

بررسی سیالیت اکسیدهای تیتانیوم و منگنز در پودرهای قالب کم فلورین ریخته گری مداوم فولاد با سرعت بالا

احمدرضا عارف پور^{۱*}، احمد منشی^۲، تقی خیامیان^۳، علی سعیدی^۴

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۳- استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۴- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

*arefpr.arz@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۴/۱۵، تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۱/۰۱)

چکیده:

پودرهای قالب نقش اساسی را در پایداری فرآیند ریخته گری مداوم فولاد نظیر ایجاد تختال ایفا نموده و نقش مهمی در پایداری فرآیند دارند. وظایف اصلی پودرهای روانساز قالب حفاظت فلز از اکسیداسیون به منظور کیفیت سطحی نهایی محصول، جلوگیری از اتلاف حرارتی، روانسازی بین دیواره‌های قالب و پوسته منجمد شده می‌باشد. در زمینه اهداف این پژوهش، قسمتی از فلورین به خاطر سمی بودن توسط موادی نظیر دی اکسید تیتانیوم و اکسید منگنز در ترکیب پودر قالب جایگزین شده است. همچنین از کلینکر سیمان پرتلند که بدون ناخالصی‌های مضر سولفاته است به عنوان ترکیب اصلی پودر قالب ریخته گری مداوم فولاد استفاده شده است. مطالعات ویسکومتر شیاری برای بررسی ویسکوزیته، آنالیز پراش اشعه ایکس و آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی رفتار کریستالی انجام شد. نتایج حاصله تأیید نمود که دو پودر قالب کم فلورین با جایگزینی موادی نظیر دی اکسید تیتانیوم و اکسید منگنز حاصل گردیده است.

واژه‌های کلیدی:

ریخته گری مداوم، پودر قالب، ویسکوزیته، فلورین، دی اکسید تیتانیوم، اکسید منگنز

۱- مقدمه

تأثیرگذار بوده است. پودر قالب نقش مهمی را در فرآیند ریخته گری مداوم فولاد برای تولید فولاد با کیفیت بالا ایفا می‌نماید [۲]. در تکنولوژی‌های مدرن ریخته گری مداوم، روانسازهای قالب برای تضمین کردن روانکاری مورد نیاز بین پوسته منجمد شده و قالب و فراهم نمودن سهم فاز کریستالی لایه جامد برای

ریخته گری مداوم فولاد یکی از مهم‌ترین روش‌های تبدیل فلز مذاب به شمش جامد است [۱]. در این فرآیند، یکی از عوامل- های تأثیرگذار بر کیفیت سطح محصولات، انتقال حرارت است که در قالب رخ می‌دهد، که به طور اساسی توسط مشخصات پودر قالب در داخل شکاف پوسته- قالب تراوش یافته و

سلامتی می‌گردد. کاسپیدین ($3CaO.2SiO_2.CaF_2$) در لایه‌های سرباره کریستاله می‌شود. چون کاسپیدین عموماً در همه روانسازهای قالب تجاری کریستاله می‌شود، کنترل آن یکی از فاکتورهای کلیدی برای کنترل انتقال حرارت روانساز است [۱۳-۱۴]. همان‌طور که قبلاً بحث شد پودر قالب نقش روانکاری را دارد و خواص فیزیکی آن در حالت مایع نظیر ویسکوزیته و دمای انجماد کنترل شده است. در نتیجه یکی از خواص فیزیکی مهم پودرهای قالب برای به دست آوردن بهترین شرایط ریخته‌گری، ویسکوزیته می‌باشد [۱۵].

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده سازی نمونه‌ها

به منظور آماده سازی نمونه‌های آزمایشگاهی از یک پودر مرجع استفاده گردید. این پودر، پودری صنعتی است که در فرآیند ریخته‌گری مداوم فولاد با سرعت بالا در مجتمع فولاد مبارکه اصفهان استفاده می‌شود. همچنین این پودر به فرم گرانوله بوده و آنالیز شیمیایی آن بر اساس درصد وزنی بر طبق جدول (۱) می‌باشد.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی نمونه مرجع بر حسب درصد وزنی

درصد وزنی	ترکیب شیمیایی
۷-۹	کربن (کل)
۴/۵-۶/۵	کربن (آزاد)
۲۸-۲۹/۵	اکسید سیلیسیم
۱-۲/۵	اکسید آهن
۳-۵	اکسید آلومینیوم
۲۶-۲۸	اکسید کلسیم
۵-۶	اکسید منیزیم
۶-۸	اکسید سدیم + اکسید پتاسیم
۴-۶	اکسید منگنز
۳-۴	فلوئور
< ۰/۳	گوگرد
< ۰/۸	آب ($120^{\circ}C$)

بر اساس آنالیز شیمیایی پودر مرجع، برای تهیه نمونه‌های آزمایشگاهی از کلینکر سیمان پرتلند به عنوان ترکیب اصلی

کنترل انتقال حرارت بین پوسته و دیواره قالب کاربرد دارند [۳]. البته روانکاری مناسب قالب به معنای تشکیل یک لایه پایدار از سرباره در مجرای پوسته جامد فولادی- قالب است. دستیابی به یک لایه پایدار به وسیله تامین مداوم سرباره مذاب ورودی به این مجرا به میزان ثابت، میسر است و این هدف می‌تواند با تنظیم عمق حوضچه مذاب تحقق یابد. آگیبایشی و همکاران اشاره داشتند که ترک‌های سطحی زمانی اتفاق می‌افتند که عمق این حوضچه کم بوده و اظهار داشته‌اند که عمق مناسب برای حوضچه مذاب متجاوز از ۱۰ میلی‌متر (ترجیحاً ۲۰ میلی‌متر) می‌باشد [۴-۵]. پودرهای روانساز پس از ذوب شدن، در اثر نوسانات قالب به درون فضای خالی بین تختال و قالب نفوذ می‌کند. ضخامت مذاب سرباره در سطح باید در حدی باشد که به طور مداوم این فضا را پر کند که به مصرف سرباره و سرعت ذوب پودر بستگی دارد. به عبارت دیگر این پودرها به منظور افزودن بر روی فولاد مذاب برای فراهم نمودن لایه شیشه‌ای مذاب از خواص بهینه گرمایی، شیمیایی و سایشی در قالب توسعه یافته‌اند. به علاوه تشکیل لایه شیشه‌ای مذاب بین پوسته و قالب تاثیری بر روانکاری و انتقال حرارت دارد [۶-۷]. وظایف اساسی پودر قالب عبارتند از: حفاظت از اکسیداسیون فولاد مذاب، روانکاری در فصل مشترک قالب- فلز، فراهم نمودن سطح بهینه از انتقال حرارت و جذب ناخالصی‌ها از فولاد مذاب ترکیب اصلی پودرهای قالب اکسیدهای نظیر اکسید کلسیم، اکسید سیلیسیم، اکسید آلومینیوم به همراه اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی و فلورین می‌باشند [۸-۱۰]. فلورین در ترکیب پودر قالب دو وظیفه مهم را ایفا می‌نماید:

- کنترل ویسکوزیته

- کنترل دمای انجماد روانساز قالب و کمک در ایجاد فاز کریستالی درون مذاب حاصل از پودر قالب [۱۱-۱۲].

نشر فلورین یکی از مسائل زیست محیطی در فرآیند ریخته‌گری مداوم فولاد می‌باشد چرا که افزودنی‌های فلورایددار در سرباره قالب باعث انتشار گازهای HF، SiF_4 و NaF می‌شود که این مسئله منجر به خوردگی تجهیزات کارخانه و نیز به خطر افتادن

بودند، در داخل خشک کن و در دمای 110°C و مدت زمان ۳ ساعت قرار داده شد. بعد از گذشت این زمان جهت مقایسه ویسکوزیته نمونه‌های پودری آماده شده با پودر مرجع، نمونه‌هایی به وزن ۱ گرم با فشار ۳ مگاپاسکال به وسیله دستگاه پرس فشرده شد. قطر نمونه پرس شده حاصله ۱۳ میلی‌متر و ارتفاع آن ۲ میلی‌متر بود که این ابعاد برای قرارگیری نمونه‌های پرس شده بر روی ویسکومتر شیاری مناسب بود.

۲-۲- مقایسه ویسکوزیته

هدف اصلی در این پژوهش مقایسه ویسکوزیته نمونه‌های پودری با پودر مرجع بود. برای مقایسه ویسکوزیته نمونه‌ها با پودر مرجع، نمونه‌های پودری پرس شده به همراه یک نمونه پرس شده از پودر مرجع بر روی یک ویسکومتر شیاری قرار داده و آن را بر روی یک سطح شیب دار با زاویه شیب ۴۵ درجه گذاشته (شکل ۱) و این مجموعه در داخل کوره قرار داده شد. از آنجا که احتمال شکست ویسکومتر در دمای بالا در داخل کوره وجود داشت، نخست دمای کوره به 400°C رسانیده شد و مجموعه به مدت زمان ۳۰ دقیقه در این دما پیش گرم گردید. پس از پایان این زمان، دمای کوره از 400°C به 1150°C رسانده شد. در دمای 1150°C نمونه‌های قرار گرفته بر روی ویسکومتر ذوب گردید. کوره در این دما خاموش و مجموعه در داخل کوره خنک شد.



شکل (۱): شماتیکی از قرار گرفتن ویسکومتر شیاری بر روی سطح شیبدار با زاویه شیب ۴۵ درجه.

۳- نتایج و بحث

قبل از بررسی نتایج و بحث به دو نمونه از تحقیقات انجام شده

استفاده گردید. آنالیز شیمیایی آن بر اساس درصد وزنی مطابق با جدول (۲) می‌باشد.

جدول (۲): آنالیز شیمیایی کلینکر سیمان پرتلند بر حسب درصد وزنی

درصد وزنی	ترکیب شیمیایی
۲۱/۷۸	اکسید سیلیسیم
۵/۴۱	اکسید آلومینیوم
۳/۱۴	اکسید آهن
۶۴/۳۲	اکسید کلسیم
۱/۸۹	اکسید منیزیم
۰/۷۳	اکسید پتاسیم
۰/۲۸	اکسید سدیم
۰/۰۱	تری اکسید گوگرد

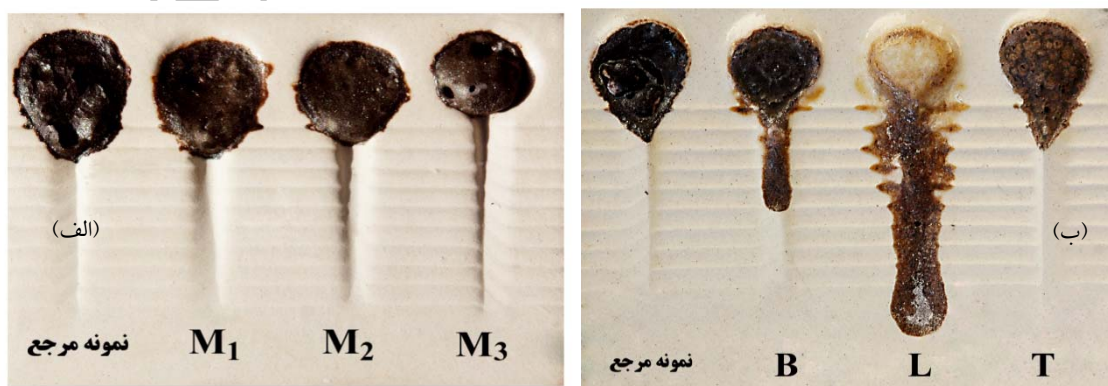
به دو دلیل در آماده سازی نمونه‌ها از کلینکر سیمان پرتلند استفاده شد. اول این که ترکیب کلینکر سیمان پرتلند تشابه زیادی با ترکیب اصلی پودر مرجع داشت و دوم کلینکر سیمان پرتلند عاری از ترکیبات سولفاته است. البته از مواد مینرالی افزودنی دیگری نظیر سیلیس (SiO_2)، اکسید منگنز (MnO)، اکسید منیزیم (MgO)، کربنات سدیم (Na_2CO_3)، کلسیم فلوراید (CaF_2)، اکسید بُر (B_2O_3)، کربنات لیتیم (Li_2CO_3)، و دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) نیز در ساخت نمونه‌ها استفاده شد. مقدار این مواد بر حسب گرم مطابق با جدول (۳) می‌باشد. با توجه به آنالیز پودر مرجع و کلینکر سیمان پرتلند و همچنین مواد مینرالی فوق، ۶ نمونه پودری به وزن ۵۰ گرم و ترکیب شیمیایی بر اساس درصد وزنی مطابق با جدول (۴)، تهیه گردید. ترکیب شیمیایی نمونه‌ها بر اساس ۱۰۰ درصد وزنی و اتلاف حرارتی نیز در ترکیب شیمیایی در نظر گرفته نشده است.

