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، [۲و۳]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 ۱۲۰۰°C بدون هیچ تغییری در دانسیته و شکل باقی می ماند. آندالوزیت در دمای بالا (بیش از ۱۳۰۰°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 خواصی همچون کارپذیری، دانسیته کلی، تخلخل ظاهری، تغییرات طولی پایدار، استحکام مکانیکی و بررسی ساختاری بوده است.

۱- مقدمه

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

آندالوزیت بصورت تئوری دارای ۶۲/۹ درصد Al_2O_3 و ۳۷/۱ درصد SiO2 است و دارای سختی ۷/۵- ۷ موهس و وزن مخصوص حدود $3/15\ g/cm^3$ می باشد.

۱-۱-علل کاربرد آندالوزیت در بتون های دیرگداز

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 ۹۰-۸۵٪ Al_2O_3) و مقاومت در برابر CO به دلیل میزان پایین آهن و نحوه توزیع خاص آن می گردد.

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.

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 دانه‌های 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 یوتکتیکی

[Downloaded from jicers.ir on 2024-05-03]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.2.3]

مانند آجرهای آلومینو سیلیکاتی یا آلومینایی نیست، بلکه در اثرتبدیل 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 (سکار۷۱ 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_2O_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_2O_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_2O	۰/۱۸		۲/۳	۰/۰۶	۰/۱۴	<۰/۵	۰/۳۱
K_2O				–			۱/۰

۲-۱-ترکیب بتون ها

از توزیع دانه بندی مدل Dinger-Funck با مقدار n =۰/۲۱ برای طراحی فرمولاسیون بتون ها استفاده شد. فرمولاسیون پایه بتون ها دیرگداز کم سیمان آندالوزیتی مورد مطالعه در جدول۲ آمده است.

جدول ۲- فرمولاسیون بتون های ساخته شده

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

[Downloaded from jicers.ir on 2024-05-03]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.2.3]

۲-۲-آماده سازی بتون ها

مواد اولیه طبق فرمولاسیون جدول ۲ با دقت ۰/۱گرم توزین شده و ابتدا به مدت ۴ دقیقه بصورت خشک با سرعت پائین و سپس با افزودن آب و روانساز به مدت۴ دقیقه به صورت تر با سرعت بالا در یک مخلوط کن هوبارت ۵ لیتری (Hobart Mixer) مخلوط شدند.

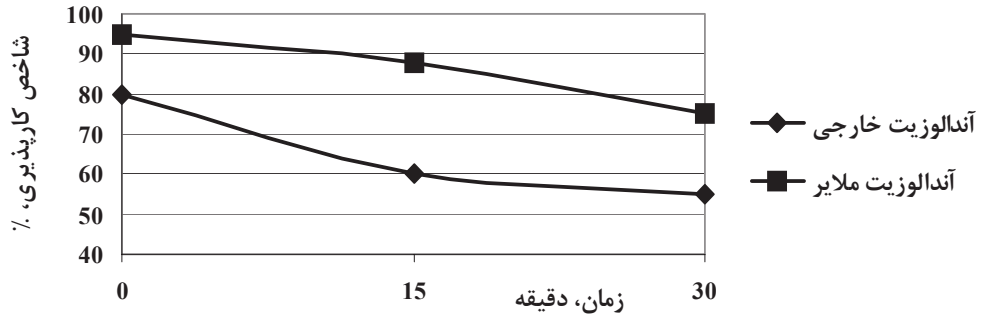
۲-۳-عمل‌آوری بتون‌ها

پس از اندازه گیری شاخص کارپذیری (Flow)، منشورهایی سه تایی از بتون ها به ابعاد ۱۶۰mm×۴۰×۴۰ در دمای محیط (۲۸°C-۲۲) و رطوبت نسبی۶۰-۴۵ 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 ۱۱۰ °C خشک شدند. نمونه ها در دماهای ۱۲۰۰،۱۰۰۰ و ۱۴۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد پخته شدند و با سرعت ۳۰۰°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

بطورکلی 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 می‌شود 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 بخاطرتوزیع اندازه ذرات ریزترین جزء اگریگیت آندالوزیت ملایر به سمت صفر باشد.

