



بررسی و ساخت بتن های دیرگداز کم سیمان پایه آندالوزیت ملایر

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

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

arsouri@gmail.com

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

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

۱- مقدمه

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

آنالوزیت بصورت تئوری دارای $62/9 \text{ درصد } \text{Al}_2\text{O}_3$ و $37/1 \text{ درصد } \text{SiO}_2$ است و دارای سختی $7/5 - 7/7$ موهس و وزن مخصوص حدود $3/15 \text{ g/cm}^3$ می باشد.

۱-۱- علل کاربرد آندالوزیت در بتن های دیرگداز

۱- خلوص بالا

با خاطر 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 $\text{Al}_2\text{O}_3 \% ۹۰-۸۵$) 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 در حین 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 بتن ها گردد و مقاومت مناسب 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 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 یوتکتیکی

مانند آجرهای آلومینیو سیلیکاتی یا آلومینایی نیست، بلکه در اثربدیل 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 گذاز مورد بررسی اگریگیت ها شامل آندالوزیت ملایر (ASACO) و آندالوزیت تجاری خارجی (Damrec)، سیمان آلمینات کلسیم (سکار ۷۱ لافارز) و اجزاء پرکننده شامل میکروسیلیس (فروآیاژ 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 دیرگذاز آندالوزیتی کم سیمان

میکروسیلیس	سیمان سکار ۷۱	آلومینای کلسینه	راکتیو آلومینا	آنالوزیت ملایر <1mm	آنالوزیت ملایر >1mm	آنالوزیت Damrec	آنالیز شیمیایی، %
۹۳/۵	<.۶	<.۱	.۰۴	۴۵/۰	۴۰-۴۱	۳۸/۳	SiO ₂
۱/۳	>۶۹	۹۹/۵	۹۹/۸	۴۷/۵	۵۷	۶۰/۹	Al ₂ O ₃
۰/۵	<۳۰	.۰۰۵	.۰۰۳	.۶	.۱۲	.۰۰۵	CaO
۱/۸	<.۰۳	<.۱	.۰۰۲	.۹	.۷	.۰۴۶	Fe ₂ O _۳
۰/۹	<.۰۵	.۰۰۵	-	.۳	.۲۲	.۰۰۵	MgO
۰/۳۱	<.۰۵	.۰۱۴	.۰۰۶	۲/۳		.۰۱۸	Na ₂ O
۱/۰			-				K ₂ O

۱-۲- 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 دیرگذاز کم سیمان آندالوزیتی مورد مطالعه در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- فرمولاسیون بتون های ساخته شده

روانساز	آب	سیمان	میکروسیلیس	آلومینای کلسینه	راکتیوآلومینا	اگریگیت (۰-۵mm)	ماده
.۰۱۲	۴/۶	۵	۵	۵	۵	۸۰	ملایر
.۰۱۲	۵	۵	۵	۵	۵	۸۰	خارجی





۲-۲-آماده سازی بتن ها

مواد اولیه طبق فرمولاسیون جدول ۲ با دقت ۱/۰ 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 شدن.

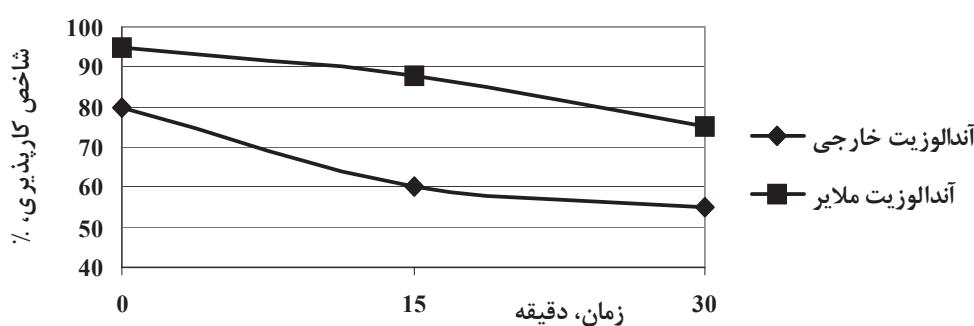
۲-۳-عمل آوری بتن ها

پس از اندازه گیری شاخص کارپذیری (Flow)، منشورهایی سه تایی از بتن ها به ابعاد $40 \times 40 \times 160\text{ mm}$ در دمای محیط ($22-28^\circ\text{C}$) و رطوبت نسبی ۴۵-۶۰ درصد تهیه گردید. برای متراکم کردن نمونه بتن 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 ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد پخته شدند و با سرعت 300°C بر ساعت به دمای موردنظر 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 ۶ EN 1402 روی نمونه ها انجام شد.

