

تأثیر افزودن نانوذرات آلومینا بر خواص دیرگدازهای ریختنی پر آلومینا-کم سیمان خودجاری

سید حسین بدیعی^{۱*}، باران جمشیدی^۲، صاحبعلی منافی^۱

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۰۱، ش.ص ۲۹-۴۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۷/۰۳)

چکیده

در این تحقیق، تأثیر افزودن نانوذرات آلومینا بر خواص دیرگدازهای ریختنی آلومینا بالای کم سیمان خودجاری بررسی شد. بدین منظور نانوذرات آلومینا جایگزین آلومینای راکتیو در ترکیب دیرگداز ریختنی گردید و خواص جریان یابی همانند میزان خودجاری بودن و زمان کارپذیری همچنین خواص فیزیکی و مکانیکی، ترکیب فازی و ریزساختار بدنه های دیرگداز ریختنی پس از خشک شدن در 110°C و پخت در دماهای 1250°C و 1450°C مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن نانوذرات آلومینا تأثیر بسیار زیادی بر خواص جریان یابی و استحکام مکانیکی این نوع دیرگدازهای ریختنی دارد. به دلیل سطح ویژه بالای نانوذرات آلومینا افزودن آن باعث کاهش میزان خودجاری بودن و زمان کارپذیری ترکیب دیرگداز می شود. افزودن ۱ درصد وزنی نانوذرات آلومینا ضمن حفظ خاصیت خودجاری بودن ترکیب دیرگداز ریختنی کم سیمان طبق استاندارد می تواند زمان کارپذیری مناسب را نیز برای این دیرگداز ریختنی فراهم کند. با افزودن نانوذرات آلومینا استحکام مکانیکی دیرگداز پس از خشک شدن به دلیل کاهش تخلخل ها افزایش می یابد. نتایج آنالیز فازی و بررسی های ریزساختاری نشان داد که فاز CA_6 می تواند در اثر افزودن نانوذرات آلومینا در دماهای پایین (1250°C) نیز تشکیل شود. به دلیل شکل ورقه ای فاز اتصال هیبونیت تشکیل آن در بدنه دیرگداز ریختنی علی رغم افزایش تخلخل می تواند باعث افزایش استحکام مکانیکی این نوع دیرگدازها پس از پخت شود.

واژه‌های کلیدی: استحکام مکانیکی، خودجاری، دیرگداز ریختنی، کم سیمان، نانو آلومینا، هیبونیت.

^۱ - دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، شاهرود، ایران

^۲ - فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، شاهرود، ایران

*-نویسنده مسئول مقاله: drh_badiee@yahoo.com

پیشگفتار

دیرگدازهای یکپارچه یا بی‌شکل مطابق استاندارد به مخلوط‌هایی گفته می‌شود که حاوی سنگدانه‌ها (آگریگت)، ذرات ریزدانه دیرگداز و یک یا چند عامل اتصال باشند. به دلیل سهولت در ساخت، نصب و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و گران برای تولید، امروزه روند جهانی در زمینه دیرگدازها به سمت تولید، مصرف بیش‌تر مواد دیرگداز یکپارچه و کاهش استفاده از مواد دیرگداز شکل‌دار می‌باشد [۱-۳]. برای مثال در کشور ژاپن نزدیک به یک دهه مصرف مواد دیرگداز یکپارچه از ۲۰ درصد به ۴۰ درصد افزایش و مصرف مواد دیرگداز شکل‌دار از ۸۰ درصد به ۶۰ درصد کاهش داشته است [۴]. در این ارتباط یکی از مهم‌ترین دیرگدازهای یکپارچه که قابلیت ریخته شدن در قالب را دارند، تحت عنوان دیرگدازهای ریختنی شناخته می‌شوند. این مواد پس از مخلوط سازی با آب و ریختنی در قالب در محل مصرف به تدریج سخت شده و استحکام می‌یابند. به‌طور کلی دیرگدازهای ریختنی شامل ذرات درشت دانه دیرگداز، عوامل اتصال، پرکننده‌ها، افزودنی‌ها و گاهی الیاف می‌باشند. این دیرگدازها می‌توانند به روش‌های مختلفی همانند لرزش، پمپ و تزریق کردن، پاشیدن و همچنین به‌صورت خودجاری نصب شوند [۹-۲]. به‌طور کلی فاز اتصالی، کلیه مواد دانه ریزی را در بر می‌گیرد که به مخلوط افزوده شده و با یکدیگر واکنش داده و بین خود در مخلوط دیرگداز ریختنی با ذرات درشت‌تر سیستم اتصال را تشکیل می‌دهند. این سیستم اتصال شامل سیمان دیرگداز، پودرهای میکرونی و حتی بخش دانه‌های ریز در سنگدانه‌ها می‌باشد. توسعه دیرگدازهای ریختنی کم سیمان^۱ (LCC) و بسیار کم سیمان^۲ (ULCC) در دهه ۱۹۷۰ با جایگزینی بخشی از سیمان دیرگداز با ذرات ریزدانه ($1-100\ \mu\text{m}$) و بسیار ریز دانه ($<1\ \mu\text{m}$) همانند میکروسیلیس و آلومینای راکتیو آغاز شد [۸-۱۲]. عملکرد خوب و اجرای موفقیت آمیز این نوع دیرگدازها به هنگام نصب و همچنین خواص دمای بالای آن‌ها به توانایی پر کردن حفرات بین سنگدانه‌ها

($>100\ \mu\text{m}$) توسط ذرات ریز و خیلی ریزدانه ترکیب نسبت داده شده است. پر شدن حفرات ترکیب باعث افزایش چگالی و در نتیجه کاهش قابل ملاحظه میزان آب مصرفی شود. بنابراین، دیرگدازهای ریختنی کم سیمان و خیلی کم سیمان خواص فیزیکی بهتری را در مقایسه با دیرگدازهای ریختنی دارای مقدار سیمان معمولی^۳ (RCC) نشان می‌دهند [۱۷-۱۳]. به‌طور کلی توزیع اندازه ذرات دیرگدازهای ریختنی یک عامل مهم در بهبود خواص جریان یابی این دیرگدازها محسوب می‌شود. ذرات ریز و خیلی ریزدانه باعث افزایش فاصله جدایش بین ذرات درشت می‌شوند و در نتیجه جریان یابی را افزایش می‌دهند. این امر باعث ابداع و توسعه دیرگدازهای ریختنی خودجاری^۴ (SFC) و قابل پمپ شدن شده است. مهم‌ترین ویژگی دیرگدازهای ریختنی خودجاری، قابلیت جریان یابی و هم‌سطح شدن در قالب، بدون استفاده از نیروی خارجی همانند لرزش و ویبراسیون می‌باشد [۲۱-۱۴]. در دیرگدازهای ریختنی توزیع اندازه ذرات و مواد ریز دانه نقش بسیار مهمی بر خواص به‌ویژه جریان یابی دارد. بنابراین، تطبیق مناسب توزیع اندازه ذرات جهت افزایش فشردگی ترکیب و ایجاد جریان یابی مناسب ضروری است [۲۴-۴]. تحقیقات امروزه دنیا بیش‌تر در زمینه سنتر نانوذرات و استفاده از آن‌ها در ساخت ترکیبات و قطعات مختلف می‌باشد. در این ارتباط به دلیل بالا بودن سطح ویژه نانوذرات، استفاده از آن‌ها می‌تواند تاثیر بسیار زیادی بر خواص دما بالا و سینترپذیری ترکیب بدنه دیرگداز داشته باشد. به همین دلیل استفاده از نانوذرات در ساخت دیرگدازهای ریختنی نیز در سال‌های اخیر مطرح شده است [۲۷-۲۵]. استفاده از نانوذرات در ترکیب دیرگدازهای ریختنی راه جدیدی را برای توسعه دیرگدازهای ریختنی و بهبود خواص آن‌ها در دنیا باز کرده است که تحقیقات زیادی نیز در این مورد در حال انجام است [۳۲-۲۵]. هدف از اجرای این پژوهش نیز بررسی تاثیر افزودن نانوذرات آلومینا بر خواص دیرگدازهای ریختنی کم سیمان آلومینا بالای خودجاری می‌باشد. در این ارتباط تاثیر افزودن نانوذرات آلومینا بر رفتار جریان یابی این نوع دیرگدازهای ریختنی