[Downloaded from jicers.ir on 2024-05-03]

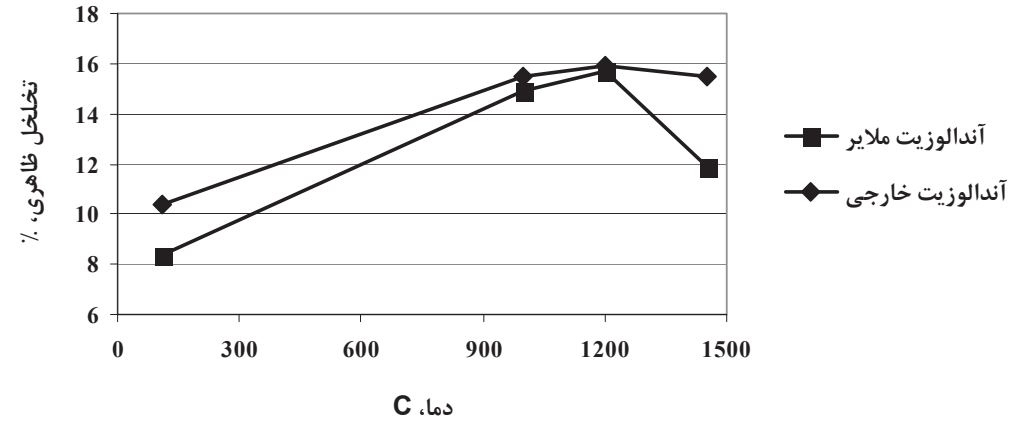
[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.2.3]

۳-۲-دانسیته و تخلخل

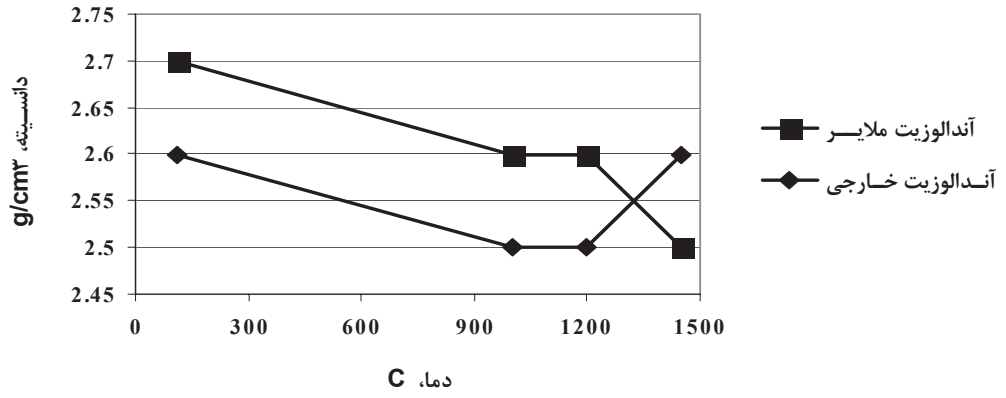
دانسیته کلی و تخلخل ظاهری با میزان آب مورد نیاز و شاخص کارپذیری ارتباط تنگاتنگی دارند. دانسیته کلی حاوی اطلاعاتی پیرامون فشردگی و تراکم بتون می باشد. درحالی که تخلخل ظاهری اطلاعاتی پیرامون مقاومت در مقابل خوردگی می دهد.

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 و۳ 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 ۱۰۰۰ °C به دلیل خروج آب های پیوندی افزایش می یابد. در دماهای بالاتر مقدار تخلخل برای نمونه بتون خارجی تقریبا یکسان است ولی در دمای۱۴۵۰ °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 ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ °C برای نمونه خارجی تقریبا ثابت و در ۱۴۵۰ °C افزایش می یابد. ولی برای آندالوزیت ملایر در دمای ۱۴۵۰ °Cعلی رغم کاهش تخلخل، دانسیته هم افت پیدا می کند که ممکن است ناشی از حضور فاز شیشه و وزن مخصوص کمتر آن نسبت به اگریگیت و افزایش حجم نمونه ها بر اثر ایجاد ترک باشد.

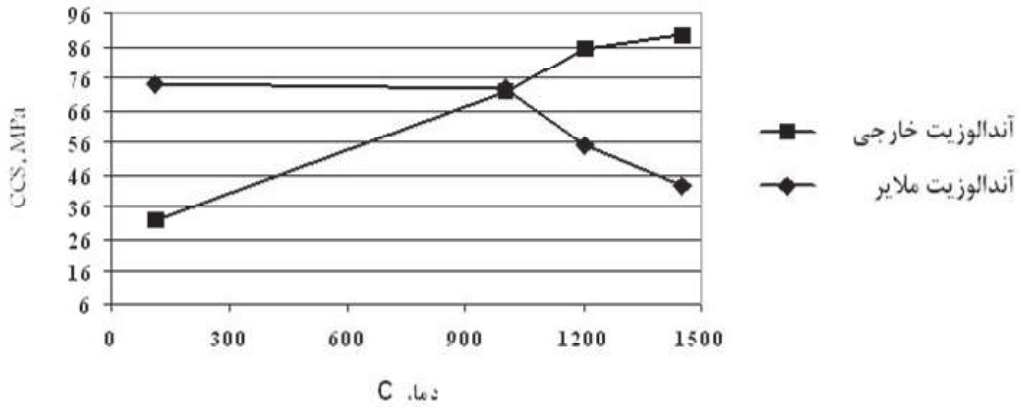
[Downloaded from jicers.ir on 2024-05-03]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.2.3]

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.

