

بررسی تاثیر افزودنی بر خواص جرم‌های ریختنی خیلی کم سیمان خود جاری

علیرضا دهقانی^۱، مهدی غنی^۱، محمد علی خانی^۱

۱- شرکت تولیدی و خدمات صنایع نسوز توکا

چکیده

استفاده از جرم‌های ریختنی خیلی کم سیمان خودجاری امروزه در صنایع مختلف از جمله صنایع فولاد که نیاز به استفاده از موادی با مقاومت مکانیکی، شیمیایی و خوردگی در شرایط مختلف در فرآیندهای فولادسازی دارند، به شدت گسترش یافته است. از طرفی به دلیل عیوب ناشی از سیمان آلومینات کلسیم از جمله استحکام کم در دمای بالا، دیرگدازی پایین و سایر مشکلات، استفاده از درصد بالای سیمان آلومینات کلسیم برای چنین کاربردهایی مناسب نبوده و اینکه در سال‌های اخیر جرم‌های خیلی کم سیمان مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این تحقیق اثر افزودنی‌هایی نظیر ترکیب جدید سوپر فسفات، هگزا متافسفات سدیم و تری پلی فسفات سدیم بر جرم ریختنی آلومینایی خیلی کم سیمان خود جاری بر خواص فیزیکی و مکانیکی در دماهای ۱۱۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد بررسی شد. نتایج نشان داد که استفاده از ادتیو سوپر فسفات در کنار تری پلی فسفات سدیم خواص بهتری نظیر افزایش جریان یابی، زمان کارپذیری و استحکام فشاری سرد دارد.

کلمات کلیدی: دیرگداز ریختنی خیلی کم سیمان، ترکیب سوپر فسفات، استحکام فشاری سرد.

۱- مروری بر منابع مطالعاتی

دیرگدازهای ریختنی خیلی کم سیمان (ULCC)^۲ خودجاری که در آنها مقدار سیمان به کمتر از ۳٪ و در نتیجه مقدار CaO به کمتر از ۱٪ کاهش داده شده است، خواص مناسبی در دماهای بالا از خود نشان می‌دهند. وجود میکروسیلیس و آلومینای فعال به عنوان مواد اولیه ریزدانه در ترکیب شیمیایی دیرگدازهای ULCC باعث تشکیل فاز مولایت در دماهای بالای ۱۲۰۰°C و در نتیجه افزایش قابل ملاحظه استحکام می‌شود. در دیرگدازهای ریختنی خودجاری بسته به نوع ترکیب، با اضافه کردن آب و از طریق سیستم انعقاد ایجاد شده، دیرگداز تحت وزن خود جریان می‌یابد و می‌تواند بدون نیاز به ویبراسیون به آسانی داخل اشکال و قالبهای پیچیده را پر کند. این نوع دیرگدازهای ریختنی جدید، اصطلاحاً دیرگدازهای ریختنی خود جاری (SFC)^۳ نامیده می‌شود. دو خصوصیت بارزی که باعث شناخت یک دیرگداز ریختنی خودجاری نسبت به سایر دیرگدازهای ریختنی می‌شود بطور معمول شامل میزان خودجاری بودن یا جریان آزاد نمونه پس از مخلوط شدن با آب و همچنین مدت زمانی است که دیرگداز ریختنی قادر است تا این میزان خودجاری بودن یا جریان آزاد را داشته باشد و حفظ کند. این مدت زمان به عنوان زمان کارپذیری شناخته می‌شود [۵ و ۱]. میزان خودجاری بودن و زمان کارپذیری توسط روش‌های مشخص استاندارد اندازه‌گیری و تعیین می‌شوند. از جمله مهمترین استانداردهای مطرح در این زمینه استاندارد ASTM C-1446-99 می‌باشد. دیرگداز ریختنی با مقدار آب مشخص مخلوط می‌شود و پس از زمان مشخص درون قالب ریخته می‌شود. پس از بلند کردن قالب دیرگداز ریختنی در اثر نیروی وزن خود شروع به جریان یافتن می‌کند که درصد این جریان به عنوان درصد یا میزان خودجاری بودن در نظر گرفته می‌شود. بعلاوه وجود سیمان و تشکیل اتصال هیدرولیکی در دیرگدازهای ریختنی، بدیهی است که با گذشت زمان و شروع واکنش‌های گیرش سیمان، میزان جریان‌یابی کاهش می‌یابد. زمان کارپذیری (Working Time) شامل مدت زمانی است که دیرگداز ریختنی با آب مخلوط می‌شود و اولین اندازه‌گیری خودجاری بودن انجام می‌شود تا هنگامی که میزان خودجاری بودن به حدی کم می‌شود که دیگر پس از آن قادر به جریان یافتن در اثر نیروی وزن خود نمی‌باشد و جهت نصب احتیاج به ویبراسیون دارد. بطور کلی کاهش و یا حذف مقدار سیمان دیرگدازهای ریختنی و پیدایش دیرگدازهای خیلی کم سیمان و بدون سیمان با اضافه شدن مواد ریزدانه پرکننده‌ای مثل آلومینا و میکروسیلیس امکان‌پذیر گردید [۴ و ۲]. همچنین استفاده از مواد پرکننده به همراه مواد افزودنی مثل

