاموت همان ترکیب، که نقش نطفه را برای تشکیل کوردیریت بازی می کند، استفاده شد. این ترکیب M_A نامیده شد که حاوی مخلوطی از نمونه M پخته شده، در دمای 1360°C و پخت نشده با نسبت ۴۰ به ۶۰ بود. نتایج آنالیز فازی این ترکیب نشاندهنده افزایش قابل توجه میزان کوردیریت موجود در بدنه مربوطه است (شکل ۶).



شکل ۶: الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به ترکیبات M و M_A

آزمونهای ففرکورن و استحکام بر روی ترکیب M_A انجام شد. نمودارهای بدست آمده در شکل ۷ و ویژگیهای فیزیکی و مکانیکی این ترکیب در مقایسه با ترکیب M در جدول ۱۲ آورده شده است. دیده می شود که علی رغم افزایش فاز کوردیریت میزان استحکام پس از پخت این نمونه به میزانی فاحشی کاهش یافته است. این موضوع گویای آن است که در میزان ماده پخته شده به ترکیب می بایست تجدید نظر کرد و در جهت کاهش آن اقدام نمود.



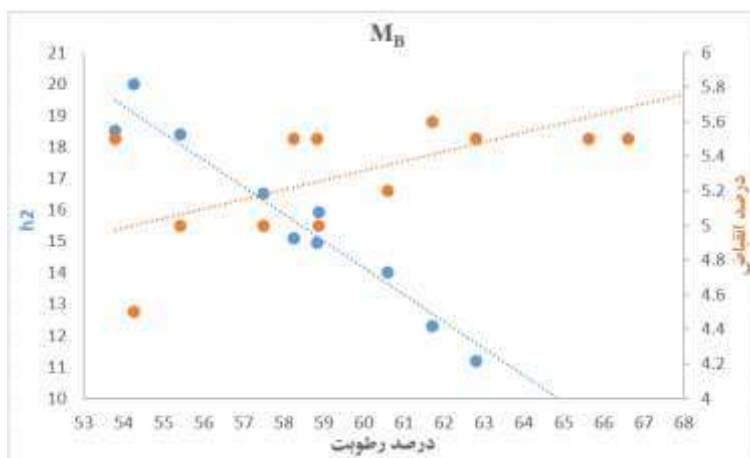
شکل ۷: نتایج تست ففرکورن ترکیب های M_A

جدول ۱۲: خواص فیزیکی ترکیب های M_A و M

آمیز	آب پلاستیک	انقباض خشک به پخت (%)	استحکام بعد از خشک شدن (Kg/cm^3)	استحکام بعد از پخت (Kg/cm^3)
M	۵۵	۲۰	۱۵/۵	۳۶۲/۱
M_A	۵۲/۷	۴/۵	۳	۴۰/۷

همانگونه که در گزارش های پیشین گفته شد، استفاده از کانی سازهایی همچون اکسید تیتانیوم و اکسید آهن در بچ کوردیریتی می تواند به تشکیل فاز کوردیریت کمک نماید. بنابراین، ترکیبات M_B و M_C که به ترتیب

دارای ۴ درصد وزنی Fe_2O_3 و TiO_2 بودند تهیه شدند. منحنیهای تغییر فرم و درصد انقباض بر اساس رطوبت جذب شده بدست آمده و نتایج آب پلاستیک و استحکام نمونه M_B به ترتیب در شکل ۸ و جدول ۱۳ آمده است.

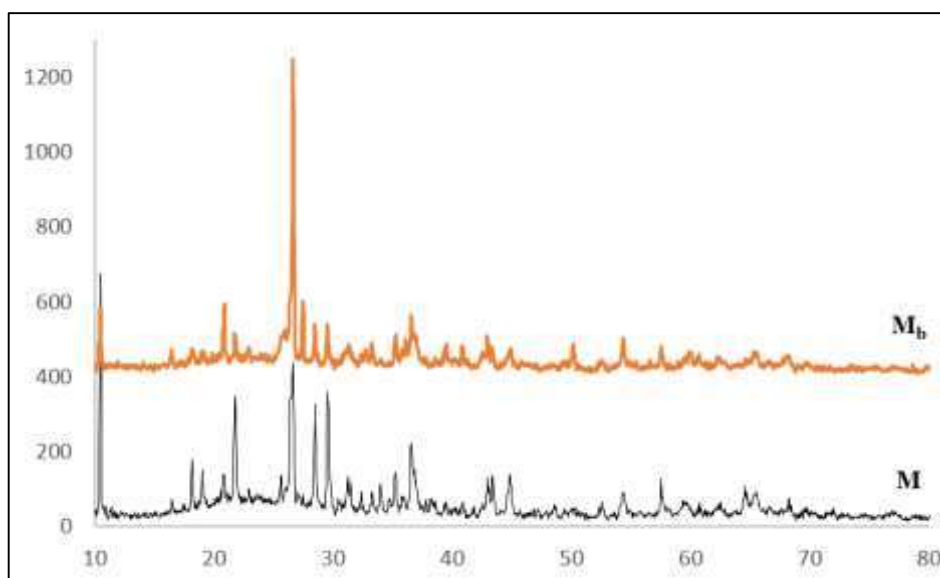


شکل ۸: نتایج تست ففرکورن ترکیب های M_B

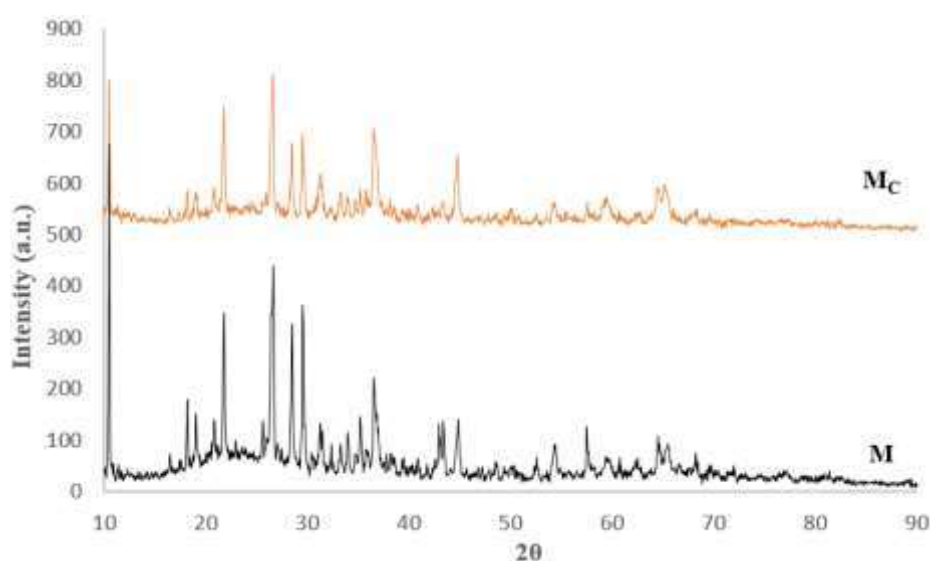
جدول ۱۳: خواص فیزیکی ترکیب های M و M_B

آمیز	آب پلاستیک	انقباض خشک به پخت (%)	استحکام بعد از خشک شدن (Kg/cm^3)	استحکام بعد از پخت (Kg/cm^3)
M	۵۵	۲۰ (نمونه تاب داشت)	۱۵/۵	۳۶۲/۱
M_B	۵۷/۸	۴/۰	۱۲/۸	۲۴۲

آنالیز فازی ترکیب حاوی اکسید تیتانیم (M_b) و اکسید آهن (M_c) در مقایسه با ترکیب M در شکل های (۹) و (۱۰) آمده است. همانطور که دیده می شود، افزودن اکسیدتیتانیم نه تنها تشکیل کوردیریت را در ترکیب بهبود نداده است بلکه منجر به افزایش پیک ناخواسته مربوط به کوارتز نیز شده است. این حالت، یعنی افزایش میزان کوارتز در ترکیب حاوی اکسید آهن دیده نمی شود ولی حضور اکسید آهن کمکی به افزایش میزان کوردیریت در ترکیب حاوی آن نکرده است و همانند اکسید تیتانیوم از میزان آن کاسته است.



