

بررسی اثر افزودن نانو ذرات اکسید آهن (Nano-Fe₂O₃) بر ریزساختار و مقاومت به هیدراتاسیون دیرگدازهای منیزیا- دولومایی (MgO-CaO)

سلمان قاسمی کهریزسنگی^{۱*}، علی نعمتی^۲، عزیز شهرکی^۱

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

*Salman.gh1367@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۳/۲۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۵/۳۱)

چکیده

دیرگدازهای منیزیا- دولومایی محصولات قلیایی از دولومای پخت شده (یا ذوبی) و منیزیای پخت شده (یا ذوبی) هستند که دارای ۵۰-۸۰٪ وزنی منیزیا می باشند. این دیرگدازها دارای مزایای زیادی از جمله مقاومت به خوردگی بالا در مقابل سرباره بازی، عملکرد دمایی بالا (دیرگدازی بالا)، توانایی تولید فولاد مذاب تمیز و صرفه اقتصادی (به دلیل وجود منابع فراوان از دولومیت و منیزیت در ایران)، می باشند. با این وجود استفاده از این نوع دیرگدازها به دلیل مقاومت به هیدراتاسیون ضعیف در صنایع مختلف با محدودیت روبه رو شده است. در فعالیت حاضر افزودن نانو ذرات اکسید آهن (Nano-Fe₂O₃) بر ریزساختار و مقاومت به هیدراتاسیون دیرگدازهای منیزیا- دولومایی حاوی ۳۵٪ وزنی اکسید کلسیم (CaO) مورد بررسی قرار گرفته است. از دولومیت زفره اصفهان و منیزیت بیرجند به عنوان مواد اولیه مصرفی و از نانو ذرات اکسید آهن به عنوان افزودنی استفاده شده است. نمونه های استوانه ای پس از شکل دهی با پرس تحت فشار ۹۰ MPa در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۲۴ ساعت خشک و با سرعت ۵ °C/min به دمای ۱۶۵۰ °C رسیده و به مدت ۳ ساعت در این دما نگهداری شدند. نتایج نشان داد که افزودن نانو ذرات اکسید آهن منجر به تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین از قبیل C₂F، C₃A و CAF می شود. فازهای زودگداز نام برده در دمای پخت نمونه ها (۱۶۵۰)، به صورت فاز مایع درآمده و دانه های منیزیا، کلسیا و مرزدانه ها را احاطه کرده و منجر به افزایش دانسیته و کاهش تخلخل نمونه ها و در نتیجه بهبود مقاومت به هیدراتاسیون نمونه ها شده است. استفاده از نانو ذرات اکسید آهن منجر به بهبود فرآیند پخت نمونه ها از طریق فاز مایع شده است.

کلمات کلیدی:

دیرگداز منیزیا- دولومایی، هیدراتاسیون، نانو ذرات اکسید آهن.

۱- مقدمه

نظیرافزایش مقاومت به خوردگی توسط سرباره، افزایش مقاومت به هیدراتاسیون، افزایش استحکام گرم و افزایش مقاومت به سایش می شود، که مجموع این مزایا خواص مطلوبی را برای دیرگدازهای منیزیا- دولومایی ایجاد می نماید [۱-۳]. این

دیرگدازهای منیزیا- دولومایی محصولات قلیایی مخلوط شده ای از دولومای پخت شده (یا ذوبی) و منیزیای پخت شده (یا ذوبی) هستند که درصد منیزیا در آن ها در محدوده ۵۰-۸۰ درصد وزنی است. درصد بالای منیزیا باعث بوجود آمدن خواص مناسبی

دیرگذاها که در سال‌های دور مورد استفاده در صنایعی مختلف از جمله فولاد، سیمان، شیشه و غیره قرار گرفته اند، اخیراً نیز مورد توجه تولید کنندگان دیرگذاها واقع شده اند [۲].

بر طبق آزمایشات انجام شده دیرگذاهای دولومیتی بخصوص منیزیا- دولومایی می‌توانند در صنعت سیمان مورد استفاده قرار گیرند. در چند سال اخیر در کشورهای مختلف از جمله ژاپن این دیرگذاها در سطح وسیعی در صنعت سیمان به کار می‌روند. از طرف دیگر دیرگذاهای حاوی آهک خواص بسیار مناسبی برای اکسیژن زدایی و گوگرد زدایی در تولید فلزات و فرآوری غیر فلزات و همچنین برای تصفیه سوپر آلیاژهای پایه نیکل، آلیاژهای مغناطیسی و غیره دارند، ولی از آنجا که آمادگی این دیرگذاها برای هیدراتاسیون زیاد است در نسوزهای جدید تلاش‌های بسیار زیادی برای افزایش مقاومت به هیدراتاسیون این دیرگذاها انجام شده است [۵-۷].

مقاومت به هیدراتاسیون این نوع از دیرگذاها از طریق کربناسیون سطح و پوشش دهی فسفاتی سطح دیرگذا و پوشش دهی با قیر و قطران مورد بررسی قرار گرفته است. اما پوشش کربنی

(کربناتی) ایجاد شده ممکن است در دمای بالای 900°C تجزیه شده و نقش محافظت کنندگی خود از آهک فعال را از دست بدهد. همچنین پوشش‌های فسفاتی منجر به ورود فسفر به داخل مذاب فولاد می‌شود. استفاده از قیر و قطران نیز به دلیل مشکلات زیست محیطی کم‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸]. در تحقیق حاضر تاثیر استفاده از نانو ذرات اکسید آهن به عنوان افزودنی بر ریز ساختار و مقاومت به هیدراتاسیون این نوع از دیرگذاها مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

در فعالیت حاضر برای تهیه منیزیا و دولومای مورد نیاز از منیزیت معدن بیرجند و دولومیت زفره اصفهان، که پس از خردایش، به مدت ۳ ساعت در دمای 1000°C درجه کلسینه شد، استفاده شده است. آنالیز شیمیایی منیزیا و دولومای مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است. همچنین از نانو ذرات اکسید آهن به عنوان افزودنی استفاده شده است.

