



مهندس عزیز شهرکی، نویسنده
مسئول مقاله، دانشگاه صنعتی
شریف

* azzizz.2010@yahoo.com

بررسی انواع مکانیزم‌های زینترینگ روی خواص دیرگدازهای دولومیتی

عزیز شهرکی*، علی نعمتی

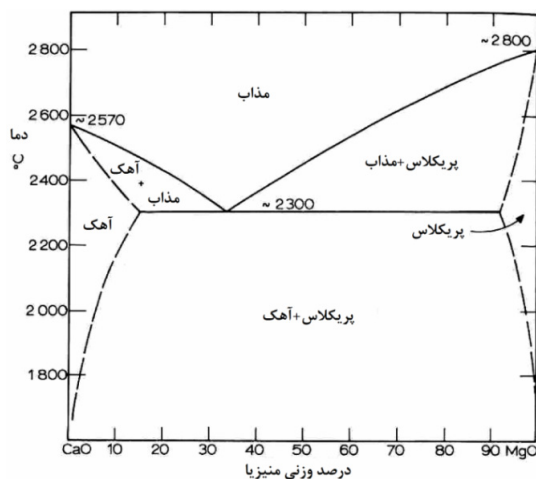
دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

چکیده: دیرگدازهای دولومیتی دارای مزایایی چون پایداری در محیط‌های قلیایی، تولید فولاد تمیز، کوتینگ پذیری مناسب در کوره سیمان، وجود مواد اولیه فراوان با خلوص بالا در داخل کشور، هزینه تولید کم و همچنین دارای نقطه ضعیفی چون آبدارشدن سریع به دلیل وجود فازهای CaO و MgO می‌باشند. به تازگی تحقیقات و فعالیت‌هایی برای تولید دیرگدازهای دولومیتی بصورت کاربردی و مؤثر به دلیل وجود منابع عظیم دولومیت در کشور آغاز شده است زیرا دولومیت از نظر اقتصادی ارزان تر از بسیاری از فرآورده‌های نسوز بوده و کارکرد بهتری نیز دارد. این دیرگداز به دلیل بالا بودن درجه حرارت سرویس دهی و مقاومت مطلوب در برابر اثرات شیمیایی محصولات کوره، عمدتاً نسبت به سایر فرآورده‌های نسوز برتری دارد. به طور کلی کاربرد عمده آجرها و جرم‌های دیرگداز دولومیتی در صنایع آهن و فولاد، سیمان و کوره‌های پخت آهک است. که در صنعت متالورژی در کنورتورهای فولادسازی، کوره‌های قوس الکتریکی و انواع پاتیل‌های ریخته‌گری و در صنعت سیمان عمدتاً در منطقه پخت کوره‌های دوار سیمان به دلیل نسبت قیمت به عمر مطلوب مورد استفاده قرار می‌گیرند.

کلمات کلیدی: دیرگداز، دولومیت، مقاومت به آبدارشدن، زینترینگ.

۱- مقدمه

دولومیت نخستین بار توسط شخصی به نام دولومیّه در سال ۱۷۹۹ میلادی معرفی شد. لیکن استفاده از دولومیت به عنوان ماده نسوز اولین بار توسط سیدنی توماس در سال ۱۸۷۸ میلادی متداول گردید. سرانجام در سال ۱۹۳۰ میلادی اولین آجرهای پخت شده دولومیتی به مرحله تولید رسید. پیشرفت فناوری نسوزهای دولومیتی در طی جنگ جهانی دوم در پوشش‌های کوره‌های قلیایی در انگلستان بود [۱]. دولومیت، کربنات کلسیم و منیزیم با فرمول شیمیایی $(Ca, Mg)(CO_3)_2$ می‌باشد که در سیستم رومبوئندریک متبلور می‌شود. دانسیته آن حدود $2/6 \text{ gr/cm}^3$ است [۲]. شکل (۱) نشان می‌دهد که علی‌رغم تشابه ساختاری MgO و CaO، به علت اختلاف در شعاع یونی، این دو اکسید حلالیت محدودی در یکدیگر دارند و در کمتر از دمای 1800°C تقریباً در یکدیگر حل نمی‌شوند. با توجه به این نمودار، مخلوطی با نسبت‌های مساوی از MgO و CaO، نقطه ذوبی بیش از 2300°C خواهد داشت [۳].



شکل ۱- نمودار فازی MgO-CaO [۲].

همچنین دیرگدازهای دولومیتی دارای مزایایی چون بالا بودن درجه حرارت سرویس دهی، آزاد کردن اکسیژن کم در مذاب فولاد، پایداری نسبتاً زیاد در برابر سرباره‌های قلیایی، پوشش پذیری خوب در منطقه پخت کوره سیمان، وجود مواد اولیه فراوان با خلوص بالا در داخل کشور و هزینه تولید کم می‌باشند که اخیراً مورد توجه بسیار زیاد تولیدکنندگان دیرگدازها واقع شده است. اما در کنار مزایای عمده نامبرده، مقاومت کم در برابر سرباره‌های اسیدی و مقاومت به آبدار شدن پایین این دیرگدازها، استفاده از آنها را با محدودیت روبرو کرده است [۴ الی ۷].

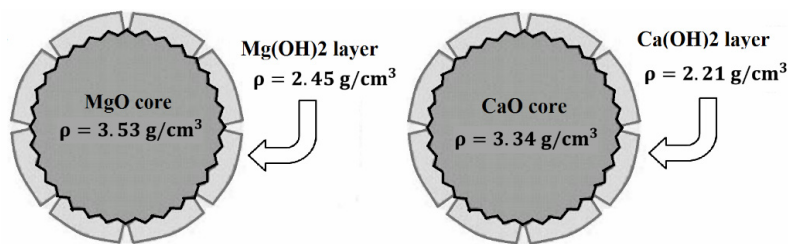
به طور کلی کاربرد عمده آجرها و جرم‌های دیرگداز دولومیتی در صنعت متالورژی در تاندیش، محفظه‌های AOD، کوره‌های قوس الکتریکی EAF، کوره‌های پاتیلی می‌باشد. همچنین از این دیرگدازها در منطقه پخت کوره‌های دوار پخت سیمان، آهک و دولومیت نیز استفاده می‌شود [۹ الی ۱۴].

دولومیت از دمای ۶۰۰°C شروع به کلسینه شدن می‌نماید به طوری که در دمای ۹۰۰°C کاملاً به منیزیا (MgO) و کلسیا (CaO) تجزیه و تمام CO₂ آن خارج می‌گردد. که اصطلاحاً به دولومیت کلسینه شده، دولوما می‌گویند و اساساً با واکنش زیر تولید می‌گردد [۸ و ۷]:



اگر این واکنش به محض خروج CO₂ (حدود ۹۰۰°C) متوقف گردد، محصول واکنش میل ترکیبی زیادی با آب داشته و متخلخل خواهد بود. لذا نمی‌تواند در ساخت آجرهای دیرگداز به کار رود. بنابراین محصول را باید تا درجه حرارت‌های نسبتاً بالا حدود ۱۷۰۰°C حرارت داد، به طوری که محصول هفته‌ها می‌تواند بدون خراب شدن انبار شود [۸ و ۷].

