

اثر شکل و اندازه دانه بر خواص فیزیکی جرم‌های کوبیدنی

سیلیسی

حمیدرضا رضایی، مریم صمدانی، حسین سرپولکی، جلیل پوراسد،

مهدی شفیعی، سارا بنی‌جمالی

گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

hrezaie@iust.ac.ir

چکیده: دیرگدازهای بی‌شکل سیلیسی از جمله دیرگدازهای کوبیدنی می‌باشند که به دلیل نقطه ذوب بالا، اسیدی بودن، ارزان بودن، ضریب انبساط حرارتی مناسب، مقاومت به شوک حرارتی خوب در محدوده بالاتر از تبدیلات فازی دارای کاربرد اصلی در کوره‌های القایی با سرباره اسیدی می‌باشند. هدف از مطالعه حاضر، بررسی اثر توزیع دانه‌بندی بر خواص فیزیکی جرم سیلیسی نظیر تغییرات پایدار حجم، دانسیته کلی، تخلخل و استحکام فشاری است که بر فرسایش و طول عمر آن تأثیر زیادی می‌گذارد. بدین منظور چهار نوع جرم سیلیسی از چهار شرکت تولیدکننده انتخاب شد. آنالیز شیمیایی آنها به روش‌های XRF و ICP و آنالیز مینرالی به روش XRD بدست آمد. توزیع دانه‌بندی نمونه‌ها به روش تر تعیین شده و تصاویر دانه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. از جرم‌ها به روش کوبیدنی نمونه‌هایی ساخته شده و در دماهای 500°C ، 1000°C و 1450°C حرارت داده شدند. تغییرات پایدار حجم، دانسیته و تخلخل نمونه‌ها اندازه‌گیری و استحکام فشاری آنها تعیین شد. نتایج نشان می‌دهد شکل دانه به صورت نهان‌بلور (cryptocrystalline) و توزیع اندازه ذرات با نسبت‌های ۴۱ قسمت وزنی درشت، ۱۸ قسمت وزنی متوسط و ۴۱ قسمت وزنی ریز نتایج استحکام بهتری می‌دهد.

۱- مقدمه

امروزه استفاده از دیرگدازهای بی‌شکل (جرم‌ها) در کوره‌های صنعتی به واسطه مزایای زیاد آنها نسبت به انواع شکل‌دار از جمله روش‌های نصب سریع و آسان، هزینه‌های تولید کمتر و عدم حضور درزهای اتصالی، در حال گسترش است [۱]. تقسیم‌بندی مرسوم دیرگدازهای بی‌شکل (مونولیتیک) بر اساس روش‌های نصب و کاربرد به صورت محصولات کوبیدنی، ریختنی، پاشیدنی، ملات و جرم‌های تعمیراتی می‌باشد [۲]. دسته‌ای از دیرگدازهای کوبیدنی با عنوان جرم‌های کوبیدنی سیلیسی به واسطه‌ی پایداری و عملکرد مناسب در کوره‌های القایی با سرباره‌ی اسیدی کاربرد بسیاری یافته‌اند [۳].

از نظر ترکیب شیمیایی بخش اعظم دیرگداز سیلیسی را SiO_2 تشکیل می‌دهد، همچنین دیرگداز سیلیسی حاوی اکسیدهای Al_2O_3 ، Fe_2O_3 ، CaO ، MgO و اکسیدهای قلیایی است. به منظور پایین آوردن نقطه‌ی ذوب سطحی دانه‌های سیلیس و اتصال آنها به یکدیگر، جهت به دست آوردن جداری یکپارچه، از مواد کمک ذوب نظیر اکسید بور (B_2O_3) به میزان ۰/۴ تا ۱ درصد استفاده می‌شود. نمونه‌ای از ترکیب شیمیایی دیرگداز سیلیسی که در جداری کوره‌های القایی مورد استفاده قرار می‌گیرد، در جدول ۱ آورده شده است [۳].

جدول ۱- نمونه‌ای از ترکیب شیمیایی دیرگداز سیلیسی [۳]

اکسید	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	قلیایی‌ها
درصد وزنی	۹۸/۹	۰/۶	۰/۲	۰/۱	۰/۰۴	۰/۲

دانه‌بندی جرم‌های سیلیسی در محدوده ۰ تا ۶ میلی‌متر متناسب با ظرفیت کوره و نوع جرم دیرگداز انتخاب



می‌گردد. دانه‌بندی تأثیر بسیاری بر خواص فیزیکی نظیر دانسیته، تخلخل و استحکام دیرگداز دارد، بنابراین باید به گونه‌ای تنظیم شود که حداکثر تراکم پس از کوبیدن بدست آید. حداکثر تراکم‌پذیری با در نظر گرفتن شکل دانه‌ها، از مخلوط نمودن دانه‌بندی های ریز و متوسط و درشت با درصد های مشخص بدست می‌آید [۴].