برای همگن سازی نمونه‌ها می‌بایست مواد مینرالی مورد استفاده جدول (۳) در آسیاب گلوله‌ای مخلوط شود. طریقه همگن سازی نمونه‌های پودری بدین صورت بود که مطابق با وزن هر نمونه اتانول به همراه نمونه‌ها به داخل محفظه‌های آسیاب گلوله‌ای ریخته و مدت زمان ۱۵۰ ثانیه پودرها در آسیاب گلوله‌ای با سرعت ۶۰۰ rpm مخلوط گردید. به منظور خشک نمودن پودرها، نمونه‌های پودری همگن شده که همراه با اتانول

باعث کاهش ویسکوزیته پودر قالب می گردد [۱۲]. در مقادیر کمتر از ۲ درصد وزنی و بیشتر از ۱۰ درصد وزنی باعث افزایش ویسکوزیته پودر قالب می گردد [۶]. در پودر مرجع مقدار فلئوئور حدود ۴ درصد وزنی است. با توجه به شکل (۲- الف) در نمونه B مقدار فلئوئور ۲/۱۳ درصد وزنی است و به جای باقی مانده فلئوئور در نمونه B در مقایسه با پودر مرجع از ۲/۶۶ درصد وزنی اکسید بُر استفاده گردید. مشاهده شد که B_2O_3 در کنار CaF_2 سیالیت زیادی ایجاد نموده است و ویسکوزیته آن با پودر مرجع قابل مقایسه نبود. به نظر می رسد سیالیت B_2O_3 بیشتر از CaF_2 باشد.

جدول (۳): ترکیب مواد مینرالی مورد استفاده برای ساخت نمونه های آزمایشگاهی بر حسب گرم.

نمونه	سیمان کلینکر (پرتلند) (g)	SiO_2 (ماسه سیلیسی) (g)	MnO (اکسید منگنز) (g)	MgO (اکسید منیزیم) (g)	Na_2CO_3 (کربنات سدیم) (g)	CaF_2 (فلورین) (g)	TiO_2 (اکسید تیتانیوم) (g)	B_2O_3 (اکسید بور) (g)	Li_2CO_3 (کربنات لیتیم) (g)
B	۴۵/۶۵	۲۱/۲۹	۵/۹۵	۴/۷۲	۱۴/۵۳	۴/۱	-	۲/۵	-
L	۴۵/۶۵	۲۱/۲۹	۵/۹۵	۴/۷۲	۱۴/۵۳	۴/۱	-	-	۶/۱۷
T	۴۵/۶۵	۲۱/۲۹	۵/۹۵	۴/۷۲	۱۴/۵۳	۴/۱	۶	-	-
۱M	۴۵/۶۵	۲۱/۲۹	۹/۹۵	۴/۷۲	۱۴/۵۳	۴/۱	-	-	-
۲M	۴۵/۶۵	۲۱/۲۹	۱۰/۹۵	۴/۷۲	۱۴/۵۳	۲/۰۵	-	-	-
۳M	۴۵/۶۵	۲۱/۲۹	۱۱/۹۵	۴/۷۲	۱۴/۵۳	-	-	-	-



شکل (۲): شماتیکی از نمونه های ذوب شده بر روی ویسکومتر شیاری برای مقایسه ویسکوزیته

جدول (۴): ترکیب شیمیایی نمونه‌های ساخته شده پودری بر حسب درصد وزنی

	B	L	T	M ₁	M ₂	M ₃
اکسید کلسیم	۳۴/۳۴	۳۳/۹۸	۳۳/۱۱	۳۳/۸	۳۲/۷۶	۳۱/۷
اکسید سیلیسیم	۳۳/۲	۳۲/۸۵	۳۲/۰۱	۳۲/۶۸	۳۳/۱۹	۳۳/۷۲
اکسید آهن	۱/۵۲	۱/۵	۱/۴۶	۱/۵	۱/۵۲	۱/۵۴
اکسید آلومینیوم	۲/۶۲	۲/۶	۲/۵۳	۲/۶	۲/۶۲	۲/۶۷
اکسید منگنز	۶/۳۲	۶/۲۶	۶/۱	۱۰/۴۱	۱۱/۶۴	۱۲/۹
اکسید منیزیم	۵/۹۳	۵/۸۷	۵/۷۲	۴/۸۵	۵/۹۳	۶/۰۲
اکسید سدیم	۹/۱۷	۹/۰۸	۸/۸۴	۹/۰۳	۹/۱۷	۹/۳۲
اکسید پتاسیم	۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۴	۰/۳۴	۰/۳۵	۰/۳۶
اکسید بُر	۲/۶۶	---	---	---	---	---
اکسید لیتیم	---	۲/۶۶	---	---	---	---
اکسید تیتانیوم	---	---	۶/۱۸	---	---	---
فلوئور	۲/۱۳	۲/۱	۲/۰۵	۲/۰۹	۱/۰۶	---
کربن	۱/۷۴	۲/۷۸	۱/۶۸	۱/۷۲	۱/۷۴	۱/۷۷
گوگرد	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴

جدول (۵): نتایج حاصله از آنالیز EDX از دو منطقه ۱ و ۲ بر حسب درصد وزنی

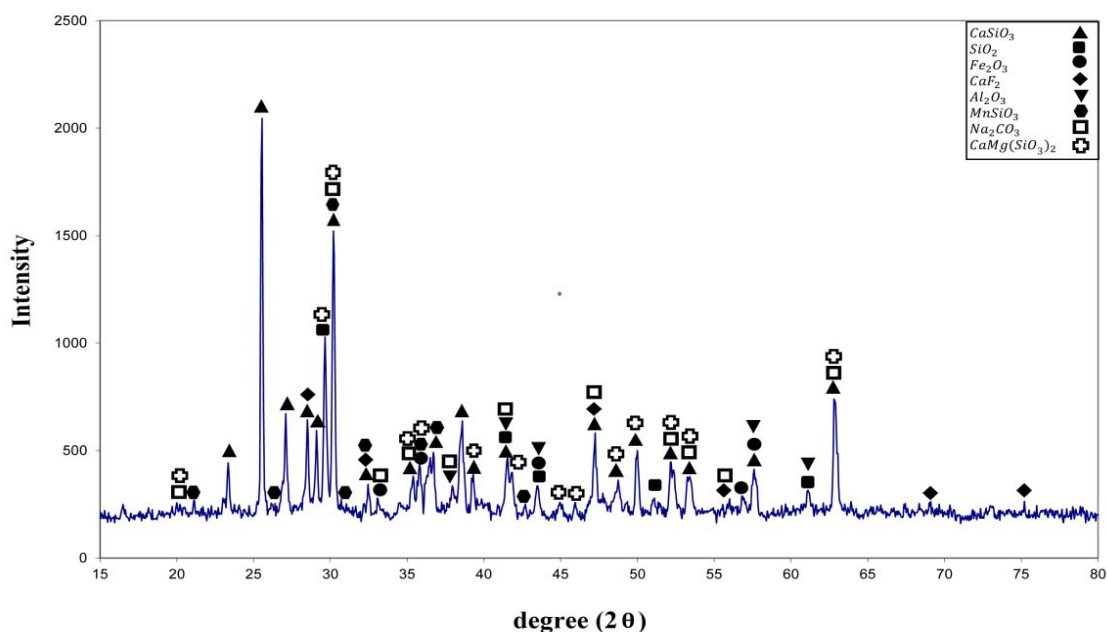
نمونه	منطقه ۱ نمونه	منطقه ۲ نمونه	منطقه ۱ نمونه مرجع ذوب شده	منطقه ۲ شده نمونه مرجع ذوب شده	منطقه ۲ نمونه T	منطقه ۱ نمونه M ₁	منطقه ۲ نمونه M ₁
سدیم	۹/۲۴	۱۲/۷۳	۴/۰۵	۰/۱۳	۱/۶۱	۸/۴۲	۶/۳۰
منگنز	۰/۰۰	۰/۰۰	۲۲/۶۶	۲/۶۲	۰/۹۳	۰/۹۳	۰/۸۲
آلومینیوم	۰/۰۳	۰/۰۰	۷/۲۰	۱/۶۹	۱/۸۸	۱/۰۹	۵/۱۵
سیلیسیم	۱۷/۳۳	۶/۴۹	۳/۱۹	۹/۱۷	۱۹/۷۴	۱۶/۲۷	۲۲/۹۱
کلسیم	۲۶/۶۲	۱۵/۲۷	۱۱/۹۲	۳۸/۸۴	۴۰/۱۳	۲۹/۴۲	۲۱/۷۹
منگنز	۳/۶۴	۳/۱۴	۳۸/۵۴	۴۲/۴۳	۱/۱۴	۲۳/۹۷	۱۲/۱۵
آهن	۱/۳۸	۱/۱۴	۰/۰۰	۰/۰۰	۳/۲۷	۵/۸۴	۷/۶۵
تیتانیوم	-	-	-	-	۷/۰۲	-	-

فلورین سیالیت بسیار زیادی نسبت به B_2O_3 حاصل نموده است. در نتیجه استفاده از مقدار زیاد کربنات لیتیم به همراه فلورین در ترکیب پودر قالب پیشنهاد نمی‌گردد. در نمونه T با اضافه نمودن ۶/۱۸ درصد وزنی دی اکسید تیتانیوم سیالیت را نسبت به اکسید

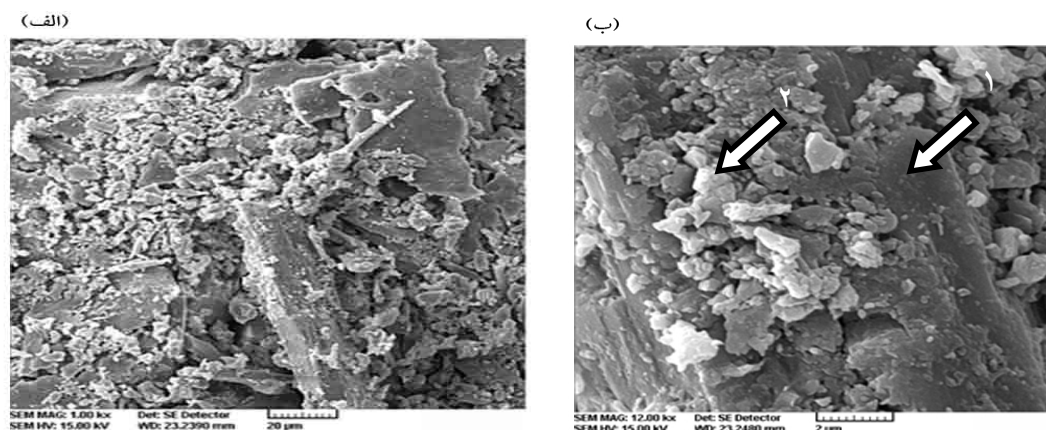
می‌توان نتیجه گرفت که اکسید بُر در کنار فلورین ترکیب خوبی برای پودر قالب حاصل نموده است. در نمونه L با کاهش فلورین و افزودن مقدار ۶/۱۸ درصد وزنی کربنات لیتیم یا ۲/۶۶ درصد وزنی اکسید لیتیم مشاهده گردید که Li_2CO_3 همراه با