دولومیت کلسینه شده به شدت تمایل به جذب رطوبت (H₂O) و آبدار شدن دارد. که در این حالت، فاز CaO به Ca(OH)₂ و MgO به Mg(OH)₂ تبدیل می‌شوند که با کاهش دانسیته، دو-سه برابر شدن حجم جامد و در نهایت منجر به تخریب دانه‌ها می‌گردد (شکل ۲). همچنین فاز CaO در مقایسه با فاز MgO برای واکنش شیمیایی جذب آب، بسیار مستعدتر می‌باشد [۳ و ۱].



شکل ۲- کاهش دانسیته دانه‌های کلسیا (CaO) و منیزیا (MgO) در اثر آبدار شدن.

برای رفع این مشکل تلاش‌های فراوانی مانند پوشش دولوما با قیر و قطران، کربنیزاسیون سطح دیرگداز [۱۵ الی ۱۸] و به کارگیری انواع افزودنی‌ها و گداز‌آورهای اکسیدی از جمله Fe₂O₃، Al₂O₃، V₂O₅، FeTiO₃، TiO₂، ZrO₂ و غیره صورت گرفته و در جریان است. بررسی‌های فوق اگر چه با نتایج قابل قبولی همراه بوده است اما با محدودیت‌هایی در بعضی از خواص، از جمله کاهش استحکام گرم و کاهش مقاومت در برابر سرباره همراه بوده است [۱ الی ۳].

۲- مروری بر آخرین تحقیقات انجام شده

با وجود مزایای بسیار خوب دیرگدازهای دولومیتی، تمایل زیادشان به جذب رطوبت باعث محدودیت استفاده از این دیرگدازها می‌شود. جهت رفع این عیب، تلاش‌های فراوانی صورت گرفته است که مهمترین آن "اضافه کردن افزودنی‌های اکسیدی جهت تثبیت دولوما" می‌باشد.

اصول به کارگیری این افزودنی‌ها، به بررسی نمودارهای فاز، شیمی عیوب و سینتیک تشکیل فازها مربوط می‌شود. بنابراین با افزودن مواد تثبیت کننده می‌توان تمام یا قسمتی از آهک آزاد را وارد ترکیب کرد و اثر سوء آن را کاهش داد. افزودنی‌های اکسیدی مانند Al₂O₃، Fe₂O₃، SiO₂، ZrO₂، Cr₂O₃، La₂O₃، CuO، V₂O₅، BaO، FeTiO₃، ZrSiO₄، MgAl₂O₄ و ... باعث واکنش با آهک آزاد و تشکیل ترکیبات کلسیم دار سیلیکاتی، آلومینایی، فریتی، کروماتی و زیرکنی می‌شود. مقدار و نوع مواد افزودنی در

تهیه دولومای تثبیت شده بسیار موثر است و باید به نقطه ذوب فازهای حاصل و محل استقرار آنها در ریزساختار نیز توجه نمود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که در دمای پخت دیرگداز (1650°C)، عمدتاً افزودنی‌های موجود با ایجاد یکی از دو مکانیزم زینترینگ فاز مایع یا زینترینگ فاز جامد، بر خواص دیرگدازهای دولومیتی تأثیر مستقیم می‌گذراند. در نتیجه با توجه به این دو مکانیزم، می‌توان افزودنی‌ها را به دو گروه زیر تقسیم‌بندی و مطالعات ریزساختاری، خواص فیزیکی و مکانیکی را جداگانه بررسی نمود.

۲-۱- مکانیزم زینترینگ فاز مایع

اولین گروه مربوط به افزودنی‌هایی است که در کنار دولومیت، فازهای ثانویه کلسیم دار و زودگدازی مانند C_3A ، C_2F ، C_3S ، C_2S و C_4AF و ... تشکیل می‌دهند. با توجه به جدول (۱)، این فازهای ثانویه دارای دمای ذوب پایین تری نسبت به دمای پخت دیرگداز (1650°C) هستند، به همین دلیل در هنگام فرآیند زینترینگ، این فازها به حالت مذاب (مایع) درآمده، در بین مرزخانه‌ها و تخلخل‌ها حرکت می‌کنند و از طریق "مکانیزم زینترینگ فاز مایع" (جریان ویسکوز و نفوذ) باعث بهبود اتصال ذرات MgO و CaO می‌شوند. در نتیجه این ترکیبات با پوشش دانه‌های زمینه، مانع از آبدار شدن آنها می‌گردند. از طرفی هر چه دمای ذوب فازهای ثانویه کمتر باشد، فاز مایع در دماهای پایین تری تشکیل شده و فرصت بیشتری برای حرکت در بین مرزخانه‌ها و تخلخل‌ها دارند که این باعث می‌شود در فرآیند زینترینگ و پوشش دهی فازهای زمینه عملکرد بهتری داشته باشند. همچنین با اضافه کردن بیشتر افزودنی‌های اکسیدی، مقدار فاز مایع افزایش یافته و ایزوله شدن ذرات زمینه افزایش می‌یابد ولی در صورت کنترل نکردن مقدار افزودنی‌ها، دیرگدازی و استحکام قطعات در دماهای کاربردی (بالای 1550°C) بشدت کاهش می‌یابد. بنابراین برای هر کدام از این اکسیدها مقدار بهینه‌ای وجود دارد. در ادامه به بررسی اثر این افزودنی‌ها، روی ریزساختار، استحکام و میل به آبدار شدن دیرگدازهای دولومیتی می‌پردازیم.

جدول ۱- افزودنی‌هایی که در هنگام زینترینگ باعث تشکیل فاز مذاب می‌شوند [۱۹ الی ۲۹].

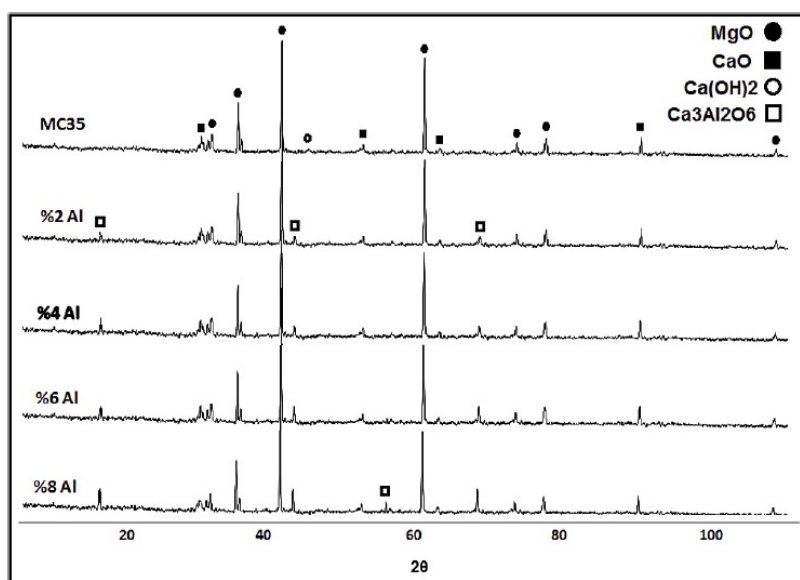
ردیف	افزودنی	فازهای ثانویه	کد فاز	دمای ذوب $^{\circ}\text{C}$	مراجع
۱	Al_2O_3	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	۱۵۴۲	۱۹
۲	Fe_2O_3	$\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$	CF	۱۲۲۰	۲۰ الی ۲۶
		$2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_2F	۱۴۳۶	
۳	SiO_2	$\text{CaO}.\text{MgO}.\text{2SiO}_2$	C_2MS_2	۱۳۹۱	۲۷
		$2\text{CaO}.\text{MgO}.\text{2SiO}_2$	C_2MS_2	۱۴۵۴	
		$\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$	CMS	۱۵۰۳	
۴	V_2O_5	$3\text{CaO}.\text{V}_2\text{O}_5$	C_3V	۱۳۸۰	۲۸
۵	CuO	$2\text{CaO}.\text{CuO}$	C_2Cu	۱۰۸۵	۲۹