چنانچه توزیع دانه‌بندی مناسب نباشد و جدایش در آنها صورت گیرد، دانه‌های درشت‌تر در یک منطقه و دانه‌های ریز در منطقه‌ی دیگر تجمع نموده و سبب کاهش میزان تراکم و مقاومت جداره می‌گردند. در مناطقی که دانه‌های درشت‌تر جمع شده‌اند، به دلیل تخلخل زیاد، احتمال نفوذ مذاب به داخل جداره وجود دارد، به طوری که با وجود تخلخل‌هایی با اندازه‌ی بیش از $0.5 \mu\text{m}$ در جداره، طول عمر دیرگداز به شدت کاهش می‌یابد. در محل‌هایی که دانه‌های ریزتر تجمع یافته‌اند، کاهش نقطه‌ی زینتر به دلیل غنی‌شدن منطقه از اسید بوریک رخ داده و این نواحی به شدت در اثر ذوب‌گیری خورده شده و یا به صورت پوسته پوسته از سطح جداره کنده می‌شوند [۵].

جهت نصب جرم‌های سیلیسی، لایه‌ای از آن روی کف کوره ریخته شده و کوبیده می‌شود. سپس شابلون در مرکز کوره سوار شده و دیرگداز کوبیدنی در فضای بین شابلون و بتون دیرگداز موجود در روی سیم پیچ ریخته و کوبیده می‌شود. با استفاده از یک ویبراتور مخصوص، شابلون حین کوبیدن دیرگداز، به ارتعاش در می‌آید تا جداره در محل خود محکم‌تر شود [۶].

هدف از مطالعه‌ی حاضر بررسی اثر شکل و اندازه‌ی دانه بر خواص فیزیکی جرم سیلیسی نظیر دانسیته، تخلخل و استحکام است که تأثیر بسیاری بر خواص خوردگی و طول عمر آن می‌گذارد.

۲- فعالیت‌های تجربی

به منظور بررسی اثر توزیع دانه‌بندی بر خواص فیزیکی، چهار نوع جرم سیلیسی از چهار شرکت تولیدکننده انتخاب شده و مراحل عملی ذیل بر آنها انجام شد:

۲-۱- آنالیز شیمیایی و مینرالی جرم‌ها

برای تعیین آنالیز شیمیایی، نمونه‌ها پس از آسیاب از الک مش ۱۴۰ استاندارد ASTM عبور داده شد و آنالیز عناصر مختلف بجز B_2O_3 با دستگاه XRF مدل PW1480/10 انجام گرفت. سپس برای تعیین اکسید بور از دستگاه ICP مدل V5 کمک گرفته شد که نتایج مربوط به آنالیز عنصری در جدول ۲ آمده است. برای تعیین آنالیز فازی مقداری از پودرهای آسیاب شده تحت پراش اشعه X با دستگاه XRD مدل JDX-8030 قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۲ آمده است.

۲-۲- آنالیز دانه‌بندی تر

آزمایش‌های آنالیز دانه‌بندی طبق استاندارد ASTM C92 انجام گرفت. در این روش، مقدار ۱۰۰ گرم نمونه‌ی اولیه در دمای $105-110^\circ\text{C}$ به مدت ۳ ساعت خشک می‌شود. در روش دانه‌بندی تر با افزودن آب لازم به مقدار ماده‌ی خشک‌شده، دوغابی تهیه شده و پس از حدود یک ساعت جهت همگن‌شدن، روی درشت‌ترین الک منتقل شده و پس از یک دقیقه الک کردن پیوسته، مانده‌ی روی الک به مدت ۲ ساعت در دمای $105-110^\circ\text{C}$ می‌ماند تا به وزن ثابت برسد. برای دوغاب عبوری از الک نیز با استفاده از الک‌ها، به ترتیب از درشت به ریز عمل فوق تکرار شده و در نهایت آب دوغاب عبوری از ریزترین الک نیز پس از ته‌نشین شدن مواد ریز، سرریز شده و باقی مواد به خشک‌کن منتقل می‌شود. الک‌های بکاررفته و نتایج حاصل از آنالیز دانه‌بندی تر در شکل ۳ آمده است.



