ساخت و بررسی خواص دیرگدازهای ریختنی آلومینا اسپینلی، با استفاده از سیمان آلومینا بالا، حاوی آلومینا و دولومیت

مژگان خلیلی*[1]، محمدرضا پویامهر[2]

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

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، واحد مجلسی، دانشگاه آزاد اسلامی، مجلسی، اصفهان، ایران

*mo-khalili-s@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۸/۲۶، تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۱/۳۰)

چکیده

دیرگدازهای ریختنی آلومینا اسپینلی به دلیل مقاومت بهتر در برابر مذاب و سرباره، به تدریج در حال جایگزینی به‌جای آجرهای دیرگداز، در صنعت بویژه برای ساخت فولاد می‌باشند. مقاله‌ی حاضر، به بررسی اثر سیمان اسپینلی درجا بر خواص دیرگداز آلومینا اسپینلی، از طریق مخلوط‌کردن اگریگیت‌های آلومینای تبولار، با سیمان اسپینلیِ متشکل از آلومینای کلسینه شده و دولومیت خام، در دماهای۱۱۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۴۰۰ و °C ۱۵۰۰ می‌پردازد و ویژگی‌هایی نظیر: استحکام فشاری سرد (C.C.S)، وزن مخصوص، آنالیز فازی نمونه‌ها به روش پراش پرتوی x (XRD) و بررسی ریز ساختاری آن‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) را تحت مطالعه قرار می‌دهد و نتایج آن را با سیمان سکار مقایسه می‌نماید. نتایج نشان می‌دهد: سیمان اسپینلی تف جوشی شده در دمای °C ۱۶۵۰، حاوی فازهای اسپینل و مونو کلسیم آلومینات می‌باشد و اثری از مواد اولیه‌ی واکنش نکرده، مشاهده نشد. در دیرگداز ریختنی حاصل از سیمان اسپینلی، با افزایش دما، فاز اسپینل و فاز دی کلسیم آلومینات افزایش و مقدار فاز آلومینا کاهش یافت و در دیرگداز ریختنی، با افزایش دما اندازه دانه‌های اسپینل به دلیل افزایش حجم فاز اسپینل افزایش و ثابت شبکه اسپینل کاهش یافت. در دیرگداز ریختنی با افزایش دما استحکام فشاری بالاتری به دلیل تشکیل فاز اسپینل حاصل شد. دمای °C ۱۰۰۰، حاوی بیشترین تخلخل و کمترین دانسیته می‌باشد که از دلایل این امر، می‌توان به خروج مواد فرار و آب‌های هیدراته اشاره نمود. در دمای °C ۱۵۰۰، به دلیل افزایش حجم ناشی از گازهای محبوس شده، تخلخل بالایی مشاهده شده است.

کلمات کلیدی :

دیرگداز آلومینا اسپینلی، سیمان اسپینلی درجا، دیرگداز ریختنی، آلومینای تبولار، دولومیت خام، آلومینای کلسینه شده.

۱- مقدمه

توسعه‌ی تکنولوژی‌های جدیدِ تولید فولاد و دیگر فلزات، باعث توسعه‌ی مواد دیرگداز نیز گردیده که در این راستا توجه بیشتری به دیرگدازهای ریختنی و جایگزینی آن‌ها به جای دیرگدازهای شکل دار شده است[۱]. دیرگدازهای ریختنی براساس ترکیب و مواد اولیه‌ی مصرفی، به انواع گوناگونی تقسیم بندی می‌شوند که دیرگدازهای ریختنی آلومینا ـ اسپینلی، یکی از این نوع دیرگدازهای ریختنی پُر مصرف محسوب می‌گردد. دیرگدازهای آلومینا ـ اسپینلی بدلیل خواص و

Archive of SID

www.SID.ir

ویژگی‌هایشان، در بسیاری از صنایع حرارتی دما بالا، همانند: صنایع فولاد، سیمان، شیشه و غیره توجه روبه رشدی را به خود جلب کرده‌اند. بعلاوه پیشرفت در تکنولوژی فولاد سازی و توسعه‌ی فرآیندهایی برپایه‌ی دماهای بالاتر و زمان‌های نگهداری طولانی‌تر (بویژه در مورد پوشش‌های پاتیل‌های فولاد)، نیاز استفاده از دیرگدازهای آلومینا ـ اسپینلی را، دو چندان کرده است.

مطالعات و آزمایشات اولیه نشان داده، دیرگدازهای ریختنی با درصد آلومینای بالا و حاوی اسپینل، دارای طول عمر دو تا سه برابر بیشتر از دیرگدازهای ریختنی فاقد اسپینل می‌باشند[۲]. به علاوه مشخص گردیده افزودن اسپینل به دیرگدازهای ریختنی، مقاومت به شوک حرارتی و نفوذ سرباره را افزایش می‌دهد. با توجه به قیمت بالای اسپینل‌های تف جوشی شده و ذوبی و سیمان، دیرگداز آلومینای بالا، یک راه حل بسیار مناسب برای کاهش قیمت و در نتیجه توسعه‌ی دیرگدازهای ریختنی آلومینا اسپینلی را در دنیا فراهم نموده است.

گزارش شده دیرگدازی و خواص سیمان‌های آلومینات کلسیمی را، به طور قابل چشم گیری می‌توان بهبود داد در صورتی‌که مقداری از اکسید کلسیم در کلینکر سیمان با اکسید منیزیم جایگزین شود. در این حالت اسپینل با دمای ذوب°C ۲۱۳۵ تشکیل می‌شود. این نوع از سیمان‌هایی که حاوی حداقل ۶ درصد اکسید منیزیم هستند به سیمان اسپینلی معروف‌اند[۳].

سیمان‌های دیرگداز اسپینلی را می‌توان به سه روش ذیل ساخت:

الف) مخلوط کردن همزمان سیمان دیرگداز آلومینای بالا (بیشتر از ۷۰ درصد آلومینا)، با اسپینل سنتز شده

ب) تف جوشی، مخلوط مناسبی از دولومیت خام (بعنوان منبعی برای اکسید کلسیم و اکسید منیزیم) و اکسید آلومینیوم

ج) تف جوشی، مخلوط مناسبی از آهک خام، اکسید منیزیم و اکسید آلومینیوم

روش اول «الف» (استفاده از اسپینل سنتز شده)، قیمت سیمان تولیدی را افزایش و بجای استفاده از اسپینل سنتز شده با قیمت بالا، از سیمان دیرگدازی استفاده می‌شود که حاوی اسپینل است و این اسپینل در هنگام ساخت سیمان بصورت درجا تشکیل می‌شود. بنابراین، قیمت بسیار کمتری خواهد داشت [۴].

در روش دوم «ب»، یکی از مواد بسیار مناسب برای ساخت سیمان‌های اسپینلی، بدلیل وجود معادن دولومیت با ذخیره بالا و خلوص بسیار خوب در کشور دولومیت است، بنابراین، تولید این نوع سیمان می‌تواند یکی از زمینه‌های استفاده‌ی بهینه از این ذخایر خوب (دولومیت) را فراهم کند و تولید محصولی با کیفیت بالا و قیمت مناسب را تضمین نماید[۵].

با توجه به اینکه فاز اسپینل تشکیل شده در ترکیب سیمان دیرگداز یک فاز خنثی به لحاظ هیدرولیکی محسوب می‌شود بنابراین مقدار آن در ترکیب سیمان بر روی خواصی همانند استحکام بررسی شده است. به این منظور میزان ۴۰ درصد اسپینل در ترکیب سیمان استحکام‌های فشاری مناسب در ترکیب سیمان حاصل می‌شود[۶]. همچنین دربررسی‌های دیگر مقدار بهینه اسپینل ۲۰ درصد وزنی تعیین شده، زیرا اختلاف انبساط حرارتی بین فازهای اسپینل و زمینه سبب میکرو ترک شده است و تنش‌های کششی حلقوی اطراف دانه‌های اسپینل در ترکیب بدنه باعث اتصال بیشتر می‌گردد. اما افزایش بیش از حد اسپینل باعث گسترش و پیشرفت میکرو ترک‌های موجود در بدنه شده و خواص مکانیکی و ترمومکانیکی نسبتا پائین‌تری بوجود می‌آید[۷].

هدف از انجام این پژوهش این است که: با استفاده از یک فرآیند تف جوشی، واکنش بهینه شده و مناسب و استفاده از مواد اولیه‌ی ارزان قیمت داخلی (همانند دولومیت و آلومینای کلسینه شده)، سیمان دیرگداز حاوی اسپینل ساخته شود و در نتیجه، دیرگدازهای ریختنی حاوی اسپینل توسعه داده شوند.

