

بررسی خواص جرم‌های سیلیسی کوبیدنی مصرفی در کوره‌های القایی فرکانس متوسط

حمیدرضا رضایی، رحیم نقی‌زاده، حسین سرپولکی و فرزین آریان‌پور

چکیده: در این تحقیق خواص و ویژگی‌های سه نوع جرم کوبیدنی سیلیسی ایرانی با یک نمونه جرم خارجی مقایسه شده است. بررسی خواص نمونه‌ها بر پایه اندازه‌گیری خواص فیزیکی (دانسیته و تخلخل)، مکانیکی (CCS)، حرارتی (STA)، فازی، شیمیایی و ریزساختاری نشان می‌دهد نمونه‌ای که حاوی ۳۴۶۹٪ درصد اکسید بور که بیشترین مقدار در بین سایر نمونه‌ها می‌باشد دارای خواص مکانیکی ضعیفی پس از پخت در 1450°C می‌باشد. همچنین ملاحظه گردید که استفاده از مواد اولیه سیلیسی مرغوب و با آهن آزاد کم و نیز افزودن مقادیر بهینه ترکیبات بور اثرات ویژه‌ای بر خواص خواهد داشت. بطوری‌که نمونه خارجی که حاوی اگریگیت‌های ذوبی سیلیس و مقدار آهن آزاد اندک است خواص مناسبی پس از پخت در دماهای بالا دارا می‌باشد. از طرفی بروز پدیده‌های انبساطی ناشی از استحاله‌های فازی کوارتز به کریستوبالیت در دماهای بالاتر از 1200°C و سپس انقباض ناشی از زینتر با تشکیل فازهای بوروسیلیکاتی از عوامل موثر بر خواص جرم‌های کوبیدنی سیلیسی در دمای بالا بوده است.

واژه‌های کلیدی: جرم کوبیدنی، سیلیس، کوره القایی، دیرگداز، خوردگی

جرم‌های کوبیدنی سیلیسی از نظر ترکیب شیمیایی خاصیت اسیدی داشته و بخش عمده‌ای از ترکیب آنها را SiO_2 تشکیل می‌دهد. همچنین این جرم‌ها می‌توانند حاوی مقادیر کمی از اکسیدهایی نظیر Al_2O_3 ، Fe_2O_3 ، CaO ، MgO و قلیایی‌ها باشند [5]. جدول ۱ آنالیز شیمیایی یک نوع جرم کوبیدنی سیلیسی را نشان می‌دهد [6].

جدول ۱. آنالیز شیمیایی یک نمونه جرم سیلیسی کوبیدنی

تجارتی [6]

اکسید	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	قلیایی‌ها
درصد وزنی	۹۸/۹	۰/۶	۰/۲	۰/۱	۰/۰۴	۰/۲

در ساختار سیلیس نسبت شعاع اتمی سیلیسیم به اکسیژن برابر $0/29$ و نقطه ذوب سیلیس خالص 1723°C است. همچنین هر اتم سیلیسیم با چهار اتم اکسیژن تشکیل یک چهار وجهی منتظم (تتراهدرال) می‌دهد [7]. سیلیس شامل سه فاز پایدار کریستوبالیت، کوارتز و تری‌دی‌میت می‌باشد. هر یک از این فازها دارای اشکال بلوری مختلفی بوده که در دماهای خاصی پایدار می‌باشند. تفاوت این اشکال در زاویه پیوندی اتم‌های سیلیسیم با اکسیژن است و بنابراین از نظر ساختار بلوری و دانسیته متفاوت هستند. بطور کلی فازهای دما پایین سیلیس دارای نظم کمتری می‌باشند. تبدیلات فازی سیلیس در سرعت‌ها، زمان‌ها و دماهای مختلف و به دو صورت

۱. مقدمه

دیرگدازهای بی‌شکل (منولیتیک) دسته وسیعی از مواد دیرگداز هستند که استفاده از آنها به دلیل روش‌های نصب سریع و آسان، کارپذیری مناسب، هزینه‌های تولید کمتر و عدم حضور درزهای اتصالی به سرعت در حال افزایش است [1]. طبقه بندی دیرگدازهای بی‌شکل بر اساس استانداردهای مختلف صورت می‌گیرد. تقسیم بندی مرسوم جرم‌های دیرگداز بر اساس روش‌های نصب و کاربرد به صورت محصولات ریختنی، کوبیدنی، پاشیدنی، ملات و جرم‌های تعمیراتی می‌باشد [2]. دیرگدازهای کوبیدنی دسته‌ای از جرم‌های منولیتیک هستند که نصب آنها با اعمال ضربه و با استفاده از تجهیزاتی نظیر کوبه‌های دستی و یا چکش پنوماتیک صورت می‌گیرد. این محصولات بر اساس نوع اگریگیت شامل انواع اسیدی و قلیایی بوده و درصد رطوبت آنها نسبت به سایر انواع نسوزهای بی‌شکل کمتر می‌باشد [3,4].

مقاله در تاریخ ۱۳۸۲/۱۱/۱۹ دریافت شده و در تاریخ ۱۳۸۲/۴/۸ به تصویب نهایی رسیده است.

حمیدرضا رضایی دانشیار دانشکده مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران،
hrezaie@iust.ac.ir

رحیم نقی‌زاده مربی دانشکده مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران.

حسین سرپولکی استادیار دانشکده مهندسی مواد دانشگاه علم و صنعت ایران.