۲-۱-۱- بررسی‌های فازی (XRD)

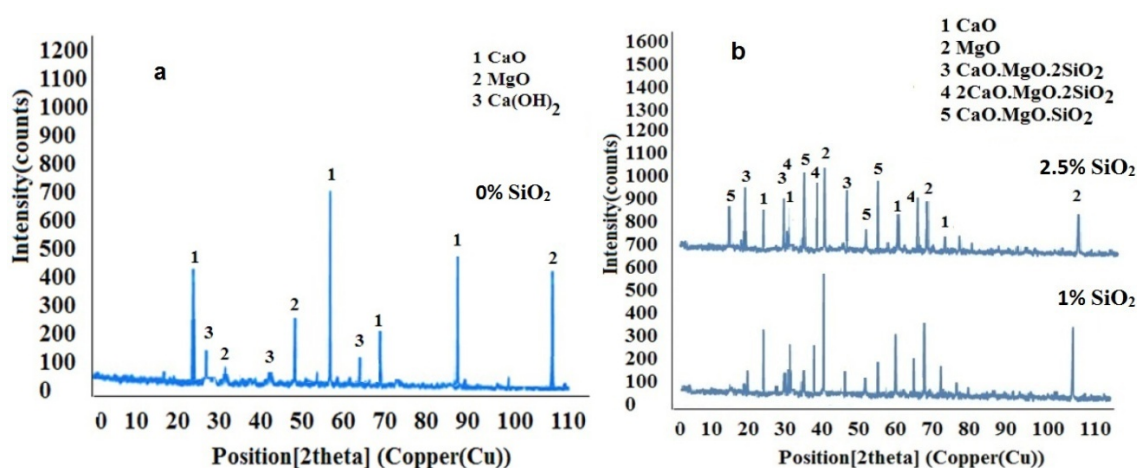
در تحقیقات صورت گرفته، برای تعیین و بررسی فازی دیرگدازهای دولومیتی از روش پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده می‌گردد. در این بخش به عنوان مثال، نتایج مربوط به آنالیز فازی (XRD) نمونه‌های حاوی افزودنی Al_2O_3 [۱۹] و SiO_2 [۲۷] به ترتیب در شکل‌های (۳) و (۴) نشان داده شده است. با توجه به شکل‌های زیر و به طور کلی برای تمام افزودنی‌های نام برده در جدول (۱)، می‌توان به نتایج زیر دست یافت:

- فازهای اصلی ایجاد شده در نمونه فاقد افزودنی، شامل آهک (CaO)، پریکلاس (MgO) و گاهی هیدروکسید کلسیم ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) می‌باشد. در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه بدون افزودنی، هیچگونه ترکیب میانی شامل دو فاز اصلی CaO و MgO دیده نشد که این موضوع با توجه به نمودار دوتایی $\text{MgO}-\text{CaO}$ در شکل (۱) تأیید می‌شود. تشکیل فاز $\text{Ca}(\text{OH})_2$ به دلیل آبدار شدن CaO در حین آماده سازی نمونه XRD می‌باشد، که این نشان از تمایل بالای CaO به آبدار شدن حتی با وجود مراقبت‌های فراوان (نگهداری در نفت) دارد.

- با افزودن اکسیدهایی مانند V_2O_5 ، CuO ، SiO_2 ، Fe_2O_3 ، Al_2O_3 ، MgO و CaO ، بترتیب فازهای ثانویه C_3A ، C_2F ، CF ، C_4AF ، CMS_2 ، C_2MS_2 ، CMS ، C_3V ، C_2Cu و ... تشکیل می‌گردد. با توجه به نتایج حاصله به نظر می‌رسد که به دلیل تبدیل بخش اعظم اکسیدهای افزودنی به فازهای ثانویه، فاز اکسیدی واکنش نکرده یا وجود ندارد یا مقدار آن بسیار ناچیز بوده و قابل شناسایی نیست.
- هر چه میزان فازهای افزودنی افزایش یابد، شدت پیک فازهای ثانویه نیز افزایش یافته و شدت پیک $Ca(OH)_2$ کاهش می‌یابد.
- همچنین با افزایش فازهای افزودنی، شدت پیک فازهای اصلی زمینه کاهش می‌یابد. زیرا مقداری از فازهای MgO و CaO جهت تشکیل فازهای ثانویه، با افزودنی‌های اکسیدی واکنش می‌دهند و مصرف می‌شوند. در نتیجه هر چه میزان افزودنی بیشتر باشد، میزان مصرف فازهای زمینه هم افزایش می‌یابد.
- با افزودن اکسیدهای افزودنی، میزان کاهش در شدت پیک فاز CaO در مقایسه با شدت پیک فاز MgO بیشتر است. زیرا قدرت پیوند $Ca-O$ در مقایسه با قدرت پیوند $Mg-O$ ضعیف‌تر می‌باشد، در نتیجه تمایل فاز CaO برای واکنش با اکسیدهای افزودنی در مقایسه با فاز MgO بیشتر است [۱۹ الی ۲۹].



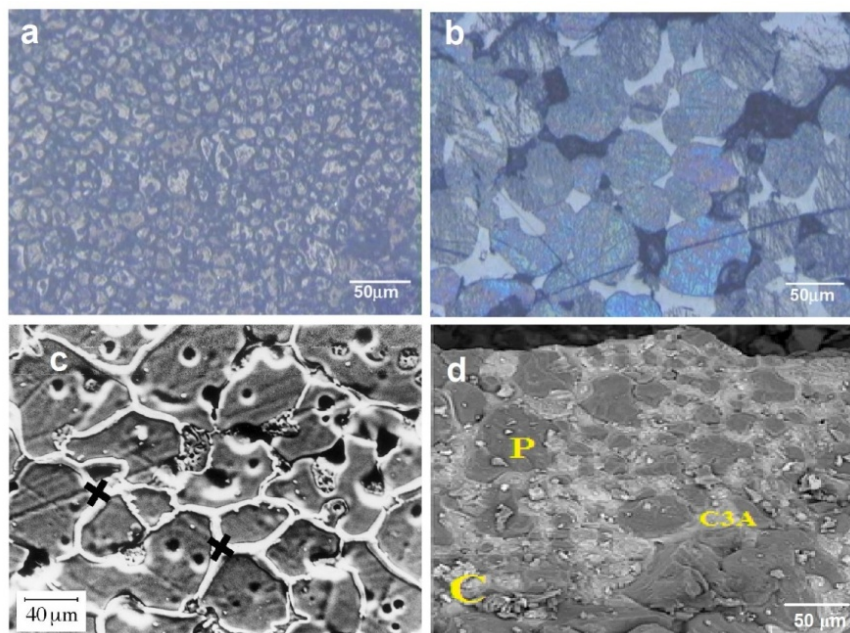
شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های حاوی Al_2O_3 [۱۹].



شکل ۴- پراش اشعه ایکس نمونه‌های دولومیتی حاوی SiO_2 [۲۷].

