

تأثیر انواع منیزیا بر خواص جرم‌های ریختنی آلومینا- منیزیا

محسن امین، مجید نادرپور، حسن لائج

مرکز تحقیقات شرکت فرآورده‌های نسوز پارس

h_laeh@yahoo.com

چکیده: در تحقیق حاضر تأثیر خلوص منیزیا بر خواص جرم‌های ریختنی آلومینا- منیزیا مورد بررسی قرار گرفته است. به این منظور از چهار نوع منیزیا با خلوص مختلف و با نسبت C/S متفاوت در ترکیب یک نوع جرم ریختنی آلومینا- منیزیا استفاده گردید و پس از مخلوط سازی با آب تست جریان‌یابی انجام گرفت. پس از تهیه نمونه‌ها، خشک کردن در دمای ۱۱۰°C و پخت آنها در دمای ۱۵۵۰°C خواص فیزیکی و مکانیکی شامل دانسیته بالک و تخلخل ظاهری و استحکام فشاری سرد مورد بررسی قرار گرفت. همچنین بررسی‌های فازی و ریزساختاری به منظور بررسی فازهای تشکیل شده و نقش آنها بر خواص این جرم‌ها صورت گرفت. نتایج نشان می‌دهد نسبت C/S و ناخالصی‌های موجود در انواع منیزیا بدلیل تشکیل فازهای مختلف تأثیر زیادی بر خواص جرم‌های مذکور دارد.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر دیرگدازهای بی‌شکل، بویژه جرم‌های ریختنی آلومینا- منیزیا کاربرد گسترده‌ای در صنایع فولاد سازی پیدا کرده‌اند. خواصی همچون مقاومت به خوردگی مناسب در برابر مذاب و سرباره، مقاومت مناسب در برابر تنش‌های حرارتی و مکانیکی که به علت حضور و تأثیر فاز اسپینل آلومینا منیزیا می‌باشد منجر به گسترش روزافزون این جرم‌ها در صنایع فولادسازی و همچنین سایر صنایع متالورژیکی گردیده است [۵]. علاوه بر این کاهش هزینه‌های تعمیرات نسوز، عدم ایجاد ناخالصی در فولاد و کمک به تولید فولادهای تمیز و همچنین حفظ محیط زیست بواسطه کاهش دور ریز آجرهای فرسایش یافته از دیگر دلایل استفاده از این جرم‌ها می‌باشد. جرم‌های ریختنی آلومینا منیزیا عمدتاً از دو فاز اصلی آلومینا و اسپینل تشکیل شده‌اند. فاز اسپینل در اثر افزودن منیزیا به آلومینا و به صورت درجا (in-situ) تشکیل می‌شود. تشکیل اسپینل درجا و انبساط ناشی از آن (که حدود ۸٪ می‌باشد) باعث کاهش تخلخل‌ها شده و بنابراین نفوذ مذاب درون جرم را کاهش می‌دهد. همچنین تشکیل فاز هگزاآلومینات کلسیم (CA6) که ساختار سوزنی شکل و دیرگدازی نسبتاً بالایی دارد منجر به بهبود خواص جرم شده و در تقابل با سرباره با میزان سیلیس بالا منجر به افزایش مقاومت به خوردگی جرم می‌گردد [۷]. با توجه به موارد ذکر شده،

خلوص منیزیای مورد استفاده به عنوان یکی از اجزاء تشکیل دهنده اسپینل و بدلیل تأثیر آن بر سایر ویژگی‌های جرم از جمله جریان‌یابی، گیرش جرم، مقاومت به هیدراتاسیون، کنترل انبساط ناشی از تشکیل اسپینل و همچنین تشکیل فازهای ناشی از ناخالص‌های موجود در آن باید مورد نظر قرار گیرد. در این مقاله سعی شده است تا تأثیر خلوص منیزیا بر رفتار جریان‌یابی و همچنین خواص فیزیکی و مکانیکی جرم‌های ریختنی آلومینا- منیزیا مورد بررسی قرار گیرد.

۲- روش تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل، آلومینای تبولار (Alutab شرکت آلکان فرانسه)، سیمان سکار ۷۱ (شرکت لافارژ فرانسه)، میکروسیلیس (شرکت فروسیلیس ایران)، آلومینای راکتیو (شرکت Indal هند) و چهار نوع منیزیا اعم از منیزیای ۹۷ چین، منیزیای ۹۵ چین، منیزیای ترکیه و منیزیای ندمگ می‌باشد. آنالیز شیمیایی مواد اولیه مورد استفاده در جدول شماره ۱ ارائه شده است. همچنین آنالیز شیمیایی و فازی ۴ نوع منیزیای استفاده شده به همراه نسبت C/S آنها در جدول شماره ۲ آمده است. ترکیب انتخابی جهت نمونه‌ها در جدول شماره ۳ ارائه شده است.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی مواد اولیه مورد استفاده

Fe magnetic	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	SiO ₂	
≤ ۰/۰۲	-	-	۹۹/۵	-	-	≤ ۰/۴	-	≤ ۰/۰۹	آلومینای تبولار
-	۰/۰۲۰	-	۹۹/۵	-	۰/۰۰۶	۰/۳۵	-	۰/۰۱۸	آلومینای ری اکتیو
-	۰/۴-۲	۲-۲/۳	۰/۵-۱/۷	۰/۱-۰/۹	-	-	-	۸۵-۹۵	میکروسیلیس
-	< ۰/۳	< ۳۱	۶۸/۵	< ۰/۵	< ۰/۲۵	< ۰/۵	< ۰/۳	< ۰/۸	سیمان سکار ۷۱