Archive of SID

www.SID.ir

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه مصرفی و خواص

اگریگیت مصرفی این پروژه، از آلومینای تبولار شرکت آلکوا، سیمان آلومینات کلسیم سکار۷۱ محصول شرکت لافارژ فرانسه (به عنوان عامل اتصال دهنده هیدرلیکی)، آلومینای کلسینه شده مجارستانی و دولومیت خام شرکت آذر سپید سپاهان، استفاده گردیده است. آنالیز شیمیایی و خواص فیزیکی مواد اولیه‌ی مصرفی نیز، در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱): آنالیز شیمیایی و خواص فیزیکی مواد اولیه مصرفی

مواد اولیه	تبولار	آلومینا کلسینه شده	دولومیت خام	سکار ۷۱
Al_2O_3	≤۹۹/۴	۹۹/۶	۰/۴	۷۳/۳۶
SiO_2	≤۰/۰۹	۰/۱۵	۰/۳۵	۰/۱۹
Fe_2O_3	≤۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۴۵	۰/۳۵
TiO_2	–	–	–	≤۰/۴
K_2O	–	–	۰/۰۱	۰/۰۱
Na_2O	≤۰/۴	۰/۱۵	۰/۰۱	۰/۱۵
MgO	–	–	۲۰/۱	۰/۳
CaO	–	–	۳۱/۸۶	۲۴/۴۶
L.O.I		۰/۱۵	۴۳/۹۸	
دانسیته کلی $\frac{kg}{cm^2}$	۳/۵	۳/۹۲	۲/۸۴	۰/۷
تخلخل ظاهری (٪)	≤۵	–	–	
جذب آب (٪)	≤۱/۵	–	–	
سطح مخصوص $\frac{m2}{g}$	–	–	۳۱۰۰-۳۲۰۰–	۳۲۰۰-۳۳۰۰–

۲-۲- روش تهیه‌ی نمونه

در ابتدا با توجه به منابع بررسی شده[۵]، ترکیب مناسب جهت ایجاد و تشکیل فازهای اصلی سیمان و بیشترین مقدار اسپینل انتخاب شد. پس از آن دما و زمان مناسب برای انجام واکنش و تشکیل فازهای سیمانی و اسپینل مشخص و بعد از تشکیل فازهای اصلی سیمان و انجام آسیاب، خواص و ویژگی‌های سیمان فوق، مورد بررسی قرار گرفت. با مشخص شدن خواص و تأیید ویژگی‌های سیمان سنتز شده، از آن در ساخت دیرگدازهای ریختنی آلومینا اسپینلی استفاده و خواص بدنه‌های فوق، بطور کامل ارزیابی و نتایج آن با سیمان سکار مقایسه گردید.

برای سنتز سیمان ابتدا مواد اولیه‌ی مورد مصرف، پس از سایش با متوسط اندازه‌ی ذرات ۷۰ میکرون توزین و پس از توزین دقیق مواد اولیه، مجدداً توسط آسیاب دیسکی با گلوله‌های آلومینایی ساخت شرکت Retsch به مدت ۲ ساعت خردایش و مخلوط شدند. سپس مخلوط پودری حاصل، توسط دستگاه پرس لایس آزمایشگاهی (با فشار پرس ۷۰ bar)، بصورت نمونه‌های استوانه‌ای با ارتفاع کم (قرصی شکل به قطر 3cm) شکل داده و از حدود ۸ درصد آب مقطر، در هنگام مخلوط

Archive of SID

www.SID.ir

سازی استفاده گردید. مواد اولیه‌ی فوق، به مدت ۲۴ ساعت برای یکنواختی بیشتر، نگهداری شدند[۸]. پس از شکل دهی، نمونه‌های حاصل در خشک‌کن مدل WSU100 با دمای °C ۱۱۰ به مدت ۱۰ ساعت خشک شدند و سپس در کوره الکتریکی Nabertherm آلمان، ابتدا در دماهای °C ۱۳۵۰، ۱۴۵۰ و ۱۵۵۰ به مدت ۵ ساعت تف جوشی شدند. نمونه‌های تف جوشی شده بعد از خردایش دستی، در آسیاب گلوله‌ای تا رسیدن به دانه بندی حدوداً ۶۰ میکرون ساییده و پس از آماده سازی، سیمان حاوی اسپینل، توسط دستگاه پراش اشعه x آنالیز فازی شد. در پراش اشعه x نمونه‌های فوق مواد اولیه CaO، Al_2O_3 و MgO مشاهده گردید. برای حذف مواد اولیه خام، نمونه‌ها در دمای °C ۱۶۵۰ به مدت ۵ ساعت تف جوشی شدند و در الگوی پراش اشعه x، اثری از مواد اولیه بصورت خام دیده نشد.

۲-۳- بررسی خواص

به منظور بررسی توزیع اندازه‌ی ذرات، توزیع اصلاح شده‌ی آن‌دریازن، به دلیل عملی‌تر بودن انتخاب و فرمولاسیون براساس q=۰/۴ آماده شده است. خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌های بررسی شده و فرمولاسیون بکار رفته، مطابق جدول (۲) می‌باشد.

جدول (۲): فرمولاسیون دیرگدازهای ساخته شده

سیمان اسپینل	سکار	تبولار mm) (۳-۵	تبولار mm) (۱-۳	تبولار mm) (۰-۱	انواع دیرگداز
-	۲۵	۱۸/۵	۲۹	۲۷/۵	آلومینایی
۲۵	-	۱۸/۵	۲۹	۲۷/۵	آلومینا اسپینلی

براساس استاندارد ASTM C860، مخلوط به مدت یک دقیقه به صورت خشک و با سرعت آهسته ترکیب و سپس ۹۰ درصد آب محاسبه شده، یک چهارم دقیقه به بچ اضافه شد. مخلوط‌کن سپس به مدت یک دقیقه کار کرده و در خاتمه آب باقی مانده به مخلوط اضافه شد و تا رسیدن به مقدار برش مطلوب، مخلوط شد. این زمان در مورد دیرگدازهای ریختنی نباید از ۵ دقیقه تجاوز کند.

پس از آماده سازی دیرگداز، از قالب‌های استاندارد با ابعاد ۵۰×۵۰×۵۰ mm (از جنس فولاد) مطابق استاندارد ASTMC860، به منظور تهیه‌ی نمونه تست استحکام فشاری سرد، استفاده شد. بدین ترتیب که ابتدا قالب‌ها را تا نیمه از جرم پُر و تحت ویبره قرار داده تا حباب‌ها خارج شوند و سپس قالب کاملاً پر شده و دوباره تحت ویبره قرار می‌گیرد.

لازم به ذکر است: مدت زمان ویبره، نه باید آنقدر کوتاه باشد که حباب‌ها به صورت ناقص خارج شوند و نه آنقدر طولانی که باعث جدایش ذرات ریز و مهاجرت آن‌ها به سطح گردد[۹]. پس از تهیه، نمونه‌ها در رطوبت بالای ۹۰ درصد به مدت ۲۴ ساعت برای عمل آوری نگهداری و سپس نمونه‌های شکل داده شده از قالب خارج و به مدت ۲۴ ساعت در خشک کن °C ۱۱۰ قرار داده شدند. پس از آن در دماهای°C ۷۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

در این مقاله منظور از sp نمونه دیرگدازهای ریختنی حاوی سیمان اسپینلی در دماهای مختلف و se نمونه دیرگدازهای ریختنی حاوی سیمان سکار در دماهای مختلف می‌باشد.

در این مقاله استحکام فشاری سرد (C.C.S) مطابق استاندارد ASTMC860، دانسیته حجمی و درصد تخلخل از روش ارشمیدس مطابق با استاندارد ASTMC0020، آنالیز فازی نمونه‌ها به روش پراش پرتوی x (XRD) ساخت شرکت Philips هلند مدل XPERT و بررسی ریز ساختاری آن‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA TESCAN تحت مطالعه قرار می‌دهد. برای بررسی اندازه کریستال‌ها از معادله شرر اصلاح شده استفاده گردید. بدین ترتیب که از طرفین رابطه ۲-۱ Ln گرفته که معادله بصورت رابطه ۲-۲ می‌باشد.

Archive of SID

www.SID.ir

رابطه۲-۱ $$\beta=\frac{k\lambda}{L\cos\theta}$$

رابطه ۲-۲ $$Ln\beta=Ln\frac{k\lambda}{L}+Ln\frac{1}{\cos\theta}$$

پیک‌های اصلی پراش اشعه X (XRD) نمونه با استفاده از رسم نمودار $Ln\beta$ در مقابل $Ln\frac{1}{\cos\theta}$ به روش کمترین مربعات خطا و استفاده از عرض از این نمودار (بر اساس معادله شرر) اندازه دقیق‌تری حاصل می‌شود. برای بررسی تاثیر دما بر موقعیت پیک‌های اسپینل از تغییر موقعیت پیک مربوط به صفحه (۳۱۱) اسپینل استفاده گردید. همچنین برای تعیین ثابت شبکه فاز اسپینل تشکیل شده دز ابتدا با استفاده از رابطه ۲-۳ فاصله بین صفحات کریستالی در اسپینل صفحه تعیین شد:

رابطه ۲-۳ $$\lambda=2d\sin\theta$$

سپس با کمک رابطه ۲-۴ پارامتر ثابت شبکه فاز اسپینل محاسبه گردید:

رابطه ۲-۴ $$d=(a/\sqrt{(h^2+k^2+l^2)})$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر ترکیب سیمان و دمای عملیات حرارتی بر استحکام فشاری و خواص فیزیکی دیرگدازهای ریختنی

دیرگدازهای ریختنی، شامل پودرهای ریز، اگریگیت و آب می‌باشند و خواص جرم، به عواملی از قبیل: آب، دما و توزیع دانه بندی بستگی دارد. برای رسیدن به دانه بندی مناسب در دیرگدازهای ریختنی آلومینا اسپینلی، q=۰/۴ فرض شده است. ترکیب اول شامل: آلومینای تبولار با سه دانه بندی ۵-۳، ۳-۱ و ۱-۰ mm، به همراه ۲۵ درصد سیمان اسپینلی و ترکیب دیگر شامل: آلومینای تبولار با سه دانه بندی ۵-۳، ۳-۱ و۱mm-۰، به همراه ۲۵ درصد سیمان سکار بوده است. عملیات حرارتی نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در کوره الکتریکی در دماهای°C۷۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ انجام شد. با توجه به نتایج بدست آمده و مقایسه‌ی آن با سیمان سکار، می توان نتیجه گرفت که: دمای °C ۱۵۰۰ برای سیمان حاوی اسپینل درجا، اپتیمم دما می‌باشد زیرا استحکام فشاری بالاتری دارد و در این دما مقدار قابل توجهی فاز CA_2 و فاز اسپینل شناسایی شده است. دمای °C۱۰۰۰ برای استفاده از این دیرگداز مناسب نمی‌باشد زیرا به دلیل ظاهر شدن فاز ماینیت، در حین کار باعث دفورمگی می گردد[۱۰ - ۱۱].