۳-۲- آماده سازی نمونه ها

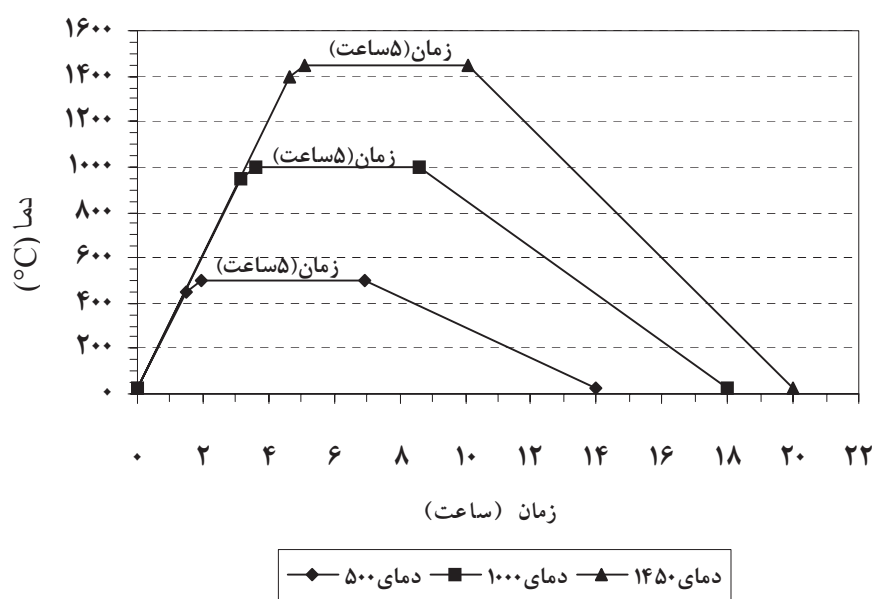
از هر جرم، نمونه های لازم جهت تعیین خواص فیزیکی به روش کوبیدنی مشابه استاندارد BS 1902-7.5 به شرح ذیل ساخته می شود: قالب فولادی به شکل استوانه با قطر ۵۰ mm و ارتفاع حدود ۷۰ mm روغن کاری می شود. سپس جرم کوبیدنی خشک با ۷/۵٪ آب و ۳٪ وزنی چسب کربوکسی متیل سلولز (CMC) نسبت به آب، مخلوط شده و برای رسیدن به همگنی مناسب به مدت ۴ ساعت در محیط بسته نگهداری می شود. برای تهیه ی هر نمونه ۱۴۰ گرم از مخلوط حاصل در قالب ریخته شده و با چرخاندن دستگیره ی مربوطه در دستگاه کوبش، ۲۰ ضربه به آن وارد شده و کوبیده می شود. قالب از زیر دستگاه کوبش بیرون آورده شده و سطح صاف جرم کوبیده شده با خراشنده ای ناهموار می شود. دوباره ۶۰ گرم جرم در قالب ریخته شده و کوبش همانند حالت قبل با ۲۰ ضربه تکرار می شود. نمونه از قالب خارج شده و در خشک کن $105-110^{\circ}\text{C}$ به مدت ۲۴ ساعت قرار می گیرد.

۴-۲- آنالیز تصویری میکروسکوپ الکترونی روبشی

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Cambridge 360) شکل دانه نمونه های خشک شده، مشاهده شد که در شکل ۴ آمده است.

۵-۲- عملیات حرارتی نمونه ها

نمونه های خشک شده حاصل از مرحله آماده سازی، مطابق شکل ۱ در دماهای 500°C ، 1000°C و 1450°C حرارت داده می شوند:



شکل ۱- نمودار پخت نمونه ها

۶-۲- تعیین تغییرات پایدار حجم، دانسیته و تخلخل نمونه ها

اندازه گیری تغییرات پایدار حجم نمونه ها در دماهای مختلف، با محاسبه ابعاد نمونه با توجه به استاندارد B.S 1902-Part IA-Section 8 و دانسیته و تخلخل نمونه ها با توجه به استاندارد ASTM C20 انجام گرفت. بدین ترتیب علاوه بر حجم کلی، مؤلفه های ذیل از هر نمونه بدست آمد که در آنها؛ W وزن اشباع، D وزن خشک، V حجم بالک و S وزن غوطه وری نمونه ها می باشد:

- تخلخل ظاهری (Apparent Porosity): نسبت حجم تخلخل باز به حجم کلی

$$P\% = [(W-D)/V] \times 100$$

- دانسیته ظاهری (Apparent Specific Gravity): $T=D/(D-S)$
- دانسیته کلی (Bulk Density): $B, (g/cm^3)=D/V$

۲-۷- اندازه‌گیری استحکام فشاری سرد

استحکام فشاری سرد با توجه به ASTM C133 اندازه‌گیری شد. نمونه روی صفحه‌ای که بار به آن وارد می‌شود قرار داده شده، بار به طور موازی اعمال می‌شود به گونه‌ای که کل نمونه به طور یکنواخت پرس شود. سرعت اعمال نیرو برابر ۵۵۰۰ lbf/min (۲۴/۳ kN/min) می‌باشد. نتایج در شکل ۹ آمده است.

۳- نتایج و بحث

با توجه به جدول ۲ مشخص است که جرمهای سیلیسی مورد مصرف دارای SiO_2 بیش از ۹۷٪ بوده که میزان Al_2O_3 در جرمهای ۴ و ۱ نسبتاً بالا می‌باشد که باعث افت شدید دیرگدازی سیلیس می‌گردد. جرم شماره ۱ حاوی اکسید بور بیشتری نسبت به سایر جرمها می‌باشد که به نظر می‌رسد برای کاربرد در دماهای پایین طراحی شده است.