2 - ULCC (ultra low cement)

2- Self-Flowing Castable

پراکنده سازها باعث کاهش مقدار آب مورد نیاز جهت ایجاد خاصیت جریان یابی لازم در دیرگدازهای ریختنی می شود. با کاهش میزان آب مورد نیاز خواصی همانند چگالی و استحکام های مکانیکی نیز افزایش می یابند. میکروسلیس به عنوان پرکننده در ترکیب دیرگدازهای ریختنی استفاده می شود و ذرات آن به صورت کروی بسیار ریز است [۳۱].

کنترل زمان گیرش و سخت شدن دیرگدازهای ریختنی یکی از جنبه های خیلی مهم در طراحی دیرگدازهای ریختنی است. دیرگدازهای ریختنی خودجاری بایستی زمان کافی جهت نصب و پرکردن قالب قبل از گیرش و سخت شدن را داشته باشند. بنابراین پیش بینی رفتار گیرش در هر سیستم بدون انجام آزمایش تقریباً غیرممکن است. مواد افزودنی کند کننده گیرش معمول شامل اسیدها و مواد افزودنی تسریع کننده معمول شامل قلیایی ها می باشد [۴۲]. بهترین راه جهت جلوگیری از بهم چسبیدن ذرات و ممانعت از انعقاد سیستم، استفاده از مقدار مناسب یک ماده فعال کننده سطحی است. مواد افزودنی ضد انعقاد (دفلوکولانت) بر روی سطح ذرات سیستم (مثل آلومینا و سیمان) جذب می شوند و بدین ترتیب باعث هم بار شدن بار سطحی آنها و در نتیجه دفع آنها در سیستم می شود. بنابراین در این تحقیق از هگزامتافسفات سدیم، تری پلی فسفات سدیم و ترکیب سوپر فسفات استفاده شد [۵-۱].