۳-۲- استحکام فشاری

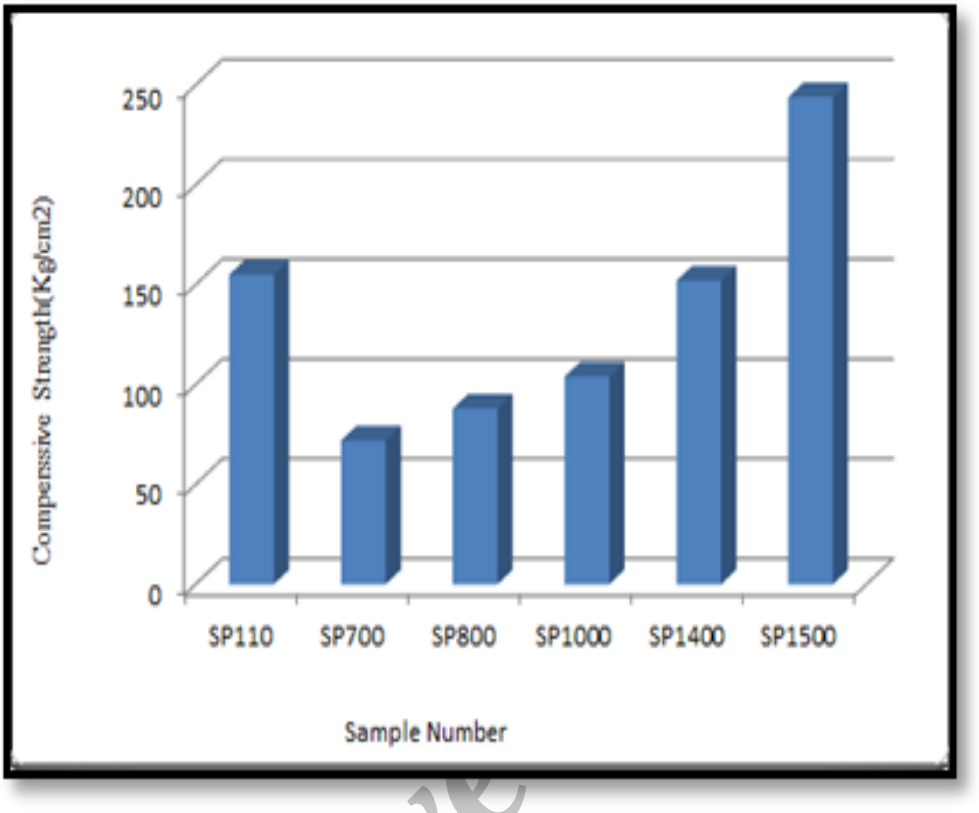
نتایج استحکام فشاری نمونه‌های تف جوشی شده، تحت دماهای°C ۱۱۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ در شکل (۱) و (۲) آورده شده است.

نتایج نشان می‌دهد: در دیرگدازهای حاوی سیمان سکار در دماهای متوسط، به دلیل دهیدراته شدن سیمان آلومینایی، استحکام کاهش پیدا کرده است. در دماهای بالاتر از°C ۱۰۰۰، باندهای سرامیکی شروع به فعالیت کرده‌اند. همچنین با توجه به نتایج، با افزایش دما از دمای ۱۱۰ تا °C ۷۰۰، به دلیل دهیدراته شدن سیمان، استحکام نمونه‌های دیرگداز ریختنی حاوی سیمان اسپینلی کاهش یافته و از دمای °C ۷۰۰، با افزایش دما، علی رغم دهیدراته شدن سیمان روند صعودی در استحکام مشاهده شده است که این امر به دلیل افزایش فاز اسپینل می‌باشد.

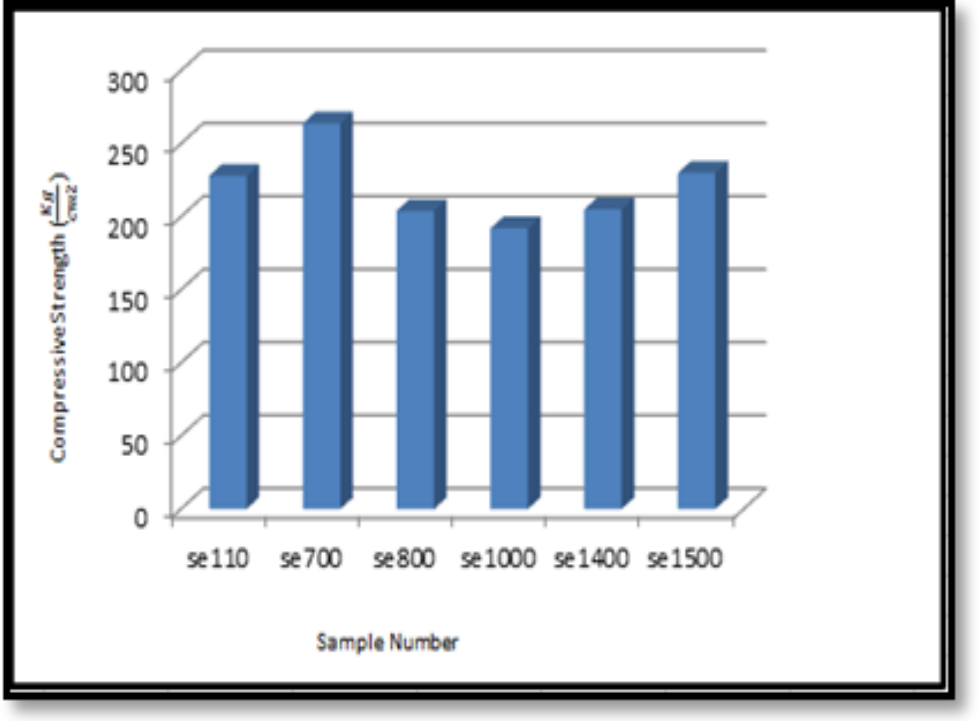
با ازدیاد دما تا بالاتر از °C۱۰۰۰، باندهای اسپینلی و سرامیکی باعث افزایش بیشتر استحکام می‌گردند. در دمای °C۱۰۰۰، افزایش استحکام، روند کندی داشته که می‌توان به دهیدراته شدن فاز ماینیت اشاره کرد. این فاز تا دمای °C۱۰۰۰ باقی می‌ماند و سپس شروع به تبدیل شدن به فاز مونو کلسیم آلومینات CA ($CaO\ Al_2O_3$) می‌کند. فازهای CA و دی کلسیم آلومینات CA_2 ($CaO\ 2Al_2O_3$)، در سیمان‌های آلومینایی تا °C۱۵۰۰ باقی می‌مانند. این مورد حاکی از دیرگدازی مناسب دیرگداز ریختنی آلومینا اسپینلی، در دماهای بالاتر از °C ۱۵۰۰ می‌باشد زیرا در این دما فازهای اسپینل، کوراندوم و دی کلسیم آلومینات با نقطه خمیری بالا شناسایی شده است[۱۲].

Archive of SID

www.SID.ir



.شکل (۱): استحکام فشاری نمونه‌های تف جوشی شده‌ی حاوی سیمان اسپینلی، تحت دماهای ℃ ۱۱۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰



شکل (۲): استحکام فشاری نمونه‌های تف جوشی شده‌ی حاوی سیمان سکار، تحت دماهای ℃ ۱۱۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰

www.SID.ir

با ازدیاد دما تا بالاتر از ۱۰۰۰ °C، باندهای اسپینلی و سرامیکی باعث افزایش بیشتر استحکام می‌گردند. در دمای ۱۰۰۰°C، افزایش استحکام، روند کندی داشته که می‌توان به دهیدراته شدن فاز ماینیت اشاره کرد. این فاز تا دمای ۱۰۰۰°C باقی می‌ماند و سپس شروع به تبدیل شدن به فاز مونو کلسیم آلومینات CA ($CaO\ Al_2O_3$) می‌کند. فازهای CA و دی کلسیم آلومینات CA_2 ($CaO\ 2Al_2O_3$)، در سیمان‌های آلومینایی تا ۱۵۰۰°C باقی می‌مانند. این مورد حاکی از دیرگدازی مناسب دیرگداز ریختنی آلومینا اسپینلی، در دماهای بالاتر از ۱۵۰۰ °C می‌باشد زیرا در این دما فازهای اسپینل، کوراندوم و دی کلسیم آلومینات با نقطه خمیری بالا شناسایی شده است[۱۲].