فرزین آریان‌پور کارشناس ارشد مهندسی مواد، arian@iust.ac.ir

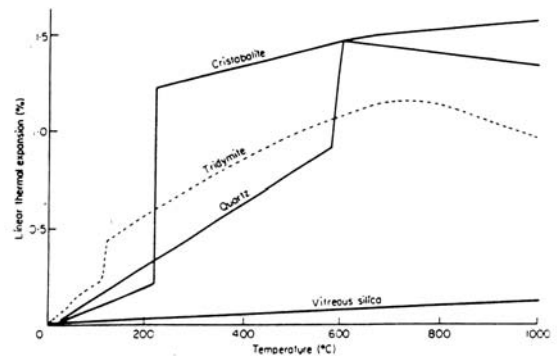
اکسیدبور فاقد آب تبلور نسبت به اسید بوریک متبلور از برتری نسبی در خواص برخوردار است. عدم وجود آب تبلور باعث کاهش زمان و سهولت عملیات زینتر جرم نسوز می‌گردد. در حوالی دمای 580°C ، B_2O_3 در ترکیب جرم کوبیده شده در جداره کوره ذوب می‌گردد. میزان اکسید بور باید به گونه‌ای انتخاب شود تا ضمن ایجاد چسبندگی و استحکام مطلوب جداره، مقاومت خوبی در برابر خوردگی و فشار مکانیکی مذاب و سرباره در دمای مورد نظر داشته باشد. میزان اسیدبوریک مصرفی در جرم‌های سیلیسی ۱ تا ۳ و میزان اکسیدبور ۰/۴ تا ۱ درصد است [6]. در ایران عمدتاً از اسید بوریک در مخلوط جرم‌های کوبیدنی سیلیسی استفاده می‌شود.

دانه‌بندی جرم‌های سیلیسی در محدوده ۰ تا ۶ میلی‌متر و محدوده آن متناسب با ظرفیت کوره و نوع جرم نسوز انتخاب می‌گردد. دانه‌بندی باید به گونه‌ای تنظیم شود تا حداکثر تراکم پس از کوبیدن بدست آید. حداکثر تراکم با در نظر گرفتن شکل دانه‌ها، از مخلوط نمودن دانه‌بندی‌های ریز، درشت و متوسط با درصد‌های مشخص بدست می‌آید [16]. جدول ۲ توزیع دانه‌بندی نوعی جرم سیلیسی را مطابق استاندارد BS نشان می‌دهد. بطور کلی بهتر است ترکیب نسوز شامل ۴۰ درصد ذرات ریز، ۲۰ درصد متوسط و ۴۰ درصد درشت باشد. دانسیته جرم نسوز قبل از کوبیدن در حدود $1/7 \text{ gr/cm}^3$ است که پس از کوبیدن مناسب به حدود $2/2 \text{ gr/cm}^3$ می‌رسد [6].

چنانچه توزیع دانه‌بندی مناسب نباشد، پدیده جدایش صورت گرفته و دانه‌های درشت‌تر در یک منطقه و دانه‌های ریزتر در ناحیه‌ای دیگر جمع می‌شوند و در نهایت موجب کاهش تراکم و مقاومت به خوردگی نسوز می‌گردد. در مناطقی که دانه‌های درشت‌تر جمع شده‌اند، به دلیل تخلخل زیاد احتمال نفوذ مذاب به داخل جداره وجود دارد. در محل‌هایی نیز که دانه‌های ریزتر جمع شده‌اند علاوه بر پایین بودن استحکام، پدیده کاهش نقطه ذوب در اثر غنی شدن منطقه از اسید بوریک و نیز پوسته‌ای شدن در سطح جداره روی می‌دهد.

مهمترین کاربرد جرم‌های سیلیسی کوبیدنی در ساخت جداره کوره‌های القایی ذوب چدن می‌باشد. بطور کلی مصرف ویژه این نوع دیرگدازها در کوره القایی در حدود 3 kg/ton می‌باشد. کوره‌های القایی برای ذوب فلزات بخصوص انواعی از فلزات غیر آهنی که احتیاج به تصفیه ندارند به کار برده می‌شوند [17]. جداره دیرگداز نصب شده، پس از زینتر شدن در کوره تشکیل سه لایه می‌دهد که در شکل ۲ مشخص می‌باشد. لایه زینتر شده لایه‌ای است که در تماس با مذاب می‌باشد و دانه‌های کوارتز در آن تبدیل به فاز کریستوبالیت شده‌اند. این دانه‌ها بوسیله فاز شیشه‌ای بوروسیلیکاتی به یکدیگر متصل شده‌اند. لایه پخته شده در پشت لایه زینتر شده قرار دارد و دانسیته و استحکام آن کمتر از لایه زینتر شده است.

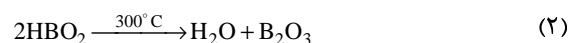
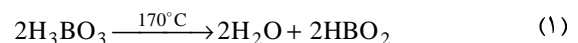
استحاله‌های جابجاساز (Displasive) و بازساز (Reconstructive) روی می‌دهد. استحاله‌های جابجا ساز سریع بوده و تنش‌های بالایی را در ساختار ایجاد می‌کنند [8, 9, 10]. در صورتی که استحاله‌های بازساز کند بوده و طی آن ساختمان کریستالی کاملاً دگرگون می‌شود. بنابراین در تهیه و کاربرد محصولات دیرگداز سیلیسی کنترل استحاله‌های فازی بسیار مهم می‌باشد. شکل ۱ نمودار انبساط حرارتی فازهای اصلی سیلیسی را نشان می‌دهد [11, 12].



شکل ۱. منحنی انبساط حرارتی فازهای اصلی سیلیسی [7]

در اثر حضور ناخالصی‌ها در ماده اولیه سیلیسی، وجود اکسیدهای مختلف می‌تواند باعث ایجاد تأثیرات خاصی بر سیلیسی در دماهای بالا گردد. به عنوان مثال اکسید آلومینیوم Al_2O_3 در حدود ۹ درصد وزنی با سیلیسی تشکیل یک ترکیب یوتکتیک می‌دهد که نقطه ذوب سیلیسی را از 1723°C به 1587°C می‌رساند. ضمناً تغییرات درصد مذاب با ترکیب شدید می‌باشد و توصیه شده است مقدار Al_2O_3 در جرم‌های سیلیسی کمتر از ۰/۶ درصد وزنی باشد [13, 14].