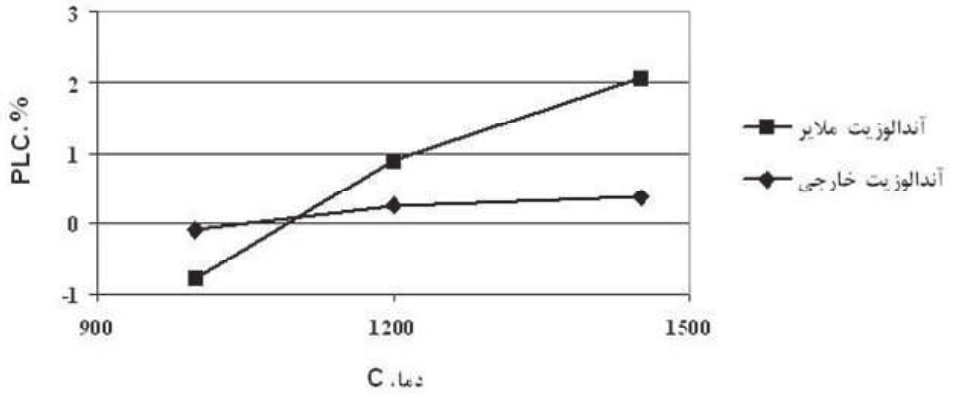


شکل ٤- استحکام فشاری سرد (CCS) به صورت تابعی از دما برای بتون های دیرگداز ملایر و خارجی

با توجه به شکل۴ 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°C ۱۲۰۰ ناشی از تشکیل مولایت در این بدنه می باشد. در نمونه بتون آندالوزیت ملایر در دماهای بالا۱۲۰۰ و ۱۴۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد 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) (mm۱>) 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.

۳-٤-تغییرات طولی پایدار(PLC)

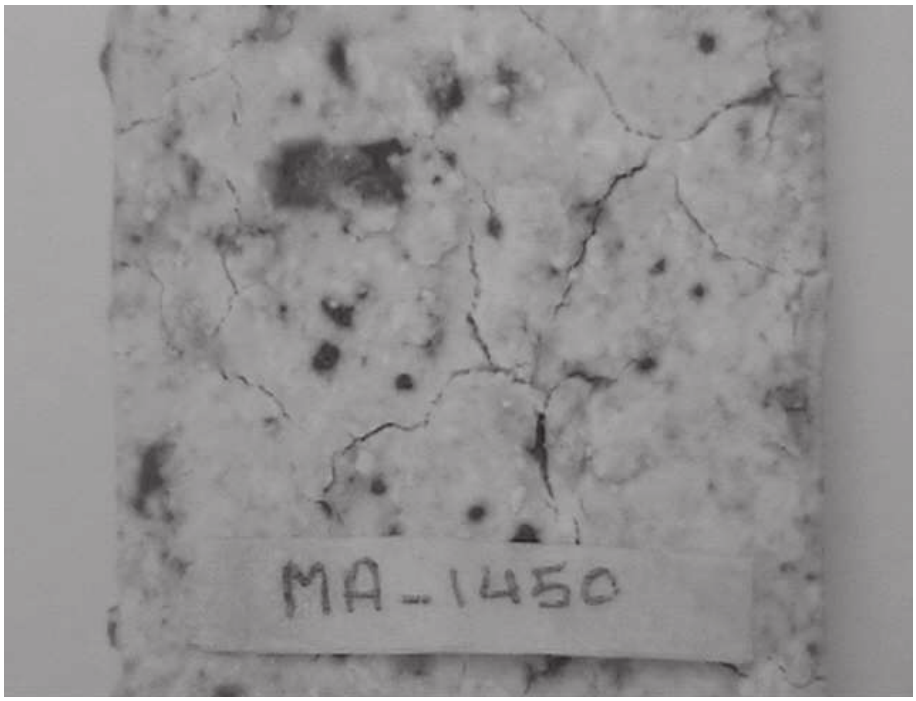
تغییرات طولی خطی پایدار به دمای پخت، به نوع اگریگیت ها و بویژه به واکنش میان اگریگیت های زیر ۰/۲ mm با باقی مانده فاز اتصال بستگی دارد. در شکل ۵ تغییرات طولی خطی پایدار نسبت به دما برای نمونه بتون های دیرگداز آندالوزیتی ملایر و خارجی نشان داده شده است.