۳-۳- خواص نمونه‌های دیرگداز ریختنی

نتایج خواص نمونه‌های تف جوشی شده، تحت دماهای°C ۱۱۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ در شکل (۳) و (۴) آورده شده است. وزن مخصوص و تخلخل باز، با عواملی مثل دانسیته تئوری اجزا، درصد آب با توزیع اندازه ذرات و تبدیلات فازی ارتباط دارد. آبی که به دیرگداز اضافه می‌شود قسمتی بوسیله‌ی تخلخل‌ها جذب و در اتصال هیدرولیک مشارکت ندارد و بخشی از آن با سیمان واکنش و اتصال هیدرولیک را ایجاد می‌نماید. آب باقی مانده نیز، در شکل‌گیری و تراکم دیرگداز کمک می‌کند[۱].

همچنین، خواص دیرگداز ریختنی با ۲۵ درصد سیمان با درصدهای آب متفاوت مطابق جدول (۳)، مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که: اگر مقدار آب از حد بهینه کمتر یا بیشتر شود، باعث افت خواص دیرگداز ریختنی می‌گردد. نتایج نشان داد که: افزودن ماکزیمم ۱۲ درصد آب، باعث ایجاد بهترین خواص در دیرگداز ریختنی با ۲۵ درصد سیمان ساخته شده‌ی حاوی اسپینل می‌گردد و به دلیل انتخاب شرایط یکسان، آب مصرفی برای سیمان سکار نیز ۱۲ درصد در نظر گرفته شد.

جدول (۳): استحکام فشاری سرد نمونه‌های دیرگداز ریختنی با ۲۵ درصد سیمان و درصدهای متفاوت آب مصرفی در دمای°C ۱۱۰

آب مصرفی (٪)	۱۰	۱۲	۱۴
c.c.s ($\frac{kg}{cm^2}$) دیرگداز آلومینایی با سیمان اسپینلی	۱۵۰	۱۵۵	۱۵۲
c.c.s ($\frac{kg}{cm^2}$) دیرگداز آلومینایی با سیمان سکار	۲۳۰	۲۲۸	۲۲۴

خواص نمونه‌های دیرگداز ریختنی، با ۲۵ درصد سیمان اسپینلی در دماهای بررسی شده، در جدول (۴) آورده شده است .

جدول (۴): خواص نمونه‌های دیرگداز ریختنی با ۲۵ درصد سیمان حاوی اسپینل و ۱۲ درصد آب مصرفی

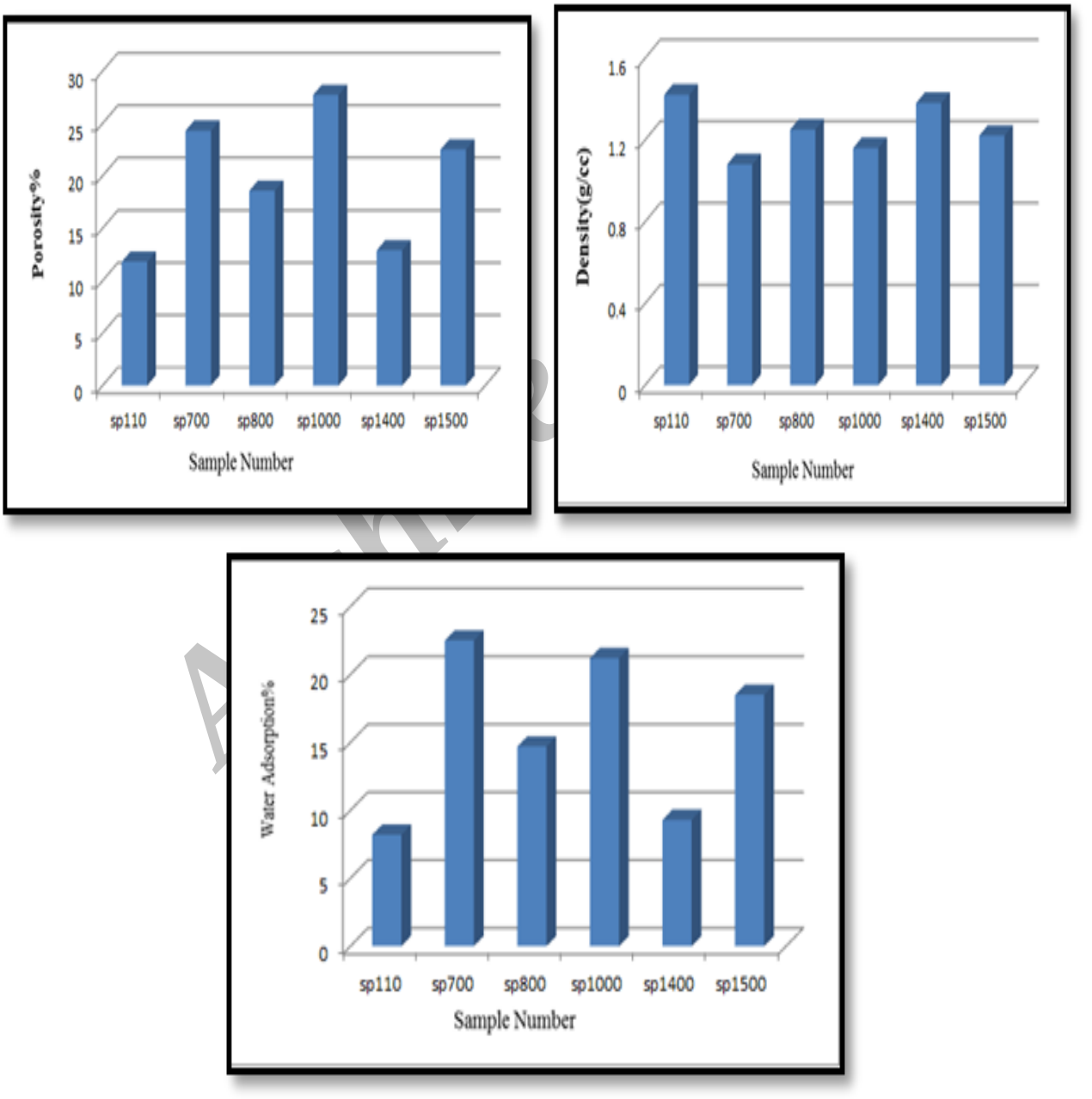
دمای سینتر (°C)	دانسیته حجمی ($\frac{g}{cm^2}$)	تخلخل ظاهری (٪)	جذب آب (٪)	c.c.s ($\frac{kg}{cm^2}$)
۱۱۰	۱/۴۲	۱۱/۷۶	۸/۲	۱۵۵
۷۰۰	۱/۰۸	۲۴/۳	۲۲/۵	۷۲
۸۰۰	۱/۲۵	۱۸/۵۷	۱۴/۷۷	۸۸
۱۰۰۰	۱/۱۶	۲۴/۷۷	۲۱/۲۵	۱۰۴
۱۴۰۰	۱/۲۷	۱۷	۱۱	۱۵۲
۱۵۰۰	۱/۲۲	۲۲/۵	۱۸/۴۸	۲۴۴

در این سیستم از دمای°C ۸۰۰-۷۰۰ به دلیل تشکیل فاز اسپینل حجم افزایش و اختلاف دانسیته بین فاز اسپینل و زمینه افزایش، در پی آن تخلخل کاهش می‌یابد و در دمای°C ۱۰۰۰، تخلخل بالایی مشاهده شده است. از دلایل این امر می‌توان به خروج مواد فرار و خروج آب‌های هیدراته و فزونی تخلخل اشاره کرد. در واقع واکنش‌های هیدراته دردمای °C ۱۰۰۰ از بین می‌رود. طبق مطالعات پیشین[۱۳] در حوالی دمای °C ۱۴۰۰