حضور اکسید کلسیم (CaO) تا ۲٪ وزنی تأثیر چندانی بر دیرگدازی SiO_2 ندارد. اما منطقه‌ای از جدایش فازی مایع را از حدود ۲ تا 28°C درصد وزنی CaO در دمای بیش از 1705°C نشان می‌دهد [15]. همچنین اکسید بور B_2O_3 تأثیر شدیدی بر کاهش نقطه ذوب سیلیسی دارد. وجود این ترکیب تا ۳/۴ درصد وزنی، نقطه ذوب سیلیسی را تا 1550°C کاهش می‌دهد. بنابراین از اکسید بور به عنوان گدازآور در ترکیب محصولات دیرگداز کوبیدنی سیلیسی استفاده می‌شود. به طوری که وجود ۰/۷ تا ۱ درصد وزنی B_2O_3 در حدود ۲۰ تا ۲۵ درصد وزنی فاز شیشه‌ای تشکیل می‌دهد که برای پر کردن فضای حفرات بین دانه‌ها کافی است [6]. یکی از منابع تأمین B_2O_3 در جرم‌های سیلیسی، اسید بوریک H_3BO_3 است. اسیدبوریک در دمای 170°C رطوبت خود را از دست داده و به HBO_2 تبدیل می‌شود و در دمای 300°C با از دست دادن مجدد آب به B_2O_3 تجزیه می‌گردد. این پدیده طبق واکنش‌های زیر صورت می‌گیرد:



جدول ۲. توزیع دانه‌بندی انواعی از جرم‌های سیلیسی تجارتي کوره‌های القایی (درصد وزنی)

Sample No. / BSI sieves	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10*
On 1/4in	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1/4in-7 mesh	36.0	2.0	5.0	4.5	5.5	2.5	2.5	5.5	1.5	14.0
7-25 mesh	53.5	13.0	20.0	22.5	19.0	18.0	18.0	2.0	13.5	38.0
25-72 mesh	3.0	11.0	10.5	11.0	10.0	10.0	10.0	11.5	11.5	8.0
72-150 mesh	4.5	47.0	34.0	37.5	38.0	37.0	37.0	39	46.0	18.0
Through 150 mesh	3.0	27.0	30.5	24.5	27.5	32.5	32.5	24	27.5	22.0

* : Standard grading

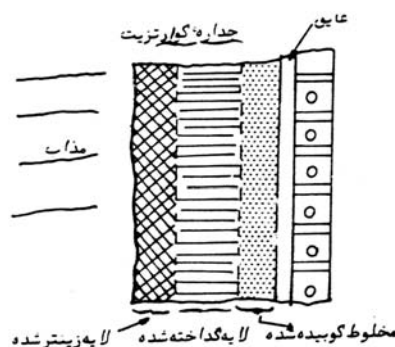
همچنین حضور اکسیدهای CaO و SiO_2 , Al_2O_3 , MgO در سرباره موجب ضخیم شدن جداره می‌گردد [21,23]. سایر عوامل مؤثر بر خوردگی جرم‌های سیلیسی مربوط به نوع کوره و شرایط اپراتوری است. این عوامل شامل میزان حرارت، طراحی زاویه مخروط شابلون و فرکانس کوره می‌باشند [21]. به طور کلی میزان خوردگی نسوز در کوره‌های فرکانس متوسط در اثر ایجاد حرارت در نزدیکی جداره بیشتر از کوره‌های فرکانس پایین است. در این تحقیق تاثیر نوع ماده اولیه سیلیسی و همچنین میزان افزودن ترکیبات بور بر خواص فیزیکی، مکانیکی و ریز ساختاری چند نوع جرم سیلیسی ایرانی و خارجی بررسی می‌شود.

۲. روش تحقیق و نتایج

به منظور مقایسه خواص جرم‌های سیلیسی کوبیدنی ایرانی و خارجی، یک نمونه جرم خارجی (کد A) و سه نمونه جرم ایرانی (کدهای B، C و D) که در صنایع ریخته‌گری و کوره‌های القایی ذوب چدن ایران استفاده فراوان دارند، انتخاب شده و مورد مطالعه قرار گرفتند.

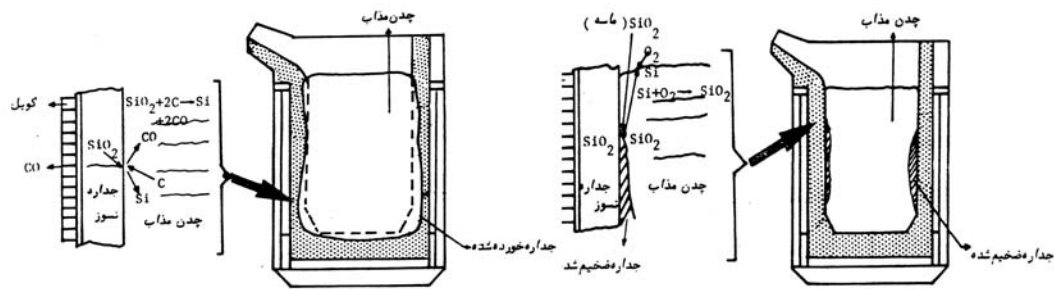
ابتدا درصد رطوبت آزاد نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM 95-C92، درصد آهن آزاد با استفاده از آهن‌ریا و روش تر، میزان پرت حرارتی (L.O.I) با حرارت دادن نمونه‌ها (۵ ساعت در 1100°C) و دانه‌بندی به روش خشک اندازه‌گیری و نتایج حاصل در جداول ۳ و ۴ گزارش شد. سپس به منظور شناسایی آگریتی‌های درشت، ابتدا در حدود ۱۰۰ گرم از هر نمونه را از الک مش ۱۰ عبور داده و سپس درصد جذب آب، وزن مخصوص و رنگ نمونه‌ها قبل و پس از حرارت دادن (۵ ساعت در 1450°C) بررسی شد. جدول ۵ مشاهدات حاصل از آزمایشات فوق را نشان می‌دهد. تعیین آنالیز شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از روش فلورسانس اشعه X (XRF Philips PW 1480) انجام شد. همچنین به منظور تعیین دقیق عنصر بور از روش ICP (ICP JY 138 Ultrace) استفاده شد. در نهایت آنالیز شیمیایی نمونه‌ها مطابق جدول ۶ تعیین گردید. به منظور شناسایی فازهای

در نهایت آخرین لایه، لایه پودری است که در آن تغییرات فازی صورت نگرفته و تمامی دانه‌ها به صورت کوارتز است. وجود این لایه سبب می‌شود تنش‌های حرارتی ایجاد شده در سایر لایه‌ها به حداقل رسیده و تخریب و تعویض جداره نیز به آسانی امکان‌پذیر باشد [18,19] و [۲۰].