جدول ۲- آنالیز شیمیایی انواع منیزیای مورد استفاده

منیزیای ۹۵ چین	منیزیای ۹۷ چین	منیزیای ۹۶ ترکیه	منیزیای ۹۸ ندمگ	
آنالیز شیمیایی				
۹۵	۹۷/۲	۹۷/۲۷	۹۸/۵	MgO (%)
۰/۴	۰/۱	۰/۱	-	Al ₂ O ₃ (%)
۱/۸	۰/۷	۰/۶	۰/۲	SiO ₂ (%)
۰/۸	۰/۵	۰/۶	۰/۳	Fe ₂ O ₃ (%)
۱/۳۴	۱/۳	۱/۲۵	۰/۶	CaO (%)
۰/۷۴	۱/۸۵	۲/۰۸	۳/۲	C/S



جدول ۳- ترکیب نمونه‌های تهیه شده

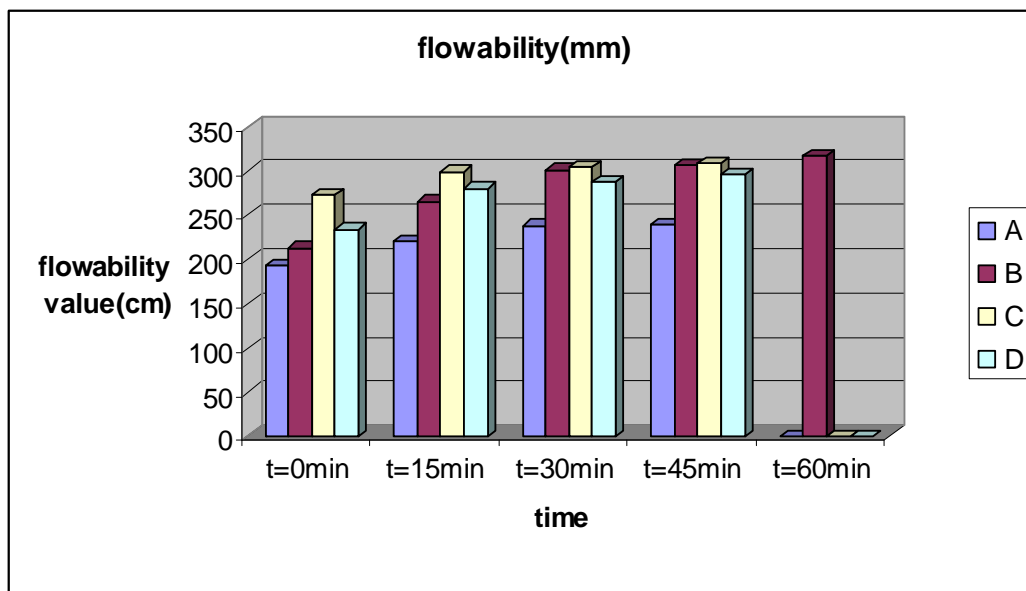
نمونه				مواد اولیه
D	C	B	A	
	۸۲٪			آلومینای تبولار
	۴٪			سیمان سکار
	۸٪			آلومینای راکتیو
	۱٪			میکروسیلیس
	۰/۳٪			روانساز
۹۵ چین	ترکیه	۹۷ چین	ندمگ	منیزیا
۵٪				
۴/۶	۴/۶	۴/۹	۵	مقدار آب لازم برای حصول جریان یابی یکسان

عملیات مخلوط سازی در میکسر هوبارت انجام شد. تست جریان‌یابی بلافاصله و همچنین بعد از زمان‌های مختلف پس از مخلوط سازی و با در نظر گرفتن کارپذیری لازم بر اساس استاندارد JIS انجام گرفت. شکل‌دهی نمونه‌ها در قالب‌هایی با ابعاد $50 \times 50 \times 50$ mm و $25 \times 40 \times 140$ mm صورت گرفت. پس از آن خشک کردن نمونه‌ها در دمای 110°C و پخت آنها در دمای 1550°C انجام شد. اندازه‌گیری خواص فیزیکی شامل دانسیته بالک، تخلخل ظاهری و همچنین استحکام فشاری سرد نمونه‌ها بر اساس استاندارد JIS بررسی گردید. تست خوردگی با روش بوتله و با استفاده از سرباره پاتیل در دمای 1650°C انجام گرفت. همچنین بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از میکروسکپ الکترونی (SEM) صورت پذیرفت.