Archive of SID

www.SID.ir

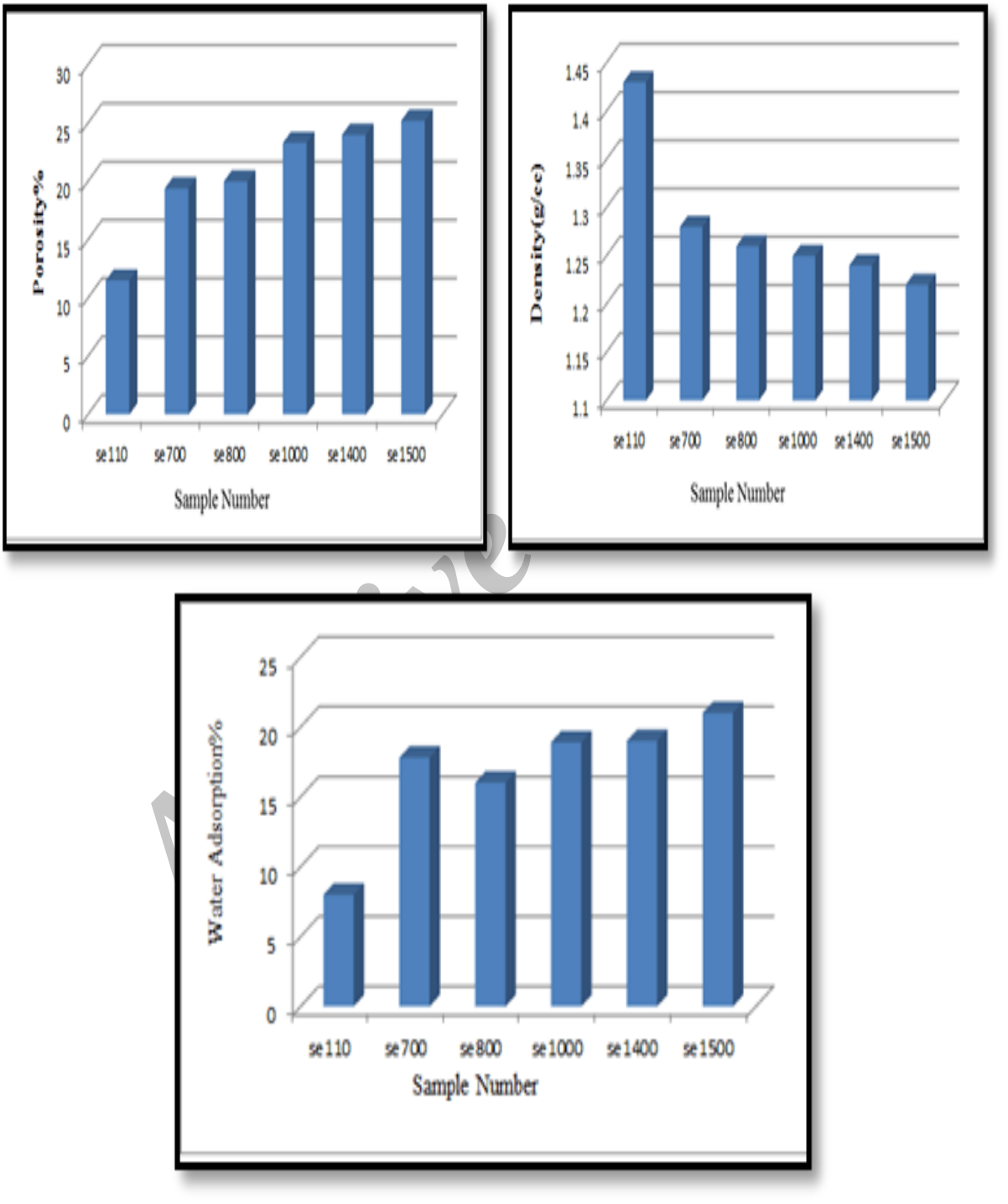
فازسیمانی چسبنده وشیشه‌ای شکل CA_2 با افزایش حجمی در حدود ۱۳ تا ۱۵ درصد تشکیل می‌شود این فاز شیشه‌ای مقداری از تخلخل‌ها را می‌پوشاند، بنابراین در این دما مقدار تخلخل‌ها کاهش می‌یابند. همچنین در دمای ۱۴۰۰°C دلیل دیگر بر کاهش مقدار تخلخل، می‌توان به خروج همه‌ی مواد فرار و افزایش مقدار فاز اسپینل اشاره کرد. در دمای ۱۵۰۰°C طبق قانون گازهای ایده‌ال PV=nRT فشار ثابت، با افزایش دما، افزایش حجم رخ می‌دهد و در واقع با ازدیاد دما گازهای محبوس شده در قطعه منبسط شده و تخلخل‌ها افزایش می‌یابند. همچنین می‌توان گفت، با افزایش زمان تف جوشی، ابتدا به هم چسبیدن دانه‌ها اتفاق می‌افتد که باعث کاهش تخلخل می‌شود و سپس در ادامه، با افزایش زمان تف جوشی، رشد بیش از حد دانه‌ها مانع از حذف تخلخل‌ها می‌شود.



شکل (۳):تأثیر سیمان ساخته شده‌ی حاوی اسپینل، بر خواص نمونه‌های دیرگدازهای ریختنی در دماهای مختلف

www.SID.ir

سیمان سکار۷۱ در اثر تماس با آب از $CaO.Al_2O_3$ به $CaO.Al_2O_3.10H_2O$ هیدراته شده و بر استحکام دیرگداز ریختنی می‌افزاید.



شکل (۴): تاثیر سیمان سکار ۷۱ بر خواص نمونه‌های دیرگدازهای ریختنی در دماهای مختلف

www.SID.ir

خواص نمونه‌های دیرگداز ریختنی، با ۲۵ درصد سیمان سکار ۷۱ در دماهای بررسی شده، در جدول (۵) آورده شده است.

جدول (۵): خواص نمونه‌های دیرگداز ریختنی با ۲۵ درصد سیمان سکار ۷۱ و ۱۲ درصد آب مصرفی

استحکام فشاری سرد $(\frac{kg}{cm^2})$	جذب آب (٪)	تخلخل ظاهری (٪)	دانسیته حجمی $(\frac{kg}{cm^2})$	دمای سینتر (°C)
۲۲۸	۸	۱۱/۵	۱/۴۳	۱۱۰
۲۶۴	۱۷/۸	۱۹/۴	۱/۲۸	۷۰۰
۲۰۸	۱۶	۲۰	۱/۲۶	۸۰۰
۱۹۲	۱۸/۹۱	۲۳/۳	۱/۲۵	۱۰۰۰
۲۰۵	۱۹/۵	۲۴	۱/۲۴	۱۴۰۰
۲۳۰	۲۱	۲۵	۱/۲۵	۱۵۰۰

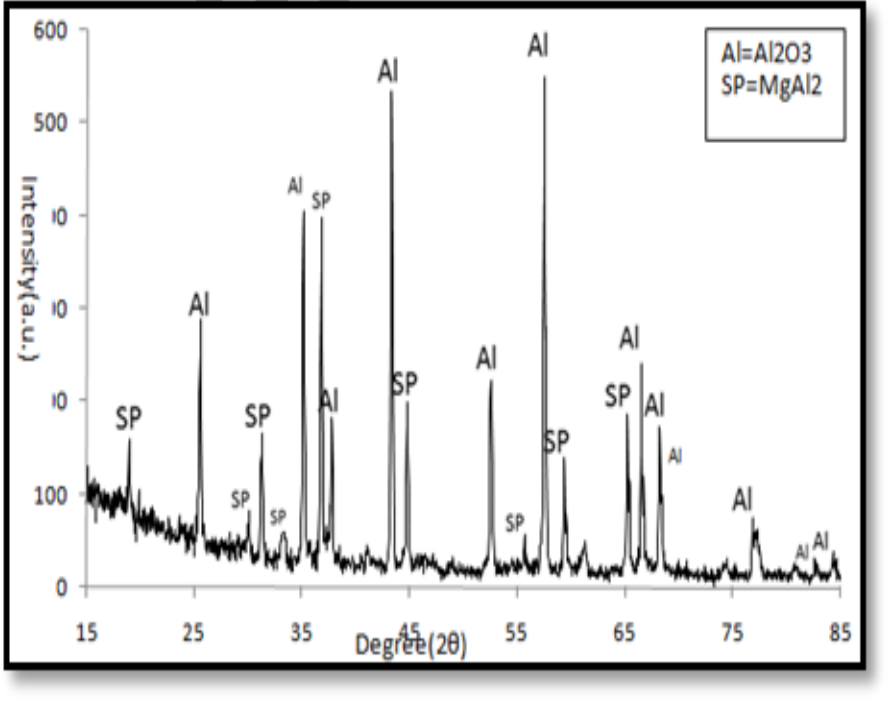
با توجه به نتایج، خواص نمونه‌های دیرگداز ریختنی با ۲۵ درصد سیمان سکار، با افزایش دما، خروج مواد فرار ناشی از واکنش هیدراته، افزایش تخلخل و در پی آن افزایش جذب آب و کاهش دانسیته روبرو شده‌اند البته در دمای ۷۰۰ °C به علت خروج آب‌های اضافی تخلخل و جذب آب با شدت بیشتری افزایش پیدا کرده‌اند.

۳-٤- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل‌های (۵)، (۶) و (۷)، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) دیرگدازهای ریختنی آلومینا اسپینلی را، در دماهای ۷۰۰ °C، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ نشان می‌دهد. با توجه به نتایج نیمه کمی جدول (۶)، فاز اسپینل در دمای ۷۰۰ °C تشکیل شده است. و فاز C_3A ($3CaO\ Al_2O_3$) نیز در این ترکیب شناسایی شده است.