دیگر می‌توان بیان نمود که اکسید منگنز در کنار فلورین روانسازی خوب و قابل مقایسه با پودر مرجع دارد، اما این روند با کاهش CaF_2 و افزایش MnO ادامه می‌یابد تا جایی که فلورین حذف گردد. حالت بدون CaF_2 ، ویسکوزیته بسیار بالا و انرژی سطحی بسیار زیادی دارد، به طوری که شکل کروی به خود گرفته، روانساز نبوده و در نتیجه MnO به تنهایی قادر نیست ویسکوزیته را کاهش دهد. با توجه به بررسی ویسکوزیته ۶ نمونه پودری با پودر مرجع، نمونه‌های T و M_1 ویسکوزیته مشابهی با پودر مرجع داشتند. در مرحله بعدی برای بررسی فازهای موجود در این نمونه‌ها و مقایسه رفتارهای کریستالی، نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و EDX مورد بررسی قرار گرفته است. آنالیز پراش پرتو ایکس پودر مرجع، فازهای ولاستونیت (CaSiO_3)، سیلیکا (SiO_2)، هماتیت (Fe_2O_3)، کربنات سدیم (Na_2CO_3)، فلورین (CaF_2)، اکسید آلومینیوم (Al_2O_3)، سیلیکات منگنز (MnSiO_3) و $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ را نشان داد که در این آنالیز فاز ولاستونیت فاز کریستالی مهم و اساسی در این نمونه بود (شکل ۳).

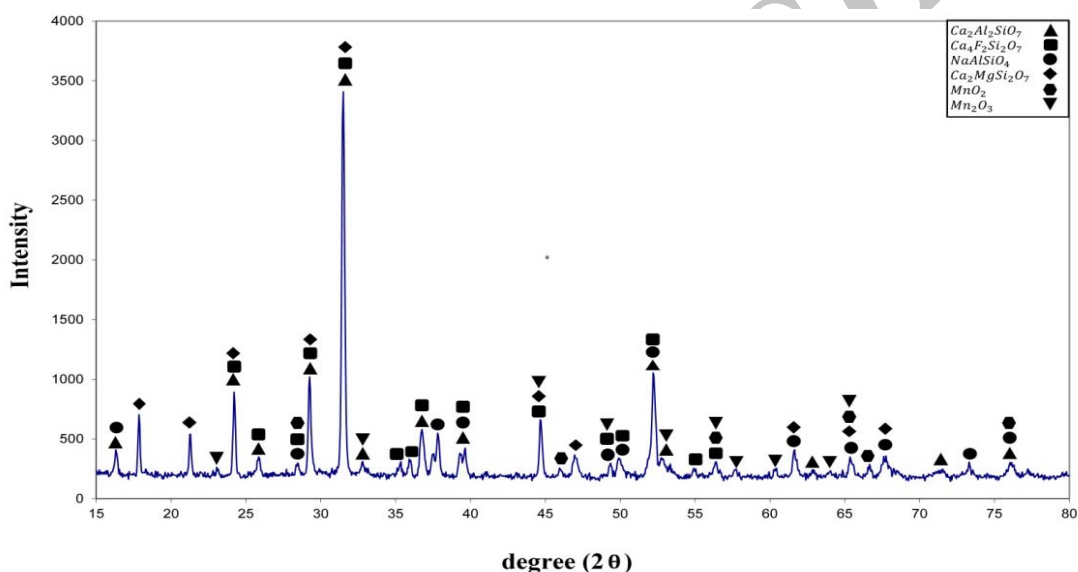
تُر و کربنات لیتیم کمتر نموده و ویسکوزیته بسیار مشابهی با پودر مرجع حاصل نموده است. همچنین در ترکیب پودر قالب استفاده از TiO_2 در ترکیب جوانه زایی یا نطفه زایی نموده و فاز کریستالی پروسکایت (CaTiO_3) که نظیر کاسپیدین ($\text{Ca}_4\text{F}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) است را تولید نموده و منجر به کنترل ویسکوزیته پودر می‌شود. با توجه به شکل (۲- الف) و بحث‌های انجام شده می‌توان نتیجه گرفت قدرت سیالیت Li_2O بیشتر از B_2O_3 و سیالیت B_2O_3 زیادتر از TiO_2 می‌باشد. در شکل (۲- ب) در نمونه M_1 با اضافه کردن مقدار اکسید منگنز و کاهش فلورین مشاهده شده است که نمونه M_1 ویسکوزیته قابل مقایسه‌ای با پودر مرجع دارد. در نمونه M_2 با افزودن مقدار بیشتری اکسید منگنز و کم کردن فلورین نسبت به نمونه M_1 ، ویسکوزیته این نمونه نسبت به پودر مرجع افزایش یافته، سیال نبوده و در نتیجه ترکیب مشابهی در مقایسه با پودر مرجع حاصل نموده است. در نمونه M_3 با حذف کامل فلورین از ترکیب پودر و افزایش مقدار اکسید منگنز مشاهده شده است که نه تنها ویسکوزیته را نسبت به پودر مرجع افزایش داده بلکه روی انرژی سطحی مذاب تاثیر گذاشته و انرژی سطحی را نیز افزایش داده است. به عبارت



شکل (۳): الگوی XRD نمونه مرجع



شکل (۴): تصاویر SEM نمونه مرجع در بزرگنمایی‌های: (الف) ۱۰۰۰، (ب) ۱۲۰۰۰.