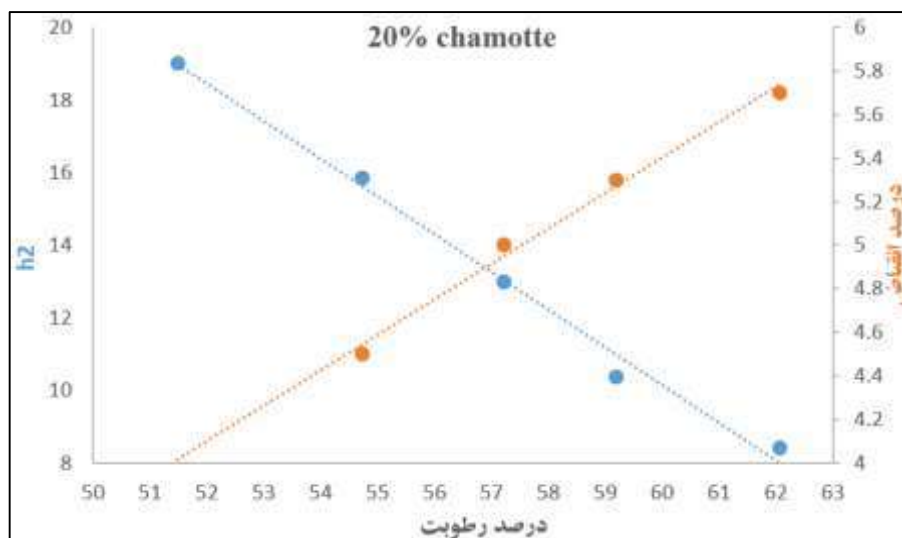
شکل (۹) - الگوی XRD نمونه پخته شده حاوی اکسید تیتانیوم (M_B)



شکل (۱۰) - الگوی XRD نمونه پخته شده حاوی اکسید آهن (M_C)

دیدیم که افزودن شاموت کوردیریتی اثری مثبت بر افزایش میزان کوردیریت ترکیب مربوطه (M_A) داشت. ولی از سوی دیگر این میزان شاموت به شدت استحکام خمشی ترکیب مربوطه را کاهش داد. بنابراین، در ترکیب بعدی مقدار شاموت

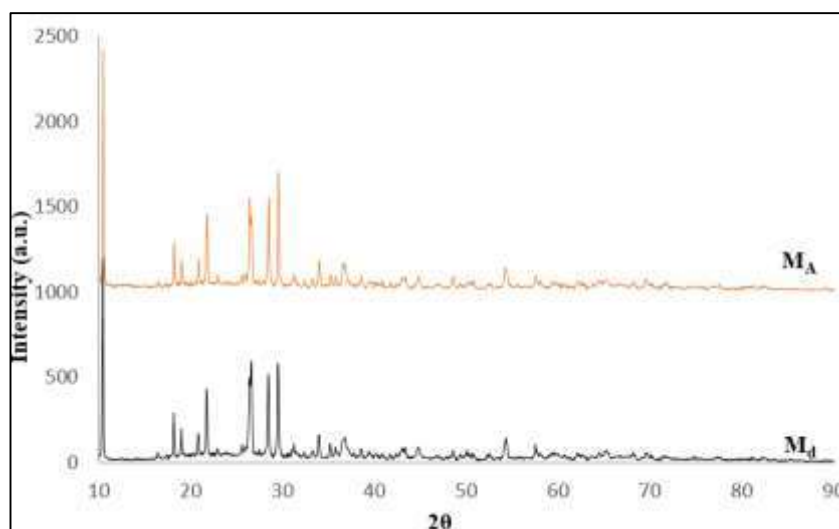
مذکور به ۲۰ درصد وزنی کاهش یافت و میزان آب پلاستیک و انقباض و استحکام نمونه مذکور اندازه گیری شد. نتایج مربوطه در شکل (۱۱) و جدول ۱۴ و نتایج پراش پرتو ایکس این ترکیب نیز در شکل (۱۲) آمده است.



شکل (۱۱) :- نتایج تست ففرکورن ترکیب M_d

جدول ۱۴: خواص فیزیکی ترکیب M_d

آمیز	آب پلاستیک	انقباض خشک به پخت (%)	استحکام بعد از خشک شدن (Kg/cm ³)	استحکام بعد از پخت (Kg/cm ³)
M _d	۵۴/۴	۱/۶	۷/۲۶	۷۷/۵۷



شکل (۱۲)- الگوی XRD مربوط به ترکیب M_d

دیده می شود که کاهش میزان شاموت کوردیریتی از ۴۰ درصد به ۲۰ درصد وزنی چندان میزان کوردیریت تشکیل شده را کاهش نداده است، ولی استحکام خمشی نمونه پخته شده تقریباً دو برابر شده است. این میزان هنوز بسیار کمتر از استحکام نمونه فاقد شاموت است. به نظر می رسد به منظور بهره مندی از نقش شاموت در تشکیل کوردیریت و همچنین افزایش استحکام نمونه پخته شده افزایش دمای پخت قطعه به ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد و یا حفظ دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد و افزایش زمان پخت باشد.

۳-۲- جریان خمیرهای سرامیکی در اکستروژن

مشخصات رئولوژیکی یک خمیر بر حسب ترکیب آن تغییر می کند. خمیرهای سرامیکی مختلف بسته به ترکیب خمیر توزیع اندازه ذره، عوامل دیسپرس کننده بایندر ها، پلاستی سایزرها و فاز مایع موجود در آن رفتار رئولوژیکی مختلفی از خود نشان می دهند. جریان خمیر ها همواره درگیر میانکنش های بین خمیر و دیوارهای اکسترودر است. جریان خمیر شدیداً بستگی به مشخصات فصل مشترک مرزها دارد و ماهیت مرز در عمل شکل دهی خمیر بسیار مهم است. همچنین علاوه بر رئولوژی ذاتی ماده شرایط مرزی نیز در ارزیابی جریان خمیر های سرامیکی در اکسترودر مهم می باشد. نحوه جریان خمیر های سرامیکی در لوله های معین بررسی شده است نتایج حاصله نشان می دهد که تنش برشی در لوله های معین دارای قطر کوچکتر کمتر از لوله های معینی با

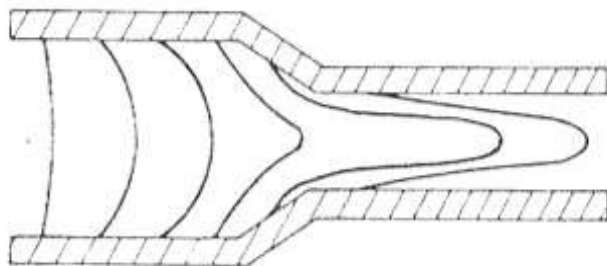
قطر بزرگتر است. همچنین برای یک قطر ثابت تنش برشی برای لوله های کوتاه بیشتر است لوله های بلندتر است. برای تفسیر مشخصات لغزش در مرز خمیر و دیواره لوله موئین باید به نسبت ضخامت فیلم مرزی و گرانروی آن توجه کرد کافه این نسبت به سرعت اکسترودر یا سرعت برش ظاهری بستگی دارد. اما مستقل از ابعاد لوله های موئین است. وقتی نیروی تغییر شکل دهنده اعمال می شود خمیر شروع به جریان می کند و نواحی کنار دیواره تقریباً فاقد ذرات جامد خواهد شد. تنش های برشی در دیواره لوله بیشترین مقدار و در محور لوله صفر می باشد. همین اختلاف تنش برشی، نیروی محرکه های برای مهاجرت ذرات به سمت منطقه کم تنش تر مرکزی می باشد. ضخامت لایه جدا شده با افزایش سرعت اکسترودر افزایش می یابد.

مقدار کمتر تنش برشی در لوله های موئین نازک تر احتمالاً به دلیل افزایش لغزش در دیواره، به علت افزایش سرعت برشی است.

برای تعیین مشخصات لغزش در دیواره های اکسترودر از رئومتر موئین دارای دیواره های ترانسپارنت و نصب ۶ حسگر فشار و دوربین) CCD برای تعیین افت فشار و نمودار سرعت جریان (و خمیر رنگی استفاده شده است.