جدول (۱): آنالیز شیمیایی منیزیا و دولومای مصرفی

اکسید منیزیا	(درصد وزنی)	دولوما (درصد وزنی)
MgO	۹۳/۲	۳۷/۲
CaO	۲/۷	۵۷/۷
TiO ₂	۰/۲	۰/۲
MnO	۰/۴۵	۰/۱۸
Fe ₂ O ₃	۰/۶	۰/۶
Al ₂ O ₃	۱/۶	۲/۸
SiO ₂	۰/۸	۰/۷
L.O.I	۰/۳	۰/۴۴

دانه بندی استفاده شده برای پودرهای اصلی منیزیا و دولوما در محدوده (۰/۲-۰/۷، ۰/۷-۰/۲، ۰/۷-۱) مورد استفاده قرار گرفته است. عملیات مخلوط کردن به کمک مخلوط کن آزمایشگاهی و با افزودن ۵٪ وزنی رزین فنولیک به عنوان چسب به نمونه‌ها انجام شد. سپس نمونه‌ها در قالب استوانه ای با ابعاد

دانه بندی استفاده شده برای پودرهای اصلی منیزیا و دولوما در محدوده (۰/۲-۰/۷، ۰/۷-۰/۲، ۰/۷-۱) مورد استفاده قرار گرفته است. عملیات مخلوط کردن به کمک مخلوط کن آزمایشگاهی و با افزودن ۵٪ وزنی رزین فنولیک به عنوان چسب به نمونه‌ها انجام شد. سپس نمونه‌ها در قالب استوانه ای با ابعاد

دانه بندی استفاده شده برای پودرهای اصلی منیزیا و دولوما در محدوده (۰/۲-۰/۷، ۰/۷-۰/۲، ۰/۷-۱) مورد استفاده قرار گرفته است. عملیات مخلوط کردن به کمک مخلوط کن آزمایشگاهی و با افزودن ۵٪ وزنی رزین فنولیک به عنوان چسب به نمونه‌ها انجام شد. سپس نمونه‌ها در قالب استوانه ای با ابعاد

دانه بندی استفاده شده برای پودرهای اصلی منیزیا و دولوما در محدوده (۰/۲-۰/۷، ۰/۷-۰/۲، ۰/۷-۱) مورد استفاده قرار گرفته است. عملیات مخلوط کردن به کمک مخلوط کن آزمایشگاهی و با افزودن ۵٪ وزنی رزین فنولیک به عنوان چسب به نمونه‌ها انجام شد. سپس نمونه‌ها در قالب استوانه ای با ابعاد

ناخالصی‌ها در مواد اولیه مصرفی از قبیل Fe₂O₃ و SiO₂ انتظار ظاهر شدن پیک‌هایی از قبیل CF(CaO.Fe₂O₃)، 2CaO.Fe₂O₃، C₂F(3CaO.SiO₂)، C₃S(3CaO.SiO₂) و C₂S(2CaO.SiO₂) و غیره وجود داشت اما به دلیل مقدار بسیار ناچیز این ناخالصی‌ها امکان تشخیص پیک‌های فوق توسط دستگاه آنالیز XRD امکان پذیر نبوده است. به دلیل مقدار بیش‌تر ناخالصی آلومینا (Al₂O₃) در مقایسه با سایر ناخالصی‌ها در مواد اولیه مصرفی، پیک‌های ضعیف مربوط به فاز C₃Al₂O₆(3CaO.Al₂O₃) بوجود آمده است. هم‌چنین تشکیل پیک‌های ضعیف مربوط به هیدروکسید کلسیم (Ca(OH)₂) تمایل بالای کلسیا (CaO) به واکنش با رطوبت موجود در اتمسفر و هیدراته شدن این اکسید را، علیرغم مراقبت‌های فراوان نشان می‌دهد.

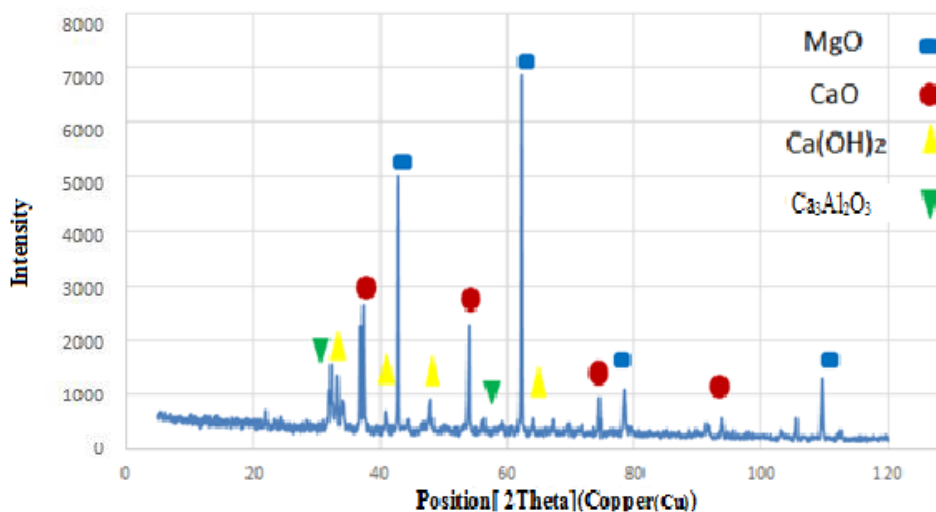
جریان ۲۵ mA و جهت بررسی ریز ساختاری نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز نقطه ای (EDX) ساخت شرکت Cambridge مدل Sterio scan-S360 استفاده شده است. همچنین آزمون مقاومت به هیدراتاسیون بر مبنای استاندارد ASTM C544 92 انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی های فازی

۳-۱-۱- بررسی فازی نمونه فاقد افزودنی

نتایج مربوط به بررسی های فازی نمونه فاقد افزودنی شامل ۳۵٪ کلسیا (MC₃₅) در شکل ۱ آورده شده است. مشاهده می‌شود که فازهای قابل شناسایی برای نمونه فاقد افزودنی دو فاز اصلی کلسیا (CaO) و منیزیا (MgO) است و هیچ گونه ترکیب میانی شامل این دو فاز تشکیل نشده است. به دلیل وجود برخی از