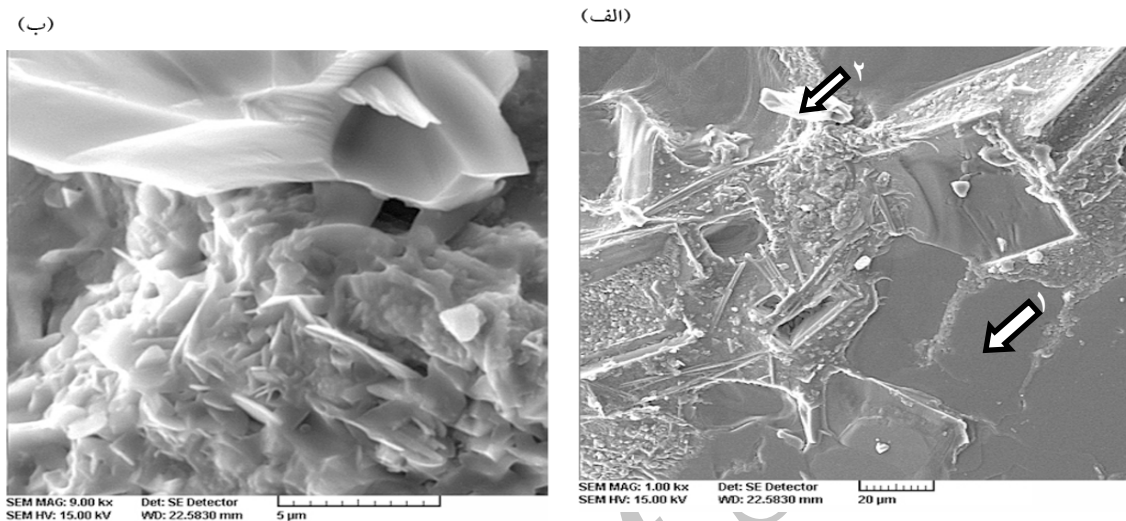


شکل (۵): الگوی XRD نمونه مرجع ذوب شده

بود (شکل ۵). تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی رویشی در بزرگنمایی‌های ۱۰۰۰ و ۹۰۰۰ از این نمونه (شکل‌های ۶-الف و ۶-ب) حضور فازهای کریستالی را در منطقه ۱ نشان داد. همچنین آنالیز EDX منطقه ۱ به احتمال زیاد فاز شیشه و به نظر می‌رسد در منطقه ۲ مجموعه‌ای از فازهای کریستالی ژلنت، کاسیدین، آکرمایت، نفلین و ... باشد (جدول ۵). آنالیز پراش پرتوایکس نمونه T که حاوی ترکیب دی اکسید تیتانیوم بود، نشان داد که به خاطر وجود مقداری فلورین و TiO_2 آثار کاسیدین و ژلنت وجود دارد که در کنار آن فاز کریستالی پروسکایت ($CaTiO_3$) و فازهای آکرمایت Mn_2TiO_4

تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی رویشی در بزرگنمایی‌های ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰۰ (شکل‌های ۴-الف و ۴-ب) از نمونه مرجع نشان داد که این پودر به فرم گرانوله است که مجموعه‌ای از عناصر را نشان می‌دهد، اما به طور عمده ولستونیت است که از دو عنصر کلسیم و سیلیسیم تشکیل شده که کربنات سدیم نیز در کنار آن وجود دارد. همچنین از دو منطقه ۱ (زمینه تیره) و ۲ تصاویر SEM و آنالیز EDX تهیه گردید که با توجه به آنالیز EDX این دو منطقه کریستال‌های نظیر نفلین ($NaAlSiO_4$) و MnO_2 و Mn_2O_3 نیز مشاهده گردید. این تغییر فاز حاکی از پخت و ذوب نمونه مرجع در دمای بالا

$\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$ ، $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ دیده می شود.

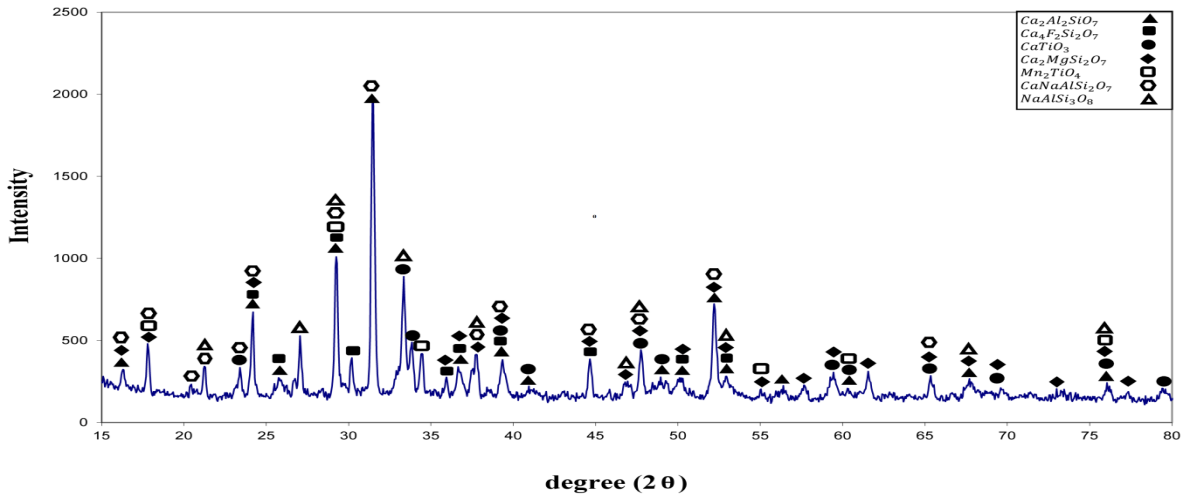


شکل (۶): تصاویر SEM نمونه مرجع ذوب شده در بزرگنمایی‌های: الف) ۱۰۰۰، ب) ۹۰۰۰

مجموعه‌ای از کریستال‌ها نظیر کاسپیدین، پروسکایت، ژلنیت، $(3\text{CaO} \cdot \text{CaF}_2 \cdot 2\text{SiO}_2)$ را نشان داده است که البته به خاطر سبک بودن عنصر فلئور (F^-) دستگاه EDX توانایی لازم برای ثبت فلئور را نداشت.

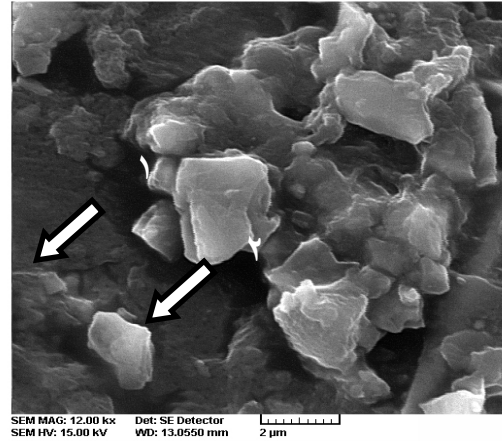
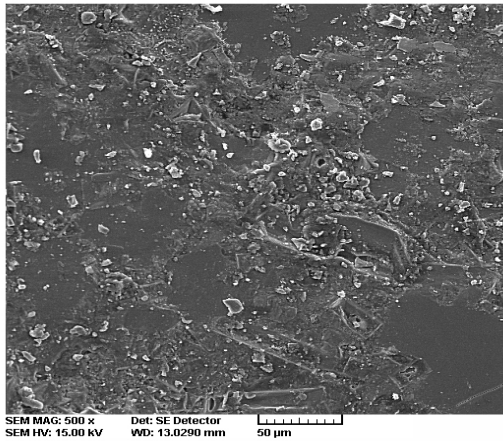
در نمونه M_1 که ویسکوزیته مشابهی با نمونه مرجع داشت، آنالیز پراش پرتو ایکس این نمونه فازهای ژلنیت، کاسپیدین، آکرمائیت را نشان داد که مشابهت آن با پودر مرجع ذوب شده مشهود است و دو فاز دیگر سیلیکات کلسیم-سدیم یا $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ و $\text{Ca}_4\text{Mn}_2\text{O}_7$ یا $4\text{CaO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ نیز مشاهده گردید (شکل ۹).