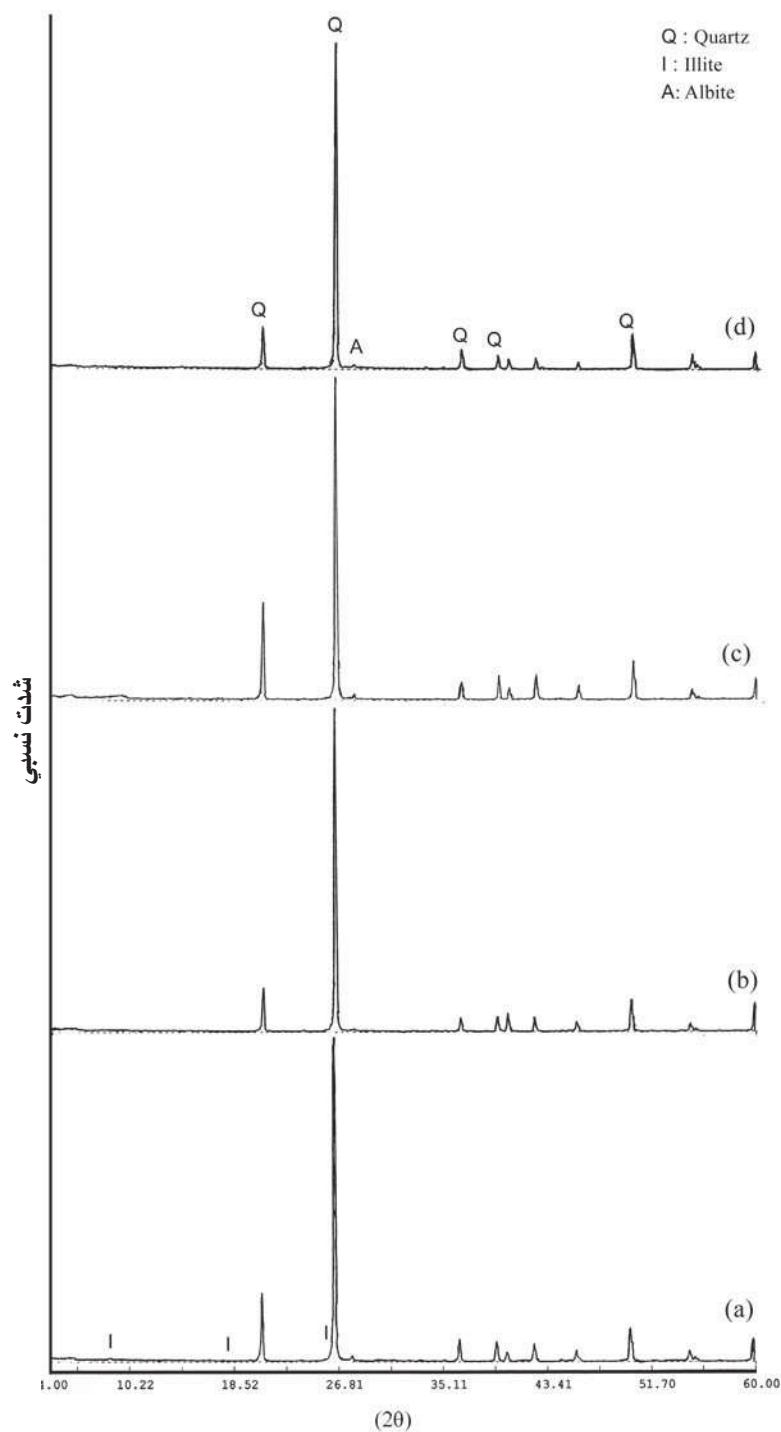
آنالیز مینرالی جرمها در شکل ۲ نشان می‌دهد که فاز کوارتز به عنوان فاز اصلی در همه نمونه‌ها وجود دارد و مقدار جزئی فازهای آلپیت ($NaAlSi_3O_8$) و ایلیت ($(H_3O,K)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$) نیز به صورت ناخالصی وجود دارد.

جدول ۲- نتایج آنالیز عنصری نمونه‌های جرم سیلیسی

نمونه اکسید	1	2	3	4
SiO_2	97/800	98/900	98/800	97/200
Al_2O_3	1/600	0/760	0/780	1/300
MgO	0/130	0/081	0/087	0/960
Fe_2O_3	0/100	0/030	0/074	0/071
CaO	0/032	0/130	0/097	0/170
Na_2O	0/046	0/054	0/074	0/090
K_2O	0/240	0/035	0/052	0/056
MnO	0/000	0/012	0/016	0/013
TiO_2	0/018	0/000	0/000	0/024
B_2O_3	0/347	0/173	0/180	0/189