شکل (۱): الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه MC₃₅ زینتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C

موجود در دولوما و ناخالصی های موجود در مواد اولیه مصرفی از قبیل Al₂O₃ منجر به تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین از قبیل C₃A (2CaO.Fe₂O₃)، C₂F (Ca₂Al_{1.38}Fe_{0.62}O₅)، و C₃A (3CaO.Al₂O₃) شده است. میزان این فازها برای نمونه شامل ۸٪ وزنی نانو ذرات اکسید آهن از سایر نمونه‌ها بیشتر می‌باشد. تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین (T_{m,C2F}= ۱۴۳۶ °C، T_{m,C3A}= ۱۵۴۴ °C) در دمای پخت نمونه‌ها (۱۲-۱۳ °C)

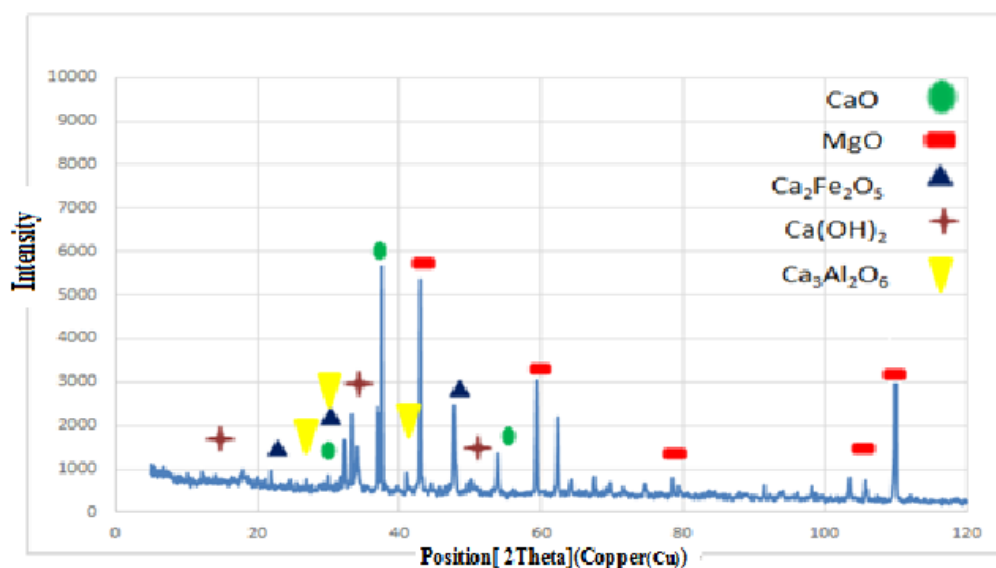
۳-۱-۲- بررسی فازی نمونه‌های شامل نانو ذرات

اکسید آهن

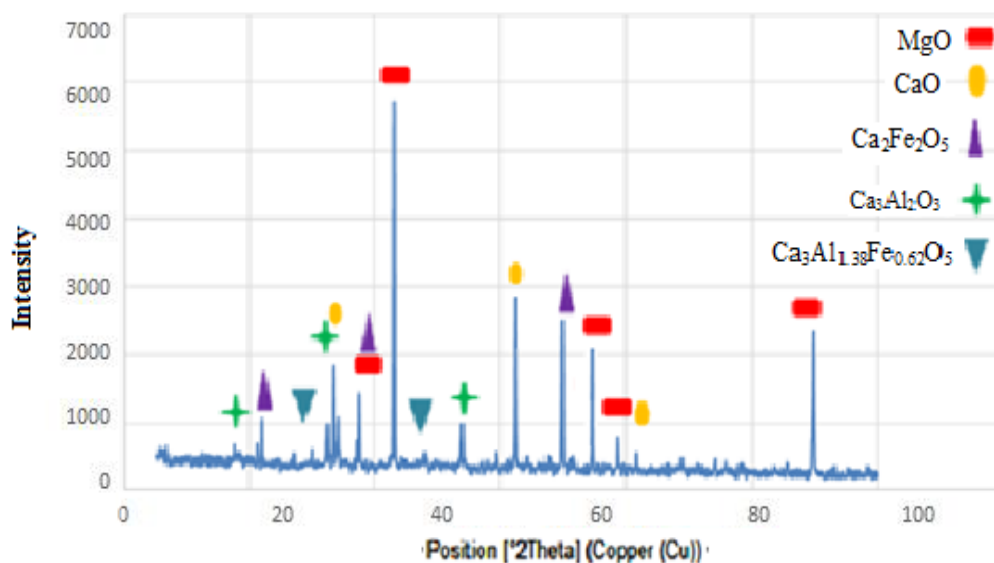
نتایج مربوط به آنالیز فازی نمونه‌های شامل ۲ و ۸٪ وزنی نانو ذرات اکسید آهن در شکل‌های (۲ و ۳) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش میزان نانو ذرات اکسید آهن، علاوه بر دو فاز اصلی کلسیا (CaO) و منیزیا (MgO)، در دمای پخت نمونه‌ها (۱۶۵۰ °C) واکنش بین نانو ذرات اکسید آهن و CaO

داشت. هم‌چنین کاهش شدت پیک‌های مربوط به کلسیم هیدروکسید Ca(OH)_2 برای نمونه MC_{35}F_8 در مقایسه با MC_{35}F_2 نشان دهنده تاثیر افزایش نانو ذرات اکسید آهن در بهبود مقاومت به هیدراتاسیون می‌باشد.