اختلاف اصلی بین اکسترودر کردن یک سیستم تک فاز (مانند پلیمر مذاب) و یک سیستم چند فاز مانند خمیر در آن است که در سیستم تکفاز با توزیع سرعت ها تنش برشی در سراسر اکسترودر بر سیستم وارد می شود. به طور کلی فرض شده که هیچ لرزشی در دیواره قالب وجود ندارد، در نقطه مقابل، خمیر ها به صورت سهموی در طول دیواره قالب و با تغییر شکل پلاستیک در ورودی قالب جریان می یابند. در ورودی قالب تغییر شکل پلاستیک در کل سیستم اتفاق می افتد و در منطقه قالب لایه نازکی از فاز مایع نزدیک دیواره قالب تحت تنش برشی قرار می گیرد. در سیستم تکفاز پارامترهای اکستروژن وابسته به سرعت برشی است؛ در حالی که، برای خمیرها بستگی به سرعت اکسترودر دارد. تحت شرایط اکستروژن ثابت سرعت جریان خمیر در هر سطح مقطعی از منطقه قالب ثابت است ولی در سیستم تک فازی سرعت برشی در سطح مقطع قالب تغییر می کند و توزیع آن بستگی به شکل سطح مقطع هر قالب دارد.

چگونگی جریان حين اكستروژن به يك بدنه پرسلان الكتريكي داخل قالب فولادي با روشهاي نوري بررسي شده است. مشاهده شده كه وقتي قطر قالب مخروطي كاهش مي يابد جريان سهموي اتفاق مي افتد. اما در قطر ثابت جريان لغزشي بدون جريان سهموي ايجاد مي شود شكل (۱۳).



شكل ۱۳- شكل تغيير جريان يك بدنه پرسلان الكتريكي

۳-۲-۱- تاثير عوامل مختلف بر خواص قطعه اكستروژن شده

كيفيت محصول نهايي اكستروژن اساساً با فرمول شيميايي و خواص رئولوژيكي اجزا گل و نيز مشخصات هندسي قالب به كار رفته كنترل مي شود براي حذف عيوب قطعه پس از اكستروژن شدن اين پارامترها را بايد بهينه نمود رابطه تنش کرنش خمير اكستروژن در ايجاد عيبي مانند لايه اي شدن قطعه اكستروژن شده موثر است. به عنوان مثال در رسي كه از خاصيت پلاستيك بيشترى برخوردار احتمال ايجاد عيب لايه اي شدن نيز بيشتر خواهد بود احتمال ترك خوردن موادي كه کرنش زيادى از خود نشان مي دهند در هنگام خشك شدن بيشتر است.

اصطكاك بين خمير و اكستروژن و اصطكاك داخلي ناشي از تغيير ناشي از لغزش مواد روي يكدگر منابع ايجاد عيوب داخلي هستند. افزودن غير پلاستيكيها به رس، خواص تنش و کرنش، اصطكاك بين خمير و اكستروژن و اصطكاك داخلي را تغيير مي دهد. اين تغييرات بستگي به مقدار و اندازه ذرات غير پلاستيك موجود در خمير دارد درضمن عيوب داخلي رس را مي توان با افزودن مواد غير پلاستيك حذف نمود.

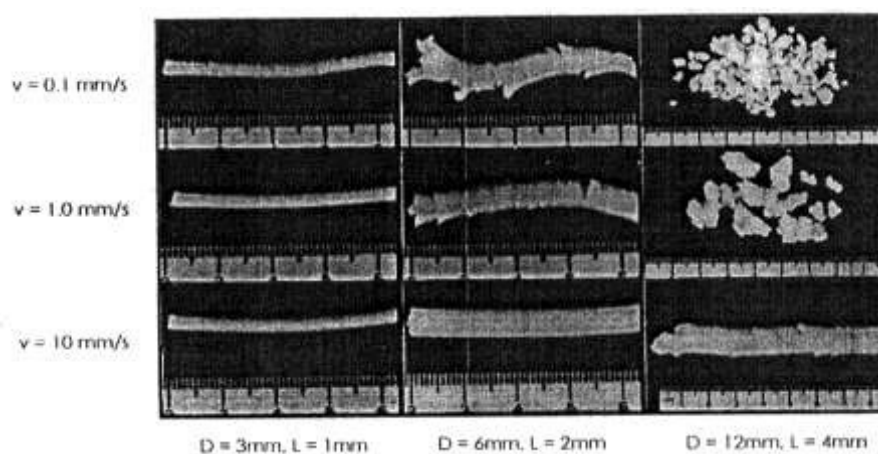
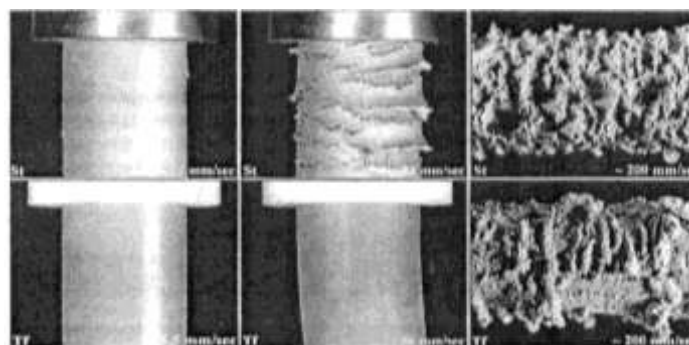
در خمیر هایی که دارای اصطکاک داخلی زیادی هستند، هنگام تغییر سطح در قسمت ورودی قالب عیوب سطحی ایجاد شده، و پر شدن گوشه های قالب با اشکال مواجه خواهد شد استفاده از پودرهایی با اندازه ذرات متفاوت، آب کمتری را برای آغشته کردن سطوح پودرها مطرح می نماید. به همین ترتیب دانسیته پخت بالاتر، حجم حفره کمتر و استحکام پخت بیشتری از قطعه اکستروژن شده حاصل می شود گزارش شده که با ۵۰-۶۰ درصد وزنی پودر درشت، حجم مایع مورد نیاز برای تهیه خمیر مناسب به حداقل می رسد.

خواص مکانیکی و فیزیکی محصول شکل گرفته از اکستروژن شدیداً بستگی به ساختار جامد که در فرآیند قبل از پخت ایجاد شده دارد. عیوبی مانند ترک های داخلی، شکست های سطحی، لایه شدن و حبابهای گاز استحکام نمونه های اکستروژن و پخته شده را کاهش می دهد. ساختارهای سست با مخلوط جامد و مایع غیر هموزنیته ایجاد می کند که مکان هایی برای ایجاد شکست هستند اختلاط نامناسب آگلومره هایی را ایجاد می کند که خود منشاء کاهش تافنس شکست است. بنابراین اختلاط مناسب خمیر موجب کاهش افت و خیزهای فشار حین اکستروژن می گردد همچنین هموزن بودن خمیر حاصل از مخلوط کن موجب افزایش استحکام پخت قطعه اکستروژن شده می شود بنابراین بهتر است که نمونه ها بعد از مخلوط کردن تا ۴ بار اکستروژن شوند

در شکل ۱۴ کیفیت سطحی قطعات رس اکستروژن شده با دو نوع قالب تفلونی و فولادی برای ۳ سرعت مختلف نشان داده شده است همانطور که مشاهده می گردد سرعت های زیاد اکستروژن کردن، موجب معیوب شدن قطعات گردیده است.

بسته به خواص خمیر معمولاً به مجرد خروج قطعه از قالب به خاطر تنش های کششی زیادی که به قطعه اعمال می گردد بر روی آنها ترکهای سطحی ایجاد می گردد. گفته شده است که استفاده از مغزی بلند درون قالب این اثر را جبران کرده و عیوب سطحی را کاهش می دهد.