در شکل ۳ و جدول ۳ آنالیز دانه‌بندی نمونه‌ها آمده است. در جدول ۳ دانه‌بندی نمونه‌ها به سه قسمت درشت، متوسط و ریز تقسیم شده است [۳]. از روش دانه‌بندی تر برای دانه‌بندی استفاده شد تا دقت کافی در اندازه‌های ریز حاصل گردد. دانه‌بندی‌ها مطابق شکل ۳ و جدول ۳ بیانگر آن است که درصد دانه‌های درشت نمونه ۱ کمتر و درصد دانه‌های درشت نمونه ۳ بیشتر از دیگر نمونه‌ها است. اصولاً برای رسیدن به فشردگی مناسب لازم است که درصد‌های مناسبی از دانه‌های درشت، متوسط و ریز در کنار هم قرار بگیرند. این درصد‌ها مطابق فرمول آندریازن مشخص می‌شود [۷] اما در تولید صنعتی با توجه به تنظیم سه یا چهار الک در خط تولید، دانه‌بندی کمی از تئوری تفاوت خواهد کرد که نتایج این تفاوت‌ها در جدول ۳ به خوبی نشان داده شده است. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۴ به نظر می‌رسد، کوارتز نمونه ۱ از نوع نهان‌بلور (cryptocrystalline) و کوارتز سایر نمونه‌ها بدلیل داشتن کریستالهای درشت و مرزهای کریستالی مشخص با بزرگنمایی ذکرشده در تصویر از نوع صخره‌ای می‌باشد.

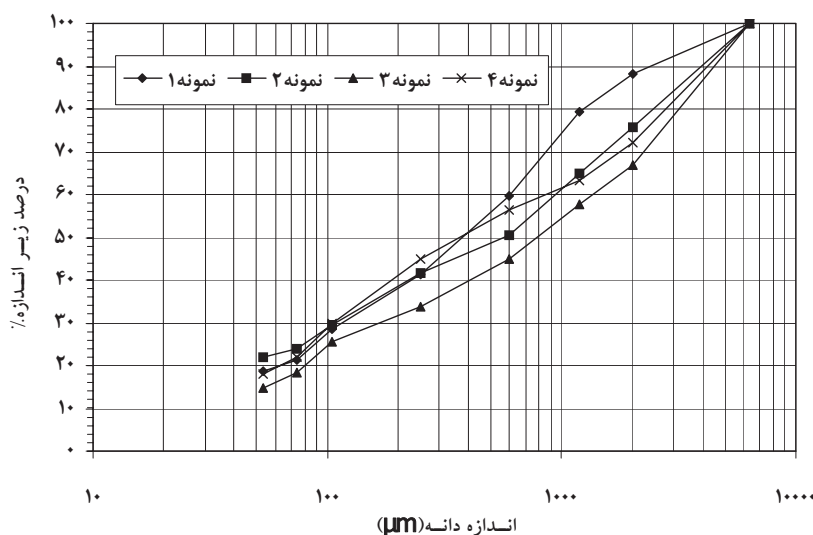




شکل ۲- الگوی پراش اشعه X نمونه‌های جرم سیلیسی (a) نمونه ۱ (b) نمونه ۲ (c) نمونه ۳ (d) نمونه ۴

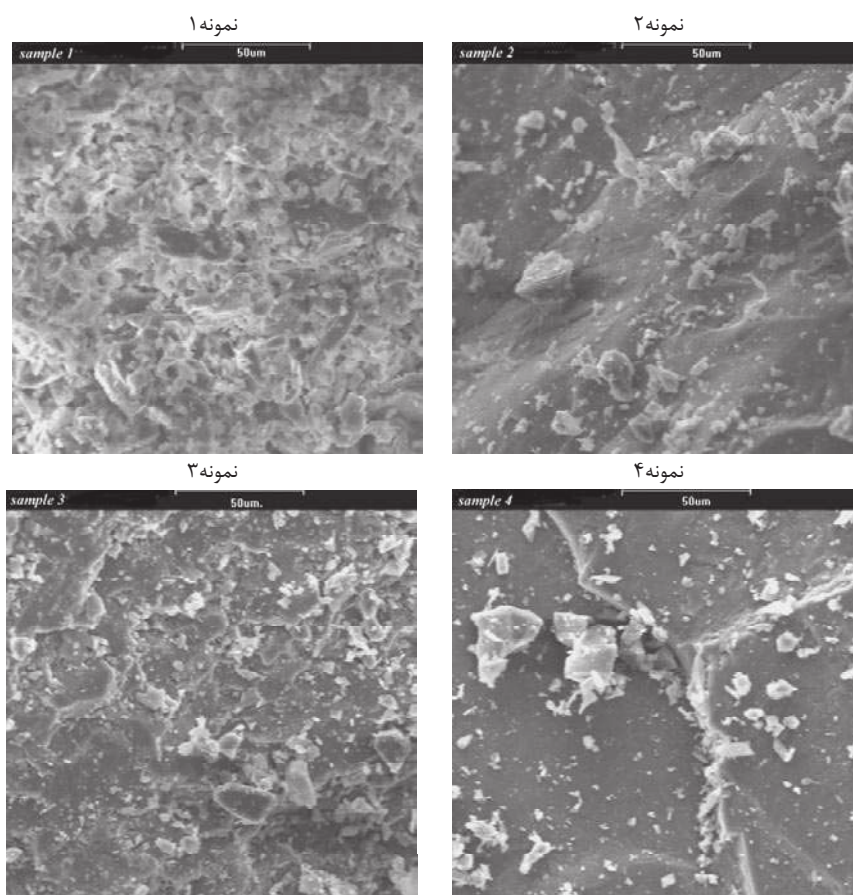
جدول ۳- دسته‌بندی اندازه‌ی دانه نمونه‌ها

