

بررسی و ساخت بتون های دیرگداز کم سیمان پایه آندالوزیت ملایر

علیرضا سوری^۱، بهزاد میرهادی^۲، مریم عزیزی^۳

^۱ دانشگاه بوعلی سینا همدان، دانشگاه ملایر، ^۲ ^۳ دانشگاه علم و صنعت ایران

arsouri@gmail.com

چکیده: آندالوزیت یک مینرال طبیعی آلومینوسیلیکاتی (Al_2SiO_5) است. ماده اولیه آندالوزیت شامل مقادیر اندکی مواد گدازآور (MgO , CaO , K_2O , Na_2O) می باشد و پس از پخت تا $1200^\circ C$ بدون هیچ تغییری در دانسیته و شکل باقی می ماند. آندالوزیت در دمای بالا (بیش از $1300^\circ C$) به علت فرایند مولایتی شدن مینرالی فعال می گردد.

در این پژوهش یک بتون دیرگداز کم سیمان (LCC) مرجع خارجی و یک بتون دیرگداز کم سیمان آندالوزیتی ملایر به منظور مقایسه خواص فیزیکی، مکانیکی و ... طراحی و مورد بررسی قرار گرفتند. تمرکز ویژه بر خواص همچون کارپذیری، دانسیته کلی، تخلخل ظاهری، تغییرات طولی پایدار، استحکام مکانیکی و بررسی ساختاری بوده است.

۱- مقدمه

آندالوزیت به همراه کیانیت و سیلیمانیت، بخشی از گروه آلومینا سیلیکای مینرال های صنعتی سیلیمانیت را تشکیل می دهد [۱].

آندالوزیت بصورت تئوری دارای $62/9\%$ درصد Al_2O_3 و $37/1\%$ درصد SiO_2 است و دارای سختی $7/5 - 7$ موهس و وزن مخصوص حدود $3/15 \text{ g/cm}^3$ می باشد.

۱-۱- علل کاربرد آندالوزیت در بتون های دیرگداز

۱-۱-۱- خلوص بالا

بخاطر مقادیر کم گدازآورها (Na_2O , TiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , CaO , MgO) در آندالوزیت مقدار کمی فاز شیشه ایجاد می شود که در نتیجه باعث بهتر شدن خواص شوک پذیری حرارتی، دیرگدازی تحت بار (RUL) [۲]، مقاومت خزشی (خیلی بیشتر از دیرگدازهای بوکسیتی $90-85\% Al_2O_3$) و مقاومت در برابر CO به دلیل میزان پایین آهن و نحوه توزیع خاص آن می گردد.

۱-۱-۲- پایداری حجمی مناسب

عمل تبدیل به مولایت در آندالوزیت درحین کاربرد انجام می شود و بنابراین محصولات شامل آندالوزیت در دمای بالا افزایش حجمی در نتیجه مولایتی شدن نشان می دهند، که می تواند باعث خنثی شدن انقباض حاصل از زینتر گردد و همچنین موجب پر کردن درزهای میان آجرها و بسته شدن ترک های موجود در بتون ها گردد و مقاومت مناسبی را در برابر سرباره فراهم سازد. این انبساط برگشت پذیر نیست چرا که با یک تغییر در ساختار کریستالی ایجاد می شود.

۱-۱-۳- تخلخل کم

تخلخل کم دیرگداز باعث نفوذ بسیار اندک سرباره و مذاب فلز به درون آن می شود و در نتیجه چرخه فرسایش دیرگداز را کاهش می دهد. تخلخل پائین در این دسته از محصولات هم از ساختار کریستالی دانه های آندالوزیت و هم از زمینه فاز شیشه که با شبکه ای از مولایت ثانویه محکم نگه داشته شده اند، سرچشمه می گیرد. در حقیقت تخلخل کم در اثر فاز شیشه یا ناخالصی های ذوب شده و یا مایع بوتکتیکی



مانند آجرهای آلومینو سیلیکاتی یا آلومینایی نیست، بلکه در اثر تبدیل دانه های آندالوزیت به کریستال های مولایت می باشد، بنابراین، محصولات آندالوزیتی مقاومت بالاتری نسبت به دیگر محصولات آلومینایی در برابر حملات شیمیایی نشان می دهند.