³ - Regular Cement Castable

⁴ - Self-flowing refractory

¹ -low cement castables

² -ultra low cement castables

می‌باشد. به این دلیل که آلومینای فعال شده و نانوذرات آلومینا به‌عنوان اجزاء ریز و بسیار ریز دانه سیستم محسوب می‌شوند؛ بنابراین جهت بررسی تأثیر نانوذرات آلومینا، بخشی از آلومینای فعال شده موجود در ترکیب با نانوذرات آلومینا در محدوده ۱/۵-۰ درصد وزنی جایگزین گردید. از افزودنی ضد انعقاد پلی کربوکسیلات اثر با مقدار ثابت ۰/۱ درصد وزنی برای تمام نمونه‌ها استفاده شد. در این تحقیق با توجه به مقالات از توزیع اندازه ذرات مطابق فرمول آندریازن با $q=0/24$ و با محدوده اندازه ذرات (۵-۰) میلیمتر جهت ایجاد خاصیت خودجاری بودن استفاده گردید [۲۷-۲۵].

جدول ۲- آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی دیرگداز ریختنی کم سیمان خودجاری آلومینایی

سیمان دیرگداز	آلومینای راکتیو	آلومینای تابولار	اکسید (wt.%)
۷۲/۷	۹۹/۸	۹۹/۴	Al ₂ O ₃
۰/۱۹	۰/۰۶	۰/۳۶	Na ₂ O
۲۶/۵	۰/۰۲	۰/۰۵	CaO
۰/۰۹	۰/۰۲	۰/۱۰	MgO
۰/۲	۰/۰۳	۰/۰۲	SiO ₂
۰/۱۱	۰/۰۳	۰/۱۰	Fe ₂ O ₃

جدول ۳- ویژگی های نانوذرات آلومینای مصرفی

نوع فاز	متوسط اندازه ذرات (nm)	سطح ویژه (m ² /g)	خلوص (Al ₂ O ₃ wt.%)
-α آلومینا	۸۱	۵۰	۹۹/۵۰

بررسی شده است. همچنین خواص فیزیکی و مکانیکی ترکیب فازی و ریزساختار این نوع دیرگدازهای ریختنی حاوی نانوذرات آلومینا پس از خشک شدن و پخت در دماهای ۱۲۵۰ و ۱۴۵۰°C نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه و ترکیب مورد استفاده

مواد اولیه و ترکیب مورد استفاده جهت ساخت دیرگدازهای ریختنی کم سیمان خودجاری آلومینایی و همچنین آنالیز شیمیایی آن‌ها در جداول (۱) و (۲) ارائه شده است. خواص و ویژگی‌های نانوذرات آلومینای مورد استفاده نیز در جدول (۳) ارائه شده است.

جدول ۱- مواد اولیه و ترکیب مورد استفاده برای دیرگدازهای ریختنی کم سیمان خودجاری آلومینایی

مواد مصرفی	نوع و شرکت سازنده	wt. %
آلومینای تابولار	Alcoa chemicals, T-60	۷۴
آلومینای راکتیو	Alcoa chemicals, CTC20	۲۰
سیمان دیرگداز	Lafarge, secar 71	۶

دانه بندی آلومینای تابولار به شرح زیر می‌باشد:

$$(0-0.5)mm, (1-2)mm, (0-0.2)mm, (2-5)mm,$$

و همچنین توزیع اندازه ذرات آلومینای راکتیو به صورت

$$0.5 \mu m < \dots < 16 \mu m, 50\% \dots < 2 \mu m, 10\% \dots$$

%40

روش ساخت نمونه‌ها

Diffraction, Bruker, D8ADVANCE, Germany و با استفاده از پرتو $\text{CuK}\alpha$ با ولتاژ شتاب دهنده 40 kV و شدت میدان 30 mA شناسایی شد. مطالعات ریزساختاری نیز بر روی سطح شکست نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Stereo Scan 360-Leica Cambridge مجهز به سیستم انجام آنالیز نقطه‌ای (EDS) انجام شد.

نتایج و بحث

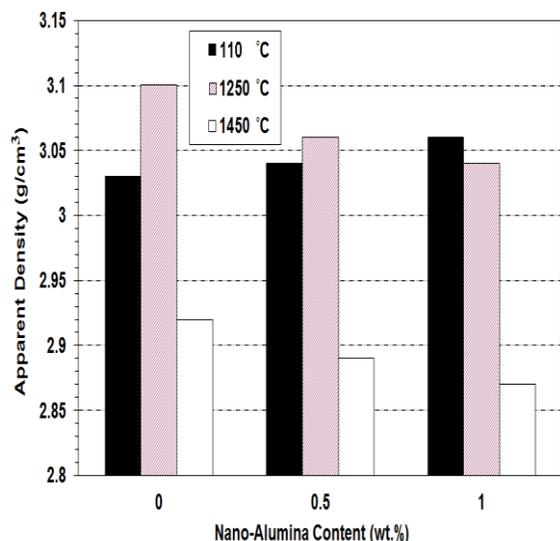
بررسی تأثیر افزودن نانوذرات آلومینا بر رفتار جریان یابی ترکیب دیرگداز ریختنی

به‌طور کلی اولین مرحله در گیرش دیرگدازهای ریختنی کاهش و از دست دادن جریان است. یعنی، دیرگداز ریختنی دیگر قادر به جریان یابی و نصب نیست. کنترل زمان گیرش یکی از نیازهای اساسی برای دیرگدازهای ریختنی محسوب می‌شود؛ اما شاید یکی از مشکل‌ترین زمینه‌های تکنولوژیکی آن‌ها نیز محسوب می‌شود. تأثیر میزان نانوذرات آلومینا بر میزان خودجاری بودن ترکیب دیرگداز ریختنی به‌عنوان تابعی از زمان در شکل ۱ ارائه شده است. نتایج این بررسی‌ها نشان می‌دهند که افزایش مقدار نانوذرات آلومینا باعث کاهش زمان کارپذیری دیرگداز ریختنی می‌شوند. سطح ویژه بالای نانوذرات آلومینای مورد استفاده، باعث افزایش جاذبه واندروالس و کشش سطحی بین ذرات می‌گردد و میزان جریان یابی را کاهش می‌دهد. از سوی دیگر، افزودن نانوذرات آلومینا به ترکیب دیرگداز ریختنی، باعث پر شدن فضاهای خالی بین ذرات و افزایش اصطکاک و درگیری بین ذرات و در نتیجه کاهش میزان جریان یابی می‌گردد. جذب بیش‌تر آب بر روی سطح ذرات و کاهش آب لازم برای ترکیب نیز باعث کاهش جریان یابی می‌شود.