دسته	درشت	متوسط	ریز
اندازه نمونه	$>600 \mu m$	$250-600 \mu m$	$<250 \mu m$
۱	۴۱	۱۸	۴۱
۲	۴۹	۹	۴۲
۳	۵۵	۱۱	۳۴
۴	۴۳	۱۲	۴۵



شکل ۳- نمودار تراکمی توزیع دانه‌بندی نمونه‌ها به روش تر

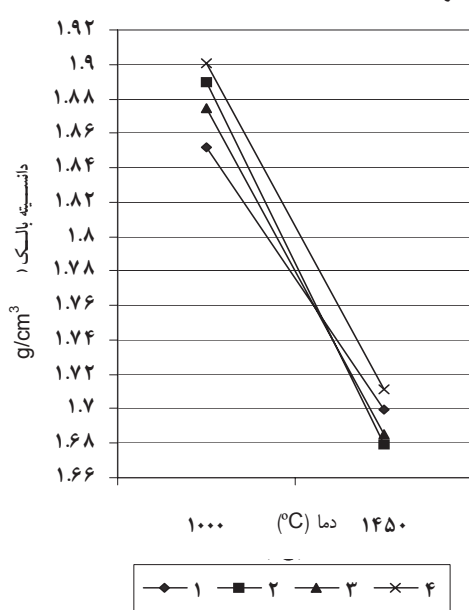
با توجه به شکل ۵ در دمای بین 110°C تا 1000°C تغییر حجمی حدود $1/7$ – $0/9\%$ هنگام گرم کردن رخ می‌دهد. از آنجایی که تبدیل کوارتز به تری‌دیمیت با $14/2\%$ انبساط حجمی همراه بوده [۸] و در دمای حدود 870°C انجام می‌گیرد [۹] و از طرفی در دمای 1000°C تغییر حجمی کمتر از $1/7\%$ رخ داده است، می‌توان نتیجه گرفت در نمونه‌ها استحاله کوارتز به تری‌دیمیت بسیار کم انجام شده است و بجای آن استحاله‌ی کوارتز به کریستوبالیت به عنوان تغییر فاز غالب رخ داده است که حضور فاز کریستوبالیت در کنار فاز کوارتز در الگوی پراش اشعه X (XRD) نمونه‌ها در دمای 1450°C نیز مؤید آن است.



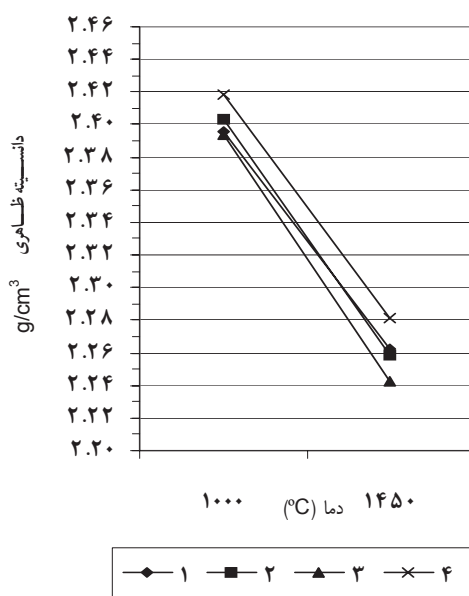
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌ها

در دمای بین 1000°C تا 1450°C حجم به طور چشمگیری (حدود ۹-۱۸٪) افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد در دمای 1450°C انبساط حاصل از استحاله‌ی کوارتز به کریستوبالیت در دمای حدود 1200°C [۱۰] بر انقباض زینتر غلبه دارد. هر چند نمونه ۱ تا دمای 1000°C دانسیته کلی کمتری مطابق شکل ۶ نشان می‌دهد، اما در دمای 1450°C با کمترین شیب تغییر (۹/۲۱٪)، به حجم کمتری نسبت به دیگر نمونه‌ها مطابق شکل ۵ رسیده است. از طرفی حجم نمونه ۲ به شدت (۱۷/۲۶٪) افزایش می‌یابد.