۳-نتایج و بحث

۳-۱-شاخص کارپذیری

یکی از خواص مهم بتن های دیرگذار، ویژگی سیالیت و جریان یابی آنهاست. اندازه گیری رئولوژی جزء پیوسته ای از تحقیقات پیرامون بتن 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 بتن 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 بتن های آندالوزیتی ملایر و خارجی نشان داده شده است.



شکل ۱ - مقادیر شاخص کارپذیری نسبت به زمان برای بتن 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.

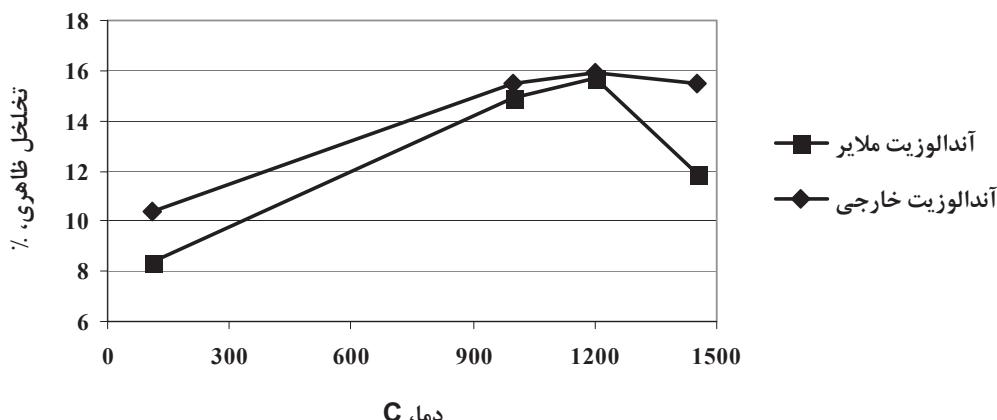
با توجه به شکل ۱ در زمان ۳۰ دقیقه افت قابل توجهی در شاخص کارپذیری برای هر دو بتن مشاهده می شود که این موضوع مربوط به گیرش و هیدراتاسیون سیمان می باشد. هر دو بتن تا زمان ۳۰ دقیقه دارای حد مطلوبی از لحاظ شاخص کارپذیری می باشند. مقادیر بالاتر شاخص کارپذیری بتن آندالوزیتی ملایر تصور می شود با خاطر توزیع اندازه ذرات ریزترین جزء اگریگیت آندالوزیت ملایر به سمت صفر باشد.

۳-۲-دانسیته و تخلخل

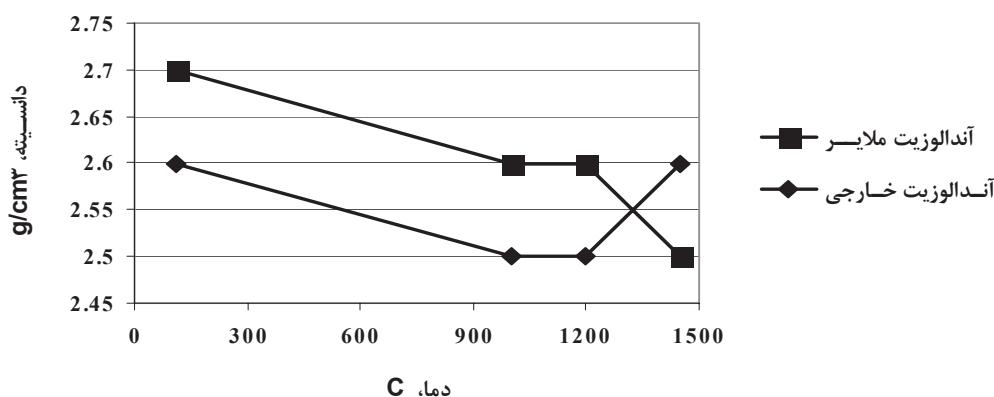
دانسیته کلی و تخلخل ظاهری با میزان آب مورد نیاز و شاخص کارپذیری ارتباط تنگاتنگی دارند. دانسیته کلی حاوی اطلاعاتی پیرامون فشردگی و تراکم بتن می باشد. در حالی که تخلخل ظاهری اطلاعاتی پیرامون مقاومت در مقابل خوردگی می دهد.