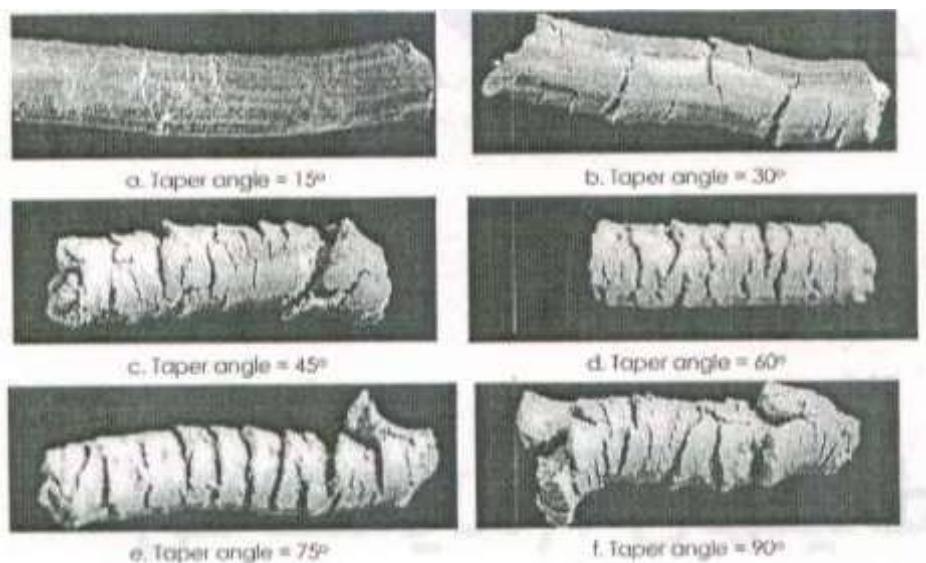
شکل ۱۴- اکستروژن از قالبهای تفلون و فولاد با سرعتهای متفاوت



شکل ۱۵- اثر نسبت قطر استوانه به قطر قالب و سرعت اکستروژن کردن بر شکست سطحی

در شکل ۱۵ اثر طول و قطر قالب و سرعت اکستروژن کردن و شکست سطحی قطعات اکستروژن شده نشان داده شده است.

به نظر می رسد به دلیل زمان طولانی اکستروژن در سرعتهای کم اکستروژن کردن مهاجرت مایع اتفاق می افتد. گل خشک شده و غیر هموژنیتی در خمیر موجب شکست در مراحل نهایی اکستروژن می شود. به طور کلی برای هر ترکیبی باید سرعت بهینه اکستروژن کردن به دست بیاید تا محصول اکستروژن شده بدون عیب حاصل شود. زیرا اثر سرعت برای ترکیبات مختلف متفاوت می باشد. در شکل ۱۶ اثر زاویه ورودی قالب بر شکست سطحی خمیر اکستروژن شده نشان داده شده است.



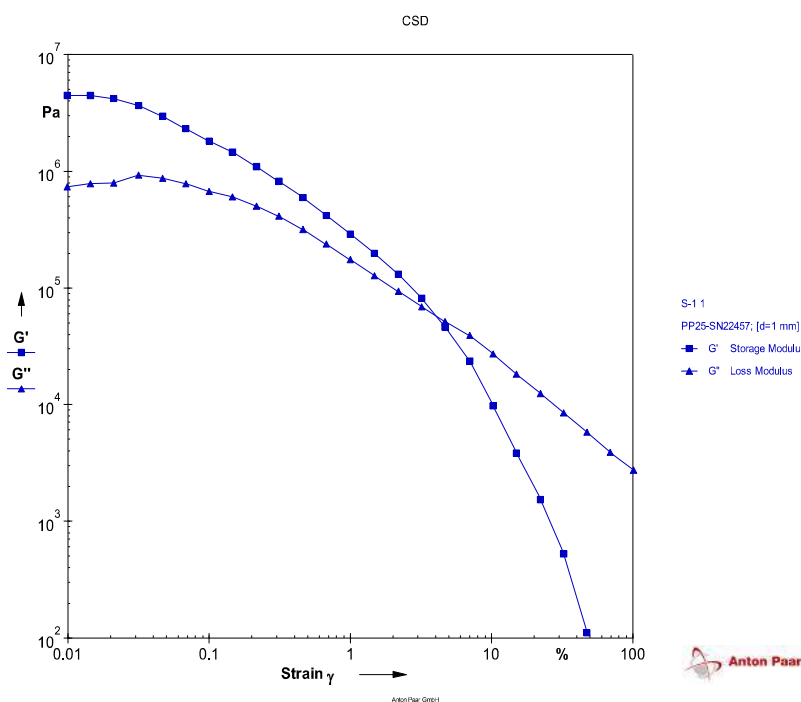
شکل ۱۶- اثر زاویه ورودی قالب بر شکست سطحی قطر قالب ۱۲mm، طول قالب ۴mm و سرعت اکستروژن ۲۶mm/s

مشاهده می شود که کاهش زاویه ورودی اثر مثبتی بر بهبود کیفیت سطحی خمیرهای اکستروژن شده دارد در حقیقت با افزایش زاویه ورودی ماده استحکام کمتری پیدا کرده و احتمال ایجاد ترک در آن بیشتر است همچنین آزمایشات نشان داده در نسبت های قطر استوانه به قطر قالب بزرگتر (یعنی قطر قالب کوچکتر عمق شکست در قطعه اکستروژن شده کاهش یافته است تنش های فشاری بیشتر در ورودی قالب از ایجاد حفره و ترک جلوگیری کرده است.

۳-۲-۲- رفتار رئولوژی گل های تهیه شده

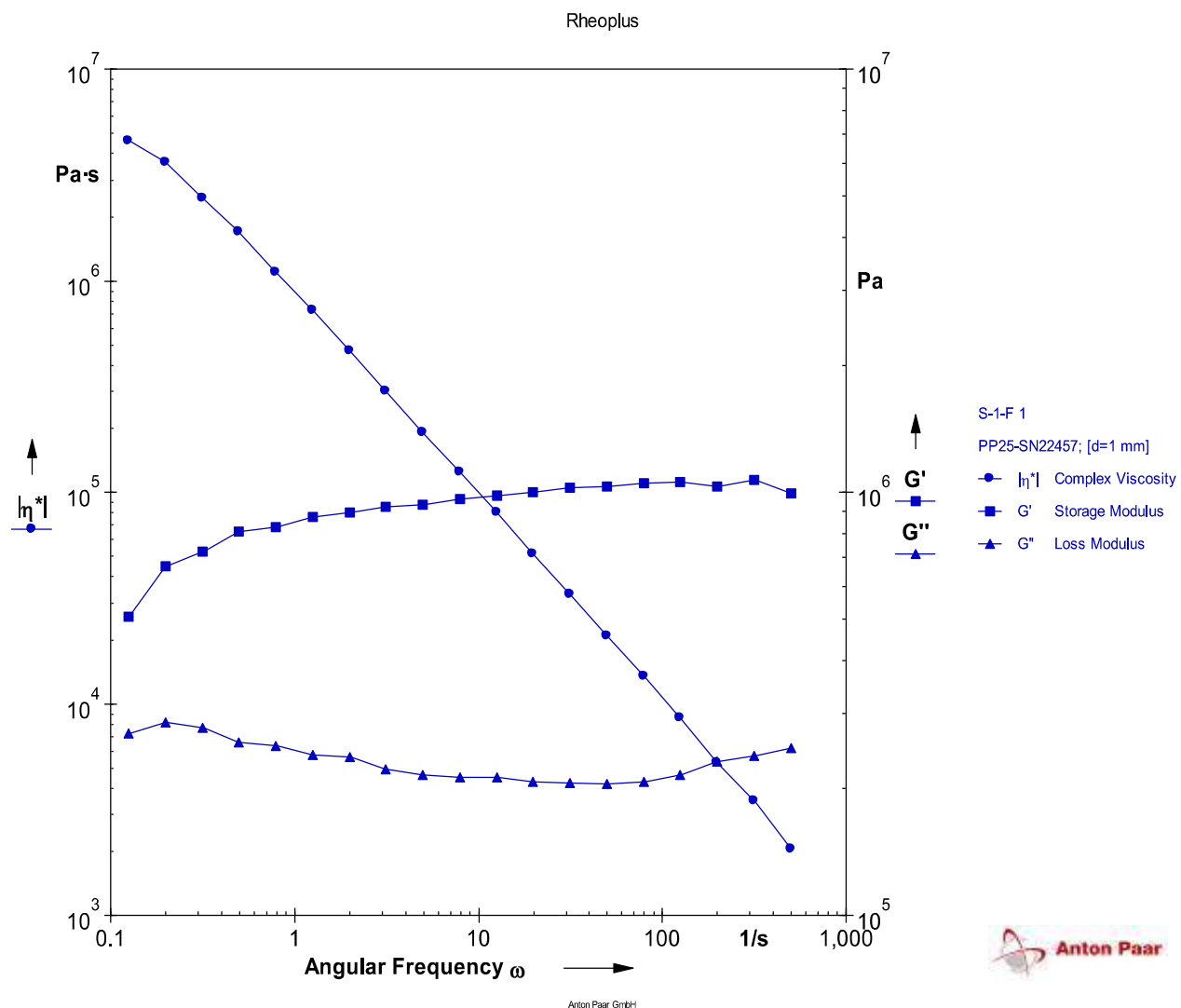
رفتار رئولوژی یا جریانی خمیرها و گل های سرامیکی در شیوه و چگونگی اکستروژن آنها بسیار موثر است. عموماً برای بررسی این رفتار از اکستروژن های پیستونی و نصب قالب هایی با طول و قطر متفاوت بر آن و سپس اندازه گیری فشار لازم برای اکستروژن گل استفاده می شود. با توجه به عدم دسترسی به چنین امکاناتی در این طرح، به ناچار از ویسکومتر صفحات لرزشی استفاده شد. در اشکال زیر مدول های ذخیره (G') و اتلاف (G'') بر حسب کرنش انجام شده و نیز ویسکوزیته ترکیبی را برای سه ترکیب M، T و Md نشان می دهند.