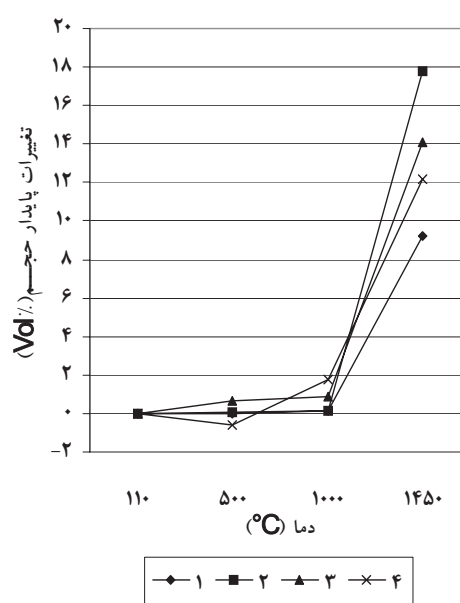
در کوارتزیت استحاله کوارتز به کریستوبالیت به دلیل وجود سیمان سیلیسی به تدریج صورت می‌گیرد [۱۰]، به طوری که با حضور فازهای کریستوبالیت در کنار فاز کوارتز در الگوی پراش اشعه‌ی X (XRD) نمونه‌ها در دمای 1450°C به نظر می‌رسد زمان ۵ ساعت پخت کافی نباشد. بخشی از افزایش حجم تغییر فازی حاصل، به دلیل الاستیک بودن سیمان سیلیسی جذب می‌شود. بنابراین به نظر می‌رسد از دلایل شیب تغییر حجم کم نمونه ۱، اندازه دانه ریز و در نتیجه مقدار سیمان سیلیسی گسترده و مناسب آن باشد که مطابق شکل ۴ در نمونه ۴ نیز به دلیل بالا بودن سیمان سیلیسی، حجم کمتر بوده است.



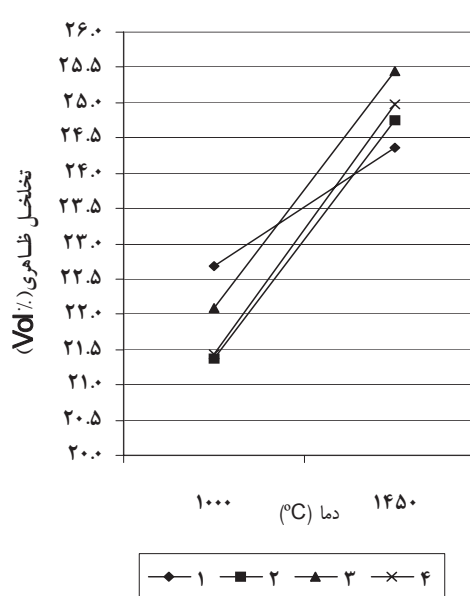
شکل ۶- تغییرات دانسیته بالک نمونه‌ها برحسب دما



شکل ۸- تغییرات دانسیته ظاهری نمونه‌ها برحسب دما



شکل ۵- تغییرات پایدار حجم نمونه‌ها برحسب دما

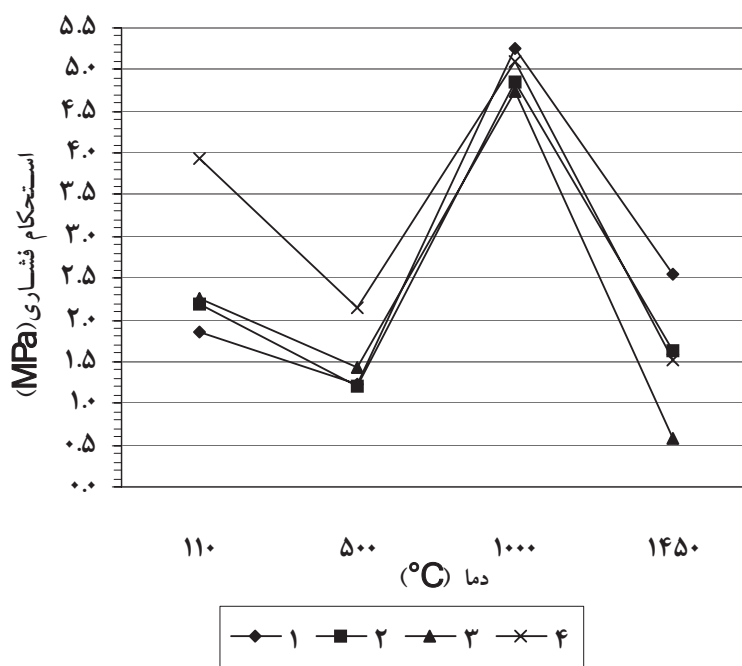


شکل ۷- تغییرات تخلخل ظاهری نمونه‌ها برحسب دما

با توجه به شکل ۹، استحکام نمونه ۴ در دماهای 110°C و 500°C به دلیل ریزودن توزیع اندازه‌ی دانه‌های آن بیشتر از سایر نمونه‌ها است. از دمای 110°C تا 500°C افت استحکام در حد ۳۳-۴۶٪ رخ می‌دهد که می‌تواند ناشی از ایجاد تخلخل با خروج آب اسید بوریک در دماهای حدود 170°C و 300°C طبق روابط ذیل و ضعف پیوند آن باشد [۹].