شکل ۲. لایه‌های جداره دیرگداز سیلیسی کوبیده شده پس از زینتر در کوره [۲۰]

خوردگی جداره دیرگداز سیلیسی در کوره القایی به عوامل متعددی وابسته می‌باشد. عواملی که مربوط به کیفیت جرم نسوز است شامل دانه بندی، نحوه نصب، میزان تخلخل و نوع افزودنی‌هاست [21]. همچنین بار کوره در اثر عواملی چون نحوه بارگیری و نوع مذاب می‌تواند در میزان خوردگی مؤثر باشد. خوردگی ناشی از مذاب به دو صورت فیزیکی و شیمیایی صورت می‌گیرد. خوردگی شیمیایی طی واکنش‌های اکسیداسیون و احیای کوره و با بروز پدیده‌هایی چون نازک شدن جداره کوره در اثر انحلال و یا ضخیم شدن جداره در اثر جذب اکسیدها صورت می‌گیرد [19,22]. شکل ۳ تصویری شماتیک از پدیده‌های فرسایش و ضخیم شدن جداره را نشان می‌دهد. خوردگی فیزیکی مذاب نیز در اثر عواملی چون نفوذ مذاب، فرسایش و کنده شدن ذرات روی می‌دهد [19]. سرباره نیز عامل مؤثری در خوردگی جرم‌های سیلیسی است و در اثر حضور عوامل فرسایشی نظیر ترکیبات C، FeO و MnO باعث خوردگی جداره می‌گردد.



الف) نازک شدن در اثر فرسایش

ب) ضخیم شدن در اثر جذب اکسیدها

شکل ۳. تغییرات ضخامت جداره سیلیسی در کوره القایی [۲۰]

جدول ۳. درصد رطوبت آزاد، درصد آهن آزاد و درصد پرت

حرارتی نمونه‌ها

نمونه	رطوبت آزاد (%)	آهن آزاد (%)	پرت حرارتی (%)
A	۰/۵۵	۰/۰۷	۰/۱۹
B	۰/۲	۰/۰۹	۰/۳
C	۰/۱۷۵	۰/۱۵	۰/۲۴۵
D	۰/۳۸۷۵	۰/۱	۰/۴۲

جدول ۴. توزیع اندازه ذرات نمونه‌ها (درصد توزیع بین الک‌ها)

الک (مش)	اندازه (mm)	A	B	C	D
۲۷۰	۰/۰۵۳	۱۸/۸۳	۲۱/۹۳	۱۴/۸۱	۱۷/۹۴
۲۰۰	۰/۰۷۴	۲/۵۴	۱/۸۷	۳/۵۴	۳/۸۹
۱۴۰	۰/۱۰۵	۷/۰۴	۵/۸۱	۷/۳۵	۷/۹۸
۶۰	۰/۲۵	۱۲/۹۶	۱۲/۱۵	۷/۹۴	۱۴/۹۸
۳۰	۰/۵۹۵	۸/۱۹	۸/۷۵	۱۱/۱۷	۱۱/۵۳
۱۶	۱/۱۹	۱۹/۹۴	۱۴/۳۴	۱۲/۷۷	۶/۹۳
۱۰	۲	۸/۵۵	۱۰/۸۴	۹/۳۹	۸/۸۲
۱/۴ in.	۶/۳۵	۱۱/۹۵	۲۴/۳۱	۳۳/۰۳	۲۷/۹۳

به منظور بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی، عملیات نمونه‌سازی مطابق با استاندارد (BS 1902 Section 7:6 – 1987) و با استفاده از دستگاه مخصوص ساخت نمونه‌های آزمایشگاهی جرم کوبیدنی انجام شد. به منظور ساخت نمونه طبق دستور العمل این استاندارد لازم است تا از مقادیری چسب و رطوبت در فرمولاسیون جرم استفاده شود. بنابراین از ۲ درصد چسب کربوکسی متیل سلولز (CMC) به همراه ۵ درصد آب استفاده شد.

پس از آن نمونه‌ها با استفاده از خشک کن در دمای ۱۱۰°C و به مدت ۵ ساعت خشک شدند. عملیات حرارتی و پخت نمونه‌ها در کوره الکتریکی و در دماهای ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۴۵۰°C با سرعت ۱h/°C و ۱۵۰°C و ۵ ساعت نگهداری در دمای ماکزیمم انجام شد. ابتدا خواص فیزیکی نمونه‌ها (دانسیته بالک، تخلخل ظاهری و درصد جذب آب) طبق استاندارد (ATSM C20-97) از تعداد ۵ نمونه اندازه گیری و میانگین نتایج در جدول ۷ گزارش شد. سپس استحکام فشاری سرد (CCS) از تعداد ۵ نمونه از هر جرم با استفاده از دستگاه استحکام‌سنج مکانیکی (Schenk) مطابق با استاندارد (ASTM C133-97) اندازه‌گیری و در نهایت میانگین نتایج استحکام در منحنی شکل ۷ رسم گردید. همچنین تغییرات حجمی نمونه‌ها (ΔV) با اندازه‌گیری ابعاد قبل و پس از پخت محاسبه و در منحنی شکل ۸ ترسیم شد.