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

[Downloaded from jicers.ir on 2024-05-03]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.2.3]

همانطور که در شکل ملاحظه می گردد در بتون آندالوزیتی خارجی روند تغییرات طولی پایدار نسبت بـه دمـا یکنواخت است و انبساط ناشی از مولایتی شدن، انقباض حاصل از زینترینگ زمینه را جبران کـرده اسـت. در بتون آندالوزیت ملایر با بالا رفتن دما انبساط نمونه شدیدا افزایش یافته است که در اثـر تـشکیل فـاز شیـشه زیاد و باد کردگی موضعی ناشی از ناخالصی های فراوری آندالوزیت ملایر است. این انبساط شدید منجـر بـه ظهور ترک های زیادی در ساختار دیرگداز شده است که در شکل ۶ مشاهده می شود.



شکل ٦– بتون دیرگداز کم سیمان پایه آندالوزیت ملایر پخته شده در دمای ۱۴۵۰ °C، در این تصویر ترک های موجود در نمونه به وضوح قابل مشاهده می باشند

۳-۵-بررسی های ساختاری

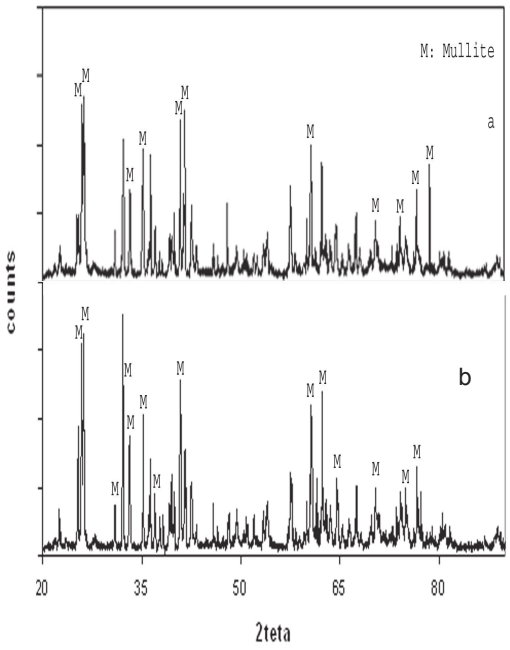
اندازه گیری های استحکام مکانیکی، دانسیته و تخلخل تا حدودی می تواند تداعی کننده رفتـار بتـون هـای دیرگداز در دمای بالا باشد. لیکن اطلاعات خیلی دقیقی نمی دهد تا بتوان خواص مشاهده شده را تفسیر کرد. برای تعیین فازهای کریستالی بتون های دیرگداز کار حاضر از پراش اشعه X (XRD) استفاده شد. نمونه هـای برگزیده برای این بررسی از قطعات شکسته شـده آزمـایش CCS پختـه شـده در دمـای ۱۴۵۰ °C بمـدت ۳ ساعت بودند.

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

با مقایسه کمی این دو الگو می توان دریافت مقدار مولایت تشکیل شده در نمونـه بتـون آنـدالوزیت خـارجی احتمالا بیشتر از آندالوزیت ملایر می باشد، که استحکام بالای این بتون را در دماهای بالا توجیه مـی کنـد. همچنین با توجه به الگوی پراش اشعه X دو نوع بتون مشاهده می گـردد کـه زمینـه الگـوی بتـون دیرگـداز آندالوزیت ملایر بالاتر از نمونه خارجی است. این مسئله می تواند نشان دهنده حضور مقدار فاز آمورف بـالاتر در بتون دیرگداز آندالوزیت ملایر باشد. میـزان فـاز آمـورف ناشـی از درصـد بـالای اکـسید هـای قلیـایی در فراکسیون ریز دانه (جدول ۱) آندالوزیت ملایر است و وجود این ناخالصی ها باعـث افـت خـواص آنـدالوزیت ملایر شده است.

[Downloaded from jicers.ir on 2024-05-03]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.2.3]



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

٤- 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 شدیدا افزایش یافته است.

۵- مقدار مولایت تشکیل شده در بتون آندالوزیت خارجی بیشتر از آندالوزیت ملایر می باشد.

۶- با جایگزینی اگریگیت 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.

[Downloaded from jicers.ir on 2024-05-03]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1384.1.2.2.3]