قسمتی از آبی که به بتن 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 بتن کمک می کند.

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



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



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

با توجه به شکل ۲ مشاهده می شود که تخلخل ظاهری هر دو نمونه تا دمای نزدیک به 100°C به دلیل خروج آب های پیوندی افزایش می یابد. در دماهای بالاتر مقدار تخلخل برای نمونه بتن خارجی تقریباً یکسان است ولی در دمای 1450°C برای نمونه بتن 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 اگریگیت و افزایش حجم نمونه ها بر اثر ایجاد ترک باشد.

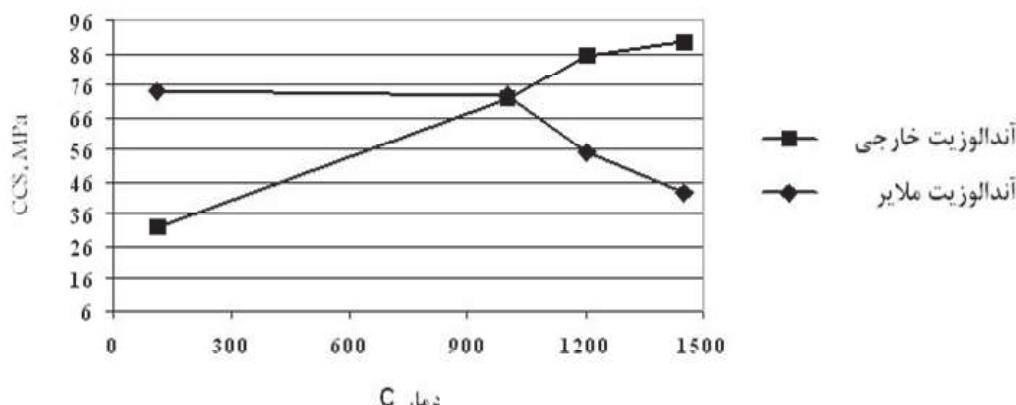




۳-۳- مقاومت مکانیکی سرد

برخی از عوامل مؤثر بر مقاومت مکانیکی بتن ها عبارتند از: فاز اتصال، درصد آب مصرفی، توزیع دانه بندی و نحوه تهییه 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 بتن های مذکور در شکل ۴ نمایش داده شده است.

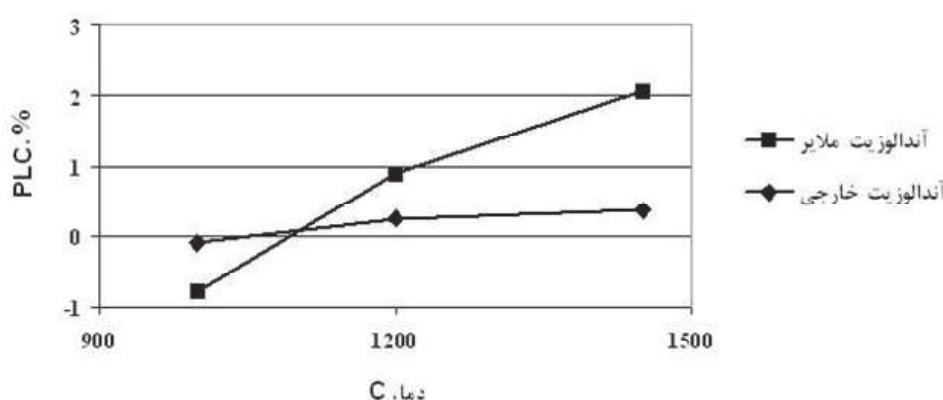


شکل ۴- استحکام فشاری سرد (CCS) به صورت تابعی از دما برای بتن های دیرگذار ملایر و خارجی