۱۶۵۰)، منجر به بهبود فرآیند پخت نمونه‌ها از طریق مکانیزم فاز مایع (فازهای نام برده در دمای 1650°C) به صورت مذاب هستند) و افزایش دانسیته و کاهش تخلخل‌های نمونه‌ها را، با پرکردن حفرات و نقاط مستعد به هیدراته شدن، در پی خواهند



شکل (۲): الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه MC_{35}F_2 زینتر شده در دمای 1650°C



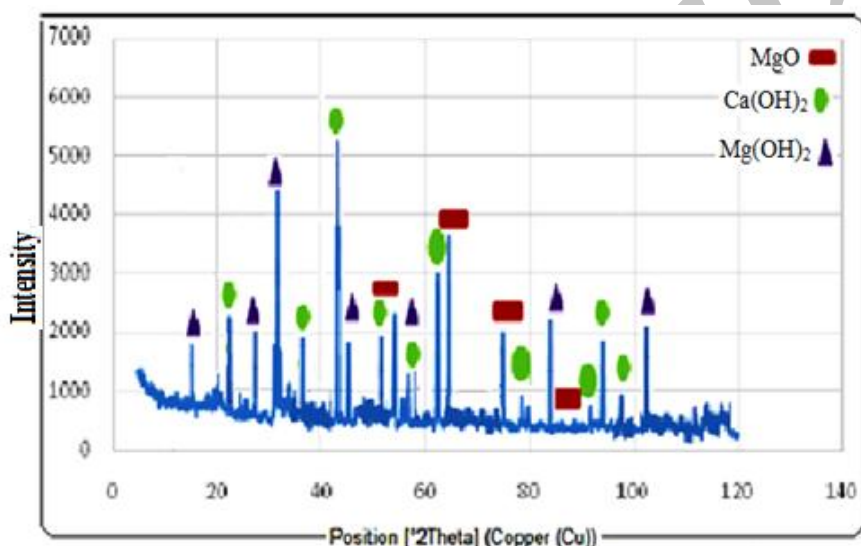
شکل (۳): الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه MC_{35}F_8 زینتر شده در دمای 1650°C

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به نمونه‌های MC_{35} ، MC_{35}F_8 زینتر شده در دمای 1650°C به مدت ۳ ساعت پس از انجام آزمون هیدراتاسیون در دستگاه اتوکلاو به مدت ۷۲ ساعت

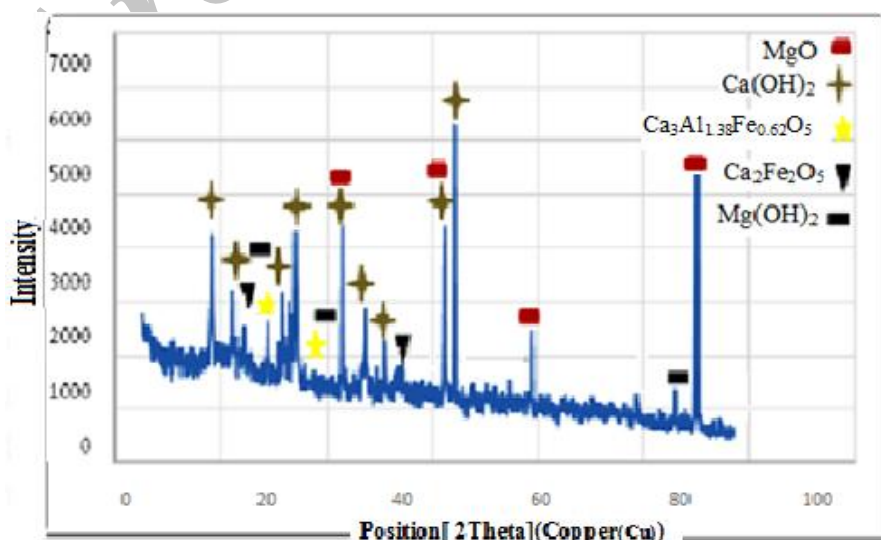
۳-۱-۳- بررسی فازی نمونه‌های هیدراته شده فاقد و شامل نانو ذرات اکسید آهن

وزنی اکسید آهن (MC₃₅F₈-H) شکل (۴ و ۵) با الگوی پراش نمونه MC₃₅ و MC₃₅F₈ قبل از انجام آزمون هیدراتاسیون (شکل ۱ و ۳) مشاهده می‌شود که پیک‌های مربوط به فازهای C₃A و CAF و C₂F وجود ندارند یا شدت آن‌ها کاهش پیدا کرده است. این کاهش شدت به معنای تجزیه و هیدراته شدن این فازها می‌باشد و کاهش بیش‌تر برای فاز C₃A در مقایسه با فاز C₂F و CAF نشان دهنده سرعت بالاتر هیدراته شدن فاز C₃A در مقایسه با فاز C₂F و CAF می‌باشد.

در معرض رطوبت ۸۵٪، در شکل ۴ و ۵ آورده شده است. برای نمونه MC₃₅ پیک‌های مربوط به فازهای Ca(OH)₂ و Mg(OH)₂ مشاهده می‌شوند که نشان دهنده تمایل بالای این نمونه به هیدراته شدن است. وجود پیک‌های بیش‌تر از فاز Ca(OH)₂ نسبت به فاز Mg(OH)₂ و هم‌چنین وجود اندکی از پیک‌های مربوط به فاز منیزیا (MgO) علیرغم قرار گرفتن در رطوبت ۸۵٪، تمایل بالاتر کلسیا (CaO) به هیدراته شدن در مقایسه با منیزیا (MgO) را نشان می‌دهد. با مقایسه الگوی پراش نمونه هیدراته شده فاقد افزودنی (MC₃₅-H) و نمونه شامل ۸٪



شکل (۴): الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه MC₃₅ زینتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C پس از آزمون هیدراتاسیون



شکل (۵): الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه MC₃₅F₈ زینتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C پس از آزمون هیدراتاسیون