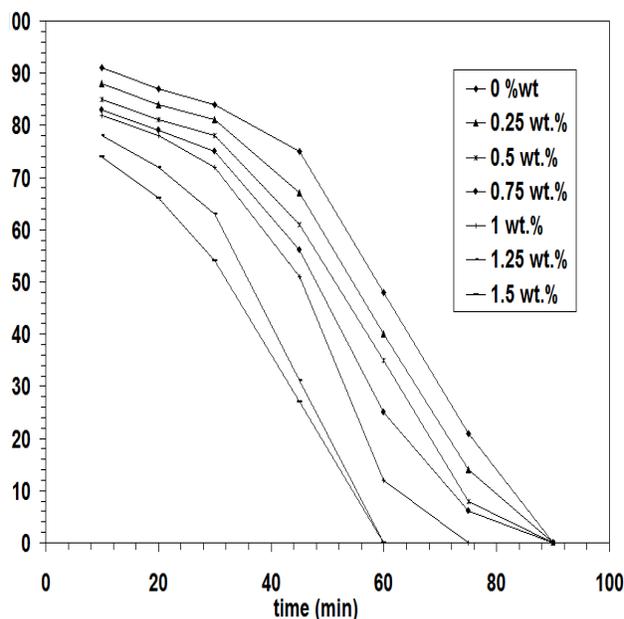
به دلیل ریز بودن ذرات نانوالومینا مورد استفاده و وجود نیروهای واندروالس، چسبیدن ذرات در حالت خشک به یکدیگر معمولاً اتفاق می‌افتد و در نتیجه به خوبی با بقیه اجزاء سیستم مخلوط نمی‌شوند. بنابراین ابتدا نانوذرات آلومینا به همراه بقیه اجزاء ریز دانه ترکیب در آسیاب گلوله‌ای به‌صورت خشک مخلوط گردید تا آگلومره‌های نانوذرات آلومینا از هم جدا و با بقیه ذرات به‌طور مناسب مخلوط شوند. سپس به کمک مخلوط کن از نوع Hobart با سرعت کم، اجزاء ریزدانه با اجزاء درشت دانه سیستم به‌طور کامل با یکدیگر مخلوط شدند. برای بررسی و مقایسه تأثیر نانوذرات آلومینا، تمامی ترکیب‌ها با درصد افزودنی ضد انعقاد (Castament FS10) که بر پایه پلی کربوکسیلات اتر می‌باشد و آب ثابت ($5 \text{ wt.}\%$) ساخته شد. اندازه‌گیری میزان خودجاری بودن و زمان کارپذیری ترکیب دیرگداز ریختنی مطابق با استاندارد (ASTM C 1446-99 (2001) انجام گرفت. جهت ساخت نمونه‌های استاندارد برای ارزیابی خواص، ترکیب‌های دیرگداز ریختنی مخلوط شده با آب بدون انجام لرزش و ویبراسیون درون قالب‌های استاندارد ریخته و سطح آن با فویل پوشانده شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت قالب‌ها باز و نمونه‌ها در خشک کن با دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. پس از خشک شدن کامل نمونه‌ها، خواص آن‌ها طبق استاندارد مورد آزمایش و بررسی کامل قرار گرفت. تعدادی از نمونه‌های خشک شده نیز در دماهای مختلف (1250°C و 1450°C) در کوره الکترونیکی به مدت سه ساعت سینتر شد و خواص آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

روش‌های ارزیابی خواص

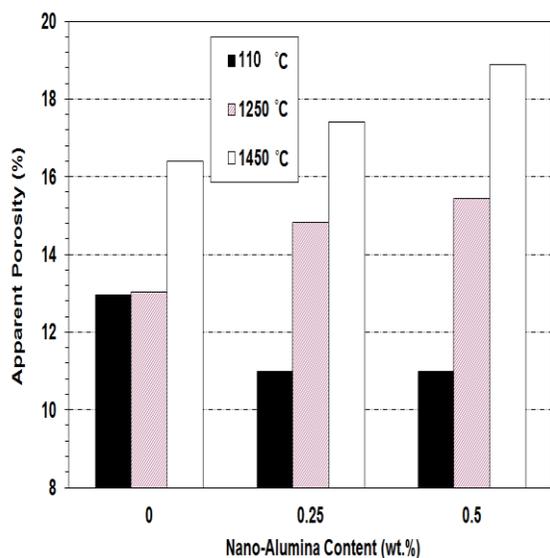
خواص فیزیکی شامل، چگالی ظاهری (A.D)، تخلخل ظاهری (A.P)، خواص مکانیکی شامل، استحکام فشاری سرد (C.C.S.) و استحکام خمشی سرد (M.O.R.) برای نمونه‌های خشک شده و پخته شده مورد اندازه‌گیری و ارزیابی قرار گرفت. فازهای موجود در نمونه‌های خشک و پخته شده، توسط دستگاه پراش اشعه ایکس X-Ray



شکل ۲- تأثیر مقدار نانوذرات آلومینا بر چگالی بدنه‌های دیرگداز ریختنی کم سیمان خودجاری پس از پخت در دماهای مختلف



شکل ۱- تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات آلومینا بر منحنی زمان- میزان خودجاری بودن دیرگداز ریختنی

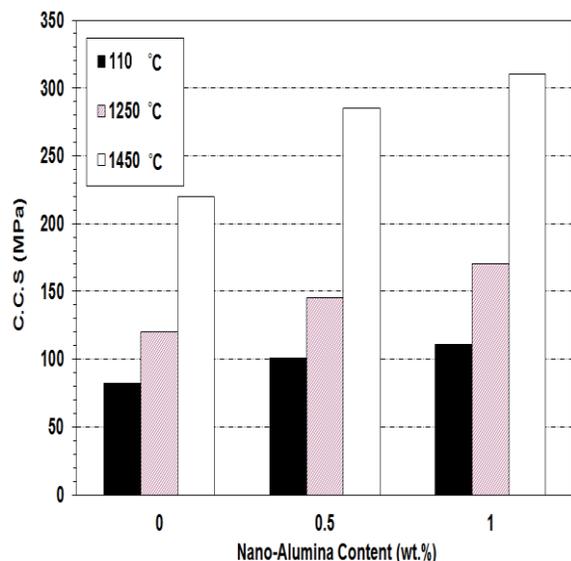


شکل ۳- تأثیر مقدار نانوذرات منیزیا بر میزان تخلخل دیرگداز ریختنی کم سیمان خودجاری پس از پخت در دماهای مختلف

با توجه به نتایج شکل ۱ مشخص می‌شود اگرچه زمان کارپذیری این دیرگداز ریختنی با افزایش میزان نانوذرات آلومینا کاهش می‌یابد؛ اما دیرگداز ریختنی دارای یک درصد وزنی نانوذرات آلومینا هنوز از زمان کارپذیری مناسبی جهت نصب برخوردار است به گونه‌ای که در زمان ۲۰ دقیقه قابلیت ریختن در قالب بدون انجام ویراسیون را هنوز دارا است و می‌تواند به صورت خودجاری ریخته شود. بنابراین، با توجه به نتایج درصد مناسب نانوذرات آلومینای مورد مصرف حداکثر ۱ درصد وزنی می‌باشد که در ساخت نمونه‌ها و بررسی‌های خواص نمونه‌های ساخته شده همانند چگالی و استحکام مکانیکی استفاده شد.

بررسی تاثیر افزودن نانوذرات آلومینا بر خواص فیزیکی ترکیب دیرگداز ریختنی

در شکل‌های ۲ و ۳ تأثیر میزان نانوذرات آلومینا بر چگالی و میزان تخلخل بدنه‌های دیرگداز ریختنی کم سیمان پس از خشک شدن و پخت در دماهای مختلف نشان داده شده است.



شکل ۴- تأثیر مقدار نانوذرات آلومینا بر استحکام فشاری سرد دیرگداز ریختنی کم سیمان خودجاری پس از پخت در دماهای مختلف

با توجه به نتایج ارائه شده در شکل‌های ۴ و ۵ مشخص می‌شود که افزودن نانوذرات آلومینا به ترکیب، باعث افزایش استحکام‌های فشاری و خمشی سرد این نوع بدنه‌های دیرگداز پس از خشک شدن و همچنین پس از پخت در همه دماها می‌گردد. به‌طور کلی با اضافه شدن نانوذرات آلومینا به ترکیب این نوع دیرگدازهای ریختنی سینترینگ از طریق فاز جامد بین ذرات با اندازه نانو و دیگر ذرات زمینه در دماهای پایین‌تری اتفاق می‌افتد. این امر مربوط به اختلاف زیاد سطح ویژه و انرژی سطحی بین نانوذرات آلومینا و دیگر ذرات موجود در سیستم می‌باشد.