۴- سهولت تبدیل به مولایت

در طی فرایند مولایتی شدن، هر دانه آندالوزیت به کامپوزیت کریستال های مولایت و یک شبکه کاپیلاری (موئین) که با شیشه غنی از سیلیس پر شده اند تبدیل می شود. کریستال های مولایت ساختاری ایجاد می کند که به نظر می رسد ساختار مونولیتیکی (یکپارچه) حاصل شده است. بر اساس مطالعات انجام شده انواع مولایت در بتون های آندالوزیتی از طریق زیر حاصل می شود:

- مقداری مولایت اولیه حاصل از استحاله آندالوزیت
- مقداری مولایت ثانویه حاصل از واکنش سیلیس خارج شده از دانه های آندالوزیت استحاله یافته با آلومیناهای موجود در بتون
- مقداری مولایت ثالثیه از سایر منابع سیلیس مانند میکروسیلیس و ناخالصی ها [۴].

۲- روش پژوهش

مهم ترین اجزاء سازنده بتون های دیر گداز مورد بررسی اگریگیت ها شامل آندالوزیت ملایر (ASACO) و آندالوزیت تجاری خارجی (Damrec)، سیمان آلومینات کلسیم (سکار ۷۱ لافارژ) و اجزاء پرکننده شامل میکروسیلیس (فروآلیاژ ایران)، آلومینای راکتیو و آلومینای کلسینه (Alcan) بودند. از Castament FS20 [۵] به عنوان روانساز استفاده شد (Degussa). آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی مواد اولیه بتون های دیرگداز آندالوزیتی کم سیمان

آنالیز شیمیایی، %	آندالوزیت Damrec	آندالوزیت ملایر >1mm	آندالوزیت ملایر <1mm	راکتیو آلومینا	آلومینای کلسینه	سیمان سکار ۷۱	میکروسیلیس
SiO ₂	۳۸/۳	۴۰-۴۱	۴۵/۰	۰/۰۴	<۰/۱	<۰/۶	۹۳/۵
Al ₂ O ₃	۶۰/۹	۵۷	۴۷/۵	۹۹/۸	۹۹/۵	>۶۹	۱/۳
CaO	۰/۰۵	۰/۱۲	۰/۶	۰/۰۳	۰/۰۵	<۳۰	۰/۵
Fe ₂ O ₃	۰/۴۶	۰/۷	۰/۹	۰/۰۲	<۰/۱	<۰/۳	۱/۸
MgO	۰/۰۵	۰/۲۲	۰/۳	-	۰/۰۵	<۰/۵	۰/۹
Na ₂ O	۰/۱۸		۲/۳	۰/۰۶	۰/۱۴	<۰/۵	۰/۳۱
K ₂ O				-			۱/۰

۲-۱- ترکیب بتون ها

از توزیع دانه بندی مدل Dinger-Funck با مقدار $n = 0.21$ برای طراحی فرمولاسیون بتون ها استفاده شد. فرمولاسیون پایه بتون ها دیرگداز کم سیمان آندالوزیتی مورد مطالعه در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- فرمولاسیون بتون های ساخته شده

ماده	اگریگیت (+۵mm)	آلومینای کلسینه	راکتیو آلومینا	میکروسیلیس	سیمان	آب	روانساز
ملایر	۸۰	۵	۵	۵	۵	۴/۶	۰/۱۲
خارجی	۸۰	۵	۵	۵	۵	۵	۰/۱۲



۲-۲- آماده سازی بتون ها

مواد اولیه طبق فرمولاسیون جدول ۲ با دقت ۰/۱ گرم توزین شده و ابتدا به مدت ۴ دقیقه بصورت خشک با سرعت پائین و سپس با افزودن آب و روانساز به مدت ۴ دقیقه به صورت تر با سرعت بالا در یک مخلوط کن هوبارت ۵ لیتری (Hobart Mixer) مخلوط شدند.