جدول (۶) مقدار نیمه کمی فازهای تشکیل شده در نمونه‌های جرم ریختنی حاوی سیمان اسپینل در دمای ۷۰۰°C

ترکیب	فرمولاسیون	شماره PDF	درصد وزنی (%W/W)
اسپینل	$MgAl_2O_4$	21-1152 (*)	۲۲
کوراندوم	Al_2O_3	43-1484 (C)	۵۸/۲
تری کلسیم آلومینات	$Ca_3Al_2O_6$	38-1429 (*)	۱۹/۸



شکل (۵) تاثیر ترکیب سیمان حاوی اسپینل بر نمونه‌های جرم ریختنی حاوی اسپینل در دمای ۷۰۰ °C

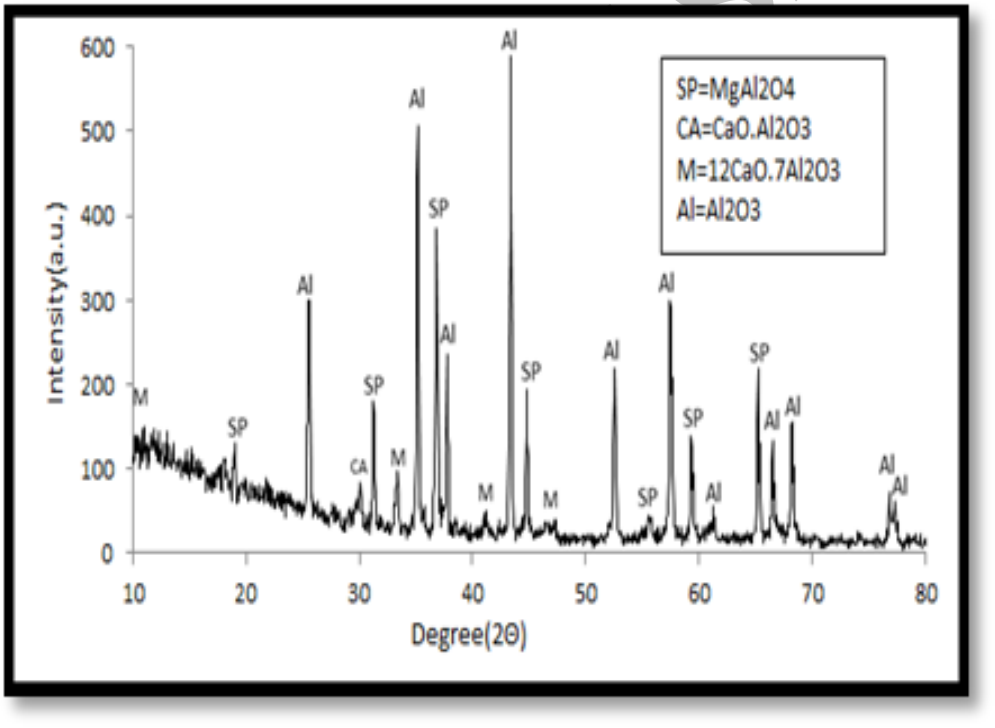
Archive of SID

www.SID.ir

با توجه به نتایج نیمه کمی جدول (۷) و الگوی پراش اشعه X شکل (۶)، فاز اسپینل افزایش و در دمای سینتر ۱۰۰۰ فاز CA و فاز ماینیت تشکیل شده است.

جدول (۷) مقدار نیمه کمی فازهای تشکیل شده در نمونه‌های جرم ریختنی حاوی سیمان اسپینل در دمای ۱۰۰۰ °C

ترکیب	فرمولاسیون	شماره PDF	درصد وزنی (%W/W)
اسپینل	$MgAl_2O_4$	21-1152 (*)	۲۲/۲
مونو کلسیم آلومینات	$Ca(AlO_2)_2$	01-0888 (D)	۱۱/۳
کوراندوم	Al_2O_3	43-1484 (C)	۵۶/۱
ماینیت	$Ca_{12}Al_{14}sO_{33}$	09-0413 (*)	۱۱/۴



شکل (۶) تاثیر ترکیب سیمان حاوی اسپینل بر نمونه‌های جرم ریختنی حاوی اسپینل در دمای ۱۰۰۰ °C

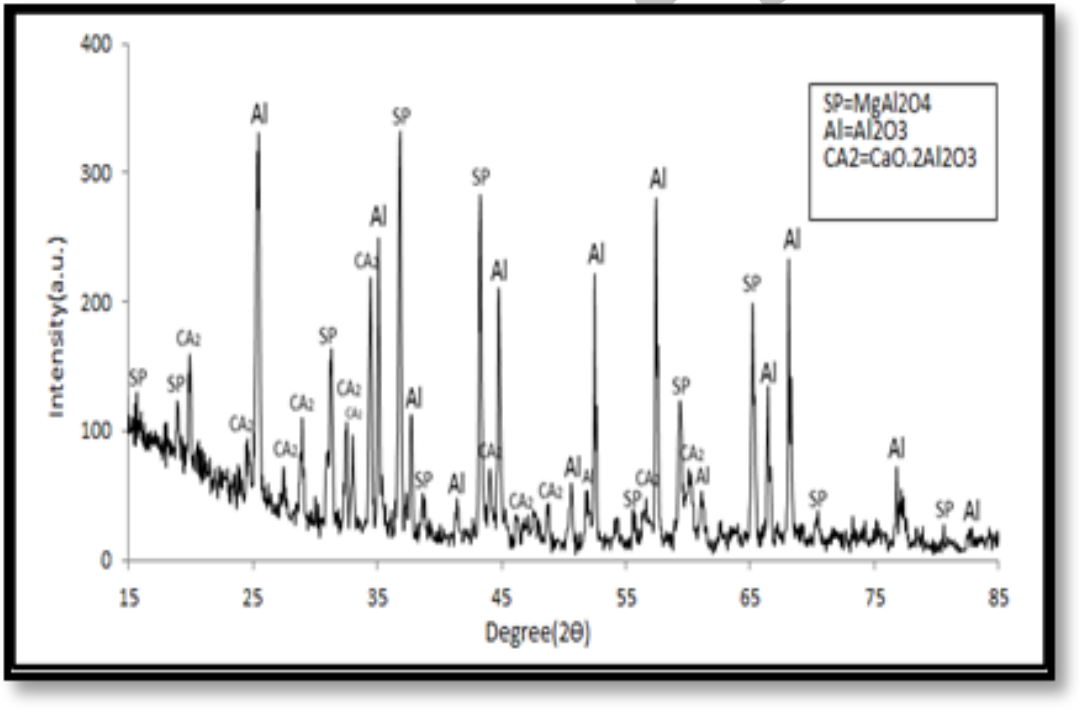
جدول (۸) مقدار نیمه کمی فازهای تشکیل شده در نمونه‌های جرم ریختنی حاوی سیمان اسپینل در دمای ۱۵۰۰ °C

ترکیب	فرمولاسیون	شماره PDF	درصد وزنی (%W/W)
اسپینل	$MgAl_2O_4$	21-1152 (*)	۲۶/۴
دی کلسیم آلومینات	$CaAl_4O_7/CaO \cdot 2Al_2O_3$	23-1037 (*))	۳۶/۸
کوراندوم	Al_2O_3	43-1484 (C)	۳۶/۸

www.SID.ir

با توجه به نتایج نیمه کمی جدول (۸) و الگوی پراش X شکل (۷)، فاز اسپینل افزایش و در دمای°C ۱۵۰۰ فاز CA_2 شناسایی شده است.

مطابق آنچه در شکل (۷) ملاحظه می‌شود شدت نسبی پیک‌های اسپینل افزایش یافته است. علت افزایش شدت پیک‌های فاز اسپینل، ماهیت نفوذی فرایند تشکیل اسپینل می‌باشد. بدین معنی که دمای بالاتر یا زمان طولانی‌تر فرایند تف جوشی، باعث تشکیل بیشتر فاز اسپینل می‌شود. همچنین در ترکیب مقداری فازCA_2 و α-Al_2O_3 شناسایی شده که در دمای °C ۱۵۰۰، فاز CA_2 و فاز اسپینل افزایش، ولی فاز α-Al_2O_3 کاهش یافته است. افزایش چشمگیر فاز CA_2 نشان دهنده این است که آلومینای اضافی وارد شده، تمایل بیشتری به واکنش با فاز CA داشته و با توجه به نتایج، مقدار فاز CA_2 حاصله در دمای°C ۱۵۰۰، بسیار بیشتر از مقدار حاصله در دمای °C ۱۰۰۰ (ناچیز) می‌باشد زیرا واکنش بیشتر فاز CA با آلومینا، با افزایش دما تسریع می‌گردد. از جمله دلایل دیگرِ افزایش چشمگیر فاز CA_2، می توان به واکنش بیشتر فاز ماینیت با فاز CA، با افزایش دما اشاره کرد. از طرف دیگر فاز CA نیز، به‌تدریج باAl_2O_3 وارد واکنش شده و فاز CA_2 تشکیل می‌گردد. علی رغم افزایش، واکنش آلومینا با CA و تشکیل فاز CA_2 مقدار آلومینا در ترکیب کاهش داشته است.