۳- نتایج و بحث

نتایج تست جریان پذیری در شکل ۱ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود نمونه C دارای بیشترین و نمونه A دارای کمترین میزان جریان پذیری می‌باشد. با توجه به اینکه منیزیای مورد استفاده در نمونه A (منیزیای ندمگ) دارای C/S تقریباً ۳ می‌باشد، مقداری آزاد CaO در آن وجود دارد که این آهک آزاد می‌تواند باعث بالا رفتن نسبت $\text{Ca}^{+2}/\text{Al}(\text{OH})_4^-$ در نمونه‌ها شود. از آنجا که با بالا رفتن این نسبت، رسوب فازهای با زمان گیرش کوتاه، همانند C_3AH_6 و C_2AH_8 بیشتر می‌شود این امر می‌تواند باعث کاهش زمان گیرش و کاهش جریان پذیری گردد [۶]. همچنین منیزیای ترکیه بدلیل وجود فازی چون C_4AF که فضاهای بین دانه‌ای را پر می‌کند دارای مقاومت به هیدراته شدن بالاتری بوده و بنابراین آب اضافه شده به جای واکنش با منیزیا و تشکیل فاز بروسیت ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)، می‌تواند باعث جریان‌پذیری بهتر جرم گردد و در نتیجه مقدار آب کمتری برای سیالیت مورد نیاز می‌باشد [۴ و ۳]. مرزدانه و مواضع بین دانه‌ای به علت تأمین انرژی برای انجام واکنش، مکان مناسبی برای هیدراته شدن می‌باشد بنابراین قرار گرفتن فاز C_4AF در مرزدانه و مواضع بین دانه‌ای در نمونه‌های حاوی منیزیای ترکیه

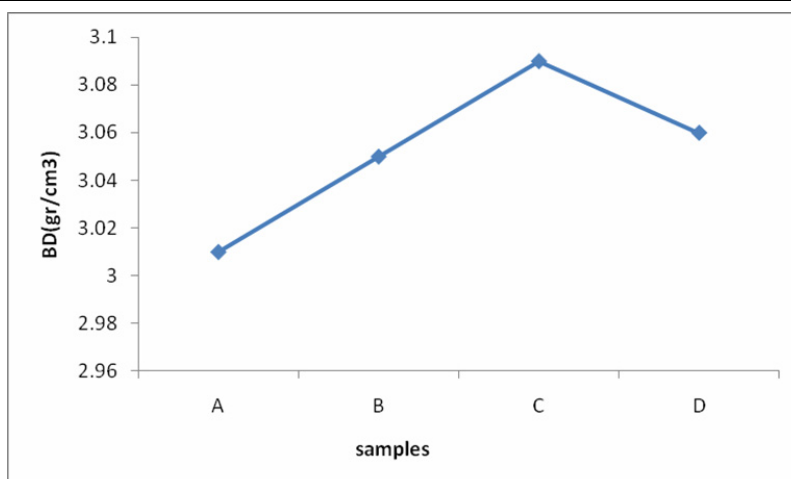
می‌تواند باعث کاهش تمایل به هیدراتاسیون گردد. از سوی دیگر وجود ذرات میکروسیلیس عاملی جهت سیالیت بهتر جرم و افزایش جریان پذیری می‌باشد، زیرا ذرات آلومینای تبولار به صورت تخت می‌باشند و جریان‌پذیری خوبی ندارند و ذرات میکروسیلیس می‌تواند مابین ذرات قرار گیرد و باعث لغزیدن ذرات بر روی یکدیگر گردد. در نمونه‌هایی که منیزیای مورد استفاده مقاومت به هیدراتاسیون پایین‌تری دارد، میکروسیلیس با آب واکنش کرده و اسید HSiO_3 به وجود می‌آورد. این اسید با بروسیت واکنش کرده و یک لایه غیر قابل نفوذ و غیر قابل انحلال به نام MgHSiO_4 بر روی سطح ذرات MgO به وجود می‌آورد، که تشکیل این لایه واکنش هیدراتاسیون را کند می‌کند. در واقع واکنش HSiO_3 و $\text{Mg}(\text{OH})_2$ و تشکیل MgHSiO_4 یک پوشش ضد آب را پدید می‌آورد که باعث می‌شود واکنش آب با MgO کند گردد. در نتیجه میکروسیلیس به جای اینکه نقش روان کننده را ایفا کند، صرف تشکیل لایه محافظ برای جلوگیری از هیدراتاسیون می‌گردد و جریان پذیری کاهش پیدا می‌کند. به همین دلیل است که منیزیای کوماش که دارای جریان پذیر بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد.