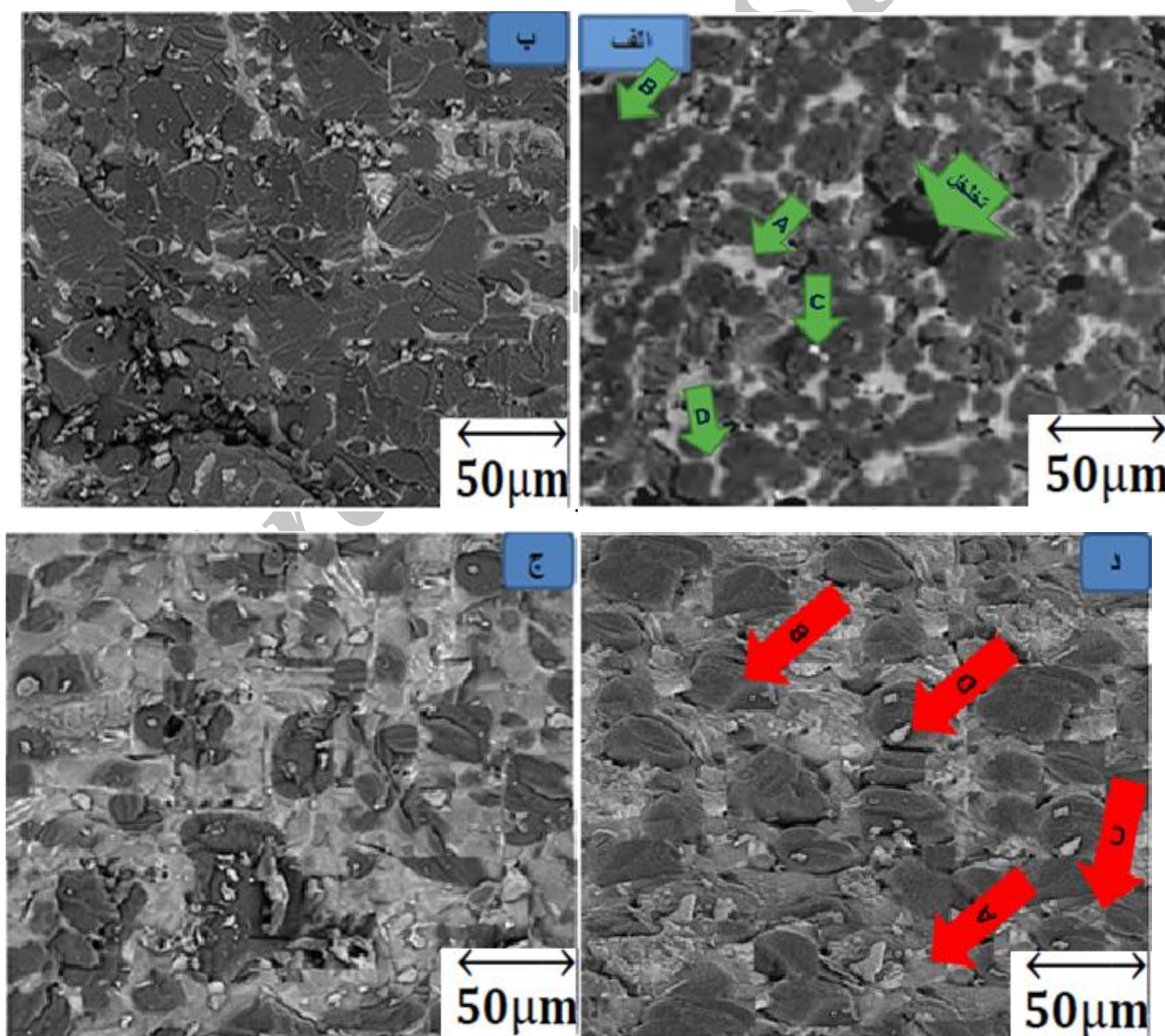
تخلخل‌ها و اندازه بزرگ‌تر دانه‌ها را برای این نمونه بوجود آورده‌است. تخلخل‌های موجود در تصاویر نمونه‌ها با یکدیگر متفاوت می‌باشد به طوری که تخلخل‌های نمونه شامل ۸٪ وزنی افزودنی، تقریباً به صورت کروی، مجزا و به میزان کم‌تری در اطراف دانه‌ها قرار گرفته‌اند.

با توجه به مطالب ذکر شده، نمونه‌های دارای مقدار بیش‌تر از نانوذرات اکسید آهن ویژگی‌های معمول برای مکانیزم پخت از طریق فاز مایع یعنی، مقدار زیاد فاز مذاب و پیوستگی این فاز، تخلخل‌های کروی، کوچک و مجزا را دارا می‌باشد.

۳-۲-۱- نتایج بررسی ریزساختاری

۳-۲-۲- بررسی ریزساختاری نمونه‌های شامل نانو ذرات اکسید آهن

با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نمونه‌ها در شکل (۶)، با افزایش میزان نانو ذرات اکسید آهن اتصالات جامد- جامد بین ریزساختار نمونه‌ها بوجود آمده‌است که بیانگر انجام فرآیند زینترینگ به صورت کامل‌تر و موثرتر در حین عملیات حرارت‌دهی در دمای 1650°C می‌باشد. تصاویر نشان می‌دهند که تشکیل پیوندهای مستقیم در نمونه شامل ۸٪ وزنی نانو ذرات اکسید آهن بیش‌تر بوده که همین امر کاهش بیش‌تر



شکل (۶): تصاویر SEM نمونه‌های MC_{35} ، MC_{35}F_4 ، MC_{35}F_6 و MC_{35}F_8 زینتر شده در دمای 1650°C

فازهای با نقطه ذوب پایین از قبیل C₂F، C₃A و CAF در مرزخانه‌ها و حول دانه‌های اصلی باعث ایجاد ساختار متراکم‌تر و از طریق ممانعت فیزیکی مانع از هیدراته شدن به صورت خیلی جزئی شده‌اند. وجود نقاط با رنگ کاملاً سیاه در شکل نشان دهنده تخلخل‌های بین دانه‌ای می‌باشد. نقطه D ناحیه سفید رنگ داخل منیزیا، فاز منیزیا فریت را نشان می‌دهد که در حین سرمایش از منیزیا و وستیت رسوب کرده‌است.