نانوذرات آلومینا با قرارگیری بین ذرات ریزدانه دیگر موجود در سیستم با یکدیگر تشکیل سیستم زمینه را می‌دهند و با ایجاد سینترینگ فاز جامد در دماهای پایین اتصال قوی‌تری را بین ذرات سیستم برقرار می‌کند. بنابراین استحکام بدنه با اضافه شدن نانوذرات آلومینا افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج مشخص می‌شود که نانوذرات آلومینا بر افزایش استحکام پس از پخت تأثیر بیش‌تری داشته است.

با توجه به نتایج شکل‌های ۲ و ۳ مشخص می‌شود که افزودن نانوذرات آلومینا به ترکیب باعث کاهش تخلخل و در نتیجه افزایش چگالی بدنه دیرگداز پس از خشک شدن در دمای ۱۱۰°C می‌شود. این امر را می‌توان به تراکم ساختاری بیش‌تر بدنه دیرگداز با افزوده شدن نانوذرات آلومینا نسبت داد. از سوی دیگر نتایج نشان می‌دهند که با انجام پخت و همچنین افزایش دمای پخت میزان تخلخل بدنه دیرگداز ریختنی افزایش و در نتیجه چگالی نمونه‌ها کاهش یافته است که پخت نمونه‌ها در دمای ۱۴۵۰°C تأثیر بیش‌تری نسبت به دمای ۱۲۵۰°C بر افزایش تخلخل و کاهش چگالی دارد. به‌طور معمول در بدنه‌های سرامیکی با افزایش دما و به دلیل ایجاد پدیده سینترینگ تخلخل‌های بدنه کاهش و چگالی افزایش می‌یابد؛ اما افزایش میزان تخلخل و در نتیجه کاهش چگالی این نوع بدنه دیرگداز با افزایش دمای پخت، می‌تواند ناشی از تشکیل فازهای انبساطی در بدنه دیرگداز باشد که توانسته است در اثر تشکیل باعث از هم دور شدن ذرات و در نتیجه افزایش تخلخل گردد. همچنین نتایج نشان می‌دهند که افزودن نانوذرات آلومینا به ترکیب دیرگداز سبب افزایش بیش‌تر میزان تخلخل و در نتیجه کاهش بیش‌تر چگالی این نوع بدنه‌های دیرگداز پس از پخت در دماهای یاد شده می‌شود که این تأثیر پس از پخت در ۱۴۵۰°C بیش‌تر مشهود است. افزایش تخلخل و کاهش چگالی این نوع بدنه‌های دیرگداز با افزوده شدن نانوذرات آلومینا می‌تواند نشان دهنده تشکیل بیش‌تر فازهای انبساطی در ترکیب بدنه پس از پخت باشد.

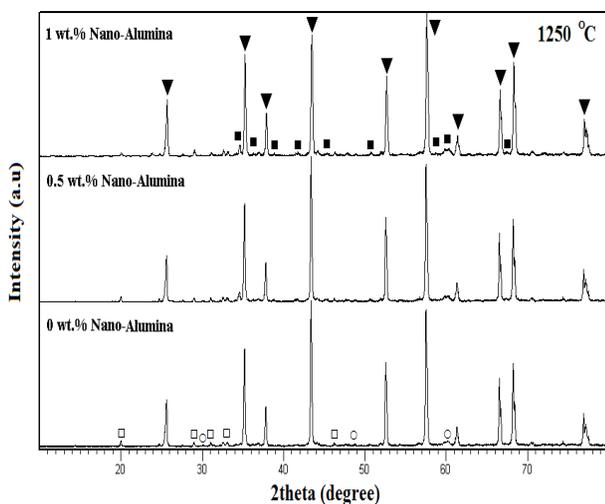
بررسی تأثیر افزودن نانوذرات آلومینا بر استحکام مکانیکی ترکیب دیرگداز ریختنی

در شکل‌های ۴ و ۵ نتایج مربوط به تأثیر افزودن مقادیر مختلف نانوذرات آلومینا بر استحکام‌های فشاری و خمشی سرد بدنه دیرگداز ریختنی کم سیمان آلومینایی پس از خشک شدن و پخت در دماهای مختلف ارائه شده است.

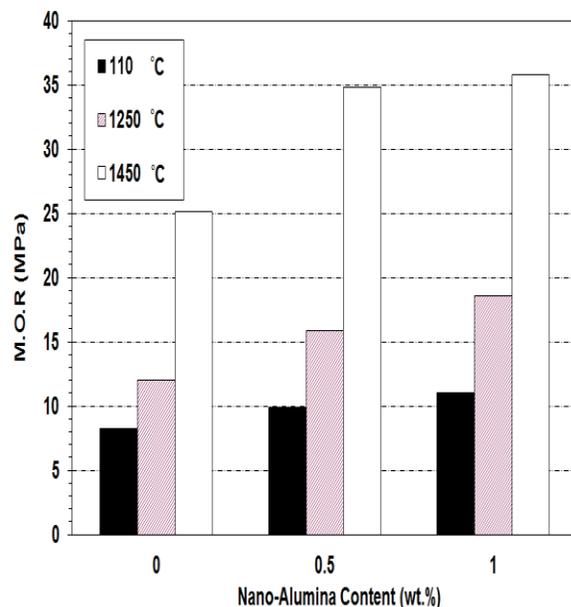
سایش آن در ارتباط است به گونه‌ای که افزایش استحکام مکانیکی، باعث بهبود مقاومت در برابر سایش می‌شود. با توجه به نتایج شکل ۴ مشخص می‌شود که افزودن نانوذرات آلومینا به دلیل افزایش میزان استحکام مکانیکی بدنه دیرگداز ریختنی، باعث افزایش مقاومت در برابر سایش آن نیز می‌شود و برای کاربردهای این نوع دیرگدازها در مناطق تحت سایش آن را مطلوب‌تر می‌سازد.

بررسی تاثیر افزودن نانوذرات آلومینا بر ترکیب فازی ترکیب دیرگداز ریختنی

در شکل ۶ تاثیر افزودن مقادیر مختلف نانوذرات آلومینا بر ترکیب فازی دیرگداز ریختنی کم سیمان خودجاری آلومینایی پس از پخت در دمای 1250°C نشان داده شده است.



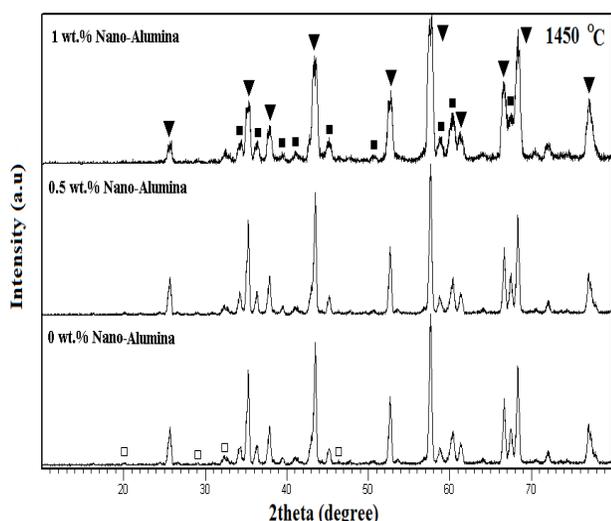
شکل ۶- الگوی پراش اشعه ایکس دیرگداز ریختنی کم سیمان حاوی مقادیر مختلف نانوذرات آلومینا پخته شده در دمای 1250°C (▲: کوراندوم، ○: CA، □: CA_2 ، ■: CA_6)