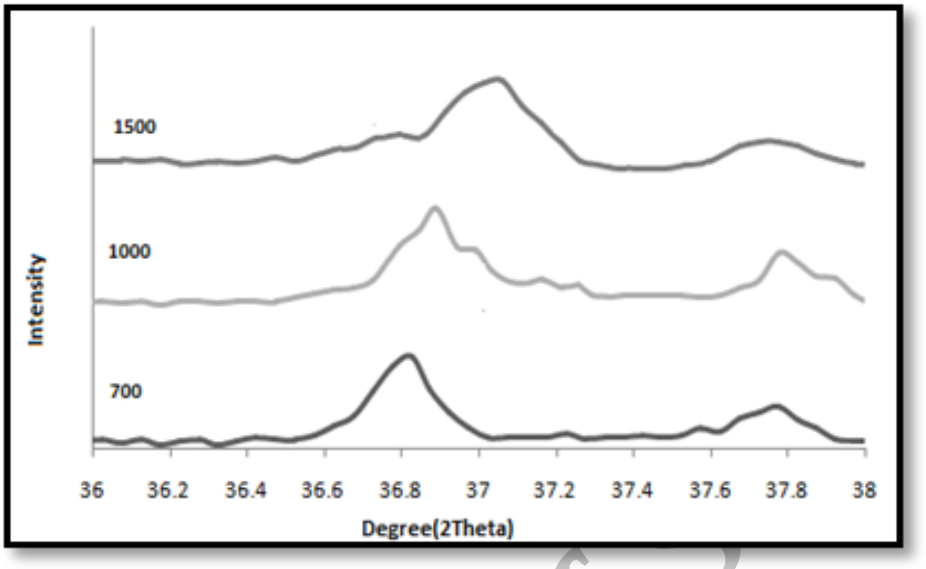


شکل(۷):تأثیر ترکیب، بر نمونه‌های دیرگداز ریختنی حاوی اسپینل در دمای °C ۱۵۰۰

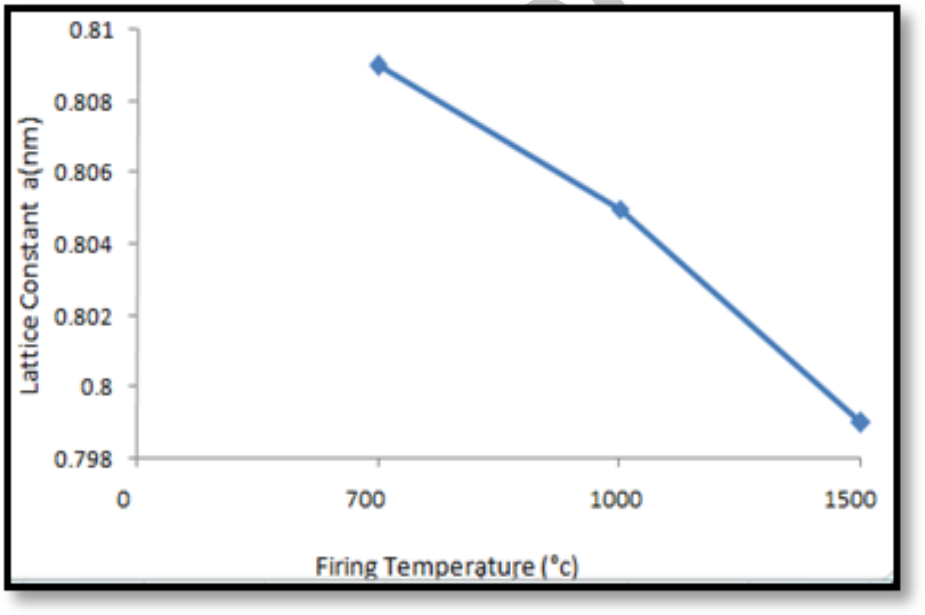
بنابراین جهت تشکیل اسپینل، بایستی نفوذ یون آلومینیوم در داخل ذرات اکسید منیزیم رخ دهد که این جابجایی در صفحه (۳۱۱) اسپینل، در شکل (۸) به خوبی قابل مشاهده است. از اینرو، ثابت شبکه همانطور که شکل (۹) نشان می‌دهد در دماهای ۷۰۰، ۱۰۰۰ و °C ۱۵۰۰ و استفاده از رابطه ۲-۴، برابر با ۰/۸۰۹، ۰/۸۰۵ و ۰/۷۹۹ نانومتر محاسبه شد. با افزایش دما ثابت شبکه در صفحه (۳۱۱) کاهش و به دلیل پائین‌تر بودن شعاع یونی آلومینیوم و زیادتر بودن فاصله اتمی در صفحات

www.SID.ir

(۳۱۱) نفوذ آن راحت تر بوده بنابراین، با افزایش دما، مقدار بیشتری فاز اسپینل قابل مشاهده است.



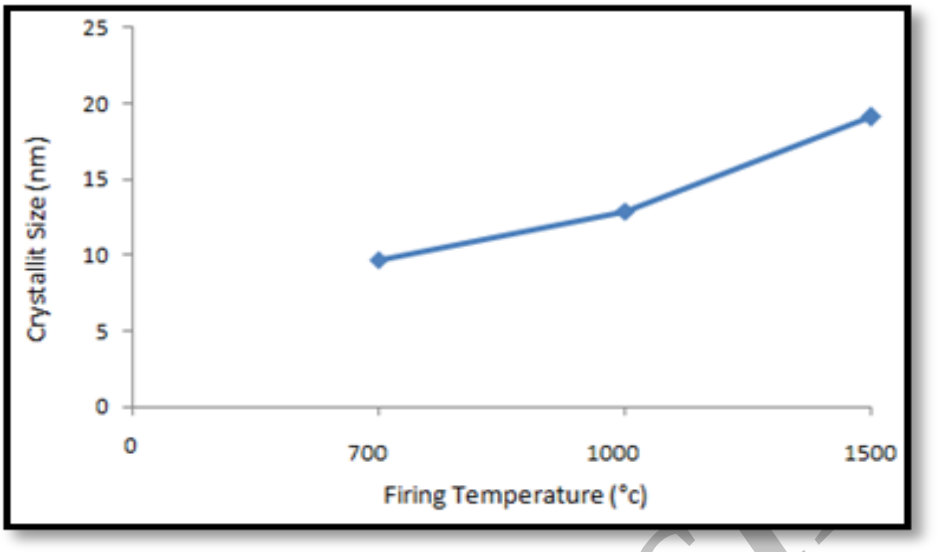
شکل (۸): تاثیر دما، بر موقعیت پیک صفحه (۳۱۱) مربوط به فاز اسپینل تشکیل شده پس از پخت در دماهای°C۷۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰



شکل (۹): تاثیر دما بر ثابت شبکه پیک صفحه (۱۱۳) مربوط به فاز اسپینل تشکیل شده پس از پخت در دماهای °C۷۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰

نتایج بررسی اندازه‌ی کریستالیت‌ها، به کمک معادله اصلاح شده شررطبق رابطه ۲-۲ و رسم نمودار Lnβ در مقابل $\mathrm{Ln}\frac{1}{\cos\theta}$ در دماهای °C ۷۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ و استفاده از عرض از مبدا نمودار دماهای بررسی شده، مطابق شکل (۱۰) برابر با ۹/۷۰، ۱۲/۸۷ و ۱۹/۱۰ نانومتر محاسبه شد. میانگین اندازه کریستالیت‌های اسپینل در مراجع [۱۴] در دمای °C۹۰۰ در محدوده ۲۰-۱۸ نانومتر و ثابت شبکه اسپینل در دمای بالای °C ۹۰۰ با استفاده از کارت۱۱۵۲-۲۱ حدود A° ۸/۰۸ می‌باشد.

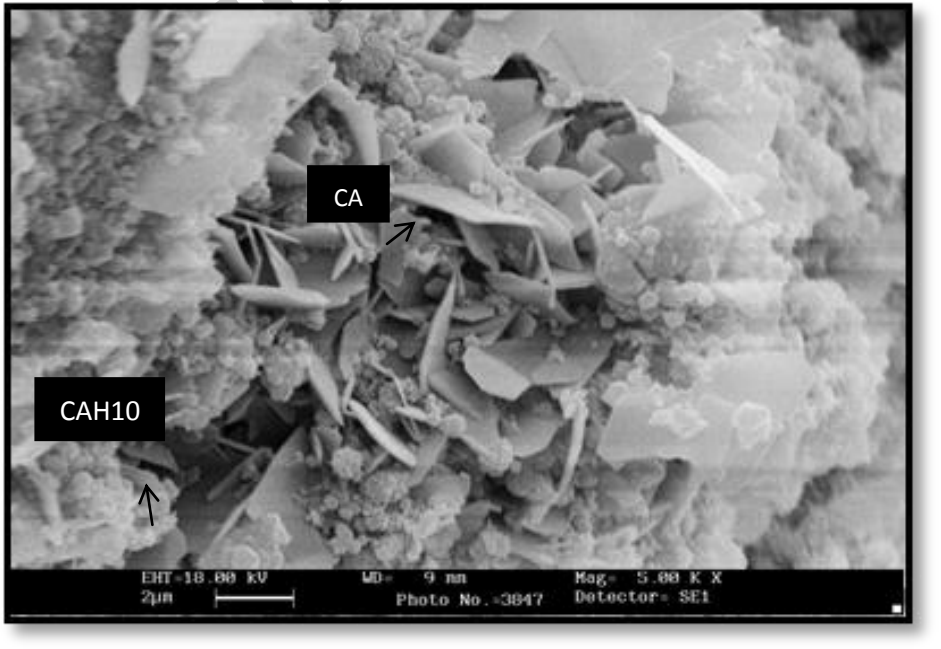
www.SID.ir



شکل(۱۰): تاثیر دما بر اندازه کریستالیت‌های فاز اسپینل

۳-۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)