با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) این نمونه‌ها و آنالیز عنصری (EDX) از نقاط مختلف مشخص شده (جدول ۲) در شکل ۶، نقطه A به رنگ خاکستری روشن مربوط به احتمالاً فازهای حاصل از Ca و Fe (به دلیل سنگین‌تر بودن)، نقطه B، با رنگ خاکستری تیره به دلیل وجود Mg و O به دلیل پایین‌تر بودن جرم اتمی، مربوط به دانه‌های منیزیا، نقطه C به رنگ سفید مربوط به فازهای زودگداز، به دلیل وجود عناصر Si، Al، Fe که به عنوان ناخالصی در مواد اولیه حضور داشته‌اند و باعث تشکیل

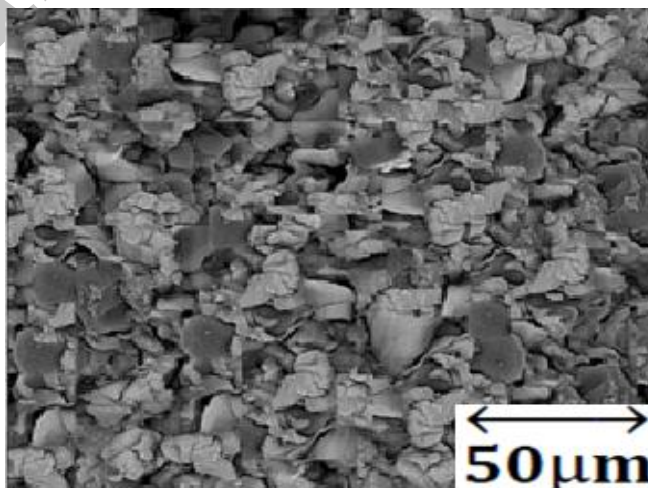
جدول (۲): آنالیز عنصری نقاط مختلف مشخص شده در شکل ۶

عنصر	منطقه A (درصد اتمی)	منطقه B (درصد اتمی)	منطقه C (درصد اتمی)	منطقه D (درصد اتمی)
O	۱۲.۲۱	۴۴.۲۰	۷۴.۵۳	۳۴.۱۵
Mg	-	۵۵.۵۶	۲.۵۶	۲۸.۵۰
Si	-	-	۷.۴۷	-
Ca	۵۷.۱۹	-	۱۵.۲۵	-
Fe	۱۹.۸	-	۱.۷	۳۷.۲۱
Au	۰.۵۹	۰.۲۴	۰.۱۸	۰.۲

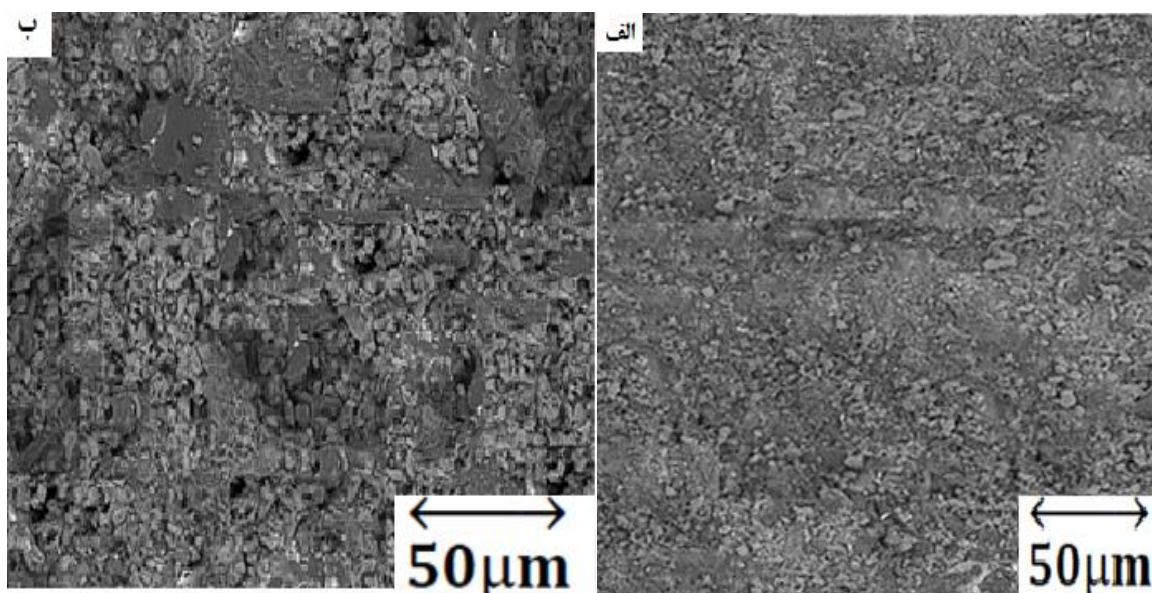
ها، نمونه MC₃₅ دچار انبساط و تجزیه بیش‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها شده و دارای ریزساختار بازتری می‌باشد. از بین نمونه‌های شامل نانو ذرات اکسید آهن نمونه MC₃₅F₈ به دلیل تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین بیش‌تر از ریز ساختار متراکم‌تری برخوردار است.

۳-۲-۳- بررسی ریزساختاری نمونه‌های هیدراته شده فاقد و شامل نانو ذرات اکسید آهن

شکل‌های ۷ و ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های MC₃₅، MC₃₅F₂، MC₃₅F₈ را پس از قرار گرفتن در دستگاه اتوکلاو به مدت ۷۲ ساعت در معرض رطوبت ۸۵٪ را نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود در بین تصاویر نمونه