به عبارتی نتایج پراش پرتو ایکس این نمونه بیانگر این مطلب است که سه فاز مشترک با نمونه مرجع ذوب شده وجود دارد که عبارتند از: ژلنیت، کاسپیدین و آکرمائیت. دو فاز به خاطر وجود دی اکسید تیتانیوم در این نمونه موجود می باشد که عبارتند از: پروسکایت و Mn_2TiO_4 . در نهایت دو فاز جدید $\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$ ($2\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) و $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) مشاهده شده است که این دو فاز الهام گرفته از Na_2O حاصل از Na_2CO_3 می باشد (شکل ۷). تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی این نمونه در بزرگنمایی‌های ۵۰۰ و ۱۲۰۰۰ (شکل‌های ۸-الف و ۸-ب) احتمالاً کریستال‌های ژلنیت، کاسپیدین و پروسکایت و ... را نشان داده است. آنالیز EDX این نمونه در منطقه ۲ (جدول ۵)

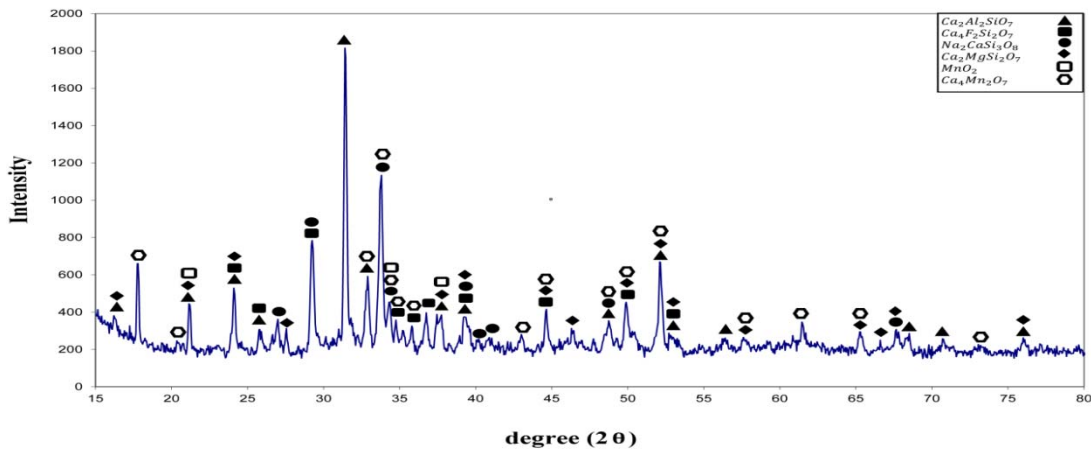


شکل (۷): الگوی XRD نمونه T
(ب)

(الف)



شکل (۸): تصاویر SEM نمونه T در بزرگنمایی‌های (الف) ۵۰۰، (ب) ۱۲۰۰۰



شکل (۹): الگوی XRD نمونه MI.

آلومینیوم موجود در ژلنت را نشان می‌دهد. منطقه ۱ نیز به طور عمده همین عناصر را نشان می‌دهد که بیانگر فازهای ذکر شده در بالا می‌باشد. چون ذرات به شکل تیغه ای بوده‌اند از زمینه شیشه‌ای نیز نالیز گرفته شده است.

۴- نتیجه گیری

کربنات لیتیم سیالیت بسیار زیادی در پودر قالب ایجاد می‌نماید و ویسکوزیته را به مقدار زیاد کاهش می‌دهد. بنابراین استفاده از درصد بالای آن در ترکیب شیمیایی پودر قالب پیشنهاد نمی‌گردد.

استفاده از اکسیدهای بُر همانند کربنات لیتیم در ترکیب پودر قالب باعث کاهش ویسکوزیته و افزایش سیالیت می‌گردد. بنابراین استفاده از درصد بالای آن در ترکیب شیمیایی پودر قالب نیز پیشنهاد نمی‌گردد.

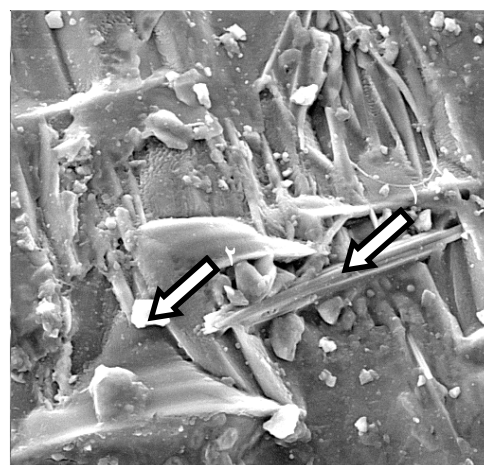
استفاده از دی اکسید تیتانیوم در ترکیب شیمیایی پودر قالب ریخته‌گری مداوم فولاد بسیار مناسب است. چون دی اکسید تیتانیوم در ترکیب، نطفه سازی نموده و فاز کریستالی جدیدی به نام پروسکایت که فازی نظیر کاسپیدین است و منجر به کنترل ویسکوزیته پودر قالب می‌گردد، را حاصل می‌نماید.

استفاده نمودن از درصد بسیار کمی اکسید منگنز به همراه فلورین در ترکیب شیمیایی پودر قالب و ویسکوزیته قابل مقایسه‌ای با پودر مرجع ذوب شده حاصل نموده است.