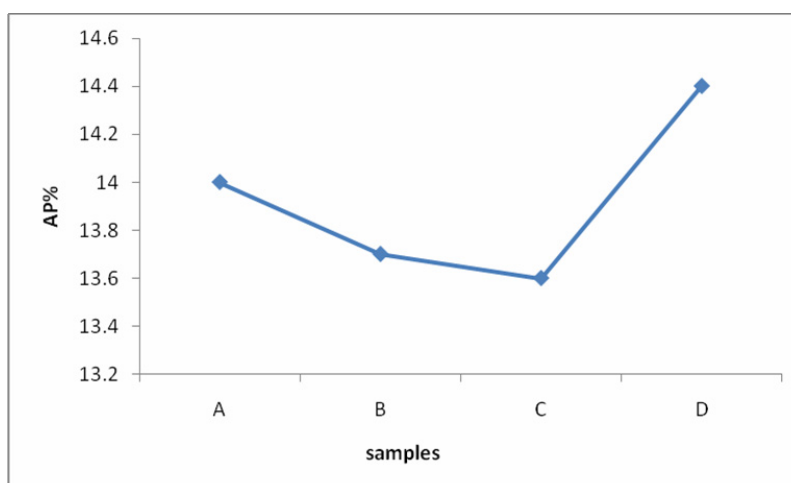
شکل ۱- نتایج تست جریان پذیری

نتایج دانسیته بالک، تخلخل و استحکام فشاری سرد پس از خشک شدن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در شکل‌های ۲، ۳ و ۴ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود نمونه C دارای دانسیته و استحکام فشاری سرد بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد. با توجه به تأثیر میزان آب روی دانسیته و استحکام نمونه‌های خشک شده و با توجه به اینکه در مورد نمونه C مقدار آب کمتری جهت حصول سیالیت مناسب در مقایسه با دیگر نمونه‌ها استفاده گردید، لذا می‌توان گفت نسبت C/S منیزیای استفاده شده بدلیل تأثیر بر روی میزان آب مصرفی خواصی چون دانسیته و استحکام جرم را تحت تأثیر قرار خواهد داد. از سوی دیگر بالا رفتن میزان آب مصرفی (جهت حصول سیالیت مناسب) افزایش تخلخل و کاهش استحکام را به همراه خواهد داشت که این مسئله بدلیل تخلخل‌های ناشی از خروج آب و همچنین اثر هیدراتاسیون می‌باشد.

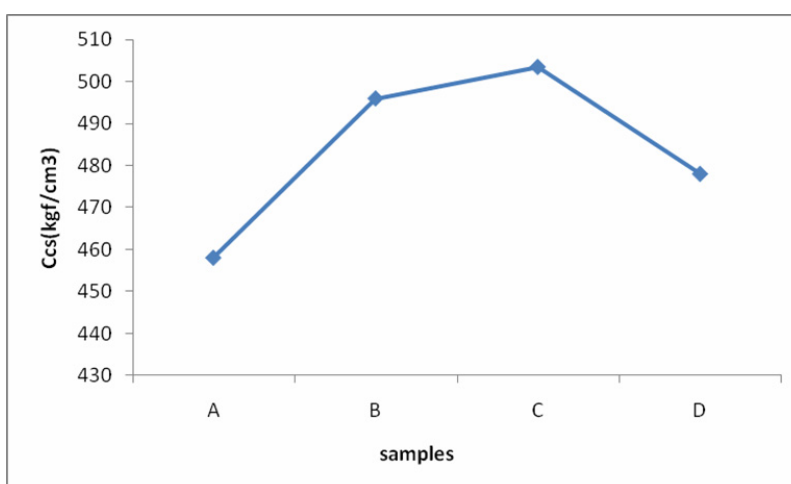




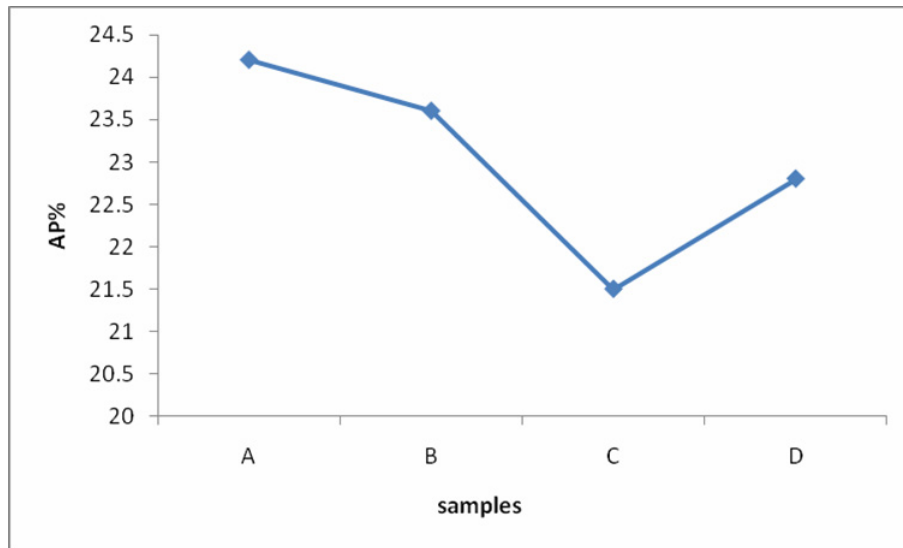
شکل ۲- دانسیته بالک نمونه‌ها پس از دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد



شکل ۳- درصد تخلخل پس از ۱۱۰ درجه سانتیگراد

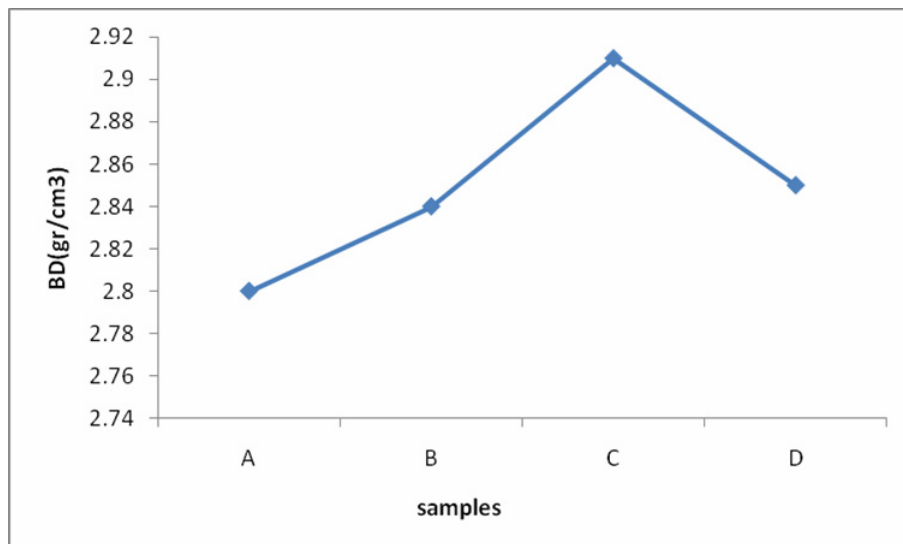


شکل ۴- استحکام فشاری نمونه‌ها پس از خشک شدن در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد



شکل ۵- تخلخل نمونه‌ها پس از پخت در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتیگراد

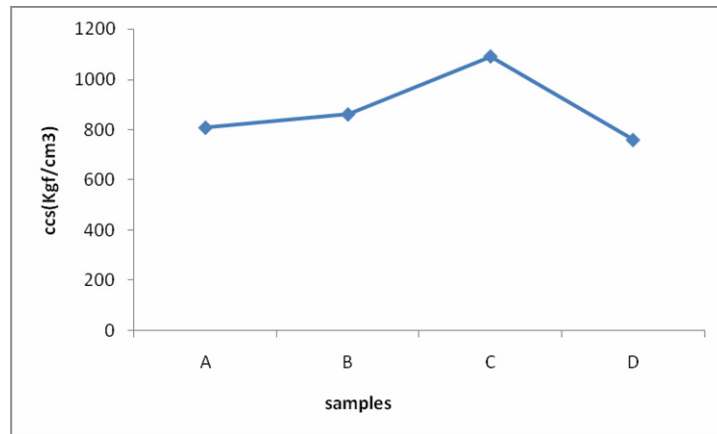
نمودار دانسیته بالک، تخلخل و استحکام فشاری سرد نمونه‌های پخت شده در دمای ۱۵۵۰°C در شکل‌های ۵ و ۶ و ۷ ارائه شده است. بررسی نمودارها نشان می‌دهد که نمونه حاوی منیزیای کوماش دارای بالاترین میزان استحکام فشاری سرد می‌باشد. با توجه به اینکه نسبت C/S در منیزیای ترکیه برابر ۲/۰۸ بوده و لذا بر اساس محاسبات فازی منیزیا، فازهای غالب تشکیل شده شامل پریکلاس، دی کلسیم سیلیکات و برون میلیریت (C4AF) می‌باشد. با توجه به اینکه فاز C₄AF دارای نقطه ذوب پایین است (۱۴۱۰°C) بنابراین در حفرات بین دانه‌ای قرار می‌گیرد و در نتیجه مقدار تخلخل کاهش یافته و استحکام فشاری سرد افزایش می‌یابد [۲۱]. در شکل ۸ تصویر ریزساختاری از نمونه C نشان داده شده است آنالیز انجام گرفته از نقطه X نشان دهنده وجود فازهای غنی از آهن بین دانه‌ها می‌باشد.



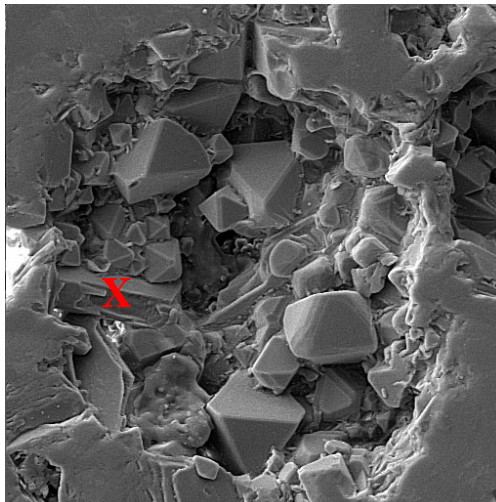
شکل ۶- دانسیته بالک نمونه‌ها پس از پخت در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتیگراد



تأثیر انواع منیزیا بر خواص جرم‌های ریختنی آلومینا- منیزیا

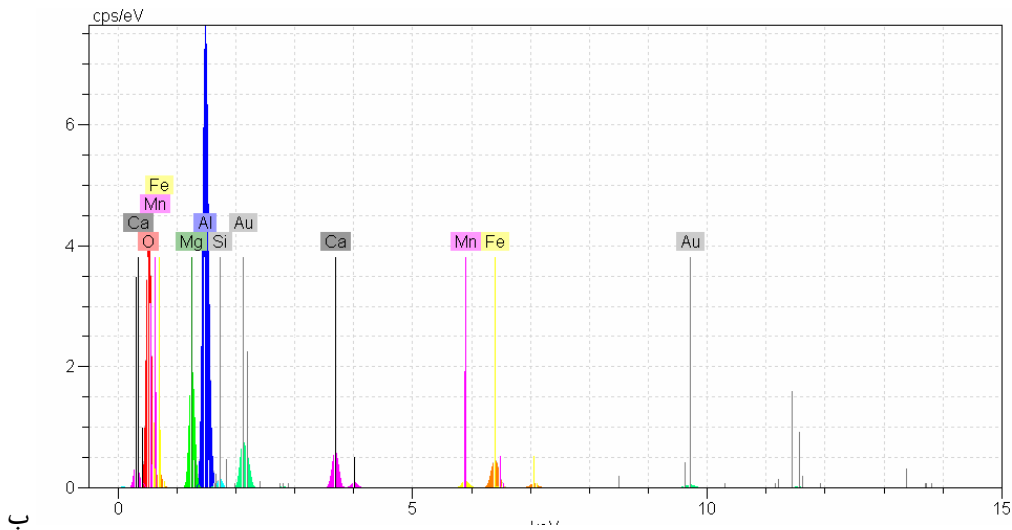


شکل ۷- استحکام فشاری نمونه‌ها پس از پخت در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتیگراد



SEM MAG: 1.00 kx WD: 23.96 mm
 SEM HV: 15.00 kV Det: SE Detector
 Date(m/d/y): 01/05/13 Vac: HiVac
 VEGA\\ TESCAN
 RAZI

الف



ب

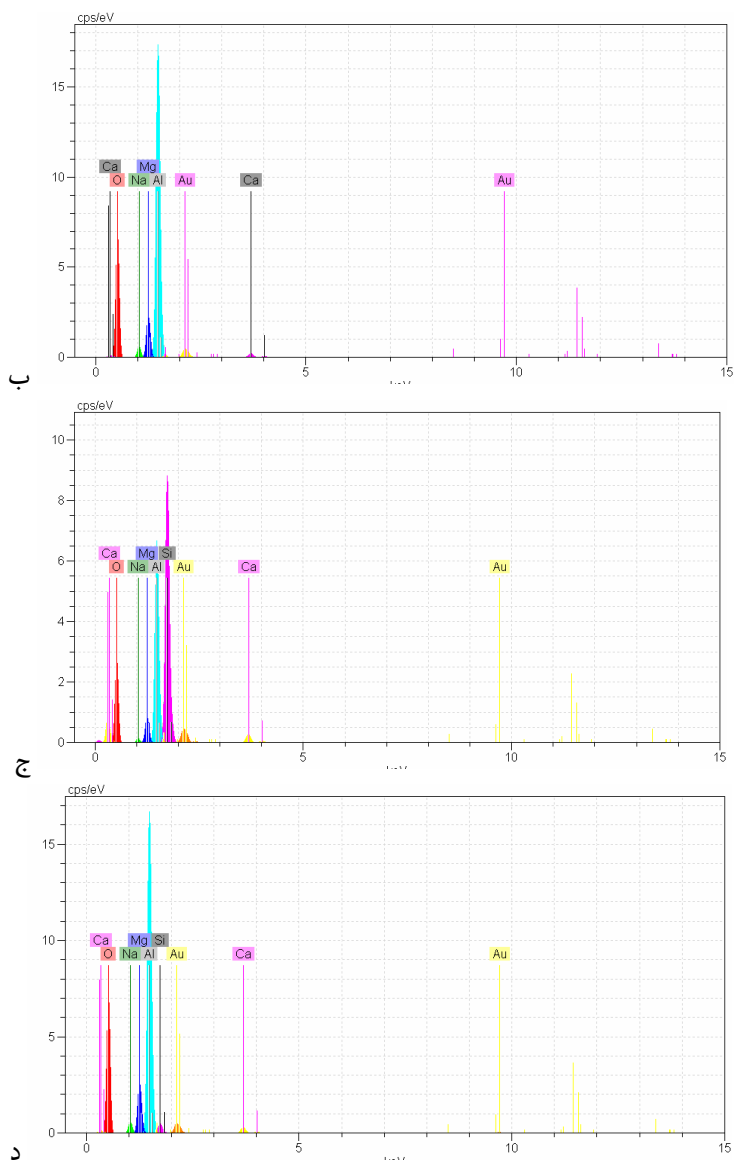
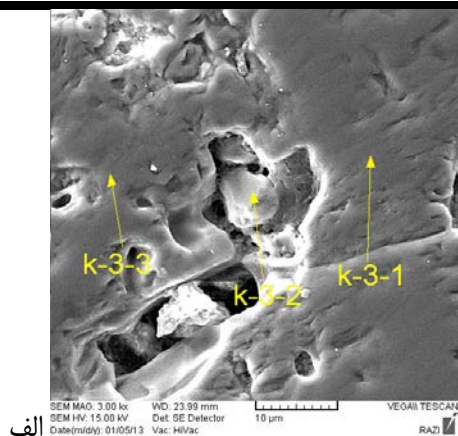
شکل ۸- الف) تصویر میکروسکپ الکترونی نمونه C ب) آنالیز نقطه X

در شکل ۹ تصویر ریزساختاری نمونه C با استفاده از میکروسکوپ الکترونی نشان داده شده است. آنالیز نقطه‌ای انجام شده از نقاط K-3-1، K-3-2 و K-3-3 نشان دهنده وجود فازهایی چون آنورتیت (CAS2) و ژلنیت (C2AS) در مرز دانه می‌باشد. این فازها بدلیل نقطه ذوب پایین و قرار گرفتن در مرز دانه موجب افزایش اتصال و بالا رفتن استحکام می‌شوند. وجود فاز C2S در منیزیای ترکیه (بدلیل نسبت C/S) و واکنش آن با آلومینای راکتیو منجر به تشکیل بیشتر فازهای فوق در نمونه C شده که این امر باعث بالا رفتن استحکام این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌شود. لازم بذکر است نمونه A با وجود نسبت C/S بالای ۲ منیزیای ندمگ، استحکام چندان بالایی ندارد این امر بدان علت است که این نمونه به علت مقدار CaO بالا آب زیادی را نسبت به منیزیای ترکیه مصرف می‌کند و در نتیجه استحکام پایین‌تر و تخلخل بالاتری دارد. نمونه C حاوی منیزیای ترکیه آب کمتری برای حصول کارپذیری مناسب جرم نیاز دارد همچنین بدلیل تشکیل فاز C4AF که فازی بین دانه‌ای می‌باشد در مجموع باعث کاهش تخلخل و افزایش دانسیته می‌گردد. همچنین نمونه ندمگ دارای کمترین میزان دانسیته می‌باشد که این به دلیل میزان آب بیشتر برای حصول کارپذیری جرم می‌باشد. که باعث تخلخل باقیمانده بیشتر می‌گردد. نتایج تخلخل نشان می‌دهد که نمونه C دارای کمترین میزان تخلخل و نمونه A دارای بیشترین میزان تخلخل می‌باشد.