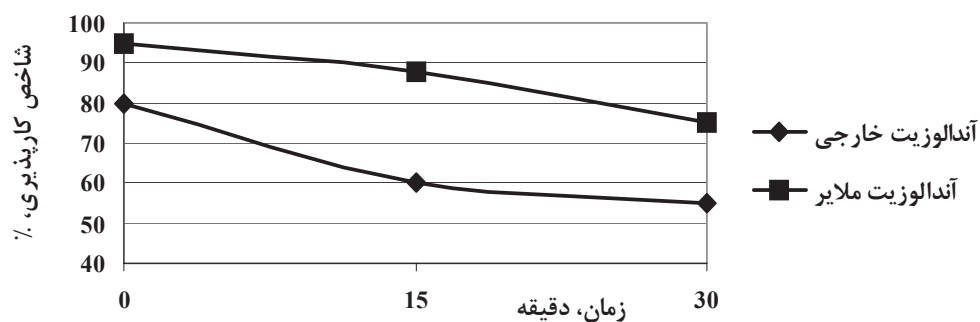
۲-۳- عمل آوری بتون ها

پس از اندازه گیری شاخص کارپذیری (Flow)، منشورهایی سه تایی از بتون ها به ابعاد $40 \times 40 \times 160$ mm در دمای محیط ($22-28^{\circ}\text{C}$) و رطوبت نسبی ۶۰-۴۵ درصد تهیه گردید. برای متراکم کردن نمونه بتون ها از میز ویبره استفاده شد. قالب حاوی منشورها در رطوبت نسبی بالای ۹۵ درصد بمدت ۲۴ ساعت جهت عمل آوری قرار داده شدند. سپس منشورها از قالب ها خارج شده و بمدت ۲۴ ساعت در خشک کن در دمای 110°C خشک شدند. نمونه ها در دماهای ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و 1450°C درجه سانی گراد پخته شدند و با سرعت 300°C بر ساعت به دمای مورد نظر رسیده و سپس به مدت ۳ ساعت در آن دما پخت شده، آنگاه به آرامی در کوره سرد شدند. آزمایشات مورد نیاز مطابق با استاندارد EN 1402-6 روی نمونه ها انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شاخص کارپذیری

یکی از خواص مهم بتون های دیرگداز، ویژگی سیالیت و جریان یابی آنهاست. اندازه گیری رئولوژی جزء پیوسته ای از تحقیقات پیرامون بتون ها می باشد و تعیین خواص رئولوژیکی جهت رفتار نصب و ثبت تغییرات آن با زمان حائز اهمیت است، به این معنی که هر چه بتون مصرفی دارای کارپذیری بیشتری باشد و این مقدار را در طول زمان نصب حفظ کند مخلوط نیازی به افزایش آب در حین نصب نخواهد داشت. در شکل ۱ منحنی شاخص کارپذیری نسبت به زمان برای بتون های آندالوزیتی ملایر و خارجی نشان داده شده است.



شکل ۱- مقادیر شاخص کارپذیری نسبت به زمان برای بتون های آندالوزیتی ملایر و خارجی

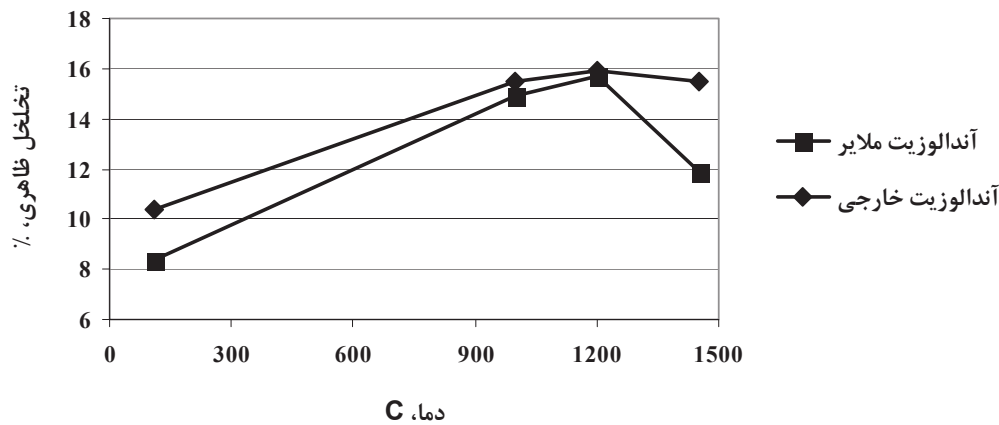
بطور کلی شاخص کارپذیری به پارامترهای بسیاری از جمله توزیع اگریگیت، نوع و میزان پودرهای خیلی ریز، افزودنی ها و دمای محیط بستگی دارد. با توجه به شکل ۱ در زمان ۳۰ دقیقه افت قابل توجهی در شاخص کارپذیری برای هر دو بتون مشاهده می شود که این موضوع مربوط به گیرش و هیدراتاسیون سیمان می باشد. هر دو بتون تا زمان ۳۰ دقیقه دارای حد مطلوبی از لحاظ شاخص کارپذیری می باشند. مقادیر بالاتر شاخص کارپذیری بتون آندالوزیتی ملایر تصور می شود بخاطر توزیع اندازه ذرات ریزترین جزء اگریگیت آندالوزیت ملایر به سمت صفر باشد.