۳. تحلیل نتایج

همانطور که در جدول ۳ ملاحظه می‌گردد درصد رطوبت آزاد نمونه خارجی (A) در حدود ۰/۵۵ و نمونه‌های ایرانی کمتر از ۰/۴ درصد می‌باشد. این تفاوت‌ها عموماً ناشی از نوع مواد اولیه و افزودنی‌های مصرفی در ترکیب جرم می‌باشند. همچنین درصد پرت حرارتی (L.O.I) که یک ویژگی وابسته به میزان رطوبت و مواد فرار موجود در محصول است، در نمونه A کمتر از سایر نمونه‌ها است. درصد آهن آزاد نمونه خارجی در حد ۰/۰۷ درصد و نشان دهنده ورود آهن آزاد کمتر از تجهیزات خریداریش و مواد اولیه به محصول در فرآیند تولید است.

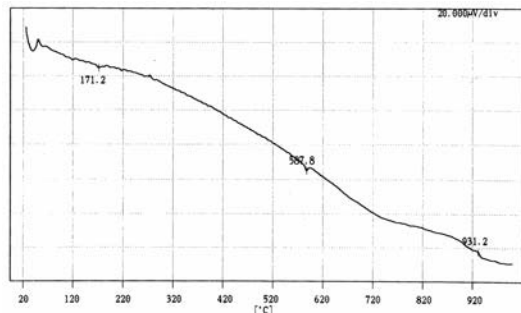
مینرالی موجود در نمونه‌ها از روش آنالیز پراش اشعه X (X-Ray Philips X-Pert) استفاده شد. شکل ۴ الگوهای حاصل از آزمایش پراش اشعه X را نشان می‌دهد. آزمایش آنالیز حرارتی به منظور مشخص نمودن تغییرات وزنی در اثر حرارت با استفاده از دستگاه (Shimadzu 50) انجام شد. شکل ۵ منحنی DTA نمونه ۱ و شکل ۶ منحنی‌های TG نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همچنین سطح ذرات درشت نمونه A و نیز ریزساختار نمونه‌های A و B پس از کوبیدن و قبل از پخت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM+EDS (Cambridge 360) مورد مطالعه قرار گرفتند. شکل ۹ آنالیز EDS از سطح ذرات سیلیسی نمونه خارجی و شکل ۱۰ تصویر SEM از سطح نمونه جرم خارجی (A) و ایرانی (B) را نشان می‌دهد.

جدول ۵. جرم مخصوص، جذب آب و رنگ اگریگیت‌های درشت قبل و پس از حرارت دادن

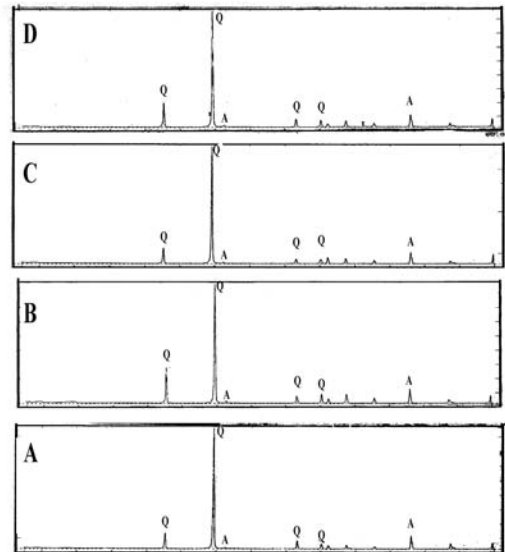
نمونه	قبل از پخت			بعد از پخت در دمای ۱۴۵۰ °C		
	رنگ	جرم مخصوص (gr/cm ³)	جذب آب (%)	جرم مخصوص (gr/cm ³)	رنگ	جذب آب (%)
A	خاکستری تیره	۲/۳	۳	۲/۳۳	خاکستری روشن	۶
B	سفید روشن	۲/۵	۲/۴۲	۲/۳۳	شیری	۹/۴۲
C	سفید روشن	۲/۲	۶/۴۲	۲/۳۳	سفید مات	۹
D	سفید با دانه‌های تیره	۲/۵	۵/۸۵	۲/۳۳	سفید با دانه‌های سیاه	۶/۸۵

جدول ۶. آنالیز شیمیایی عنصری به روش‌های ICP و XRF

نمونه / اکسید	A	B	C	D
SiO ₂	۹۷/۲	۹۸/۹	۹۸/۸	۹۷
Al ₂ O ₃	۱/۳	۰/۷۶	۰/۷۸	۱/۶
MgO	۰/۹۶	۰/۰۸۱	۰/۰۷۸	۰/۱۳
Fe ₂ O ₃	۰/۰۷۱	۰/۰۳	۰/۰۷۴	۰/۱
CaO	۰/۱۷	۰/۱۳	۰/۰۹۷	۰/۰۲۲
Na ₂ O	۰/۰۹	۰/۰۵۴	۰/۰۷۴	۰/۰۴۶
K ₂ O	۰/۰۵۶	۰/۰۳۵	۰/۰۵۲	۰/۲۴
MnO	۰/۱۳	۰/۰۱۲	۰/۰۱۶	۰
TiO ₂	۰/۰۲۴	۰	۰	۰/۰۱۸
B ₂ O ₃ (ICP)	۰/۱۸۹۱	۰/۱۷۲۸	۰/۱۷۹۵	۰/۳۴۶۹