شکل ۵- تاثیر مقدار نانوذرات آلومینا بر استحکام خمشی سرد دیرگداز ریختنی کم سیمان خودجاری پس از پخت در دماهای مختلف

این امر می‌تواند ناشی از تشکیل بیش تر فازهای اتصالی بین ذرات با اضافه شدن نانوذرات آلومینا به ترکیب دیرگداز باشد؛ اما با مقایسه نتایج شکل ۳ و نتایج مربوط به استحکام‌های بدنه دیرگداز ریختنی حاوی نانوذرات آلومینا (شکل‌های ۴ و ۵) مشخص می‌شود که با وجود افزایش میزان تخلخل بدنه دیرگداز در اثر افزودن نانوذرات آلومینا با این وجود استحکام‌های بدنه دیرگداز افزایش یافته است. به طور معمول، در بدنه‌های سرامیکی با افزایش میزان تخلخل- های بدنه از میزان استحکام مکانیکی به شدت کاسته می‌شود؛ اما در این نوع بدنه دیرگداز به نظر می‌رسد که برآیند افزایش استحکام مکانیکی ناشی از افزودن نانوذرات آلومینا بر کاهش استحکام مکانیکی ناشی از افزایش تخلخل‌ها غلبه داشته است؛ بنابراین افزودن نانوذرات آلومینا، باعث بهبود شرایط سینترینگ و افزایش بیش تر اتصالات بین ذرات شده است به گونه‌ای که افزایش تخلخل‌ها نیز نتوانسته از میزان استحکام مکانیکی کم کند. به طور معمول میزان استحکام فشاری با میزان سختی بدنه و در نتیجه با مقاومت در برابر

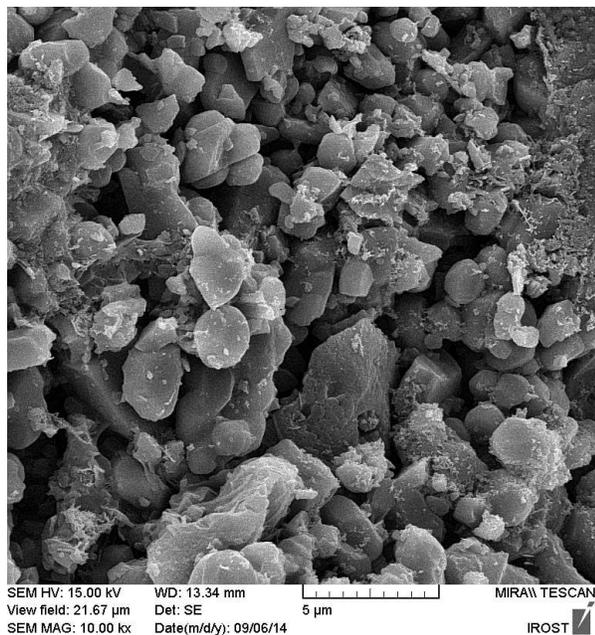
با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۶ مشخص می‌شود که فازهای کوراندوم و CA_2 فازهای اصلی در دیرگدازهای ریختنی کم سیمان آلومینایی بدون نانوذرات آلومینا پس از پخت در دمای $1450^\circ C$ هستند؛ اما نتایج نشان می‌دهند که با افزودن نانوذرات آلومینا فاز هیبونیت یا هگزا کلسیم آلومینات ($CaO \cdot 6Al_2O_3 = CA_6$) در ترکیب دیرگداز ریختنی پس از پخت در دمای $1250^\circ C$ نیز تشکیل می‌شود که با افزایش میزان نانوذرات آلومینا بر مقدار فاز هیبونیت نیز افزوده می‌شود. به‌طور کلی فاز CA_2 موجود در ترکیب ناشی از واکنش فاز CA موجود در سیمان با آلومینا در دماهای پایین ($1100^\circ C$) می‌باشد. با افزایش درجه حرارت بالای $1450^\circ C$ فاز CA_2 و فازهای دیگر ناشی از تجزیه سیمان با آلومینا واکنش می‌کنند و تشکیل فاز هیبونیت می‌دهند؛ بنابراین دمای تشکیل فاز هیبونیت را می‌توان بالای $1450^\circ C$ دانست [۳۰-۲۵]؛ اما با توجه به نتایج شکل ۶ استفاده از نانوذرات آلومینا، باعث تشکیل فاز هیبونیت در دماهای پایین‌تر ($1250^\circ C$) از دمای معمول تشکیل آن ($1450^\circ C$) شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که به دلیل سطح ویژه بالای نانوذرات آلومینایی مصرفی و در نتیجه قدرت بالای واکنش پذیری آن استفاده از نانوذرات آلومینا، باعث کاهش دمای تشکیل این فاز شده است. به دلیل شکل ورقه‌ای فاز هیبونیت تشکیل آن در بدنه دیرگداز ریختنی، می‌تواند باعث افزایش استحکام مکانیکی این نوع دیرگدازها شود. نتایج استحکام مکانیکی ارائه شده در شکل‌های ۴ و ۵ نیز نشان دهنده افزایش استحکام‌های این نوع بدنه‌ها با اضافه شدن نانوذرات آلومینا در دمای $1250^\circ C$ هستند. همچنین فاز هیبونیت یک فاز انبساطی است و با تشکیل خود، می‌تواند باعث ایجاد و افزایش تخلخل‌های بدنه دیرگداز شود. همان‌گونه که در نتایج شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده شد، افزودن نانوذرات آلومینا باعث افزایش تخلخل و کاهش چگالی بدنه دیرگداز پس از پخت در دمای $1250^\circ C$ می‌شود. علت این افزایش تخلخل و در نتیجه کاهش چگالی، می‌تواند مربوط به تشکیل فاز هیبونیت در ترکیب بدنه دیرگداز باشد. در شکل ۷ تأثیر افزودن مقادیر مختلف نانوذرات آلومینا بر ترکیب فازی دیرگداز ریختنی کم سیمان آلومینایی پس از پخت در دمای



شکل ۷- الگوی پراش اشعه ایکس دیرگداز ریختنی کم سیمان حاوی مقادیر مختلف نانوذرات آلومینا پخته شده در دمای $1450^\circ C$ (▼: کوراندوم، □: CA_2 ، ■: CA_6)

همان‌گونه که اشاره شد با افزایش دمای پخت بالای $1450^\circ C$ فاز CA_2 و فازهای دیگر ناشی از تجزیه سیمان با آلومینایی موجود در ترکیب وارد واکنش می‌شود و تشکیل فاز CA_6 را می‌دهند؛ بنابراین با مصرف فاز CA_2 در واکنش از میزان آن در ترکیب کاسته می‌شود. مشخص شده است که افزایش دما (بالتر از $1500^\circ C$)، موجب انجام واکنش کامل بین تمامی فاز CA_2 موجود در ترکیب با آلومینا

همچنین مقداری از تخلخل‌ها بویژه تخلخل‌های درشت نیز در اثر نحوه مخلوط کردن و قالب ریزی ایجاد می‌شوند [۹-۱۲]. تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح شکست دیرگداز ریختنی حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات آلومینا پس از خشک شدن در 110°C در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۸- تصویر ریزساختار دیرگداز ریختنی کم سیمان خودجاری آلومینایی خشک شده در 110°C بدون نانوذرات آلومینا