۳-۲- دانسیته و تخلخل

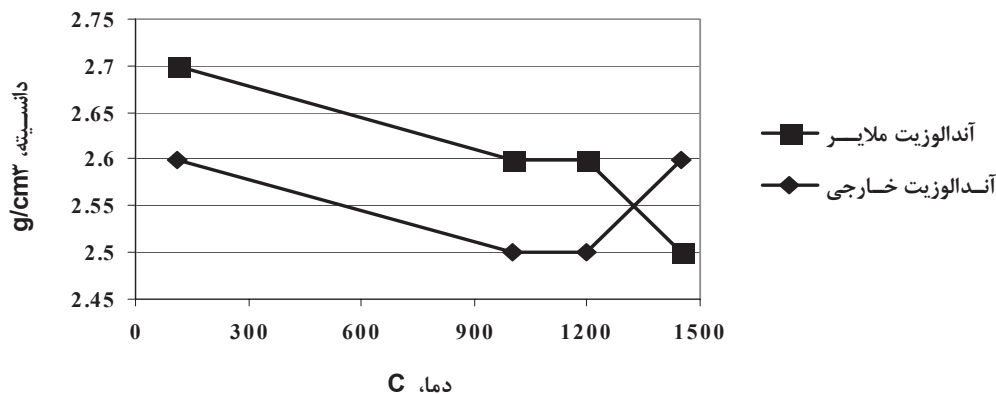
دانسیته کلی و تخلخل ظاهری با میزان آب مورد نیاز و شاخص کارپذیری ارتباط تنگاتنگی دارند. دانسیته کلی حاوی اطلاعاتی پیرامون فشردگی و تراکم بتون می باشد. درحالی که تخلخل ظاهری اطلاعاتی پیرامون مقاومت در مقابل خوردگی می دهد.

قسمتی از آبی که به بتون افزوده می شود بوسیله تخلخل ذرات دیرگداز جذب می شود و در اتصال هیدرولیک شرکت ندارد و قسمتی دیگر با سیمان واکنش می دهد و اتصال هیدرولیکی را ایجاد می کند. باقی مانده آب به شکل گیری و تراکم بتون کمک می کند.

در شکل های ۲ و ۳ تخلخل ظاهری و دانسیته کلی به صورت تابعی از دما برای بتون های مورد بحث نشان داده شده است.



شکل ۲- تخلخل ظاهری به صورت تابعی از دما برای بتون های دیرگداز ملایر و خارجی



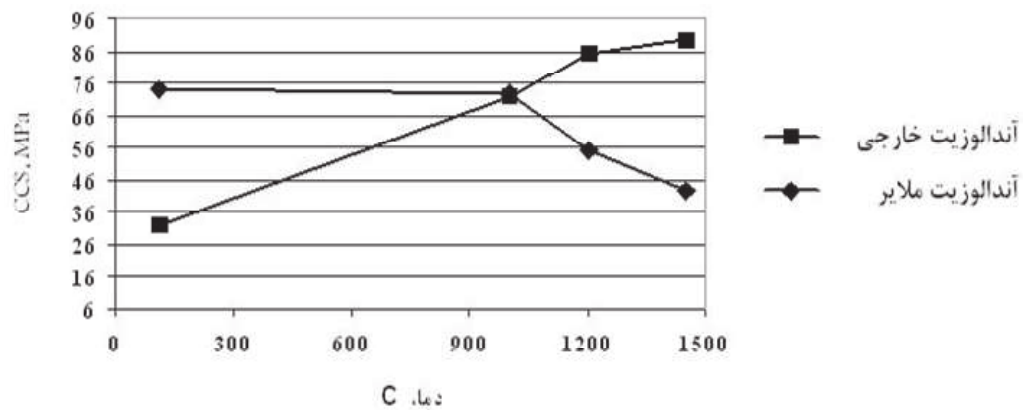
شکل ۳- دانسیته کلی به صورت تابعی از دما برای بتون های دیرگداز آندالوزیتی ملایر و خارجی