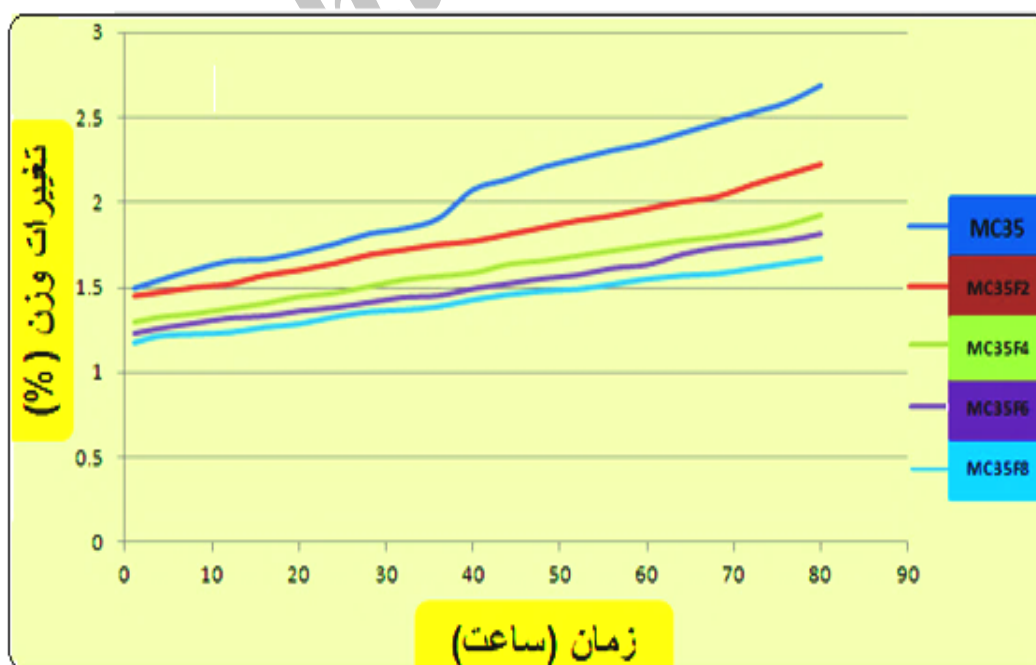
شکل (۷): تصویر SEM نمونه MC₃₅ زینتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C پس از آزمون هیدراتاسیون



شکل (۸): تصویر SEM نمونه: (الف): $MC_{35}F_2$ و (ب): $MC_{35}F_8$ زینتر شده در دمای $1650^\circ C$ پس از آزمون هیدراتاسیون

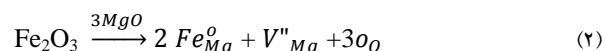
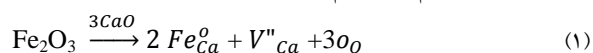
شود که منحنی تغییرات برای نمونه‌های شامل افزودنی بیش‌تر، دارای شیب کم‌تری نسبت به نمونه فاقد افزودنی می‌باشد، که نشان دهنده مقاومت بالاتر این نمونه‌ها در برابر هیدراتاسیون است.

۳-۳-۱- آزمون مقاومت به هیدراتاسیون
۳-۳-۲- نمونه‌های فاقد و شامل نانو ذرات اکسید آهن
 نمودار تغییرات وزن نمونه‌های فاقد و شامل نانو ذرات اکسید آهن برحسب زمان، به عنوان معیاری برای مقاومت به هیدراتاسیون نمونه‌ها، در شکل ۹ آورده شده است. مشاهده می-



شکل (۹): نمودار تغییرات وزن برحسب زمان نمونه‌های MC_{35} - $MC_{35}F_2$ - $MC_{35}F_4$ - $MC_{35}F_6$ - $MC_{35}F_8$ زینتر شده در دمای $1650^\circ C$

طبق روابط ۱ و ۲) وارد شبکه پریکلاز و کلسیا شده و جای خالی کاتیون منیزیم و کلسیم را بوجود می آورد.



بنابراین استفاده از اکسید آهن، به دلیل تشکیل جاهای خالی کاتیونی باعث افزایش نفوذ و نهایتاً باعث بهبود اتصالات بین ذرات و کاهش حفرات و تخلخلها در نمونه‌ها می شود که کاهش این مناطق که از تمایل به هیدراتاسیون بالایی برخوردار می باشند، منجر به بهبود مقاومت به هیدراتاسیون نمونه‌ها می شود. هم چنین در نمونه‌های هیدراته شده دارای اکسید آهن فازهای زود گداز بوجود آمده در دمای پخت نمونه‌ها به صورت مایع در مرزدانه‌ها حضور داشته و علاوه بر پوشاندن دانه‌ها و جلوگیری از هیدراتاسیون به صورت فیزیکی، به فرآیند پخت کمک نموده و سبب کاهش تخلخلها شده است.

۴- نتیجه گیری

۱- فاز کلسیا (CaO) به علت پیوند ضعیف تر Ca-O نسبت به Mg-O از تمایل به هیدراتاسیون بالاتری نسبت به فاز منیزیا (MgO) برخوردار می باشد.

۲- مطابق نتایج بدست آمده، بیشترین مقاومت در برابر هیدراتاسیون در بین نمونه‌های شامل نانو ذرات اکسید آهن، نمونه شامل ۸٪ وزنی (MC₃₅F₈) می باشد.

۳- افزودن نانو ذرات اکسید آهن به نمونه‌های منیزیا-دولومایی (MgO-CaO) شامل ۳۵٪ وزنی کلسیا (CaO) باعث تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین از قبیل CA و C₂F و C₃A شده است که تشکیل این فازها در دمای زیتتر نمونه‌ها باعث بهبود مکانیزم پخت از طریق فاز مایع می شود و با پوشش دانه‌های منیزیا (MgO) و کلسیا (CaO)، کاهش تخلخلها و مرزدانه‌ها منجر به افزایش مقاومت به هیدراتاسیون شده است.

در دیرگدازهای منیزیا-دولومایی، فاز CaO تمایل بالاتری به هیدراتاسیون نسبت به فاز MgO از خود نشان می دهد. علت این ارجحیت برای فاز CaO نسبت به MgO به این دلیل است که اگرچه هر دو فاز دارای ساختار مکعبی می باشند اما چون پیوند Mg-O استحکام بیش تری (۱/۵۵×۱۰^۵ J/mol) نسبت به CaO (۱/۳۳×۱۰^۵ J/mol) دارد، به خاطر شعاع یونی کم تر Mg²⁺ (۰/۷۸ nm) نسبت به Ca²⁺ (۰/۱۰۰ nm)، در نتیجه احتمال شکست پیوندها و ایجاد پیوند های جدید (O-H) در فاز CaO بیش تر است [۱۴-۱۶].