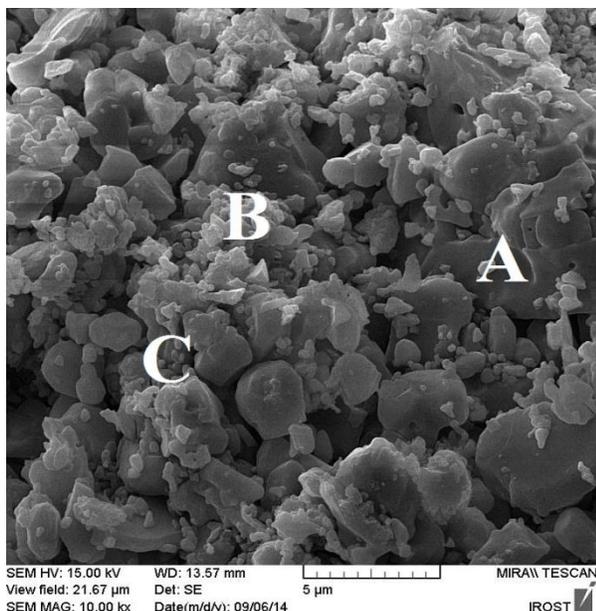
تصویر ارائه شده در شکل ۹، نشان‌دهنده ریزساختاری با تراکم و فشردگی بالاتر نسبت به ترکیب دیرگداز بدون نانوذرات آلومینا است. با توجه به تصاویر در نمونه دیرگداز حاوی نانوذرات آلومینا، استفاده از نانوذرات آلومینا باعث پر شدن بهتر و بیش‌تر فضاهای خالی بین ذرات درشت‌تر شده است. این امر منجر به کاهش تخلخل و افزایش استحکام بدنه دیرگداز می‌شود. در شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح شکست نمونه دیرگداز ریختنی بدون نانوذرات آلومینا پس از پخت در دمای 1250°C نشان داده شده است.

می‌شود و بنابراین فاز CA_2 می‌تواند از ترکیب حذف شود [۹-۱۲]. از طرف دیگر نتایج شکل ۸ نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات آلومینا به ترکیب دیرگداز ریختنی، باعث افزایش شدت پیک‌های فاز هیبونیت در ترکیب دیرگداز می‌شود. این امر نشان‌دهنده تشکیل بیش‌تر فاز هیبونیت در ترکیب با افزودن نانوذرات آلومینا می‌باشد؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات آلومینایی افزوده شده به ترکیب به دلیل سطح ویژه بالاتر مناسب‌تر از ذرات آلومینایی موجود در ترکیب (ناشی از آلومینای راکتیو و آلومینای تابولار ریزدانه) جهت واکنش تشکیل هیبونیت می‌باشد و باعث کامل‌تر شدن واکنش تشکیل هیبونیت می‌شود. همچنین همان‌گونه که اشاره شد (مطابق نتایج شکل ۷)، افزودن نانوذرات آلومینا باعث کاهش دمای تشکیل فاز هیبونیت نیز می‌شود.

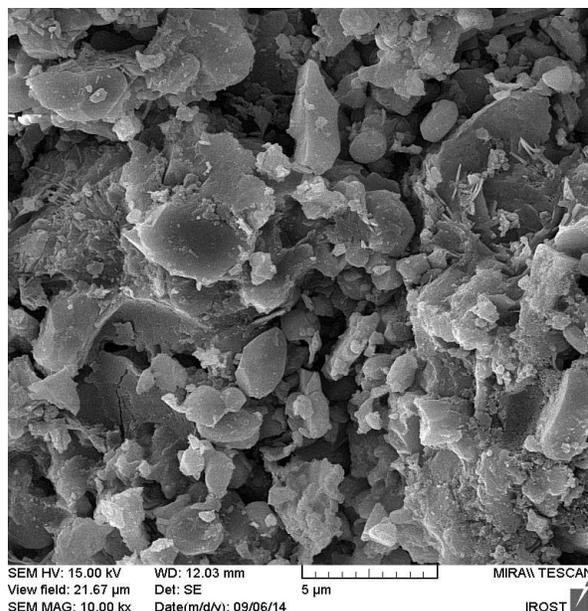
بررسی ریزساختار دیرگداز ریختنی

تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح شکست دیرگداز ریختنی بدون نانوذرات آلومینا پس از خشک شدن در 110°C در شکل ۸ نشان داده شده است. شکل ۸، ریزساختار دیرگداز ریختنی کم سیمان بدون نانوذرات آلومینا را نشان می‌دهد که از ذرات درشت دانه (سنگدانه) با اندازه‌های مختلف تشکیل شده است که توسط سیستم اتصالی (زمینه دیرگداز ریختنی) متشکل از ذرات ریزدانه به یکدیگر متصل شده‌اند. همچنین در بین ذرات در ساختار تخلخل‌هایی نیز با اندازه‌های مختلف دیده می‌شود. مطابق با ترکیب مورد استفاده برای این نوع دیرگدازهای ریختنی ذرات درشت دانه آلومینایی تابولار است که با دانه بندی‌های مختلف استفاده شده است.

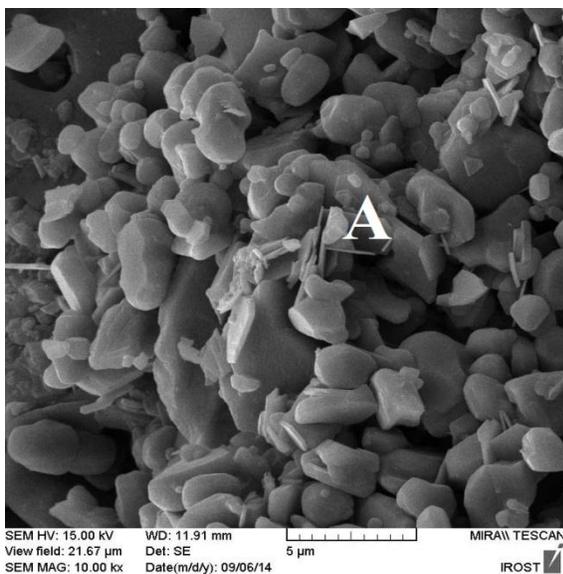
همچنین سیستم زمینه این نوع دیرگداز ریختنی متشکل از ذرات سیمان دیرگداز هیدراته شده به‌مراه ذرات ریزدانه آلومینایی تابولار و آلومینای راکتیو می‌باشد. پس از انجام واکنش‌های هیدرتاسیون سیمان و خشک شدن آب اضافی، ترکیب زمینه خشک شده و تبدیل به سیستم اتصالی می‌شود و موجب ایجاد استحکام بدنه دیرگداز می‌گردد. با خروج آب اضافی از ترکیب جای آن تخلخل ایجاد می‌شود.



شکل ۱۰- تصویر ریزساختار دیرگداز ریختنی کم سیمان آلومینایی پخته شده در 1250°C بدون نانوذرات آلومینا



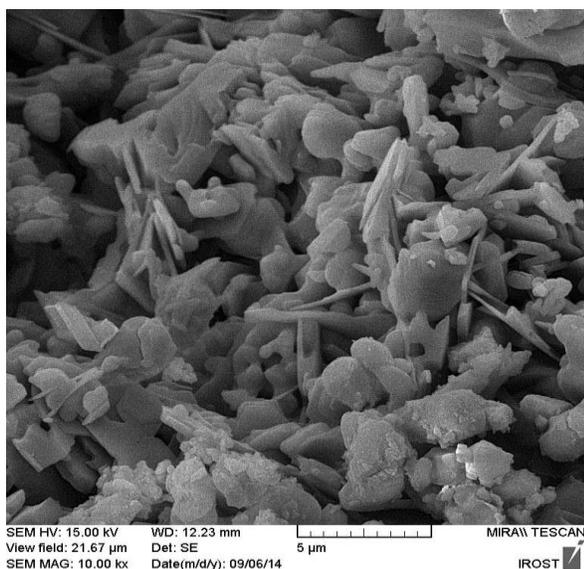
شکل ۹- تصویر ریزساختار دیرگداز ریختنی کم سیمان آلومینایی خشک شده در 110°C حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات آلومینا



شکل ۱۱- تصویر ریزساختار دیرگداز ریختنی کم سیمان آلومینایی پخته شده در 1250°C حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات آلومینا

به‌طورکلی ترکیبات تشکیل شده در طی هیدراتاسیون سیمان‌های آلومینایی تا حدود 550°C دهیدراته می‌شوند. به‌گونه‌ای که بالای دمای 1100°C در بدنه دیرگداز ریختنی فازهای دهیدراته تبدیل به فازهای CA و CA_2 خواهند شد. در دمای بالای 1200°C نیز فاز CA با آلومینای موجود در ترکیب وارد واکنش می‌شود و باعث تشکیل مقدار بیش‌تری از فاز CA_2 می‌شود [۶-۸]. با توجه به بررسی‌های ریزساختاری و آنالیز نقطه‌ای صورت گرفته بر روی دیرگداز ریختنی بدون نانوذرات آلومینا پس از پخت در 1250°C (شکل ۱۰) حضور فازهای کوراندوم (نقطه A)، CA (نقطه B) و CA_2 (نقطه C) مشخص شد. در شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح شکست نمونه دیرگداز ریختنی حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات آلومینا پس از پخت در دمای 1250°C نشان داده شده است.