لازم به ذکر است در این آزمایش مدول ذخیره به گونه ای بیانگر مدول کشسانی و مدول اتلاف بیانگر ضریب پلاستیسیته گل می باشند. در منحنی های G' و G'' نمونه M دیده می شود که در مقادیر اولیه کرنش گل میزان مدول ذخیره بیشتر از مدول اتلاف آن است. این رفتار موضوعی طبیعی در گل های سرامیکی است. در کرنشی برابر با ۵٪ این دو منحنی با یکدیگر تداخل می کنند و از آن پس میزان مدول اتلاف بر مدول ذخیره فزونی می یابد. محل تقاطع این دو مدول نقطه تسلیم گل نامیده می شود و موید جریان پلاستیک گل از آن به بعد است.



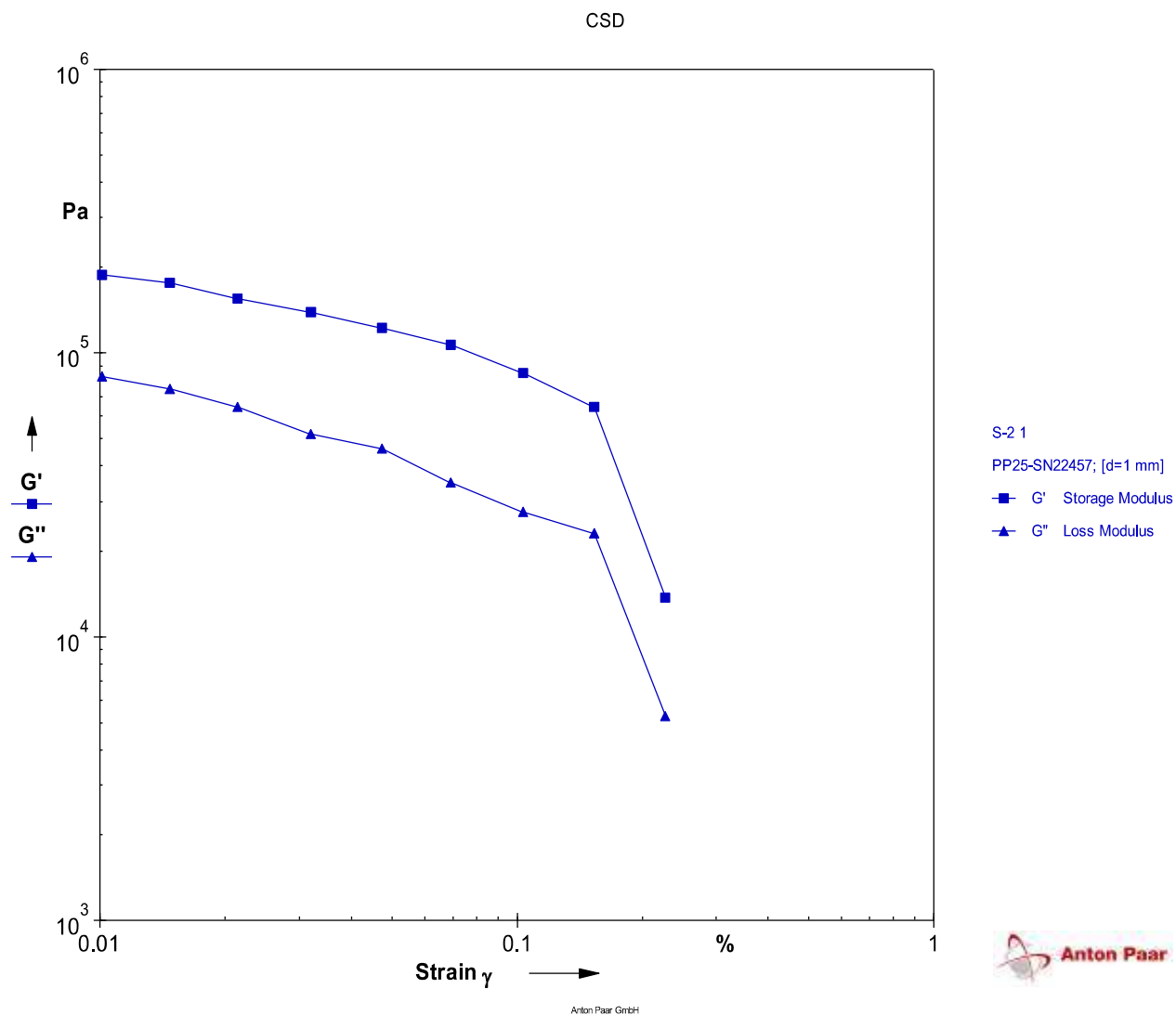
شکل ۱۷- تغییرات مدول ذخیره و اتلاف بر حسب درصد کرنش نمونه M

شیوه تغییرات ویسکوزیته گل مربوطه (M) بر حسب فرکانس زاویه ای (صفحاتی که گل بین آنها قرار دارد) در شکل ۱۷ نشان داده شده است. شیوه تغییر ویسکوزیته این گل با فرکانس زاویه ای گویای رفتار جریانی شل شدن برشی (shear thinning) است که مناسب شکل دهی با روش اکستروژن می باشد (شکل ۱۸).



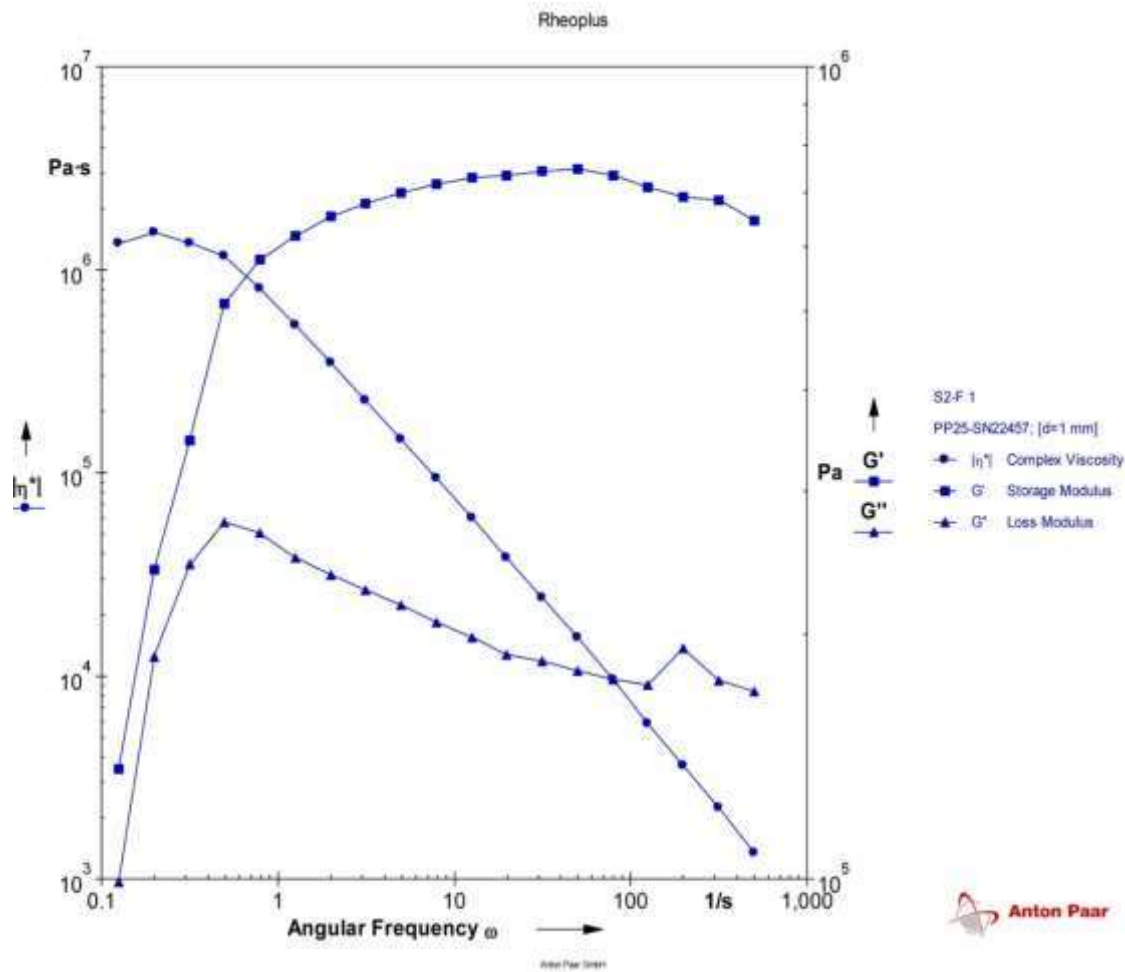
شکل (۱۸) - نحوه تغییرات ویسکوزیته گل M بر حسب فرکانس زاویه ای