۲-۱-۲ - بررسی ریزساختار (آنالیز SEM)

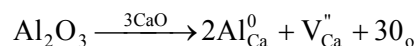
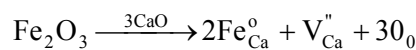
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به نمونه‌های بدون و با افزودنی V_2O_5 [۲۸]، CuO [۲۹] و Al_2O_3 [۱۹] در شکل (۵) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود در نمونه‌های بدون افزودنی فقط دانه‌های MgO (به رنگ خاکستری تیره)، فاز CaO (به رنگ خاکستری روشن) وجود دارند اما در نمونه‌های حاوی افزودنی، فازهای ثانویه زود ذوب ظاهر شده‌اند. این فازها در دمای پخت دیرگداز، به صورت فاز مایع پیوسته در مرزدانه‌ها حرکت کرده و تخلخل‌ها و نقاط سه گانه را پر می‌کنند. همچنین در نمونه بدون افزودنی تخلخل‌ها در بین و درون دانه‌ها حضور دارند که با اضافه کردن افزودنی‌ها و تشکیل فازهای ثانویه، اندازه دانه‌ها رشد و تخلخل‌ها کاهش پیدا کرده و تقریباً در درون دانه‌ها وجود دارند. افزایش افزودنی‌ها منجر به تشکیل بیشتر فازهای مایع در مرزدانه‌ها و رشد بیشتر دانه‌ها می‌گردد که در نتیجه آن یک ساختار یکنواخت‌تر، متراکم‌تر و مقاوم‌تر در برابر رطوبت به وجود می‌آید. باید به این نکته توجه شود که افزایش بیش از حد افزودنی‌ها با تشکیل بیشتر فاز مایع در دماهای کاربردی همراه می‌باشد که این یک عیب محسوب می‌شود زیرا ذرات زمینه به راحتی در دماهای بالا می‌لغزند و این پدیده باعث کاهش استحکام گرم دیرگداز می‌شود [۱۹ الی ۲۹].



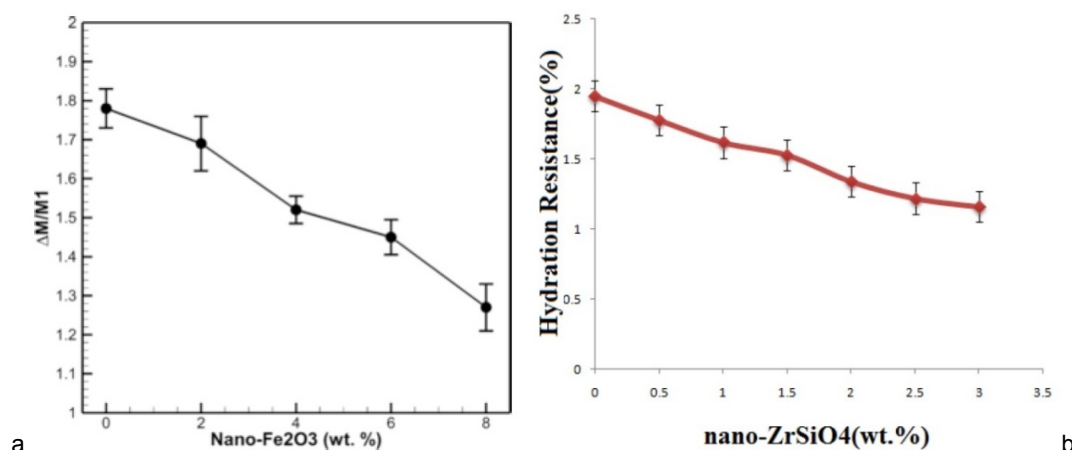
شکل ۵- (a) تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های بدون افزودنی [۲۸]، (b) تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های حاوی ۴٪ V_2O_5 [۲۸]، (c) تصاویر SEM نمونه‌های حاوی افزودنی CuO [۲۹] و (d) تصاویر نمونه‌های حاوی ۴٪ Al_2O_3 [۱۹].

۲-۱-۳ - مقاومت در برابر آبدارشدن

جهت کاهش میل به آبدارشدن، افزودنی‌های جدول (۱) اضافه گردید. مشاهده می‌شود نمونه‌های دارای افزودنی، مقاومت به آبدارشدن بالایی نسبت به نمونه فاقد افزودنی دارند، زیرا فازهای ثانویه با نقطه ذوب پایین‌تر از دمای پخت دیرگداز، به صورت مایع جریان پیدا کرده، مرزدانه‌ها و تخلخل‌ها را پوشانده و با ایجاد مانع فیزیکی، دانه‌ها را در برابر رسیدن رطوبت ایزوله می‌کنند. مقدار CaO و MgO آزاد در اثر واکنش با اکسیدهای افزودنی کاهش می‌یابند و فازهای ثانویه مقاوم به رطوبت تشکیل می‌شود. همچنین افزایش افزودنی‌ها باعث تشکیل بیشتر فاز مایع در مرزدانه‌ها شده است. دانه‌ها رشد می‌کنند. لذا مرزدانه‌ها، نقاط سه گانه و همچنین تخلخل‌ها (که از مکان‌های مستعد برای آبدارشدن به شمار می‌آیند) کاهش یافته که این باعث بهبود مقاومت به آبدارشدن می‌شود. از دیدگاه شیمی عیوب در هنگام فرایند زینترینگ در دمای $1650^\circ C$ ، Al_2O_3 ، Fe_2O_3 ، SiO_2 ، CuO ، V_2O_5 و ... طبق روابط محتمل زیر وارد شبکه CaO شده و جای خالی کاتیون کلسیم را بوجود می‌آورد.



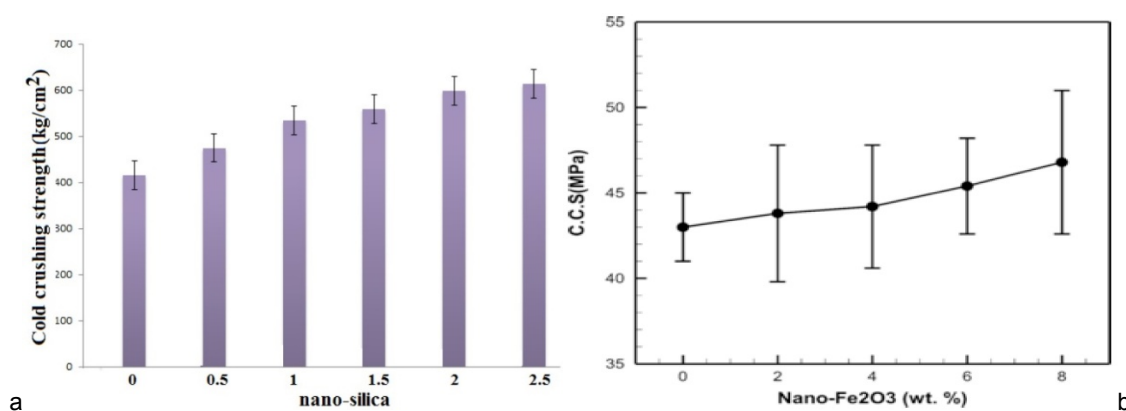
تشکیل عیب جای خالی کاتیونی باعث افزایش نفوذ و نهایتاً باعث بهبود اتصالات ذرات و کاهش حفرات و تخلخل‌ها در نمونه‌ها می‌شود که کاهش این مناطق منجر به بهبود مقاومت به آبدار شدن نمونه‌ها می‌شود [۱۹ الی ۳۱].