۲- فعالیت های تجربی

به منظور بررسی رفتار افزودنی های مختلف بر جرم ریختنی آلومینا- سیلیکاتی خیلی کم سیمان و همچنین استفاده از ترکیب جدید سوپر فسفات، هگزامتافسفات سدیم و تری پلی فسفات سدیم به عنوان مواد ضد انعقاد (دفلوکولانت) در جرم ریختنی بررسی شد، ابتدا یک نمونه آلومینا سیلیکاتی به صورت پرسیمان با مقدار ۲/۶ درصد CaO به عنوان نمونه مرجع جهت مقایسه اثر بررسی افزودنی و مقدار سیمان (یا بررسی اثر CaO) با افزودنی تری پلی فسفات سدیم ساخته شد (نمونه A) و سپس نمونه ای با تری پلی فسفات سدیم (نمونه B) و نمونه دیگر با هگزامتافسفات سدیم (نمونه C) و یک نمونه با ترکیب سوپر فسفات (نمونه D) با ترکیب خیلی کم سیمان ساخته شد. پس از بررسی نمونه های ساخته شده دو نمونه دیگر با ترکیبی از سوپر فسفات و تری پلی فسفات سدیم (نمونه E) و سوپر فسفات و هگزامتافسفات سدیم (نمونه F) ساخته شد. (حداکثر میزان CaO نمونه های ساخته شده ۰/۸۵ درصد می باشد). ترکیب شیمیایی افزودنی ها در جدول (۱) و ترکیب شیمیایی مواد اولیه در جدول (۲) می باشد. آلومینا یکی از اجزای اصلی بدنه می باشد و درصد بالایی از ترکیب بدنه را به خود اختصاص می دهد، بنابراین جهت رسیدن به حداکثر فشردگی ذرات و توزیع اندازه ذرات مطابق با فرمول اصلاح شده آندریازن $q=0.22$

در نظر گرفته شد. انتخاب فرمولاسیون و دانه‌بندی نقش مهمی در تمامی خواص دیرگدازها دارد [6]. در ابتدا مواد اولیه با ترکیب مشخص و ثابت توزین شد، سپس به کمک مخلوط کن از نوع هوبارت به طور کامل با یکدیگر مخلوط شد. در ابتدا مواد اولیه به صورت خشک مخلوط و سپس آب با مقدار مشخص و طی زمان مشخص استاندارد به میزان ۵/۵ درصد برای تمامی نمونه‌ها به ترکیب اضافه شد و مخلوط شدن ترکیب به صورت تر انجام شد. مدت زمان مخلوط شدن نمونه‌ها ۵ دقیقه در نظر گرفته شد. سپس دیرگداز ریختنی آماده شد و درون قالب‌های استاندارد مکعبی شکل با ابعاد ۵×۵×۵ cm ریخته شد. پس از ریختن جرم ریختنی در قالب طبق استاندارد پس از گذشت ۲۴ ساعت نمونه‌ها از قالب خارج شد و برای مدت ۲۴ ساعت نیز در شرایط محیط مرطوب قرار گرفت، سپس نمونه‌ها طبق استاندارد در خشک کن با درجه حرارت ۱۱۰°C قرار گرفت. و همچنین به منظور بررسی خواص در دماهای مختلف نمونه‌های خشک شده در دماهای ۸۰۰°C، ۱۲۰۰°C و ۱۴۰۰°C به مدت سه ساعت پخت شد. پس از خشک شدن کامل و پخت نمونه‌ها، خواص آن‌ها مورد آزمایش و بررسی کامل طبق استاندارد قرار گرفت. خواص فیزیکی و مکانیکی، تست میزان فلو و استحکام فشاری سرد^۴ (C.C.S) طبق استاندارد ASTM C133 اندازه‌گیری شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی نتایج میزان جریان یابی و زمان گیرش