در شکل (۱۹) زیر نیز شیوه تغییرات مدول های ذخیره و اتلاف برای ترکیب حاوی تالک بر حسب درصد کرنش رسم شده است. در این شکل نیز دیده می شود که مدول ذخیره گل بزرگتر از مدول اتلاف آن است. به نظر می رسد به دلایلی نامعلوم اپراتور از ادامه آزمایش این گل تا درصدهای بیشتر کرنش خودداری کرده است. بنابراین، از این شکل نمی توان در مورد تنش تسلیم گل T اظهار نظر نمود.



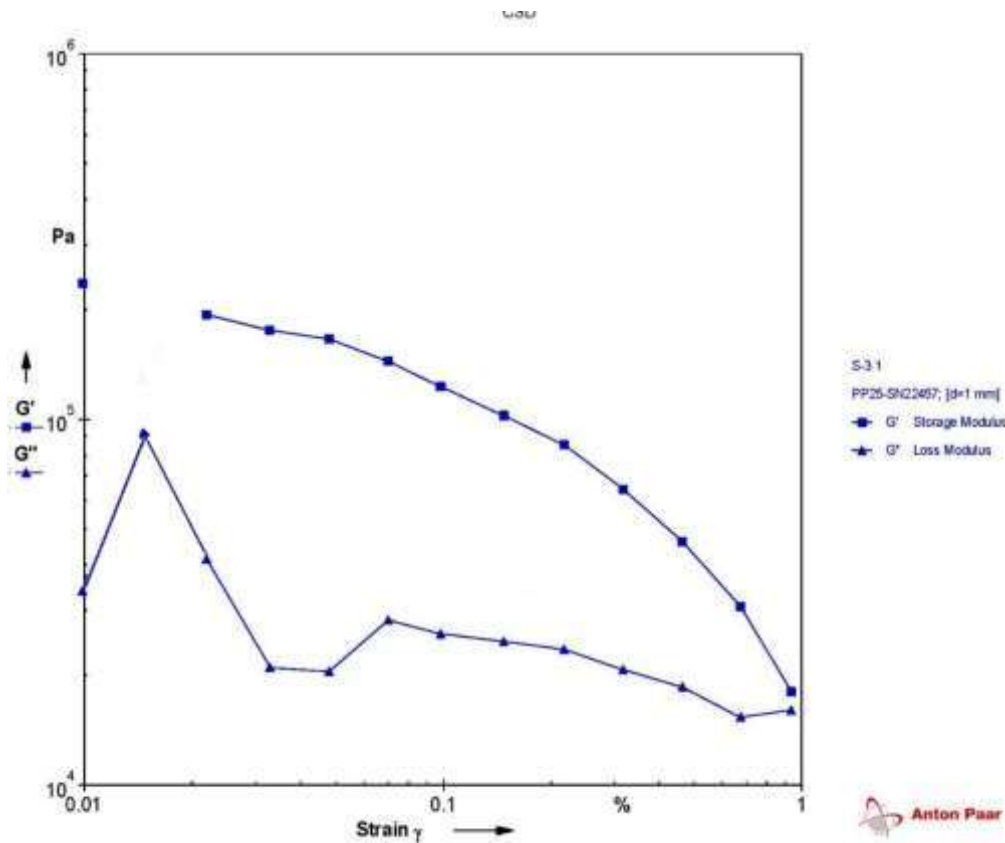
شکل (۱۹) - نحوه تغییرات مدول های ذخیره و اتلاف گل T بر حسب درصد کرنش

در شکل (۲۰) نیز نحوه تغییرات ویسکوزیته گل T بر حسب فرکانس زاویه ای نشان داده شده است. مجدداً دیده می شود که رفتار جریانی این گل همانند گل حاوی منیزیت گویای رفتار شل شدن برشی است، ولی همانطور که دیده می شود ویسکوزیته این گل از نمونه حاوی منیزیت (M) کمتر است. به نظر می رسد افزایش اولیه ویسکوزیته در مقادیر اولیه فرکانس زاویه ای را بتوان به پس دادن آب توسط گل و یا به عبارت بهتر "قابلیت در خود گیری آب" کمتر این گل نسبت به گل M ربط داد.

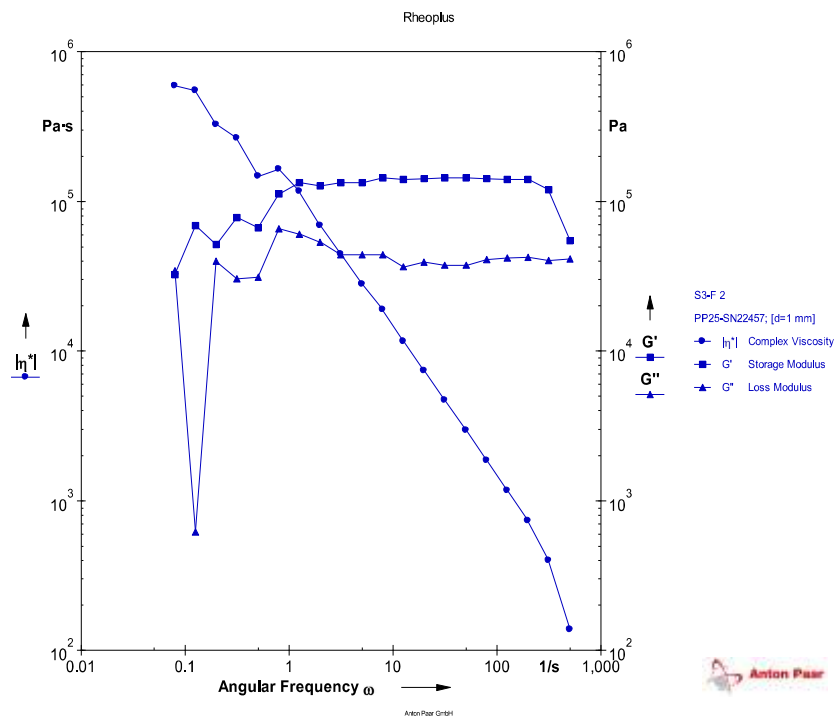


شکل ۲۰- نحوه تغییرات ویسکوزیته گل T بر حسب فرکانس زاویه ای

منحنی تغییرات مدول های ذخیره و اتلاف گل حاوی ۲۰ درصد وزنی شاموت (Md) نیز تقریباً رفتاری مشابه با دو گل پیشین است (شکل ۲۱). همچنین، علی رغم اغتشاشاتی که در شیوه تغییرات ویسکوزیته گل با فرکانس زاویه ای دیده می شود، روند تغییرات ویسکوزیته این گل (شکل ۲۲) نیز گویای شل شدن برشی در آن است.