با توجه به شکل ۲ مشاهده می شود که تخلخل ظاهری هر دو نمونه تا دمای نزدیک به 1000°C به دلیل خروج آب های پیوندی افزایش می یابد. در دماهای بالاتر مقدار تخلخل برای نمونه بتون خارجی تقریباً یکسان است ولی در دمای 1450°C برای نمونه بتون ملایر تخلخل کاهش می یابد که به نظر می رسد بخاطر وجود ناخالصی های گدازآور در آندالوزیت ملایر و ایجاد فاز شیشه و بستن تخلخل باز باشد. در شکل ۳ مشاهده می گردد که مقدار دانسیته کلی نسبت به دما در دماهای 1000°C و 1200°C برای نمونه خارجی تقریباً ثابت و در 1450°C افزایش می یابد. ولی برای آندالوزیت ملایر در دمای 1450°C علی رغم کاهش تخلخل، دانسیته هم افت پیدا می کند که ممکن است ناشی از حضور فاز شیشه و وزن مخصوص کمتر آن نسبت به اگریتی و افزایش حجم نمونه ها بر اثر ایجاد ترک باشد.



۳-۳- مقاومت مکانیکی سرد

برخی از عوامل مؤثر بر مقاومت مکانیکی بتون ها عبارتند از: فاز اتصال، درصد آب مصرفی، توزیع دانه بندی و نحوه تهیه نمونه ها. هرچه دانسیته بالاتر باشد استحکام بالاتر است و دانسیته خود تابعی از درصد آب افزوده شده و توزیع دانه بندی می باشد. هرچه مقدار آب زیادتر باشد تخلخل بیشتر و حفرات موجود در نمونه از لحاظ اندازه و مقدار بیشتر می باشد و سبب افت استحکام می گردد. استحکام فشاری سرد در دماهای مختلف برای بتون های مذکور در شکل ۴ نمایش داده شده است.

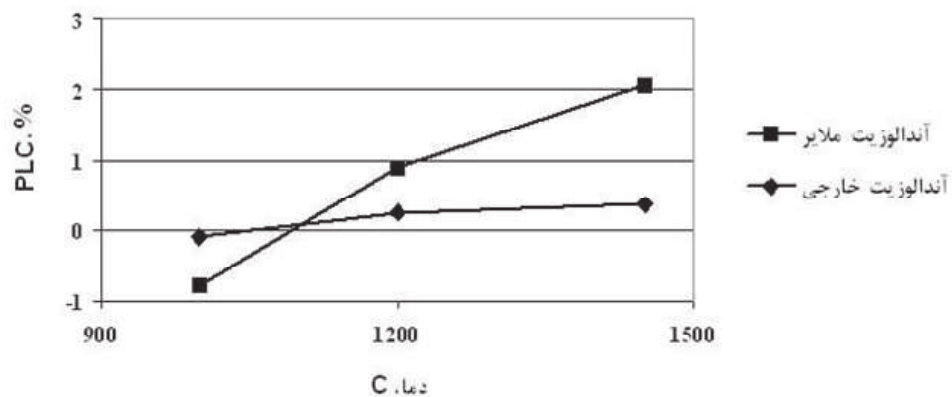


شکل ۴- استحکام فشاری سرد (CCS) به صورت تابعی از دما برای بتون های دیرگداز ملایر و خارجی

با توجه به شکل ۴ ملاحظه می گردد در نمونه بتون خارجی شبیه آنچه که در بتون های دیرگداز کم سیمان (LCC) دیده می شود با افزایش دما استحکام مکانیکی افزایش می یابد و افزایش استحکام فشاری در دماهای بالای 1200°C ناشی از تشکیل مولایت در این بدنه می باشد. در نمونه بتون آندالوزیت ملایر در دماهای بالای 1200°C و 1450°C درجه سائتی گراد استحکام فشاری کاهش می یابد که در اثر ناخالصی های فراوری و ناشی از گداز آورهای (اکسید های قلیایی) زیاد در ذرات ریز دانه (جدول ۱) ($<1\text{mm}$) آن است که سبب تشکیل فاز شیشه ای زیاد و پس از سرد شدن بتون باعث ایجاد ترک در ساختار آن می گردد و تشکیل مولایت روی استحکام فشاری بی اثر می شود.