شکل ۵. منحنی DTA نمونه A



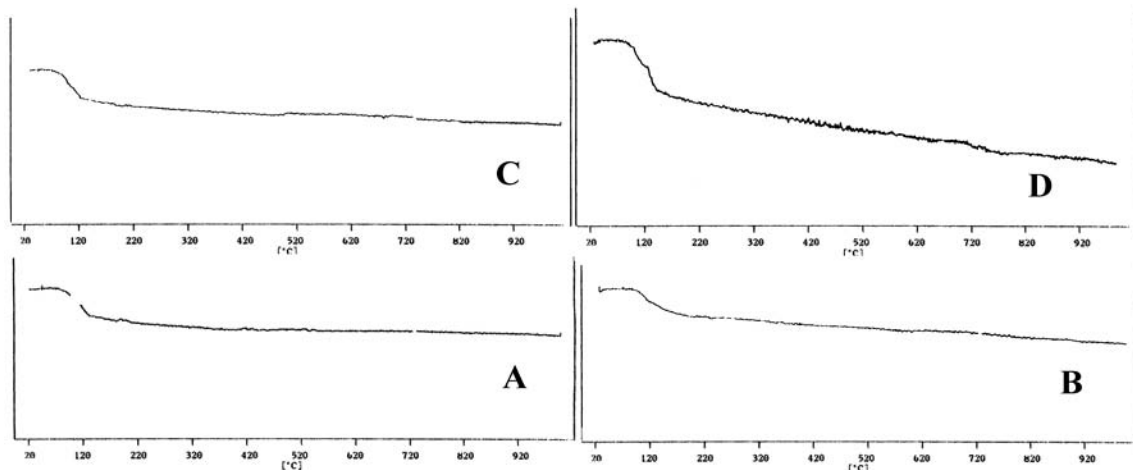
شکل ۴. الگوهای پراش اشعه X نمونه‌ها (Q=Quartz A=Albite)

در حد مناسب است و توزیع ذرات نمونه‌های B و C درشت و نمونه D ریز است. وجود این تفاوت‌ها از عوامل موثر بر استحکام فشاری سرد (CCS) پس از کوبیدن خواهد بود. ذرات درشت سیلیس در نمونه‌های ایرانی معمولاً سفید و یا شیری رنگ هستند. اما در نمونه خارجی این ذرات به رنگ خاکستری روشن است و حالت ذوبی دارد. آنالیز شیمیایی نقطه‌ای با تکنیک EDS از سطح ذرات سیلیس نمونه خارجی (شکل ۹(C)) نشان دهنده خلوص بسیاری بالای ذرات و عدم حضور ناخالصی‌های قابل توجه است. امروز، نه فقط رنگ ذرات سیلیس، بلکه نوع کوارتزیت از لحاظ ریزساختار، سرعت واکنش‌ها و ناخالصی از نظر تولید کنندگان جرم‌های کوبیدنی مهم می‌باشد. بطور کلی سرعت استحاله‌های فازی در نمونه A کمتر از سایر نمونه‌ها است که ناشی از باند سیمانی سیلیس در کوارتزیت است.

جدول ۴ توزیع اندازه ذرات (PSD) نمونه‌ها را نشان می‌دهد. واضح است که در توزیع دانه‌بندی نمونه‌ها تفاوت‌هایی وجود دارد. در مقایسه با الگوی توزیع دانه‌بندی به صورت ۴۰٪ دانه ریز، ۲۰٪ متوسط و ۴۰٪ درشت، می‌توان نتیجه گرفت که دانه‌بندی نمونه A

جدول ۷. نتایج حاصل از آزمایشات خواص فیزیکی

نمونه	خواص		دانسیته بالک (gr/cm ³) پ		جذب آب (%)	
	تخلخل ظاهری (%)		۱۰۰۰°C	۱۴۵۰°C	۱۰۰۰°C	۱۴۵۰°C
A	۲۲/۶۸	۲۴/۳۵	۱/۸۵	۱/۶۹	۱۲/۲۵	۱۴/۲۶
B	۲۱/۳۷	۲۴/۷۵	۱/۸۹	۱/۶۸	۱۱/۳۱	۱۴/۷۹
C	۲۲/۱	۲۵/۴۴	۱/۸۷	۱/۶۸	۱۱/۵۹	۱۵/۱۲
D	۲۱/۴۲	۲۴/۹۸	۱/۹	۱/۷	۱۱/۲۷	۱۴/۶

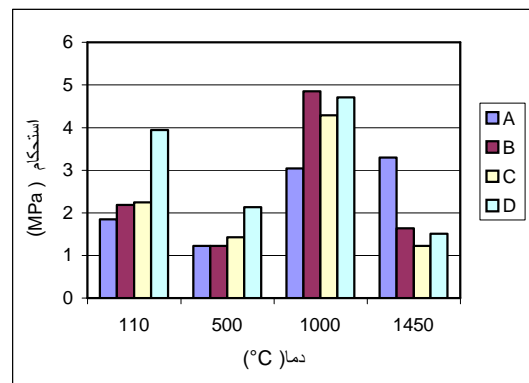


شکل ۶. منحنی TG نمونه‌های A، B، C و D

صورت ناخالصی است و درون دانه‌ها قرار گرفته است. همچنین مقدار B_2O_3 که با استفاده از روش ICP معین شده است در نمونه‌های A، B و C در حدود ۰/۱۸ ولی در نمونه D بسیار بالا و معادل ۰/۳۴۶۹ درصد است.

الگوهای پراش اشعه X نمونه‌ها (شکل ۴) تقریباً مشابه یکدیگر است و با توجه به دقت دستگاه XRD در تشخیص فازها، هیچ نوع فاز ناخالصی مشاهده نمی‌شود و فاز عمده تشکیل دهنده نمونه‌ها کوارتز (SiO_2) می‌باشد.

به منظور مشخص نمودن نوع ماده اولیه حاوی اکسید بور و اثرات آن بر استحکام، تمامی نمونه‌ها از نظر آنالیز حرارتی مورد مطالعه قرار گرفتند. در منحنی DTA نمونه خارجی (شکل ۵) پیک‌های گرمای تجزیه اسیدبوریک در دمای $170^\circ C$ و استحاله α به β کوارتز در دمای $587^\circ C$ قابل تشخیص می‌باشد. بررسی منحنی TG نمونه خارجی (شکل ۶A) نشان می‌دهد که میزان پرت حرارتی در $100^\circ C$ معادل ۰/۴٪ است که به تدریج به ۰/۳ درصد در $120^\circ C$ می‌رسد. پس از تجزیه اسیدبوریک میزان کاهش وزن آن ۴۳/۶ درصد است و بنابراین مقدار اسید بوریک نمونه خارجی در حدود ۰/۴-۰/۷ درصد پیش‌بینی می‌شود. بطور کلی افت وزنی (L.O.I) متناسب با میزان رطوبت آزاد و تجزیه اسیدبوریک می‌باشد. اسید بوریک واکنش پذیر ماده‌ای آمورف است و در $500^\circ C$ شروع به نرم شدن می‌کند. این ترکیب در $700-1000^\circ C$ با سطح سیلیکا واکنش می‌کند و باعث تشکیل فاز شیشه‌ای بورو سیلیکاتی