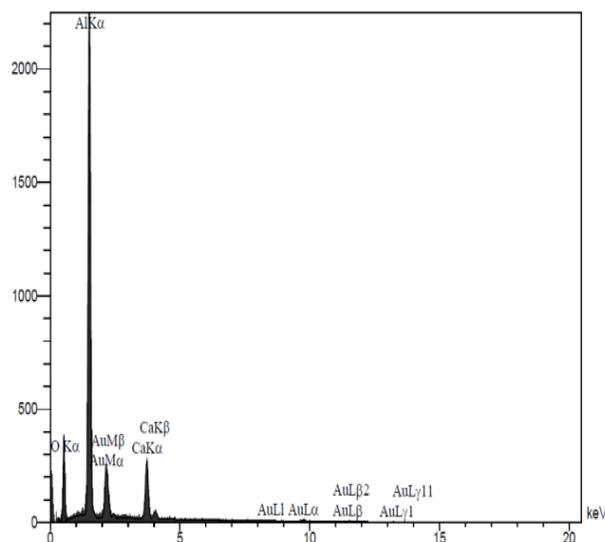
با توجه به تصاویر ارائه شده مشخص می‌شود که ذرات ورقه‌ای شکل هیبونیت بیش‌تری در ترکیب دیرگداز ریختنی حاوی نانوذرات آلومینا نسبت به ترکیب دیرگداز بدون نانوالومینا تشکیل شده است. تشکیل بیش‌تر فاز هیبونیت، موجب بهبود استحکام مکانیکی دیرگداز ریختنی حاوی نانوذرات آلومینا نسبت به دیرگداز ریختنی بدون نانوذرات آلومینا شده است (نتایج شکل‌های ۴ و ۵). به دلیل تشکیل بیش‌تر فاز هیبونیت در ریزساختار دیرگداز ریختنی حاوی نانوذرات آلومینا مقدار تخلخل بیش‌تری نیز در ریزساختار با توجه به تصاویر در مقایسه با دیرگداز ریختنی بدون نانوذرات آلومینا دیده می‌شود که با نتایج مربوط به خواص فیزیکی ارائه شده در شکل‌های ۲ و ۳ مطابقت دارد.



شکل ۱۳- تصویر ریزساختار دیرگداز ریختنی کم سیمان خودجاری آلومینایی پخته شده در 1450°C بدون نانوذرات آلومینا

ریزساختار دیرگدازهای ریختنی کم سیمان آلومینایی خودجاری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دهنده تاثیر مثبت نانوذرات آلومینا بر خواص دیرگدازهای ریختنی مورد

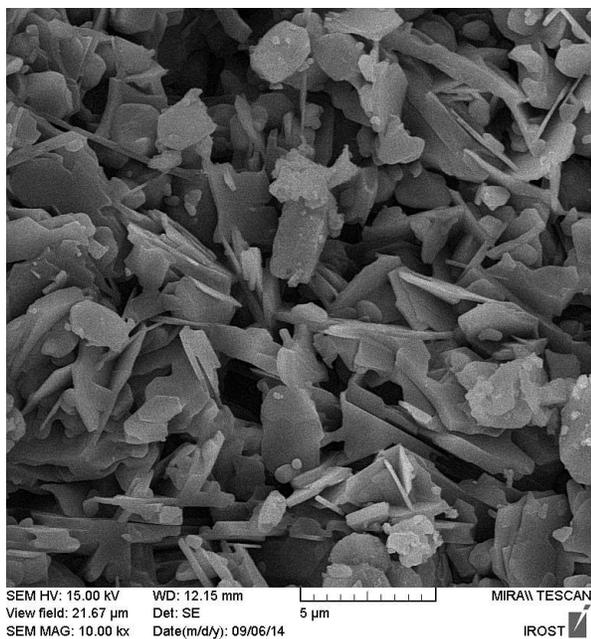
با توجه به تصویر شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، ذراتی ورقه‌ای شکل در بین ذرات دیگر تشکیل شده‌اند که با توجه به نتایج آنالیز فازی (شکل ۶) این ذرات ورقه‌ای شکل مربوط به فاز هیبونیت می‌باشد. از ذره ورقه‌ای شکل مربوط به نقطه A در شکل ۱۱ آنالیز نقطه‌ای EDS گرفته شد که نتیجه آن در شکل ۱۲ ارائه شده است. نتایج آنالیز EDS شکل ۱۲ نشان می‌دهد که ذرات صفحه‌ای شکل مورد آنالیز از نوع فاز هیبونیت می‌باشد. در شکل ۱۳، تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح شکست نمونه دیرگداز ریختنی بدون نانوذرات آلومینا پس از پخت در 1450°C نشان داده شده است. همچنین در شکل ۱۴، تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح شکست نمونه دیرگداز ریختنی حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات آلومینا پس از پخت در 1450°C ارائه شده است.



شکل ۱۲- آنالیز EDS مربوط به نقطه A در ریزساختار دیرگداز ریختنی ارائه شده در شکل ۱۲

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تاثیر افزودن نانوذرات آلومینا بر خواص جریان یابی، خواص فیزیکی و مکانیکی، آنالیز فازی و



شکل ۱۴- تصویر ریزساختار دیرگداز ریختنی کم سیمان خودجاری آلومینایی پخته شده در 1550°C حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات آلومینا

References:

- 1- T.M. Souza, A.P. Luz, M.A.M. Brito and V.C. Pandolfelli, "In situ elastic modulus evaluation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ refractory castables", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 1699-1707, 2014.
- 2- C. Gogtas, H.F. Lopez and K. Sobolev, "Role of cement content on the properties of self-flowing Al_2O_3 refractory castables", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 34, pp. 1365-1373, 2014, .
- 3- P.C. Evangelista, C.Parr and C.Revais, "Control of formulation and optimization of self-flow castables based on pure calcium aluminates", *Refractories Applications and News*, Vol. 7, pp. 14-18, 2002.
- 4- B.Myrhe and A.Hundred, "On the influence of super fines in high alumina

بررسی به‌ویژه خواص جریان یابی و مکانیکی آن می‌باشد. با افزایش میزان نانوذرات آلومینا میزان خودجاری بودن و زمان کارپذیری دیرگداز ریختنی کاهش می‌یابد. سطح ویژه بالای نانوذرات آلومینا، باعث افزایش نیروهای جاذبه بین ذرات می‌شود و میزان خودجاری بودن و زمان کارپذیری را کاهش می‌دهد. با افزودن نانوذرات آلومینا به ترکیب استحکام‌های خمشی و استحکام فشاری سرد بدنه‌های خشک شده افزایش می‌یابد. علت این امر را می‌توان به پر شدن فضاهای خالی بین ذرات توسط نانوذرات آلومینا و در نتیجه کاهش تخلخل نسبت داد. استفاده از نانوذرات آلومینا در ترکیب سبب ایجاد فاز هیبونیت در دمای 1250 تا 1450 می‌گردد. علت این امر را می‌توان به سطح ویژه بالای نانوذرات آلومینا نسبت داد. تشکیل فاز هیبونیت در بدنه به دلیل انبساط حجمی ایجاد شده باعث افزایش تخلخل بدنه دیرگداز می‌شود. با این وجود به دلیل برقراری پیوند قوی فاز هیبونیت با دیگر ذرات تشکیل آن باعث افزایش استحکام مکانیکی بدنه دیرگداز می‌شود.

castables", XXXIXth International Colloquium refractories, Eurogress, pp.184-188, 1996.