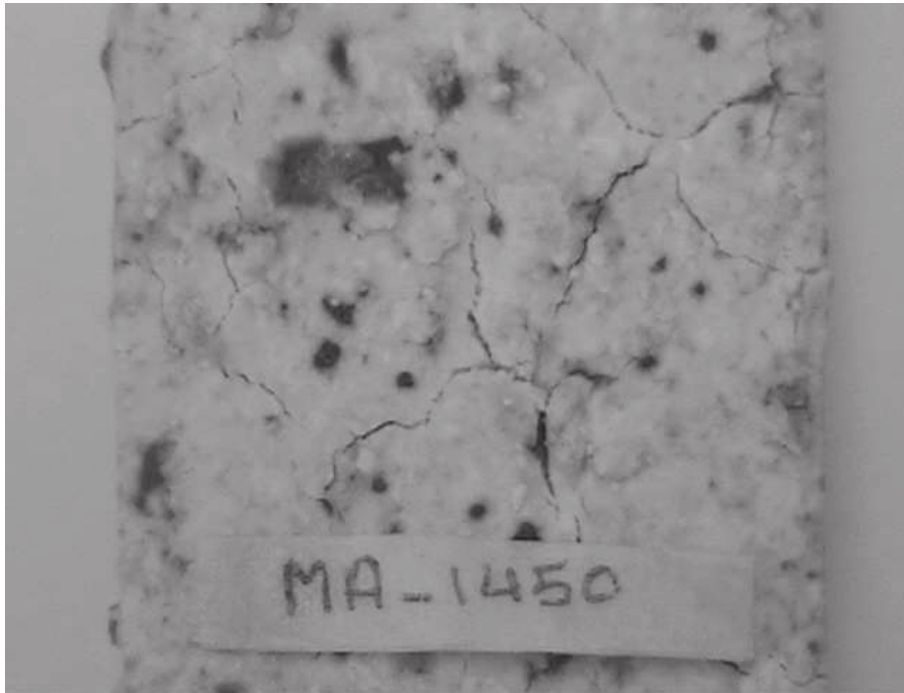
۳-۴- تغییرات طولی پایدار (PLC)

تغییرات طولی خطی پایدار به دمای پخت، به نوع آگریگیت ها و بویژه به واکنش میان آگریگیت های زیر 0.2 mm با باقی مانده فاز اتصال بستگی دارد. در شکل ۵ تغییرات طولی خطی پایدار نسبت به دما برای نمونه بتون های دیرگداز آندالوزیتی ملایر و خارجی نشان داده شده است.



شکل ۵- تغییرات طولی پایدار به صورت تابعی از دما برای بتون های دیرگداز ملایر و خارجی

همانطور که در شکل ملاحظه می‌گردد در بتون آندالوزیتی خارجی روند تغییرات طولی پایدار نسبت به دما یکنواخت است و انبساط ناشی از مولایتی شدن، انقباض حاصل از زینترینگ زمینه را جبران کرده است. در بتون آندالوزیت ملایر با بالا رفتن دما انبساط نمونه شدیداً افزایش یافته است که در اثر تشکیل فاز شیشه‌زیاد و باد کردگی موضعی ناشی از ناخالصی‌های فراوری آندالوزیت ملایر است. این انبساط شدید منجر به ظهور ترک‌های زیادی در ساختار دیرگداز شده است که در شکل ۶ مشاهده می‌شود.



شکل ۶- بتون دیرگداز کم سیمان پایه آندالوزیت ملایر پخته شده در دمای 1450°C ، در این تصویر ترک‌های موجود در نمونه به وضوح قابل مشاهده می‌باشند