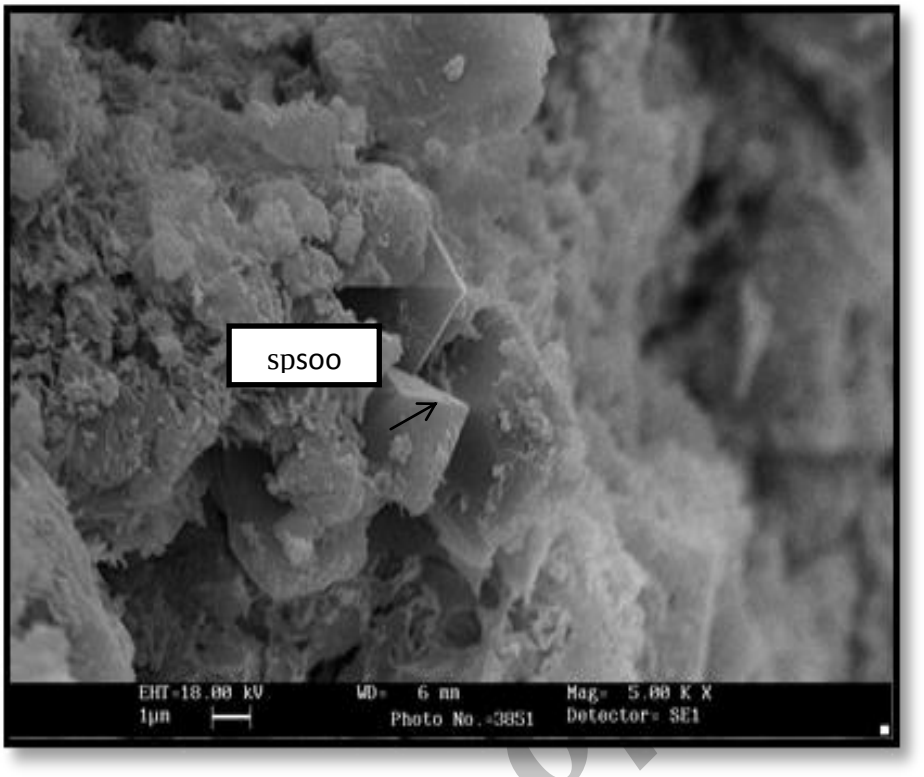
شکل‌های (۱۱) و (۱۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM نمونه‌های تف جوشی شده با بزرگنمایی ۵۰۰، در دماهای ۱۱۰°C و ۱۴۰۰ را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر مشخص می‌شود: مجموعه‌ای از فازهای تشکیل شده دربدنه، به شکل ذرات و دانه‌های تقریباً هرمی و پولکی تشکیل شده‌اند که تا حدی به یکدیگر تف جوشی و متصل شده‌اند. همچنین در نمونه‌های تف جوشی شده، تخلخل‌هایی دیده می‌شود که با افزایش دما، میزان این تخلخل‌ها افزایش یافته است[۱۵]. با توجه به تصویر شکل (۱۱) مشخص می‌شود: بدنه، شامل مجموعه‌ای از فازهای سوزنی شکل هیدروکسید کلسیم آلومینات و فازهای پولکی شکل سیمانی CA می‌باشد.



شکل (۱۱): تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست نمونه۱۱۰ sp با بزرگنمایی ۵۰۰

Archive of SID

www.SID.ir



شکل (۱۲): تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست نمونه sp۱۴۰۰ با بزرگنمایی ۵۰۰

با توجه به تصویر ارائه شده‌ی شکل (۱۲)، بر روی سطح ذرات و فازهای تشکیل شده در سیستم، فاز هرمی شکل اسپینل و فازهای پولکی شکل سیمانی CA و CA_2 مشاهده می‌شود.

٤- نتیجه گیری

۱- دمای ۱۶۵۰ °C ، برای تف جوشی سیمان حاوی اسپینل درجا، مناسب می باشد زیرا مقدار قابل توجهی فاز اسپینل و فاز CA به‌وجود آمده است. افزایش دمای تف جوشی باعث گردیده تا همه‌ی مواد اولیه CaO و MgO و Al_2O_3 در ترکیب، در اثر واکنش بیشتر به فازهای سیمانی و اسپینل تبدیل شوند.

۲- با افزایش دمای تف جوشی از دمای°C ۷۰۰، در سیمان حاوی اسپینلی علی رغم دهیدراته شدن سیمان، استحکام افزایش یافته، که این امر به دلیل تشکیل فازاسپینل می‌باشد. همچنین با ازدیاد دما تا بالاتر از°C ۱۰۰۰ ، باندهای اسپینلی و سرامیکی باعث افزایش بیشتر استحکام می گردند.

۳- با افزایش دمای تف جوشی، مقادیر فازهای اسپینل و CA_2 افزایش و فازهای CA و کوراندوم کاهش یافته است که از دلایل این امر می‌توان به واکنش آلومینا با فاز CA و تبدیل شدن به فاز CA_2 اشاره کرد. بطوری‌که در دمای °C ۱۵۰۰ افزایش چشمگیری در مقدار فاز CA_2 مشاهده گردید. دمای °C ۱۵۰۰ برای استفاده از دیرگداز ریختنی حاوی سیمان اسپینلی درجا، اپتیمم می‌باشد. زیرا در این دما استحکام فشاری سیمان اسپینلی $\frac{kg}{cm^2}$ ۲۴۴ و در مقایسه با استحکام فشاری سیمان سکارکه $\frac{kg}{cm^2}$ ۲۳۰، بالاترمی‌باشد.

۴- با افزایش دما، ثابت شبکه اسپینل ۰/۸۰۹، ۰/۸۰۵ و ۰/۷۹۹ نانومتر محاسبه شد با توجه به روند نزولی ثابت شبکه اسپینل، نفوذ یون آلومینیوم راحت‌تر بوده و بنابراین مقدار بیشتری فاز اسپینل قابل مشاهده است. همچنین اندازه‌ی کریستالیت‌های اسپینل، طبق معادله‌ی شرراصلاح شده، با افزایش دما ۹/۷۰، ۱۲/۸۷ و ۱۹/۱۰ نانومتر محاسبه شد.

Archive of SID

www.SID.ir

۵- مراجع

[۱] م. قاسم زاده و ع. نعمتی، "بررسی اثر اندازه ذرات و میزان فاز اسپینلی در خواص دیرگدازهای کم سیمان آلومینا اسپینلی"، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی، شماره ۴،ص. ۴۰-۵۴، اسفند ۸۸.

[2] E. Lavat, M. C. Grasselli, & E. G. Lovecchio, "Effect of alfa and gama Polymorphs of Alumina on the Preparation of $MgAl_2O_4$-Spinel-Containing Refractory Cement", Ceramic International, Vol. 36, pp. 15-21, 2010.

[3] H. Aza, P. Pena, M. A. Rodriguez, R. Torrecillas & S. Aza, "New Spinel Containing Refractory Cement", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 23, pp. 737-744, 2003.

[4] L. A. Diaz & R. Torrecillas, "Phase Development and High Temperature Deformation in High Alumina Refractory Castables With Dolomite Additions", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, pp. 67-72, 2007.

[۵] م. ر. پویامهر، "سنتز، ریز ساختار و خواص کامپوزیت اسپینل - سیمان آلومینا بالا از نانو آلومینا ونانو دولومیت" ،دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، رساله دکترا، بهار ۱۳۹۰.

[6] N. M. A. Khalil, S. A. S. El-Hemaly & L. G. Girgis, "Aluminous Cements Containing Magnesium Aluminate Spinel form Egyptian Dolomit", Ceramic Int, Vol. 27, pp. 865-873, 2001.

[7] Ghosh, R. Sarkar, B. Mukherjee & S. K. Das, "Effect of spinel content on the properties of magnesia-spinel composite refractory", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 24, pp.2079-2085, 2004.

[8] Nishikawa, "Thechnology of monolithic refractorirs", Plibrico Japan company limited, Tokyo, 1984.

[9] Myhre & B. Sandberg, "The of Microsilicain Refractory castables", Proceedings of International Seminar on Monolithic Refractory Materials, Tehran, Iran, pp. 113-140, 1997.

[10] H. F. W. Taylor, "Cement chemistry", Thomas Telford press, New York, 1997.

[11] P. Barnes & J. Bensted, "Structure and performance of cement", lor and Francis Press, Paris, 2002.

[12] Y. C. KO & C. F. Chan, "Effect of Spinel Contenton Hot Strength of Alumina Spinel castables in thetemperature Raninel castables in the temperature Range 1000-1500 °C", J. Am. Ceram. Soc, pp. 2633-2639, 1999.

[13] L. A. Diaz & R. Torrecillas, "Phase Development and High Temperature Deformation in High Alumina Refractory Castables With Dolomite Additions", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, pp. 67-72, 2007.

[14] Sberi, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaki, M. Willert-porada, T.Gerdes & R. Siman, "Chemical synthesis of nano crystalline Magnesium alumina spinel via nitrate-citrate combusition route", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 462, pp. 142-146, 2004.

[15] S. A. Abo-El-Enein, M. M. Abou-Seckkina, N. M. Khalil & O. A. Shalma, "Microstructure and Refractory Properties of Spinel Containing Castables", Ceramic International, Vol. 36, PP. 1711-1717, 2010.

Archive of SID

www.SID.ir