شکل ۶- مقاومت به آبدار شدن نمونه‌های حاوی (a) Fe₂O₃ [۲۳] (b) ZrSiO₄ [۳۰].

۲-۱-۴- استحکام فشاری سرد

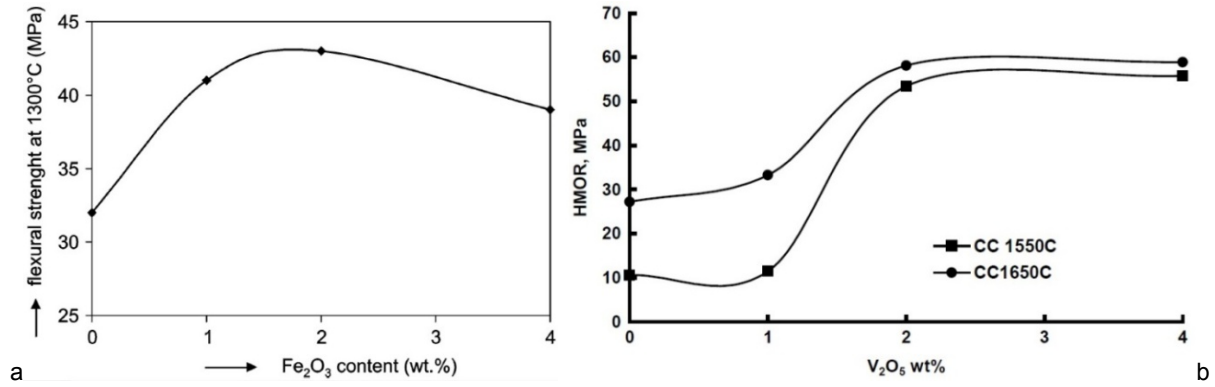
به طور کلی در سیستم‌های دیرگداز با اتصال سرامیکی استحکام سرد از یک سو تابع توزیع اندازه ذرات و دانسیته هر یک از اجزا و از سوی دیگر به فرایند زینترینگ و انجام واکنش‌های انجام شده در حین فرایند پخت که با تغییرات حجمی همراه هستند وابسته می‌باشند. با توجه به شکل (۷) مشاهده می‌شود، کمترین میزان استحکام فشاری سرد مربوط به نمونه فاقد افزودنی می‌باشد. همچنین با اضافه کردن افزودنی‌های اکسیدی و با تشکیل فازهای ثانویه زودذوب، اتصال اجزا دیرگداز از طریق مکانیزیم فاز مایع، بهتر می‌گردد. در نتیجه با بهبود زینترینگ، تخلخل‌ها کاهش یافته و دانه‌ها بیشتر رشد می‌کنند و همین امر باعث ایجاد ساختار متراکم شده و افزایش استحکام سرد نمونه‌ها را در پی دارد [۱۹ الی ۳۱].



شکل ۷- تغییرات استحکام سرد نمونه‌های با و بدون افزودنی (a) SiO₂ [۲۷] (b) Fe₂O₃ [۲۳].

۲-۱-۵- استحکام خمشی گرم

به دلیل کاربرد دیرگدازهای دولومیتی در دماهای بالا، اهمیت بررسی استحکام مکانیکی گرم از استحکام مکانیکی سرد به مراتب بیشتر می‌باشد. بنابراین در اینجا معیار بررسی استحکام مکانیکی گرم دیرگدازهای دولومیتی، مدول برشی گرم (HMOR) می‌باشد که عموماً در دمای ۱۳۰۰-۱۲۰۰°C توسط روش خم سه نقطه‌ای انجام می‌گیرد. با توجه به شکل (۸) مشاهده می‌شود، کمترین میزان استحکام گرم مربوط به نمونه فاقد افزودنی می‌باشد. به دلیل بهبود زینترینگ از طریق مکانیزیم فاز مایع، تا یک مقدار اپتیمم از درصد افزودنی، استحکام گرم افزایش می‌یابد. بعد از مقدار اپتیمم افزودنی، استحکام گرم به آرامی کاهش می‌یابد. زیرا غلظت فاز مذاب ناشی از تشکیل فازهای ثانویه افزایش می‌یابد که تأثیر منفی روی HMOR دارد.



شکل ۸- استحکام خمشی گرم نمونه‌های حاوی (a) افزودنی‌های Fe₂O₃ [۲۱] (b) افزودنی‌های V₂O₅ [۲۸]

۲-۲- مکانیزم زینترینگ فاز جامد

دومین گروه مربوط به افزودنی‌هایی است که در کنار دولومیت، فازهای ثانویه دیرگدازی مانند CCr, MCr, M₂T, CT, CZ و ... تشکیل می‌دهند. با توجه به جدول (۲)، این فازهای ثانویه دارای دمای ذوب بالاتری نسبت به دمای پخت دیرگداز (۱۶۵۰°C) هستند، به همین دلیل در هنگام فرآیند زینترینگ، این فازها در بین مرزخانه‌ها و تخلخل‌ها به صورت جامد قرار گرفته و از طریق "مکانیزم زینترینگ فاز جامد" (نفوذ سطحی و حجمی) باعث بهبود اتصال ذرات زمینه یعنی MgO و CaO می‌شوند. در ادامه به بررسی اثر این افزودنی‌ها، روی ریزساختار، استحکام و میل به آبدارشدن دیرگدازهای دولومیتی می‌پردازیم.

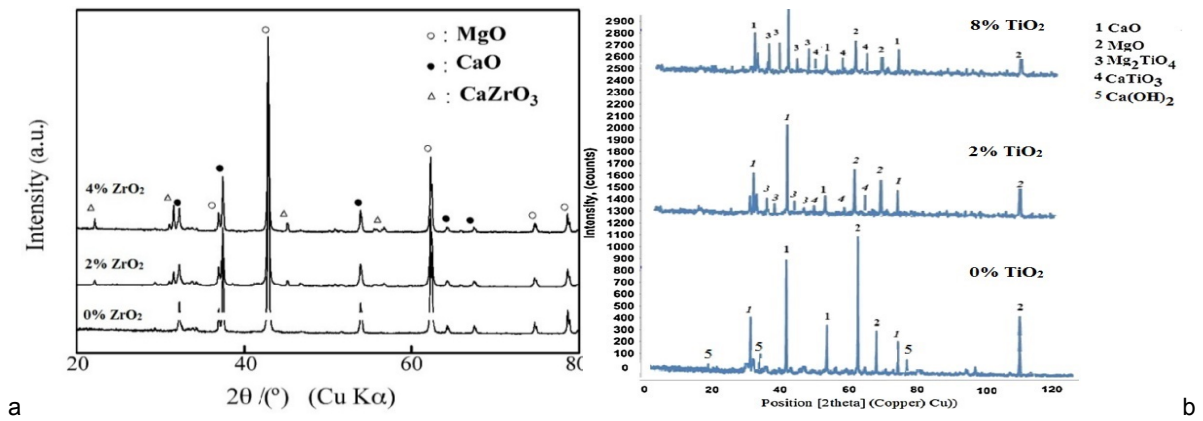
جدول ۲- افزودنی‌هایی که باعث زینترینگ فاز جامد می‌شوند [۳۳ الی ۴۰].