مقایسه تصاویر ریزساختاری این نمونه‌ها (شکل های ۵ و ۶) نشان دهنده رشد دانه‌های منیزیا و کلسیا با افزایش میزان افزودنی در مقایسه با نمونه بدون افزودنی می باشد. اندازه بیش تر دانه‌ها منجر به کاهش مرزدانه‌ها، نقاط تقاطع سه گانه و هم چنین پر کردن حفرات و تخلخلها، که از مکان‌های مستعد برای هیدراته شدن به شمار می آیند شده، که بهبود مقاومت به هیدراتاسیون نمونه‌ها را در پی داشته است. هم چنین رشد دانه‌ها، به علت نفوذ یون Fe در منیزیا و کلسیا، منجر به کاهش سطح ویژه (نسبت سطح به حجم) ذرات اصلی یعنی منیزیا و کلسیا شده که همین امر باعث افزایش مقاومت به هیدراتاسیون نمونه‌ها شده است.

FeO به طور کامل در MgO حل می شود که محلول جامد آن را مگنزئوسیت می نامند [۵-۱۵]. فاز منیزوفریت در حین سرمایش تا دمای اتاق از فاز مگنزئوسیت رسوب می کند که مقدار آن به علت ناچیز بودن توسط XRD مشخص نشده است. اما با استفاده از تصاویر SEM (نقطه D در شکل ۶) دیده شده است. از طرفی امکان تشکیل محلول جامد بین Fe₂O₃ با MgO در دمای زیر ۱۰۰۰ °C ثابت نشده است. هنگام سرمایش و تشکیل محلول جامد مقداری از آهن دو ظرفیتی به آهن سه ظرفیتی به عبارت دیگر، مقداری از FeO به Fe₂O₃ تبدیل می شود. آنگاه در اثر واکنش بین Fe₂O₃ با MgO فاز مگنزوفریت در درون پریکلاز رسوب می کند. این فاز (مگنزوفریت) در درون ذراتی از محلول جامد MgO.FeO رسوب می کند. به این ترتیب طی فرآیند زیتترینگ، در دمای ۱۶۵۰ °C و سرمایش، اکسید آهن

of nano -ZrO₂", Journal of the European ceramic society, Vol. 27, pp. 4633-4638, 2007.

[12] J. Lee, H. S. Choi & S. j. Lee, "effect of Fe₂O₃ addition on the hydration resistance of CaO", Journal of ceramic processing research, Vol. 13, No. 5, pp. 640-650, 2012.

[13] H. I. Moorkah & M. S. Abolarin, "investigation of the properties of locally available dolomite for refractory applicatios", Nigerian Journal Of Technology, Vol. 24, No. 1, 2005.

[14] G. M. Otham, M. A. Abuel & M. A. Serry, "Hydration – Resistant lime Refractories From Egyption lime Stone And Ilmenite Raw Materials", ceramics international, pp. 801-807, 2001.

[۱۵] م. جلالی، ا. نور بخش و ا. منشی، "اثر افزودن نانو اسپینل آلومینا-منیزیا بر مقاومت به هیدراتاسیون جرم های ریختنی بدون سیمان منیزیایی" فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال نهم، شماره دوم، تابستان ۱۳۹۴.

[۱۶] ح. پایدار و ج. طراح، "بررسی اثر افزودن TiO₂ بر کیفیت مخلوط رس های نسوز معادن سمیرم و قشلاق در ارتباط با کاربرد آن در صنعت نسوز"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال دهم، شماره اول، بهار ۱۳۹۵.

۵- مراجع

[۱] ز. نعمتی، کتاب دیرگدازهای سرامیکی، تهران دانشگاه صنعتی شریف، موسسه انتشارات علمی چاپ اول، ۱۳۸۲.

[2] F. kashaninia, H. sarpoolaky, R. Naghizade, A. R. Bagheri & A. R. Zamanipour, "improving hydration resistance of Magnesia –Doloma refractores by iron oxid addition", Iranian journal of material science & engineering, Vol. 8, No.4, 2011.

[۳] م. زراعتی، ح. سرپولکی، ف. گلستانی فرد، م. باوندچالی، ع. باقری، ع. پناهی، "بررسی پارامترهای موثر بر ساخت و نوع افزودنی بر زینتر منیزیا- دولومای مصرفی در صنایع فولاد"، سمپوزیوم فولاد ۸۹.

[۴] ا. کاظمی، "تاثیر افزودن زیرکونیا بر خواص دیرگدازهای منیزیا- اسپینلی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، سال ۱۳۸۱.

[5] M. Hadian & B. Nazari, "InfluEence of Mgnesia Addition on Hydration of Iranian Dolomite", Iranian Journal of Materials Science & Engineering, Vol. 7, 2010.

[6] K. Ghosh, B. Bhattacharya, H. S. Mukherjee, S. Tripathi & K. Das, "Effect of Fe₂O₃ On The Densification And Properties of Lime", Ceramics – Silikáty, pp. 70-74, 2003.

[7] G. M. Otham, M. A. Abuel & M. A. Serry, "hydration-resistant lime refractories from Egyption lime stone and ilmenite raw materials", ceramics international, pp. 801-807, 2001.

[8] S. Chen & P. Lu, "Improved Hydration Resistance of Synthesized Magnesia–Calcia Clinker by Surface Modification", J. Am. Ceram. Soc, Vol. 87, pp. 2164–2167, 2004.

[9] J. lee, H.S. Choi & S. j. Lee, "Effect of Fe₂O₃ Addition On The Hydration Resistance of CaO" , Journal of ceramic processing research, Vol. 13, No.5, pp. 6406-650, 2012.

[10] J. I. Prodriguez, B. Ferandez, J. C. Rendon, P. Pena & J. F. Valle, "Reaction Sintering of Mexican Dolomite – Zircon Mixtures", Bol. Soc. Esp. Ceram, Vol. 44, pp. 245-250, 2005.

[11] M. Chen, C. Lu & J. YU, "improvement in performance of MgO-CaO refractories by addition