با توجه به شکل ۴ ملاحظه می گردد در نمونه بتن خارجی شبیه آنچه که در بتن های دیرگذار 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 بتن آندالوزیت ملایر در دماهای بالا 1200 و 1450 درجه سانتی گراد استحکام فشاری کاهش می یابد که در اثر ناخالصی های فراوری و ناشی از گذار آورهای (اکسید های قلیایی) زیاد در ذرات ریز دانه (جدول ۱) ($1\text{mm} < \rangle$) آن است که سبب تشکیل فاز شیشه ای زیاد و پس از سرد شدن بتن 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 اگریگیت ها و بویژه به واکنش میان اگریگیت های زیر $2/\text{mm}$ با باقی مانده فاز اتصال بستگی دارد. در شکل ۵ تغییرات طولی خطی پایدار نسبت به دما برای نمونه بتن های دیرگذار آندالوزیتی ملایر و خارجی نشان داده شده است.



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

همانطور که در شکل ملاحظه می‌گردد در بتون آندالوزیت 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 شیشه زیاد و باد کردگی موضعی ناشی از ناخالصی های فراوری آندالوزیت ملایر است. این انبساط شدید منجر به ظهور ترک های زیادی در ساختار دیرگذار شده است که در شکل ۶ مشاهده می‌شود.



شکل ۶- بتون دیرگذار کم سیمان پایه آندالوزیت ملایر پخته شده در دمای 1450°C ، در این تصویر ترک های موجود در نمونه به وضوح قابل مشاهده می باشند

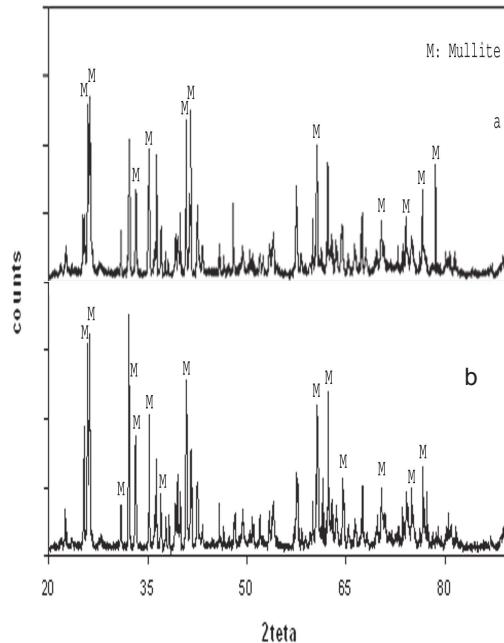
۳-۵- بررسی های ساختاری

اندازه گیری های استحکام مکانیکی، دانسیته و تخلخل تا حدودی می تواند تداعی کننده رفتار بتون های دیرگذار در دمای بالا باشد. لیکن اطلاعات خیلی دقیقی نمی دهد تا بتون خواص مشاهده شده را تفسیر کرد. برای تعیین فازهای کریستالی بتون های دیرگذار کار حاضر از پراش اشعه X (XRD) استفاده شد. نمونه های 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 دیرگذار کم سیمان آندالوزیت ملایر و نمونه خارجی در شکل ۷ نشان داده شده است.

با مقایسه کمی این دو الگو می توان دریافت مقدار مولایت تشکیل شده در نمونه بتون آندالوزیت خارجی احتمالاً بیشتر از آندالوزیت ملایر می باشد، که استحکام بالای این بتون را در دماهای بالا توجیه می کند. همچنین با توجه به الگوی پراش اشعه X دو نوع بتون مشاهده می گردد که زمینه الگوی بتون دیرگذار آندالوزیت ملایر بالاتر از نمونه خارجی است. این مسئله می تواند نشان دهنده حضور مقدار فاز آمورف بالاتر در بتون دیرگذار آندالوزیت ملایر باشد. میزان فاز آمورف ناشی از درصد بالای اکسید های قلیایی در فرآکسیون ریز دانه (جدول ۱) آندالوزیت ملایر است و وجود این ناخالصی ها باعث افت خواص آندالوزیت ملایر شده است.





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

۴- نتیجه گیری

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