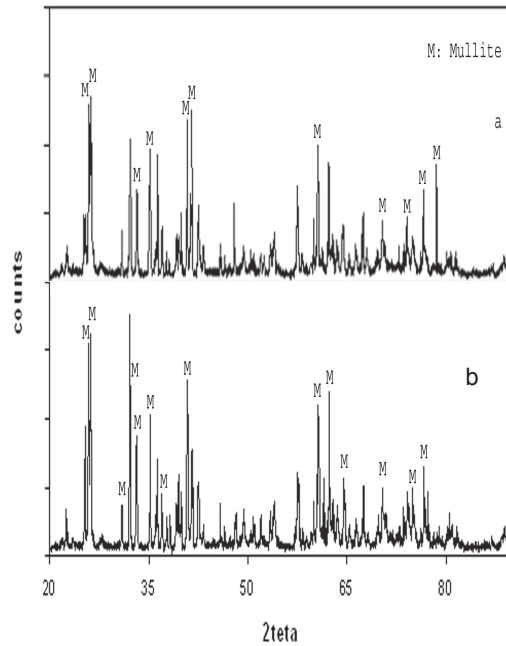
۳-۵- بررسی‌های ساختاری

اندازه‌گیری‌های استحکام مکانیکی، دانسیته و تخلخل تا حدودی می‌تواند تداعی‌کننده رفتار بتون‌های دیرگداز در دمای بالا باشد. لیکن اطلاعات خیلی دقیقی نمی‌دهد تا بتوان خواص مشاهده شده را تفسیر کرد. برای تعیین فازهای کریستالی بتون‌های دیرگداز کار حاضر از پراش اشعه X (XRD) استفاده شد. نمونه‌های برگزیده برای این بررسی از قطعات شکسته شده آزمایش CCS پخته شده در دمای 1450°C بمدت ۳ ساعت بودند.

الگوی پراش اشعه X برای نمونه بتون دیرگداز کم سیمان آندالوزیت ملایر و نمونه خارجی در شکل ۷ نشان داده شده است.

با مقایسه کمی این دو الگو می‌توان دریافت مقدار مولایت تشکیل شده در نمونه بتون آندالوزیت خارجی احتمالاً بیشتر از آندالوزیت ملایر می‌باشد، که استحکام بالای این بتون را در دماهای بالا توجیه می‌کند. همچنین با توجه به الگوی پراش اشعه X دو نوع بتون مشاهده می‌گردد که زمینه الگوی بتون دیرگداز آندالوزیت ملایر بالاتر از نمونه خارجی است. این مسئله می‌تواند نشان‌دهنده حضور مقدار فاز آمورف بالاتر در بتون دیرگداز آندالوزیت ملایر باشد. میزان فاز آمورف ناشی از درصد بالای اکسیدهای قلیایی در فراکسیون ریز دانه (جدول ۱) آندالوزیت ملایر است و وجود این ناخالصی‌ها باعث افت خواص آندالوزیت ملایر شده است.





شکل ۷- الگوی پراش اشعه X برای نمونه بتون دیرگداز کم سیمان آندالوزیتی ملایر و نمونه خارجی (a) نمونه بتون دیرگداز آندالوزیتی ملایر (b) نمونه خارجی

۴- نتیجه گیری

- ۱- آنالیز شیمیایی فراکسیون ریز دانه آندالوزیت ملایر نشان دهنده حضور بالای اکسیدهای قلیایی گدازآور می باشد که حاکی از فرآوری نامناسب ذرات ریز دانه این آندالوزیت است.
- ۲- هر دو بتون دیرگداز دارای شاخص کارپذیری قابل قبولی هستند اما بتون آندالوزیتی ملایر دارای شاخص کارپذیری بالاتری است.
- ۳- استحکام فشاری سرد بتون آندالوزیتی ملایر با افزایش دما کاهش یافته در حالی که این پارامتر در مورد بتون آندالوزیتی خارجی روند افزایشی دارد.
- ۴- روند تغییر طول خطی پایدار نسبت به دما در بتون آندالوزیتی خارجی یکنواخت است ولی در بتون آندالوزیتی ملایر با بالا رفتن دما انبساط نمونه ها شدیداً افزایش یافته است.
- ۵- مقدار مولایت تشکیل شده در بتون آندالوزیت خارجی بیشتر از آندالوزیت ملایر می باشد.
- ۶- با جایگزینی اگرگیت ریز دانه آندالوزیت ملایر با آندالوزیت خارجی امکان اصلاح و بهبود خواص بتون دیرگداز کم سیمان آندالوزیتی ملایر وجود دارد.

مراجع

1. L. Rebouilat, M. Rigaud, "Andalusite- based high alumina castable", Journal of AGRS, Sept.4, 2001.
2. P. Hubert, "Relation between microstructure and refractory properties in andalusite based low cement castables", Ceramics xx 2003, Polish Ceramic Bulletin.
3. H. S. Kang, "Development of self flowing castable", Unitcer 95.
4. H. B. Ramirez, E.T. Torres, "Decomposition and sintering of attrition- milled andalusite" Advances in Refractories for the Metallurgical Industries III, MET SOC.
5. G.Routschka " New plasticizer for ultra low cement andalusite and bauxite refractory castables", Interceram, vol 49, No5, 2000.