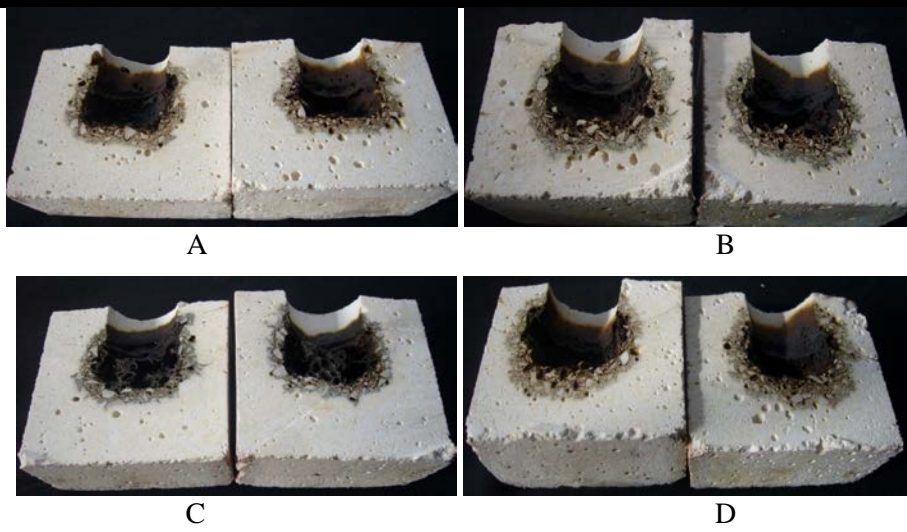
نتایج تست خوردگی بوته در شکل ۱۰ نشان داده شده است. چنانکه مشاهده می‌شود نمونه C دارای کمترین میزان خوردگی و نمونه D دارای بیشترین میزان خوردگی می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد خوردگی و میزان نفوذ سرباره در جرم‌های ریختنی آلومینا-منیزیای بطور کاملاً محسوسی تحت تأثیر نوع فازهای موجود در منیزیای مورد استفاده می‌باشد. بطور کلی نفوذ سرباره و خوردگی توسط آن وابستگی کامل با میزان تخلخل و دانسیته جرم و همچنین نوع فازهای تشکیل شده در جرم دارد. پایین بودن تخلخل در جرم از نفوذ سرباره درون جرم کاسته و لذا احتمال واکنش‌های بعدی که منجر به خوردگی می‌شود را کاهش می‌دهد. از سوی دیگر ماهیت فازهای تشکیل شده در جرم بدلیل تفاوت در مقاومت شیمیایی و چگونگی تقابل با سرباره رفتار خوردگی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در شکل ۱۱ تصویر ریزساختاری از نمونه C در تست خوردگی نشان داده شده است. آنالیز نقطه‌ای از منطقه خورده شده واقع در سطح مشترک دیرگداز و سرباره نشان دهنده تشکیل فاز اسپینل حاوی مقادیر آهن می‌باشد. این پدیده بیانگر محبوس شدن یون آهن در فاز اسپینل است که منجر به افزایش ویسکوزیته موضعی سرباره و کاهش نفوذ در داخل جرم می‌گردد. لذا نمونه C بدلیل کمتر بودن میزان تخلخل و فشردگی بیشتر و همچنین وجود فازهای دما بالایی چون C2S دارای مقاومت به خوردگی بالاتری می‌باشد. همچنین در مورد نمونه D بدلیل اینکه منیزیای مورد استفاده در آن دارای پایین‌ترین نسبت C/S می‌باشد دارای مقاومت به خوردگی شیمیایی در مقایسه با سایر نمونه‌ها است.