شکل ۷. استحکام فشاری سرد نمونه‌های ایرانی و خارجی

جدول ۵ تغییرات برخی از خواص فیزیکی اگرگیتهای درشت نمونه‌ها را در اثر حرارت نشان می‌دهد. ملاحظه می‌گردد حرارت دادن اگرگیتهای درشت در دمای $1450^\circ C$ ، تغییر رنگ و افزایش درصد جذب آب را در پی خواهد داشت. همچنین جرم مخصوص ذرات پس از پخت در حدود $2/3 \text{ gr/cm}^3$ می‌باشد که نزدیک به دانسیته تئوریک فاز کریستوبالیت است.

آنالیز شیمیایی نمونه‌ها (جدول ۶) نشان می‌دهد که سیلیس اصلی‌ترین جزء تشکیل دهنده آنها است و به مقدار بیش از ۹۷ درصد وزنی در ترکیب حضور دارد. همچنین مجموع اکسیدهای قلیایی کمتر از ۰/۳ درصد می‌باشد. حضور Fe_2O_3 بیشتر و آهن آزاد کمتر در نمونه A نشان می‌دهد که آهن موجود در آن بیشتر به

نمونه‌های ایرانی سریع‌تر و شدیدتر از نمونه خارجی روی می‌دهد و تحت تأثیر نوع کوارتزیت اولیه می‌باشد. از طرف دیگر زینتر ذرات سیلیس و حضور ماده کمک زینتر اسیدبوریک به هنگام پخت نمونه‌ها در 1450°C عاملی در جهت افزایش استحکام در تمامی نمونه‌ها می‌باشد. با این حال، با وجود زینترینگ بهتر نمونه‌های ایرانی در اثر وجود اسیدبوریک بیشتر، غلبه تشکیل میکروتترک‌های ناشی از استحاله‌های فازی، باعث کاهش شدید استحکام این نمونه‌ها در مقایسه با نمونه خارجی پس از پخت در دماهای بالا می‌گردد.

تصاویر SEM با بزرگنمایی $250\times$ از سطح نمونه خارجی (شکل ۹) نشان می‌دهد که کوارتز موجود در آن از نوع بسیار ریزدانه (Cryptocrystalline) و در نمونه ایرانی از نوع درشت دانه می‌باشد. همچنین رگه‌هایی از سیمان سیلیسی در بین ذرات کوارتز قابل مشاهده است.

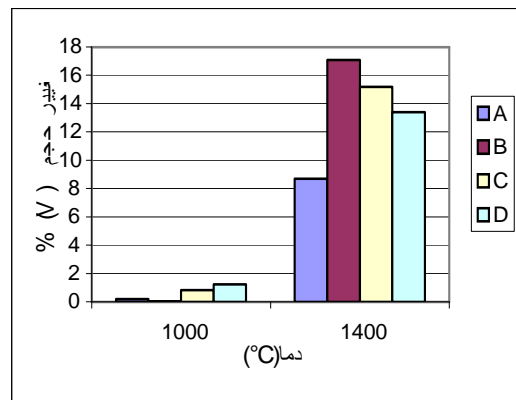
۴. نتیجه‌گیری

بررسی خواص نمونه‌های مختلف ایرانی و خارجی جرم‌های کوبیدنی سیلیسی آشکار می‌سازد که حضور اکسید بور در مقادیر بالاتر از $0/2\%$ درصد می‌تواند منجر به افت شدید خواص مکانیکی پس از پخت گردد. هم‌چنین حضور این ترکیب در مقادیر زیاد موجب تشکیل شدید فازهای شیشه‌ای، تضعیف اتصال بین اگریگیت‌ها و در نهایت کاهش مقاومت به خوردگی نسوز خواهد گردید. از طرفی توزیع دانه‌بندی مناسب اگریگیت‌ها و استفاده از مقادیر بهینه بایندر باعث بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی پس از نصب و در دماهای میانی خواهد بود. هم‌چنین استفاده از اگریگیت‌های ذوبی سیلیس باعث کاهش انبساط‌های حرارتی و افزایش مقاومت به شوک حرارتی و تنش می‌گردد. در حالی که استفاده از کوارتزیت به‌عنوان ماده اولیه اصلی در ساخت این محصولات موجب کاهش شدید استحکام در اثر وقوع استحاله‌های فازی سیلیس و تغییر حجم ناشی از آن می‌گردد.

مراجع

- [1] Shikano H., *Refractories Handbook*, Technical Association of Refractories, Japan, 1998.
- [2] ISO R836-68, *Vocabulary for the Refractories Industry*, First Edition.
- [3] DIN 51060-75, *Refractory Ceramic Materials*, Definitions.
- [4] ENV 1402-1-94, *Unshaped Refractory Products*, Part 1: Introduction and Definitions.
- [5] Neaman R., *Refractory Lining in Induction Furnace for Holding of Cast Iron, Metal Casting and Surface Finishing*, Jan., 1996.

می‌گردد [21]. در منحنی‌های TG نمونه‌های ایرانی (شکل‌های B-6، C-6، D-6) نیز افت وزنی مربوط به خروج آب آزاد در 100°C و خروج آب اسیدبوریک در 170°C قابل تشخیص است.



شکل ۸. منحنی تغییرات حجمی (ΔV) نمونه‌های ایرانی و خارجی پس از پخت در 1000°C و 1450°C

بطور کلی همه نمونه‌ها در اثر اعمال حرارت تا 200°C در حدود $0/8\%$ درصد افت وزنی نشان می‌دهند که مربوط به خروج آب آزاد، آب اسیدبوریک و مواد فرار (در صورت وجود) است. با توجه به نتایج حاصل از آزمایشات خواص فیزیکی (جدول ۷) ملاحظه می‌گردد که دانسیته تمامی نمونه‌ها پس از پخت در 1450°C نسبت به 1000°C کاهش داشته است. این امر با در نظر گرفتن افزایش حجم نمونه‌ها در اثر حرارت (شکل ۸) قابل پیش‌بینی است.