5- R.G. Pileggi, A.R.F. Pardo and V.C. Pandolfelli, "CN Refractories", special refractories, Vol. 6, 38, 2002.

6- A.P. Luz, M.M. Miglioli, T.M. Souza, S. Hashimoto, S. Zhang and V.C. Pandolfelli, "Effect of Al_4SiC_4 on the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{.SiC.SiO}_2\text{.C}$ refractory castables performance", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 3791-3800, 2012.

7- J.E. Funk and D.R. Dinger, "Particle Size Control for High-Solids Castable Refractories", *Am. Ceram. Soc. Bulletin*, Vol. 73, pp. 66-69, 1994.

8- D.Y. Miyaji, T. Tonnesen and J.A. Rodrigues, "Fracture energy and thermal shock damage resistance of refractory castables containing eutectic aggregates",

Ceramics International, Vol. 40, pp. 15227-15239, 2014.

9- J. M. Auvray, C. Gault and M. Huger, "Microstructural changes and evolutions of elastic properties versus temperature of alumina and alumina-magnesia refractory castables", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 28, pp. 1953-1960, 2008.

10- T.M. Souza, M.A.L. Braulio, A.P. Luz, P. Bonadia, V.C. Pandolfelli, Ceramics International, 38, 2012, 3969.

11- E. Prestes, J. Medeiros, D.T. Gomes, J.L.B.C. Veiga and V.C. Pandolfelli, "Hot-erosion of nano-bonded refractory castables for petrochemical industries", Ceramics International, Vol. 39, pp. 2611-2617, 2013.

[12] V. Kumar, V.K. Singh, A. Srivastava and P.H. Kumar, "Auto-combustion processed high alumina cement and its implementation as bauxite based low cement castables", Ceramics International, Vol. 40, pp. 16767-16777, 2014.

[13] E.Y. Sako, M.A.L. Braulio and V.C. Pandolfelli, "The corrosion and microstructure relationship for cement-bonded spinel refractory castables", Ceramics International, Vol. 38, pp. 2177-2185, 2012.

[14] S. Maitra and S. Das, "Effect of TiO₂ on the properties of ultralow-cement alumina-spinel castables", Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 47, pp. 63-67, 2006.

[15] A.G. Tomba Martinez, A.P. Luz, M.A.L. Braulio and V.C. Pandolfelli, "Creep behavior modeling of silica fume containing Al₂O₃-MgO refractory castables", Ceramics International, Vol. 38, pp. 327-332, 2012.

[16] S. Mukhopadhyay and P.K. Das, "Effect of preformed and in situ spinels on microstructure and properties of a low

cement refractory castable", Ceramics International, Vol. 30, pp. 369-380, 2004.

[17] P. Gehre, C.G. Aneziris, D. Veres, C. Parr, H. Fryda and M. Neuroth, "Improved spinel-containing refractory castables for slagging gasifiers", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 33, pp. 1077-1086, 2013.

[18] S. Otraj, M. R. Nilforushan, A. Daghighi and R. Marzban, "Impact of Dispersants on the Mechanical Strength Development of Alumina-Spinel Self-flowing Refractory Castables", Ceramics – Silikáty, Vol. 54, pp. 284-289, 2010.

[19] L.A. Di'az and R. Torrecillas, "Hot bending strength and creep behaviour at 1000-1400 C of high alumina refractory castables with spinel, periclase and dolomite additions", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 29, pp. 53-58, 2009.

[20] A.P. Silva, A.M. Segadães, D.G. Pinto, L.A. Oliveira and T.C. Devezas, "Effect of particle size distribution and calcium aluminate cement on the rheological behaviour of all-alumina refractory castables", Powder Technology, Vol. 226, pp. 107-113, 2012.

[21] T.M. Souza, A.P. Luz and V.C. Pandolfelli, "Magnesium fluoride role on alumina-magnesia cement-bonded castables", Ceramics International, Vol. 40, pp. 14947-14956, 2014.

[22] L.A. Di'az, R. Torrecillas, A.H. de Aza and P. Pena, "Effect of spinel content on slag attack resistance of high alumina refractory castables", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, pp. 4623-4631, 2007.

[23] N.M. Rendtorff, N.E. Hipedinger, A.N. Scian and E.F. Aglietti, "Zirconia Reinforcement of Cement Free Alumina Refractory Castables by Two Routes",

Procedia Materials Science, Vol. 1, pp. 403-409, 2012.

[24] D.G. Pinto, A.P. Silva, A.M. Segadães and T.C. Devezas, "Thermomechanical evaluation of self-flowing refractory castables with and without the addition of aluminate cement", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 3483-3488, 2012.

[25] S. Otraj, R. Marzban, Z.A. Nemati, N. Sajadi and M.R. Nilforushan, "Behaviour of Alumina-Spinel Self-flowing Castables with Nano-Alumina Particles Addition", *Ceramics - Silikáty*, Vol. 53, pp. 98-101, 2009.

[26] S. H. Badiee, S. Otraj, "Non-cement refractory castables containing nano-silica: Performance, microstructure, properties", *Ceramics - Silikáty*, Vol. 53, pp. 297-302, 2009.

[27] S. H. Badiee and S. Otraj, The Effect of Nano-Titania Addition on the Properties of High-Alumina Low-cement Self-flowing Refractory Castables, *Ceramics - Silikáty*, Vol. 55, pp. 319-325, 2011.

[۲۸] س.ح. بدیعی، س.ا.طرح، "بررسی تأثیر نانوذرات منیزیا بر خواص دیرگدازهای ریختنی کم سیمان آلومینا بالای خودجاری"، *مجله تحقیقات مواد دانو کامپوزیتی*، دوره ۲، شماره ۶، ص ۹۷-۱۰۴، زمستان ۱۳۸۹.

[29] M. Nouri-Khezrabad, M.A.L. Braulio, V.C. Pandolfelli, F. Golestani-Fard and H.R. Rezaie, "Nano-bonded refractory castables", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 3479-3497, 2013, .

[30] M. Nouri-Khezrabad, A.P. Luz, F. Golestani-Fard, H.R. Rezaie and V.C. Pandolfelli, "Citric acid role and its migration effects in nano-bonded refractory castables", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 14523-14527, 2014.

[۳۱] ا.رحیمی، ا. منشی، ر.ا.عمادی، "بررسی اثر اندازه دانه کاربید سیلیسیم در تولید جرم ریختنی نسوز خیلی کم سیمان برای صنایع فولاد"، *مجله علمی پژوهشی مواد نوین*، دوره ۱، شماره ۲، ص ۲۱-۲۸، زمستان ۱۳۸۹.

[۳۲] س.بیگلر، ح. سرپولکی، ع.نعمتی، ع. سوری، "بررسی ریزساختار و ویژگی‌های جرم‌های ریختنی دیرگداز اسپینل درجا حاوی افزودنی $ZrSiO_4$ "، *مجله علمی پژوهشی مواد نوین*، دوره ۲، شماره ۲، ص ۹۷-۱۰۸، زمستان ۱۳۹۰.