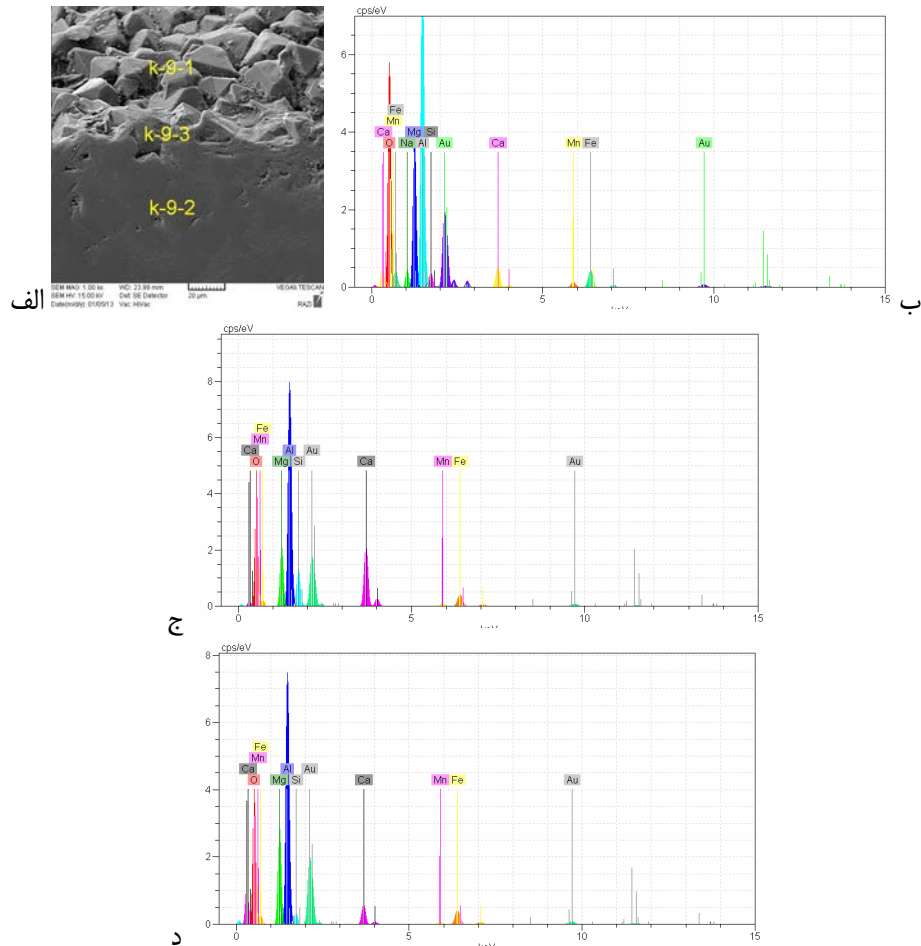
تاثیر انواع منیزیا بر خواص جرم‌های ریختنی آلومینا- منیزیا



شکل ۹- الف: تصویر ریزساختاری از نمونه C، ب: آنالیز نقطه K3-1، ج: آنالیز نقطه K3-2، د: آنالیز نقطه K3-3



شکل ۱۰- تصاویر تست خوردگی بوته



شکل ۱۱- الف تصویر میکروسکوپی از نمونه C در تست خوردگی، ب: آنالیز نقطه K9-1، ج: آنالیز نقطه K9-2، د: آنالیز نقطه K9-3



۴- نتیجه‌گیری

- وجود CaO آزاد در منیزیا می‌تواند باعث بالا رفتن نسبت $Ca^{+2}/Al(OH)^4$ شود. از آنجا که بالاتر رفتن این نسبت رسوب فازهای با زمان گیرش کوتاه همانند C_3AH_6 و C_2AH_8 را موجب می‌شود، می‌تواند باعث کاهش زمان گیرش و در نتیجه کاهش جریان پذیری گردد. لذا چنانچه نسبت اکسید کلسیم به سیلیس بالاتر از ۲ باشد به علت وجود آهک آزاد جریان‌پذیری کاهش می‌یابد.
- نسبت C/S تقریباً ۲ در منیزیای ترکیه بدلیل وجود فازی چون دی‌کلیسم سیلیکات (C_2S) و واکنش آن با آلومینای راکتیو منجر به تشکیل بیشتر فازهای ژل‌نیت و آنورتیت در مواضع بین دانه‌ای می‌شود که این امر منجر به کاهش تخلخل و افزایش استحکام می‌شود. همچنین تشکیل فاز C_4AF در این منیزیا نیز باعث افزایش مقاومت به هیدراتاسیون، کاهش آب مصرفی برای جریان یابی و در نتیجه بهبود استحکام می‌شود.
- وجود ناخالصی‌ها در منیزیای خلوص پایین و نسبت C/S پایین آن بدلیل تشکیل فازهای با دیرگدازی پایین و مقاومت شیمیایی نامطلوب خوردگی جرم را تحت تأثیر قرار می‌دهد.
- در مورد نمونه ساخته شده با منیزیای ترکیه حبس شدن آهن موجود در سرباره در شبکه اسپینل با افزایش ویسکوزیته موضعی سرباره و کاهش نفوذ آن، سرعت خوردگی جرم کاهش می‌یابد.

مراجع

۱. زیارتعلی نعمتی، دیرگدازهای سرامیکی، مؤسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۲.
۲. بهزاد میرهادی، مواد دیرگداز، دانشگاه علم و صنعت ایران، چاپ اول بهمن ماه ۱۳۷۷.
3. Christopher Parr, Li Bin, Benoit Valdelierre, ChrstophWohrmeyer, Bruno Touzo, "The Advantage of Calcium Aluminate cement Containing Castables for Steel Ladle Application", ALFARA meeting, Antigua, Guatemala, November 2004.
4. Rafael salomao, Victor C. Pandolfelli, "Magnesia Sinter Hydration- Dehydration Behavior in Refractory Castables", Ceramics international 34(2008).
5. S. Zhang, W. E. Lee, "Spinel containing Refractories Handbook" Marcel Dekker Inc. 215-2580
6. Christopher Parr, H. Fryda, M. Liyama, A. Borowsky, "Interaction of calcium Aluminate Cements and other Matrix Components which Control the initial Hardening of Deflocculated castables", Technical association of refractories, Japan, Okayanna, September 2008.
7. Y. C. K O "Role of spinel composition in the slag resistance of Al_2O_3 -MgO-castable", Ceram. Int., No.28,805 -810.