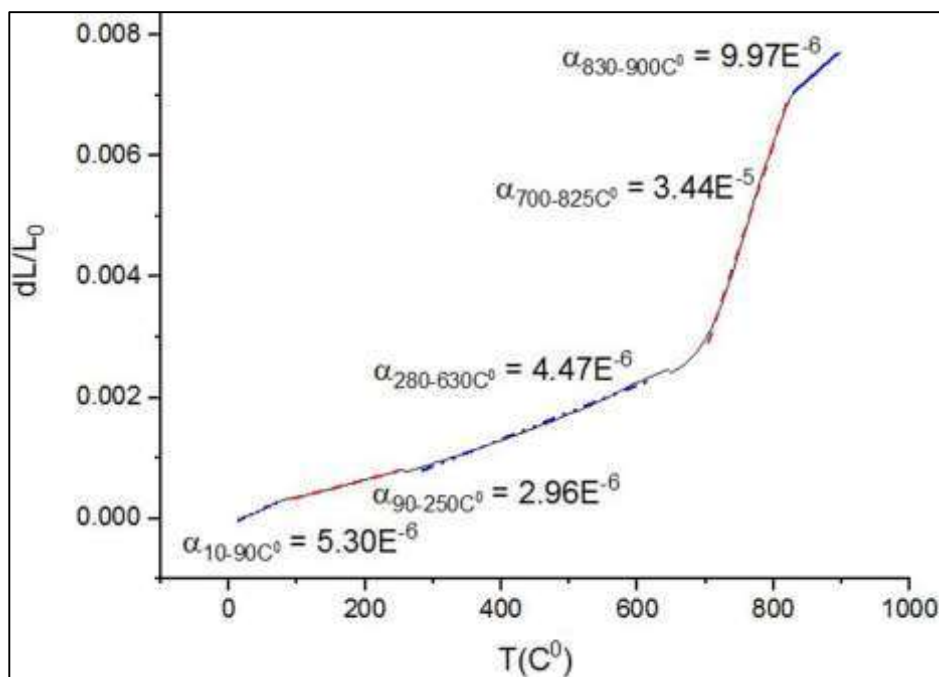
شکل (۲۱) - نحوه تغییرات مدول های ذخیره و اتلاف گل Md بر حسب درصد کرنش



شکل (۲۲) - نحوه تغییرات ویسکوزیته گل Md بر حسب فرکانس زاویه ای

۳-۳- ضریب انبساط حرارتی کوریریت سنتز شده

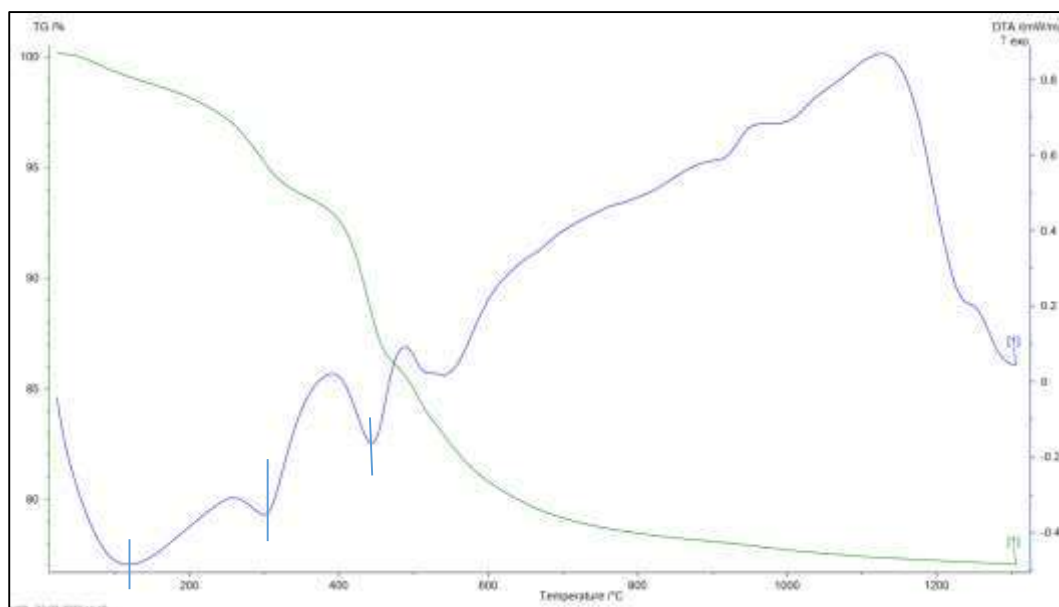
ضریب انبساط حرارتی بدنه ای که می بایست از تحمل شوک حرارتی برخوردار باشد می بایست تا حد ممکن کم باشد. بدنه های کوردیریتی که به عنوان پایه کاتالیست مورد استفاده قرار می گیرند نیز می بایست از ضریب انبساط حرارتی برابر $4.5 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ در محدوده دمایی $25-600$ درجه سانتی گراد باشد. به همین منظور برای تعیین ضریب انبساط بدنه های سنتز شده ضریب انبساط حرارتی آنها اندازه گیری شد. شکل (۲۳) نمودار دیلاتومتری بدنه حاوی ۲۰ درصد وزنی شاموت (M_d) را نشان می دهد. براساس نتیجه حاصله از این شکل ضریب انبساط حرارتی بدنه مذکور با آنچه که بدنه های کوردیریتی نشان می دهند برابری می کند و در محدوده دمایی $25-600$ درجه سانتی گراد برابر با $4.47 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ است.



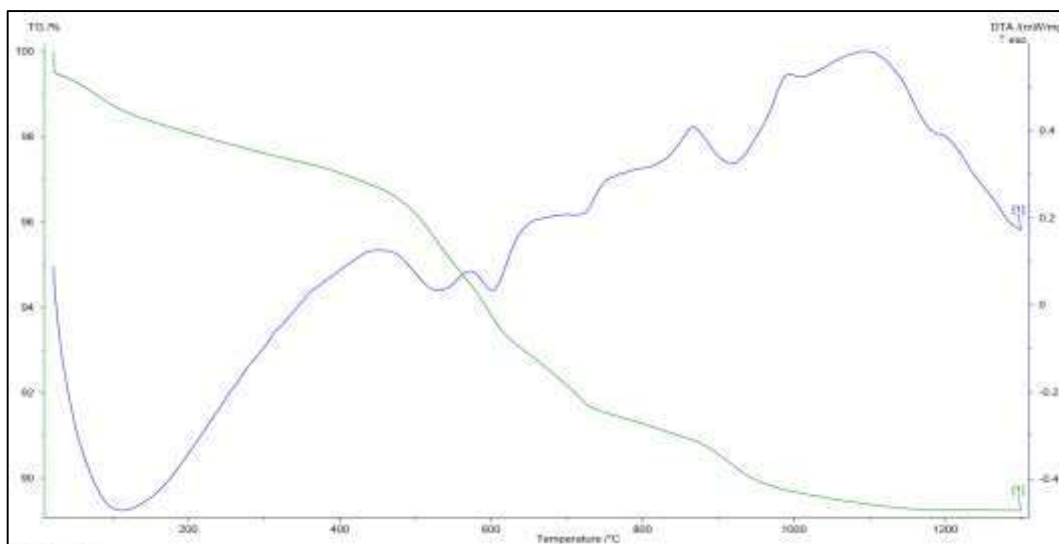
شکل (۲۳)- منحنی تغییرات طول بر حسب دما برای ترکیب M_d