بررسی نتایج حاصل از اندازه‌گیری استحکام فشاری سرد (CCS) نمونه‌ها (شکل ۷) نشان می‌دهد این ویژگی به شدت وابسته به توزیع اندازه ذرات (PSD) به دلیل تأثیر آن روی تراکم ذرات و نوع و میزان افزودنی‌ها است. کاهش استحکام نمونه‌ها در 500°C مربوط به سوختن و خارج شدن بایندرهای آلی و افزایش استحکام در 1000°C مربوط به پدیده زینترینگ و اثر کمک زینترها (اسیدبوریک) است. همانطور که در مورد نمونه D ملاحظه می‌گردد، مقدار بسیار بالای اسیدبوریک باعث افزایش شدید استحکام در 1000°C شده است.

تغییرات استحکام و حجم نمونه‌ها پس از پخت در 1450°C وابسته به دو پدیده استحاله‌های فازی و زینتر ذرات است. استحاله کوارتز به کریستوبالیت و تردیمیت در اثر یک پدیده بازساز از دمای 1200°C شروع می‌شود. میزان تغییرات حجمی (ΔV) این پدیده $1/3\%$ است و می‌تواند باعث ایجاد میکروتترک و در نهایت کاهش استحکام نمونه‌ها گردد. همانطور که در شکل ۷ ملاحظه می‌گردد، کاهش استحکام پس از پخت در دمای 1450°C در تمامی نمونه‌ها روی می‌دهد. مطابق با نمودار شکل ۸ تغییرات حجمی (ΔV) پس از پخت در 1450°C در نمونه A در حدود 8% و در نمونه‌های ایرانی بالاتر از 13% درصد می‌باشد. به عبارت دیگر استحاله‌های فازی در

[16] Chester J.H., "Refractories for Iron & Steel Making", Metal Society, London, 1974.

[17] Quickendon C.W., "Environmental Benefits of Induction Melting", Foundryman, pp. 341-433, 1991.

[18] Wilford C.W., Stevenst R., "Study of the Reaction Between Silica in a Coreless Furnace lining and three Typical Slag Materials", Foundry Trade Journal, April, 23, 1981.

[19] Poporic Z.V., "The Type of Corrosion of Refractory in Coreless Induction Furnace", Foundryman, pp. 327-330, 1991.

[۲۰] حاجی ا. «آسیبهای شیمیایی جداره های سیلیسی کوره های القایی»، ریخته گری، شماره ۴، ۱۳۶۴.

[21] Williams D.C., Ko Y.H., "Elephant's foot Erosion: A Phenomenon in Coreless Induction Furnace", AFS Transaction, No. 111, p. 227-231, 2000.

[22] Doza D.K., "Silica Dry Ram Refractory Trouble shooting Guide", AFS Transactions, 190, pp. 1011-1014, 1994.

[23] Williams D.C., "Effects of Iron Slag on Refractories in Coreless Induction Furnace", ASF Transactions, 146, pp. 435-436, 1994.

[6] Miles L.J., "Refractories for Induction Furnaces", the Foundryman, p. 66-70, 1989.

[7] Kingery W.D., "Introduction to ceramics", 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1976.

[8] Goswami G., Panda J.D., "X-ray Diffractometric Determination of Tridymite in Silica Refractories", Interacem, Vol. 49, No. 5, 2000.

[9] Zamboni A., Califaris M.G., "Silica Brick-a 15 Years in service: Critical Study", Interacem, Vol. 46, No.3, 1997.

[10] Brunk F., "Silica Refractories", CN Refractories, Vol.5, No.1, 2001.

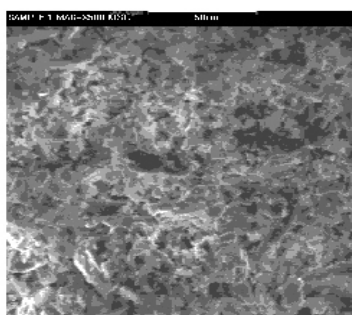
[11] Grayson M., "Encyclopedia of Glass, Ceramics, Clay and Cement", John Wiley & Sons, 1984.

[12] Schneider S.J., "Engineering Materials Handbook, Vol.4- Ceramics and Glasses", ASM International, 1987.

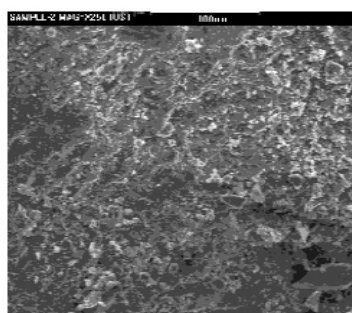
[13] Rath S.R., "Phase Diagram for Ceramists", Vol. IV, American Ceramic Society, Ohio, 1984.

[14] Neaman R., Snowden M., "Silica Versus Alumina Lining in Coreless Induction Furnace", Metal Casting and Surface Finishing, Sep., 1995.

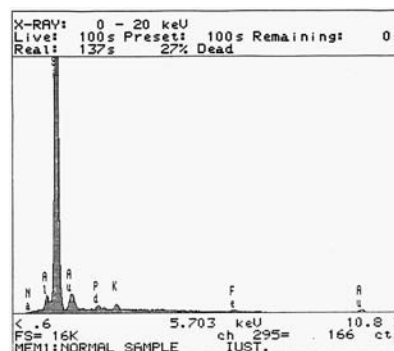
[15] Bergeron C.G., Risbund S. H., "Introduction to Phase Equilibria in Ceramics", American Ceramic Society, Ohio, 1984.



A



B



C

شکل ۹. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه جرم خارجی (A)، ایرانی (B) و آنالیز EDS از سطح ذرات سیلیس نمونه خارجی (C) (بزرگنمایی x۲۵۰)