ردیف	افزودنی	فازهای ثانویه	کد فاز	دمای ذوب °C	ضریب انبساط حرارتی (1/°C) × 10 ⁻⁶	مراجع
۱	Cr ₂ O ₃	CaO.Cr ₂ O ₃	CCr	۲۱۷۰	-	۳۳
		MgO.Cr ₂ O ₃	MCr	۲۳۵۰	۸/۵	
۲	TiO ₂	2MgO.TiO ₂	M ₂ T	۱۸۴۰	۱۰/۱	۳۵ و ۳۴
		CaO.TiO ₂	CT	۲۰۰۰	۱۲/۲	
۳	ZrO ₂	CaO.ZrO ₂	CZ	۲۴۳۵	۷/۰	۳۷ و ۳۶
۴	CeO ₂	-	Ce	۲۴۰۰	-	۳۹ و ۳۸
۵	La ₂ O ₃	-	La	۲۳۱۵	-	۴۰ و ۳۹

۲-۲-۱- بررسی‌های فازی (XRD)

در این بخش، نتایج مربوط به آنالیز فازی (XRD) نمونه‌های حاوی افزودنی TiO₂ [۳۴] و ZrO₂ [۳۷] در شکل (۹) نشان داده شده است. طبق شکل‌های زیر و به طور کلی برای تمام افزودنی‌های نام برده در جدول (۲)، می‌توان به نتایج زیر دست یافت:

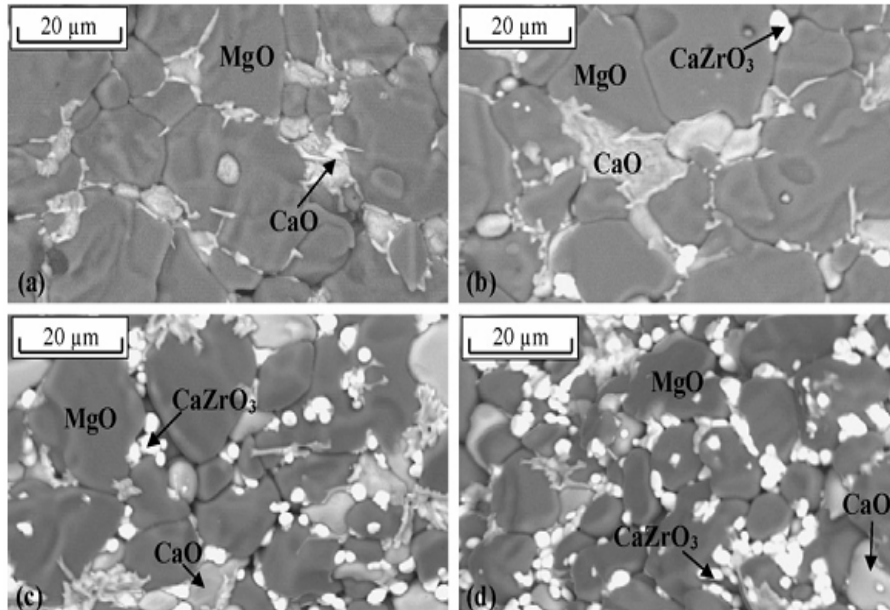
- فازهای اصلی ایجاد شده در نمونه فاقد افزودنی، شامل آهک (CaO)، پریکلاس (MgO) و گاهی هیدروکسید کلسیم (Ca(OH)₂) می‌باشد.
- با افزودن اکسیدهای جدول (۲) علاوه بر فازهای اصلی CaO و MgO، فازهای ثانویه CCr, MCr, M₂T, CT, CZ و ... تشکیل می‌گردد.
- هر چه میزان فازهای افزودنی افزایش یابد، شدت پیک فازهای ثانویه و میزان مصرف فازهای زمینه هم افزایش می‌یابد [۳۳ الی ۴۰].



شکل ۹- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های حاوی (a) افزودنی‌های ZrO_2 [۳۷] (b) افزودنی‌های TiO_2 [۳۴].

۲-۲-۲- بررسی ریزساختار (آنالیز SEM)

تصاویر سطح مقطع شکست نمونه‌های بدون و با افزودنی ZrO_2 [۳۷] در شکل (۱۰) نشان داده شده است. قابل ذکر است، در نمونه‌های بدون افزودنی فقط دانه‌های MgO (به رنگ خاکستری تیره)، فاز CaO (به رنگ خاکستری روشن) وجود دارند. فازهای ثانویه به دلیل نقطه ذوب بالاتر نسبت به دمای پخت نمونه‌ها، فاز مایعی تشکیل نمی‌دهند اما در اثر تشکیل آنها انرژی آزاد شده و فرایند زینترینگ بین دانه‌ها را بهبود می‌دهد. از طرفی این فازها یک فاز انبساطی می‌باشند که همین امر باعث کاهش تخلخل‌ها نیز شده است. در ادامه با افزایش افزودنی‌ها و تشکیل فازهای ثانویه، اندازه دانه‌ها رشد نمی‌کنند ولی تخلخل‌های بین دانه‌ای بیشتر کاهش می‌یابند [۳۳ الی ۴۰].

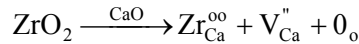
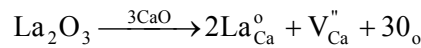


شکل ۱۰- تصاویر SEM نمونه‌های (a) بدون افزودنی، (b) حاوی ۲٪ ZrO_2 ، (c) حاوی ۴٪ ZrO_2 ، (d) حاوی ۸٪ ZrO_2 [۳۷].

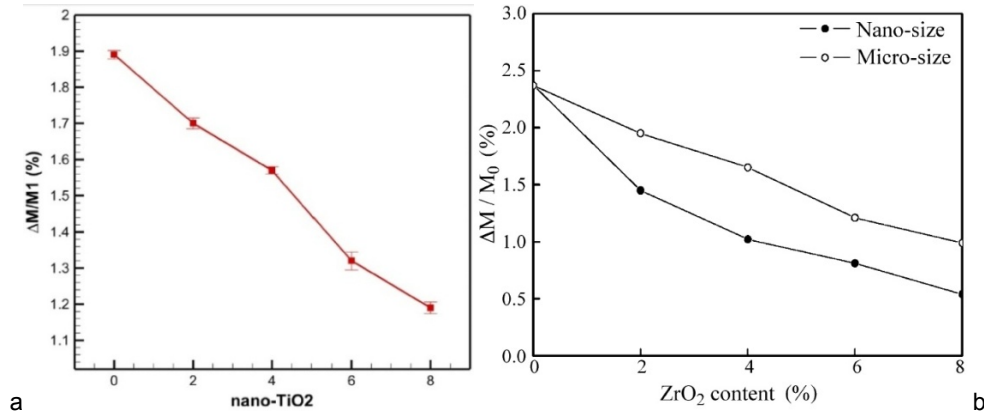
۲-۲-۳- مقاومت در برابر آبدارشدن

جهت کاهش میل به آبدارشدن، افزودنی‌های جدول (۲) اضافه گردید که داده‌ها نشان می‌دهند نمونه‌های دارای افزودنی مقاومت به آبدارشدن بالایی نسبت به نمونه فاقد افزودنی دارند زیرا فازهای ثانویه با نقطه ذوب بالاتر از دمای پخت دیرگداز، که دارای مقاومت به آبدارشدن بالاتری نسبت به فازهای MgO و CaO هستند، مرزدانه‌ها و تخلخل‌ها را پر می‌کنند و با ایجاد ممانعت فیزیکی، دانه‌ها را در برابر رسیدن رطوبت ایزوله می‌کنند. با تشکیل فازهای ثانویه محتوای CaO و MgO آزاد کاهش یافته و در نتیجه مقاومت به آبدارشدن افزایش می‌یابد. همچنین از دیدگاه شیمی عیوب در هنگام فرایند زینترینگ با افزودن اکسیدها در دمای $1650^{\circ}C$ ، CeO_2 .