از دمای 500°C تا 1000°C به دلیل زینتر، استحکام به میزان ۳۰۰-۱۳۱٪ افزایش می‌یابد. به هنگام زینتر، اکسید بور موجود، در دمای 580°C [۹] شروع به ذوب کرده و فاز شیشه‌ای بوروسیلیکاتی ایجاد می‌نماید، فاز شیشه‌ای فضای خالی بین دانه‌ها را پر کرده و سبب افزایش استحکام می‌شود [۳]. در محدوده‌ی دمایی 1000°C تا 1450°C استحکام تا حدود ۸۸-۴۸٪ کاهش می‌یابد که می‌تواند آن را به استحاله‌ی کوارتز به کریستوبالیت با شروع از دمای حدود 1200°C نسبت داد [۱۰] که این تبدیل ۱۴/۲٪ انبساط حجمی را همراه خواهد داشت [۸]. چنین انبساطی می‌تواند سبب ایجاد ترک‌های مویی گردد که استحکام را کاهش می‌دهد [۱۱].



شکل ۹- تغییرات استحکام فشاری نمونه‌ها بر حسب دما

استحکام نمونه ۱ در دمای 1450°C بیشتر از سایر نمونه‌ها است که بخشی از آن می‌تواند به دلیل ریزدانه بودن آن باشد. بدین ترتیب که به نظر می‌رسد با دانه‌های ریزتر سیمان سیلیس بیشتری حاصل شده، در نتیجه ترک‌های مویی کمتری ایجاد می‌گردد که خود سبب افزایش استحکام می‌شود و به همین دلیل نمونه ۳ به سبب داشتن دانه‌های درشت استحکام کمتری دارد. از طرفی استحکام نمونه ۱ بیشتر از نمونه‌ی نسبتاً ریز ۴ است که علاوه بر داشتن درصد کمتری از دانه‌هایی با اندازه‌ی بیش از $600\ \mu\text{m}$ نسبت به نمونه ۴ (جدول ۳)، می‌تواند به دلیل احتمال وجود سیلیس ذوبی (fused silica) آمورف در آن باشد که مطابق با ویژگی‌های ذکرشده در برگه مشخصات آن بوده است. به طوری که سیلیس ذوبی آمورف به هنگام استحاله‌ی کوارتز به کریستوبالیت، بستر ویسکوزی را فراهم می‌کند که بخشی از تنش حاصل از افزایش حجم را جذب کرده، خود به کریستوبالیت تبدیل می‌شود که منجر به افزایش استحکام می‌گردد.

۴- نتیجه گیری

رفتار جرمهای سیلیسی هنگام حرارت دادن تا دمای 1450°C از نظر روند تغییرات پایدار حجم، دانسیته و استحکام بستگی زیاد به درصد اسید بوریک، نوع دانه بندی سیلیس و افزودنی سیلیس ذوبی دارد. نتایج حاصله نشان می دهد که نمونه های دارای توزیع ۴۱ درصد دانه درشت، ۱۸ درصد دانه متوسط و ۴۱ درصد دانه ریز کوارتزیت و سیلیس نهان بلور در دمای 1450°C خواص فیزیکی و مکانیکی بهتری دارند.

مراجع

1. H. Shikano, "Refractories Handbook, Technical Association of Refractories", Japan, (1998).
2. ISO 836:2001, "Terminology for Refractories", (2001).
3. L. J. Miles, "Refractories for Induction Furnaces", the Foundryman, P.66-70, Feb. (1989).
4. J. H. Chesters, "Refractories for Iron- and Steelmaking", the Metals Society, London, (1974).
5. Z. V. Popovic & et. al. "the Types of Corrosion of Refractory in Coreless Induction Furnaces", The Foundryman, P.327-330, Aug. sep. (1991).
۶. داریوش سلیمی، «کوره ی القایی بدون هسته (قسمت سوم)»، مجله ریخته گری، سال هجدهم، شماره ۲، تابستان ۱۳۷۶.
7. J. S. Reed, "Priciples of Ceramics Processing", 2nd edition, John Wiley & sons, (1993).
8. F. Singer and S. S. Singer, "Industrial Ceramics", Chapman and Hall Ltd., London, (1979).
9. M. Grayson, "Encyclopedia of Glass, Ceramics, Clay and Cement", John Wiley & sons, (1984).
10. P. P. Budnikov, "the Technology of Ceramics and Refractories", the M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, (1964).
11. W. N. Santo, J. B. Baldo, R. Taylor, "Phase Transformation of Cristobalite and it's Influence on the Thermal Diffusivity of a Typical Silica Refractory", Ceramica (Sao Paulo). Vol. 40, no. 266, pp. 64-65. (1994).