۳-۴- تعیین منحنی پخت نمونه های تهیه شده

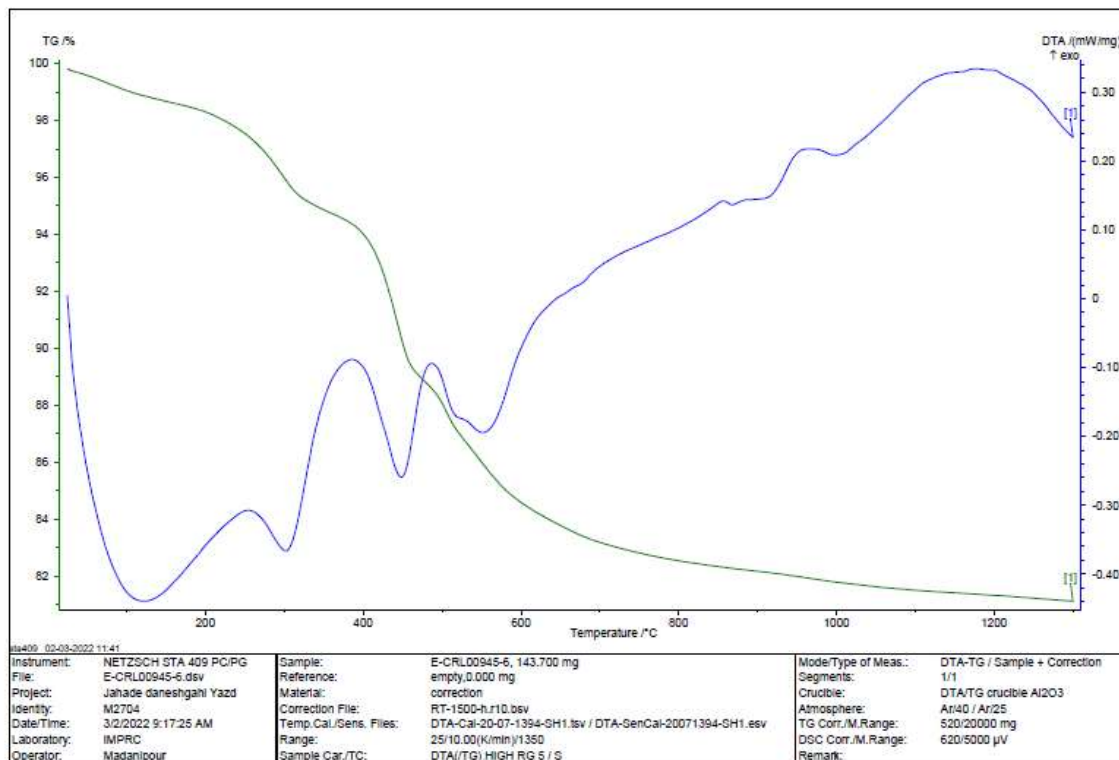
به منظور تعیین دمای پخت بهینه بدنه های تهیه شده و شناخت هر چه بیشتر از واکنش هایی که به هنگام پخت در آن صورت می گیرد از آزمایش Simultaneous Thermal Analysis (STA) استفاده شد. شکل های ۲۴ الی ۲۶ نمودارهای مربوطه را برای سه بدنه طراحی شده حاوی منیزیت (M)، (T) و (Md) نشان می دهند.



شکل (۲۴)- منحنی STA ترکیب M با سرعت گرمایش 10°C



شکل (۲۵)- منحنی STA ترکیب T با سرعت گرمایش 10°C



شکل (۲۶)-منحنی STA ترکیب Md با سرعت گرمایش 10°C

همانطور که دیده می شود ترکیب حاوی منیزیت M در هنگامه حرارت دادن ۴ واکنش گرماگیر به ترتیب در دماهای 120°C ، 300°C ، 460°C و 540°C نشان می دهد. این پیک های گرماگیر به ترتیب به خروج آب مکانیکی، خروج آب مقید، خروج آب تبلور ناشی از تجزیه کانی های رسی، و تجزیه منیزیت نسبت داد. دیده می شود همه این واکنش با کاهش وزن در نمونه همراه است (در منحنی TG). همچنین، پیک های گرمازایی در این نمودار وجود دارد که به ترتیب در دماهای 980°C و 1250°C قرار دارند و می توان آنها را به ترتیب به تشکیل فاز اسپینل گونه ناشی از تجزیه مینرال های رسی و سیلیکات منیزیم نسبت داد.

در گرمانگاشت مربوط به ترکیب حاوی تالک (T) نیز پیک های گرماگیر و گرمازاهای تقریباً مشابه ای دیده می شود. در نمودار مربوطه مجدداً پیک های گرماگیری وجود دارد که در دماهای 100°C ، 520°C ، 610°C و 750°C و 920°C

درجه سانتی گراد قرار دارند که به ترتیب به خروج آب مکانیکی، خروج آب تبلور کانی های رسی، مجدداً خروج آب تبلور از برخی دیگر از کانی های رسی، تجزیه کلسیت (که با توجه به آنالیز شیمیایی تالک مصرفی بصورت ناخالصی در تالک وجود دارد) و سرانجام خروج آب تبلور از کانی تالک. همچنین، پیک گرماگیری در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد در این نمودار وجود دارد که آن را نیز می توان به تشکیل سیلیکات منیزیم ربط داد.

به نظر می رسد واکنش هایی که در ترکیب حاوی ۲۰ درصد وزنی شاموت (Md) صورت گرفته است نیز بسیار به واکنش های دو ترکیب دیگر شباهت دارد، با این تفاوت که واکنش گرمازایی که در حوالی دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد صورت می گرفت و به تشکیل سیلیکات منیزیم ربط داده شده است در الگوی مذکور دیده نمی شود. با توجه به شدت بیشتر پیک کوردیریت در ترکیب Md نسبت به دو ترکیب دیگر، مسیر تشکیل کوردیریت از تشکیل سیلیکات منیزیم نمی گذرد.

از آنچه گفته شد می توان نتیجه گرفت که منحنی های پخت کوره می بایست به گونه ای طراحی شود که تمامی واکنش های ذکر شده بتوانند بطور کامل در بدنه های مربوطه انجام شوند. علاوه بر آن، دمای کوره پخت باید آنچنان بالا باشد که علاوه بر تشکیل کوردیریت، زینتر شدن نسبتاً کاملی را نیز تضمین نماید. حالت اخیر موجب افزایش استحکام نمونه و در نتیجه مقاومت بیشتر آن در برابر شوک های حرارتی می شود. بر این اساس، نمودار پخت بکار رفته در این پژوهش آزمایشگاهی استفاده از سرعت گرمایشی برابر با $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد (به منظور انجام کامل واکنش های تجزیه و خروج آزادانه مواد فرار از بدنه نیز جلوگیری از ترک خوردن بدنه در اوایل دمای پخت) و سپس افزایش سرعت گرمایش از این دما تا دمای ماکزیمم پخت 1350°C ، تا $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و نگهداری نمونه ها در این دما به مدت ۲ ساعت بوده است. نمونه ها پس از طی این فرایند گرمایشی، تا رسیدن به دمای اتاق در کوره باقی مانده و به صورت طبیعی سرد شدند.

جمع بندی

الف - نتایج نشان داد که برای یک ترکیب شیمیایی ثابت، استفاده از منیزیت نسبت به تالک نتایج استحکام خشک و پخت بسیار مطلوبتری را در بر خواهد داشت. همچنین، ترکیب منیزیتی (M) از دیدگاه میزان تشکیل کوردیریت کاملاً بر ترکیب حاوی تالک (T) برتری دارد. به منظور بهبود میزان تشکیل کوردیریت و نزدیک نمودن مقادیر آن در نمونه های سنتز شده به نمونه رفرنس، راهکارهای گوناگونی از قبیل افزودن پودر شاموت کوردیریتی به ترکیب، افزودن کانی سازهای اکسید تیتانیم و همچنین اکسید آهن (بطور جداگانه به ترکیب منیزیتی) در نظر گرفته شد.

ب - افزایش پودر قبلاً سنتز شده کوردیریت (شاموت کوردیریتی) به ترکیب مواد اولیه منجر به افزایش قابل توجه میزان کوردیریت ایجاد شده در ترکیب مذکور می شود. ظاهراً شاموت کوردیریتی نقش نطفه را برای تشکیل کوردیریت در طی پخت مخلوط حاوی آن بازی می کند. ولی متأسفانه میزان استحکام خمشی پس از پخت نمونه ها با ورود شاموت به ترکیب کاهش می یابد. به نظر می رسد برای رفع این مشکل افزایش دمای پخت تا ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد چاره ساز است.

پ - برخلاف نقش شاموت کوردیریتی، اضافه کردن پودر اکسید تیتانیم و اکسید آهن به ترکیب پایه منجر به بهبود تشکیل کوردیریت نشد و در حالت اول تنها ارتفاع فاز کوارتز را افزایش داد.

ت - بررسی رفتار جریانگی گل های تهیه شده گویای رفتار شل شدن برشی آنها بود. این رفتار برای گل هایی که می بایست تحت اکسترودر شکل داده شوند الزامی است.

ث - ضریب انبساط حرارتی نمونه حاوی ۲۰ درصد وزنی شاموت کوردیریتی اندازه گیری و برابر با 4.47×10^{-6} °C بود. این مقدار با آنچه برای نمونه های مشابه گزارش شده است برابری می کند.

ج- بررسی های انجام شده همچنین نشان داد که میزان آب پلاستیک گل ترکیبات کوردیریتی بیش از هر یک از مواد اولیه اولیه رسی GZWNK و SP100 است. این موضوع گویای آن است که کار پذیری سیستم های رسی، و در نتیجه استحکام خام و خشک نمونه، در کنار مواد غیر پلاستیک بیشتر می گردد.