La_2O_3 ، TiO_2 ، ZrO_2 ، Cr_2O_3 و ... طبق روابط محتمل زیر وارد شبکه CaO شده و جای خالی کاتیونی را بوجود می‌آورد:



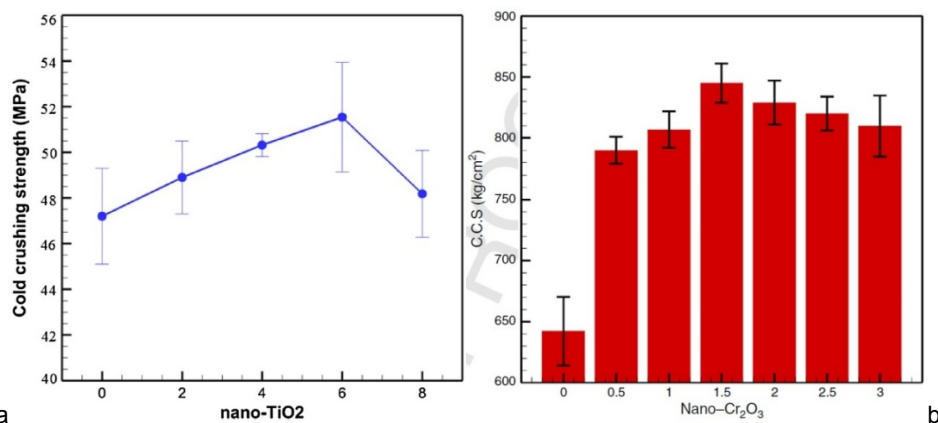
با تشکیل عیب جای خالی کاتیونی نفوذ افزایش یافته و فرآیند زینترینگ تسهیل می‌شود که همین امر باعث ایجاد ساختار متمرکز و کاهش حفرات و تخلخل‌ها در نمونه‌ها می‌شود که کاهش این مناطق منجر به بهبود مقاومت به آبدار شدن نمونه‌ها می‌شود [۳۳ الی ۴۰].



شکل ۱۱- مقاومت به آبدار شدن نمونه‌های حاوی (a) افزودنی‌های TiO_2 [۳۴] (b) افزودنی‌های ZrO_2 [۳۷].

۲-۲-۴- استحکام فشاری سرد

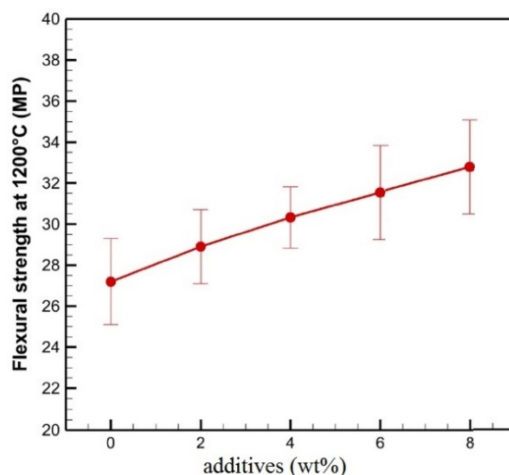
رفتار مکانیکی نمونه‌های دولومیتی حاوی افزودنی‌های جدول (۲) (ایجاد زینترینگ فاز جامد) با افزودنی‌های جدول (۱) (ایجاد زینترینگ فاز مایع) کمی متفاوت می‌باشد. در نمودارهای استحکام سرد افزودنی‌های ایجاد کننده اتصال فاز جامد یک مقدار اپتیمی وجود دارد که در نمودارهای استحکام سرد افزودنی‌های فاز مایع، وجود نداشت. با توجه به شکل (۱۲) مشاهده می‌شود، کمترین میزان استحکام فشاری سرد مربوط به نمونه فاقد افزودنی می‌باشد. به دلیل بالاتر بودن دمای ذوب فازهای ثانویه نسبت به دمای پخت دیرگداز، فاز مایعی وجود ندارد. اما تشکیل فازهای ثانویه مقداری انرژی آزاد می‌کند و سبب تشویق فرآیند زینتر می‌شود و زینترینگ بهبود می‌یابد. در نتیجه استحکام فشاری سرد افزایش می‌یابد. همچنین وجود فازهای ثانویه در مرزخانه‌های CaO و MgO باعث کاهش تخلخل‌ها و در دماهای بالا مانع از رشد بیش از حد دانه‌ها و در نتیجه مانع از کاهش خواص مکانیکی می‌شود. با توجه به شکل‌ها، از یک مقداری به بعد میزان استحکام کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش را می‌توان ناشی از تشکیل میکروترک‌هایی اطراف دانه‌های CaO و MgO دانست که به خاطر انبساط حجمی فازهای ثانویه یا به دلیل عدم تطابق رفتار حرارتی فازهای اصلی زمینه یعنی منیزیا ($\alpha_{\text{MgO}}=13.6 \times 10^{-6}(1/^\circ\text{C})$)، فاز کلسیا ($\alpha_{\text{CaO}}=13.8 \times 10^{-6}(1/^\circ\text{C})$) و فازهای ثانویه (مقدار α فازهای ثانویه در جدول (۲) آورده شده است) بوجود آمده در شبکه، تشکیل شده‌اند [۳۳ الی ۴۰].



شکل ۱۲- اثر افزودنی‌های (a) TiO_2 [۳۴] (b) Cr_2O_3 [۳۳] بر استحکام فشاری سرد نمونه‌های دولومیتی.

۲-۲-۵- استحکام خمشی گرم

بررسی خصوصیات حرارتی-مکانیکی دیرگدازهای دولومیتی حاوی افزودنی‌ها با مکانیزم زینترینگ فاز جامد، در مقالات مشاهده نگردید، ولی به دلیل اهمیت بسیار زیاد این موضوع، پیش بینی‌ها حاکی از بهبود خواص مکانیکی گرم دیرگدازهای دولومیتی با افزودن اکسیدهای جدول (۲) می‌باشد و قاعدتاً چون فاز مایعی تشکیل نمی‌شود، مقدار اپتیمی هم وجود ندارد. با توجه به شکل (۱۳) مشاهده می‌شود که با افزودن افزودنی‌ها، استحکام گرم پیوسته افزایش می‌یابد زیرا مکانیزم زینترینگ بهبود می‌یابد.



شکل ۱۳- اثر افزودنی‌های جدول (۲) روی استحکام خمشی گرم.