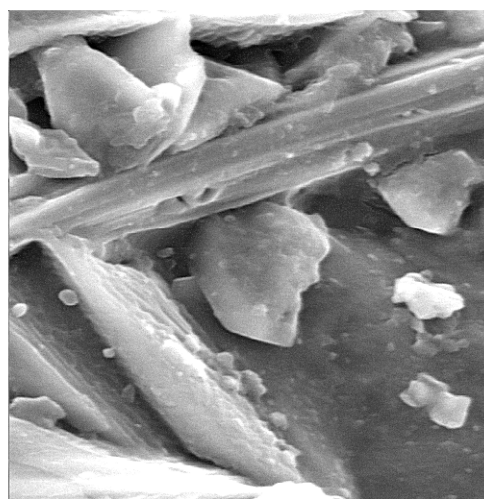
حذف کامل فلورین و جایگزینی آن توسط اکسید منگنز در ترکیب شیمیایی پودر قالب توصیه نمی‌شود. زیرا اکسید منگنز باعث افزایش انرژی سطحی مذاب و ویسکوزیته پودر قالب می‌شود.

در بررسی آنالیز فازی نمونه‌های T و M₁ فاز ژلنت به عنوان فاز اصلی شناسایی گردیده است که نظیر آن در نمونه مرجع نیز مشاهده گردیده است. فاز ژلنت در درون شیشه‌ای حاصل از سرباره (پودرهای قالب) یکی از ترکیب‌هایی است که منجر به کنترل انتقال حرارت افقی بین پوسته‌ی فولادی منجمد شده و قالب مسی آبگرد شده است.

تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی‌های ۳۰۰۰ و ۱۲۰۰۰ (شکل‌های ۱۰- الف و ۱۰- ب) و آنالیز EDX از دو منطقه ۱ و ۲ (جدول ۵) از این نمونه نشان داد که به نظر می‌رسد منطقه ۲ به احتمال زیاد فازهای کریستالی کاسپیدین است که عنصر فلورین در آنالیز EDX قابل جذب نبوده است.



(الف)



(ب)

شکل (۱۰): تصاویر SEM نمونه M₁ در بزرگنمایی‌های (الف) ۳۰۰۰، (ب) ۱۲۰۰۰

البته این ذرات سفید کاسپیدین با مقداری از فازهای $\text{Ca}_4\text{Mn}_2\text{O}_7$ و $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ آمیخته شده است و از زمینه نیز

Ultra-low Carbon Steel Slabs". ISIJ Int, Vol. 46, pp. 1635-1644, 2006.

- [9] K.C Mills, A.B. Fox, R.P. Thackray, Z. Li, "The Performance and Properties of Mould Fluxes, 7 Thinternational Conference on Molten Slags Fluxes and Salts", The South African Institute of Mining and Metallurgy., pp. 713-722, 2004.
- [10] A.I Zaitsev, A.V. Leites, A.D. Litvina, and B.M. Mogutnov, "Investigation of the Mold Powder Volatiles During Continuous Casting", Steel Research., Vol. 65, No. 9, pp. 368-74, 1994.
- [11] M. Hanao, M.T. Kawamoto, T. Watanabe, "Influence of Na₂O on Phase Relation Between Mold Flux Composition and Cuspidine", ISIJ Int, Vol. 44, pp.827-835, 2004.
- [12] S.Y Choi, H. LeeD, D.W. Shin, S. Y. Choi, J.W. Choi, J.M. Park, "Properties of F-Free Glass System as a Mold flux: viscosity. Thermal conductivity and Crystallization Behavior", J Non-Crystalline Solids, Vol. 345-346, pp. 157-160, 2004.
- [13] A. Cruz, F. Chavez, A. Romero, E. Palacios, V. Arredondo, "Mineralogical phases Formed by Flux Glasses in Continuous Casting Mould", J. Material Processing Technol, Vol. 182, pp. 358-362, 2007.
- [14] M. Hayashi, T. Watanabe, H. Nakada, K. Nagata, "Effect of Na₂O on Crystallization of Mould Fluxes for Continuous Casting of Steel", ISIJ Int., Vol.46, pp.1805-1809, 2006.
- [15] M. Persson, M. Gornerup, S. Seetharaman, "Viscosity Measurements of Some Mould Flux Slags", ISIJ Int., Vol.47, pp.1533-1540, 2007

۵- مراجع

- [1] A. B. Fox et al, "Development of Fluoride-Free Fluxes for Billet Casting", ISIJ Int., Vol. 45, pp. 1051-1058, 2005.
- [2] M. L. Koul, S. Sankaranarayanan, D. Apelian, W. L. McCaulery, "Mold Powder Technology", Press of Northeast University of Technology, pp. 2-14, 1988.
- [3] J. A. Kromhout, S. Melzer, E.W. Zinngrebe, A.A. Kamperman, R. Boom, "Mould powder requirements for high- speed casting", steel research int., Vol. 79, pp. 143-148, 2008.
- [4] Yi, K.W, Y.T. Kim, D.Y. Kim, "A Numerical Simulation of the Thickness of Molten Mold Flux Film in Continuous Casting", METALS AND MATERIALS Int., Vol. 13, pp.233-227, 2007.
- [5] R.W Soares, M.V.A. Fonseca, R. Neuman, V.J. Menezes, A.O. Avinas, and J. Dweck, "An Application of Differential Thermal Analysis to Determine the Change in Thermal Properties of Mold Powders Used in Continuous Casting of Steel Slabs", ThermochimicaActa, Vol. 318, pp. 131-136, 1998.
- [6] G. Wen, S. Sridhar, P. Tang, X. QI, Y. Liu, "Development of Fluoride-free Mold Powders for Peritectic Steel Slab Casting", ISIJ Int, Vol. 47, pp.1117-1125, 2007.
- [7] S.Y Choi., H. LeeD, D.W. Shin, S.Y. Choi, J.W. Choi, J.M. Park, "properties of F-Free Glass System as a mold flux: viscosity. Thermal Conductivity and Crystallization Behavior", J Non - Crystalline Solids, Vol. 345 - 346, pp.157-160, 2004.
- [8] HJ. Shin, SH. Kim, BG. Thomas, GG. Lee, JM. Park, J. Sengupta, "Measurement and Prediction of Lubrication, Powder Consumption, and Oscillation Mark Profiles in

Archive of SID