۳- نتیجه گیری

با توجه به تحقیقات پیشین، افزودنی‌های اضافه شده به ریزساختار با تشکیل فازهای ثانویه دو حالت را ایجاد کردند، یا باعث بهبود زینترینگ از طریق فاز مایع و یا باعث بهبود زینترینگ از طریق فاز جامد شده‌اند. در هر دو حالت خواص مهم دیرگداز دولومیتی مانند استحکام سرد و گرم، مقاومت به آبدار شدن بهبود پیدا کرد. اما معایبی نیز مشاهده گردید. به عنوان مثال برای افزودنی‌های ایجاد کننده فاز مایع، استحکام سرد یک مقدار بهینه دارد و بیشتر از آن نمی‌توان افزودنی را به ساختار اضافه کرد. همچنین برای افزودنی‌های ایجاد کننده فاز جامد، استحکام گرم نیز دارای یک مقدار بهینه می‌باشد. به همین دلیل در مقدار مصرف افزودنی‌ها محدودیت وجود دارد و عیب هیدراته شدن کامل رفع نمی‌گردد. در نتیجه همین امر است که هنوز راهکار صددرصدی برای رفع عیب آبدار شدن و بهبود خواص سرد و گرم پیدا نشده است.

مراجع

- [۱] علی نعمتی، "کتاب دیرگدازهای سرامیکی"، صفحه ۷۵-۱۳۱، مؤسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، چاپ اول، ۱۳۸۲.
- [2] G. Routschka., "Handbook of refractory materials: Design | Properties | Testings", 4th edition, 2012.
- [۳] ولفکانگ شوله، ترجمه طاهر محمودیان، "کتاب مواد دیرگداز"، صفحه ۳۱۷-۳۰۶، نشر جانان، چاپ اول، ۱۳۷۸.
- [4] M. Chen et al., "Effect of porosity on carbonation and hydration resistance of CaO materials", Journal of European Ceramic Society, Vol. 27, 2007.
- [5] H. Yin et al., "Effect of MgO coating on the hydration resistance of MgO-CaO clinkers", Materials Science Forum, Vol. 695, 2011.
- [6] S. G. Kahrizsangi et al., "A Review on recent advances on Magnesia-Doloma refractories by nanotechnology", Journal of Water and Environmental Nanotechnology, Vol. 2, 2017.
- [7] H. G. Dehsheikh et al., "Hydration resistance improvement of Doloma particles using different nanoparticles", Ceramics International, Vol. 45, 2019.
- [8] Z. W. Nian et al., "Light Burning Condition of Preparing Dolomite Clinker Using Natural Dolomite", Solid State Phenomena, Vol. 281, 2018.
- [9] M. Rabah et al., "Multi-impregnating pitch-bonded Egyptian Dolomite refractory brick for application in ladle furnaces", Ceramics International, Vol. 35, 2009.

- [10] D. S. Kathait et al., "Ladle furnace refractory lining: A review", International Journal of Latest Engineering Research and Applications, Vol. 01, 2016.
- [11] T. I. Shchekina et al., "Use of Magnesians-Dolomite mixtures in steel-melting furnace hearthsand the mechanism of their wear inservice", Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 47, 2006.
- [12] V. I. Shubin et al., "The Lining for rotary cement kilns", Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 42, 2001.
- [13] K. H. Obst et al., "Mineralogical studies of Dolomite as a basic refractory materials", Interceram, Vol. 27, 1978.
- [14] H. Temiz et al., "Influence of blast-furnace slag on behaviour of dolomite used as a raw material of MgO-type expansive agent", Construction and Building Materials, Vol. 94, 2015.
- [15] H. G. Dehsheikh et al., "Addition impact of nano-carbon black on the performance of MgO.CaO compounds", Ceramics International, Vol. 44, 2018.
- [16] M. Chen et al., "Effect of porosity on carbonation and hydration of CaO material", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, 2007.
- [17] K. Wang et al., "Natural Dolomite modified with carbon coating for cyclic high-temperature CO₂ capture", Journal of Applied Energy, Vol. 165, 2016.
- [18] C. P. B. Quitete et al., "Application of Brazilian Dolomites and mixed oxides as catalysts in tar removal system", Applied Catalysis A: General, Vol. 536, 2017.
- [19] A. Shahraki et al., "Performance improvement of MgO-CaO refractories by the addition of nano-sized Al₂O₃", Materials Chemistry and Physics, Vol. 198, 2017.
- [20] H. A. Yeprem et al., "Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of Doloma", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, 2007.
- [21] A. Ghosh et al., "Effect of Fe₂O₃ on thr densification and properties of Lime", Ceramics Silikaty, Vol. 47, 2003.
- [22] J. K. Lee et al., "Effect of Fe₂O₃ additions on the hydration resistance of CaO", Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 13, 2012.
- [23] S. G. Kahrizsangi et al., "Densification and properties of Fe₂O₃ nanoparticles added CaO refractories", Ceramics International, Vol. 42, 2016.
- [24] F. Kashaninia et al., "Improving hydration resistance of Magnesia-Doloma refractories by iron oxide addition", Iranian Journal of Materials Science & Engineering, Vol. 8, 2011.
- [25] H. A. Yeprem et al., "A quantitative-metallographic study of the sintering behaviour of Dolomite", Materials Characterization, Vol. 52, 2004.
- [26] A. Ghosh et al., "Sintering behaviour and hydration resistance of reactive Dolomite", Ceramics International, Vol. 38, 2012.
- [27] H. G. Dehsheikh et al., "The influence of silica nanoparticles addition on the physical, mechanical, thermo-mechanical as well as microstructure of Mag-Dol refractory composites", Ceramics International, Vol. 43, 2017.
- [28] A. Ghosh et al., "Densification and properties of Lime with V₂O₅ additions", Ceramics International, Vol. 30, 2004.
- [29] A. Ghosh et al., "The effect of CuO addition on the sintering of Lime", Ceramics International, Vol. 27, 2001.
- [30] E. Karamian., "The impact of ZrSiO₄ nanoparticles addition on the microstructure and properties of Dolomite base refractories", Ceramics International, Vol. 43, 2017.
- [31] A. M. Soltan et al., "Densification and resistance to hydration and slag attack of ilmenite-doped MgO-Dolomite refractories in relation to their thermal equilibrium and microfabric", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 34, 2014.
- [32] A. G. M. Othman et al., "Hydration-resistant Lime refractories from Egyptian Limestone and ilmenite raw materials", Ceramics International, Vol. 27, 2001.
- [33] S. G. Kahrizsangi et al., "MgO-CaO-Cr₂O₃ composition as a novel refractory brick: Use of Cr₂O₃ nanoparticles", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 56, 2017.
- [34] S. G. Kahrizsangi et al., "Effect of nano-TiO₂ additions on the densification and properties of Magnesite-Dolomite ceramic composites", Iranian Journal of Science and Technology, Vol. 42, 2018.
- [35] A. E. Lavat et al., "Synthesis and characterization of ceramic materials based on the system MgO-CaO-TiO₂ from Dolomite", Procedia Materials Science, Vol. 8, 2015.
- [36] S. G. Kahrizsangi et al., "Densification and properties of ZrO₂ nanoparticles added Magnesia-Doloma refractories", Ceramics International, Vol. 42, 2016.
- [37] M. Chen et al., "Improvement in performance of MgO-CaO refractories by addition of nano-sized ZrO₂", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, 2007.
- [38] H. Zhang et al., "Defectstudy of MgO-CaO material doped with CeO₂", Advances in Materials Science and Engineering, Vol. 2013, 2013.
- [39] T. K. Bhattacharya et al., "Solid state sintering of Lime in presence of La₂O₃ and CeO₂", Bulletin of Materials Science, Vol. 26, 2003.
- [40] N. M. Ghoneim et al., "Phase composition, microstructure and properties of sintered La₂O₃-doped Lime and Dolomite grains", Ceramics International, Vol. 16, 1990.