با توجه به اهمیت جرم‌های سلف فلو در قطعات پیچیده که امکان و بهره وجود ندارد، ادتیوهای مورد استفاده اثر مثبتی بر ایجاد فلو در جرم‌های ریختنی خودجاری با کیفیت خیلی کم سیمان دارند، سیستم زمینه دیرگدازهای ریختنی کم‌سیمان و خیلی کم‌سیمان بطور معمول شامل سیمان آلومینات کلسیم، میکروسلیس و آلومینای کلسینه شده یا فعال شده است. میکروسلیس معمولاً کوچک‌ترین ذره موجود در این سیستم می‌باشد که دارای طبیعت کلوئیدی است. در سوسپانسیون‌های آبی به ذرات باردار $(\text{SiO}_3)^{-2}$ تبدیل می‌شود که دارای مقدار بار سطحی منفی برابر ۲۰- تا ۳۰mV- می‌باشد و نقطه صفر بار (zpc) آن در حدود ۲-۳ pH می‌باشد. ذرات سیمان و آلومینا بسته به pH دیرگداز ریختنی ممکن است مقدار بار سطحی مثبت کمی را نشان دهند. بنابراین مخلوط میکروسلیس به همراه آلومینا و سیمان در یک سوسپانسیون باعث عدم پایداری آن می‌شود. زیرا جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات میکروسلیس دارای بار سطحی منفی و ذرات سیمان و آلومینا دارای بار سطحی مثبت باعث چسبیدن آنها به یکدیگر و ایجاد آگلومراسیون و انعقاد سیستم و سوسپانسیون می‌شود. مشخص شده است که حتی مقادیر کمی یون Ca^{+2}

⁴- cold crushing strength

در سوسپانسیون های حاوی میکروسیلیس باعث انعقاد آن می شود. استفاده از نوع و مقدار مناسب یک ماده پلی الکترولیت یا یک عامل فعال کننده سطحی است. مواد افزودنی ضد انعقاد (دفلوکولانت) بر روی سطح ذرات سیستم جذب می شوند و بدین ترتیب باعث هم بار شدن بار سطحی آنها و در نتیجه دفع آنها در سیستم می شود. همچنین آگلومره های تشکیل شده در سیستم، شکسته می شوند و آب حبس شده در داخل آنها آزاد می شود و بدین ترتیب آب بیشتری در این نوع دیرگدازها جهت افزایش جریان یابی فراهم می شود [۱-۶]. با توجه به نمودار (۱) نمونه A که بصورت پر سیمان می باشد، به دلیل CaO بالا و ایجاد بار مثبت در کنار میکروسیلیس باعث تشکیل آگلومره و با توجه به میزان تری پلی فسفات سدیم اضافه شده، اثر دافعه بار را تا حدی کاهش داده و میزان فلو ۱۳۶ میلیمتر می باشد و با توجه به این که در هنگام ریختن قطعات در صورتی که زمان گیرش جرم پایین باشد به اصطلاح جرم دو تکه می گردد و لایه های بالایی به درون لایه های پایینی نفوذ نمی کند. زمان گیرش مناسب برای یک قطعه صنعتی بسته به میزان مصرف جرم، حدود یک و نیم ساعت در نظر گرفته می شود. از عوامل موثر دیگر در ایجاد فلو و افزایش زمان گیرش میزان PH سوسپانسیون می باشد، با توجه به نمودار ۱ نمونه B نسبت به نمونه C میزان فلو اولیه بیشتری دارد و نمونه D که دارای سوپرفسفات می باشد فلو پایین تری نسبت به نمونه C و D دارد. با توجه به ترکیب خاص سوپرفسفات میزان فلو بعد از نیم ساعت نسبت به نمونه های دیگر بالاتر است. با توجه به اثر PH بر میزان جریان یابی و زمان گیرش ترکیب سوپرفسفات در کنار تری پلی فسفات سدیم باعث ایجاد جریان یابی بیشتر و زمان گیرش مناسب می گردد (نمودار ۲).

۳-۲- بررسی استحکام فشاری سرد

در محدوده دمایی ($800-1200^{\circ}\text{C}$) باندهای هیدرولیک سیمان ضعیف شده و محدوده حساس و خطرناک در کاربردهای صنعتی بوده و زمانی که باندهای هیدرولیکی که عامل اتصال جرم می باشند، از بین روند (آب های هیدرولیکی تبخیر و واکنش های هیدراسیون معکوس گردد)، درصد تخلخل افزایش و دانسیته بالک کاهش می یابد و لذا وقتی که جرم در تماس با فلز و سرباره مذاب قرار گیرد، امکان نفوذ آن ها به داخل جرم و در نتیجه خوردگی جرم افزایش می یابد. با توجه به نمودار (۳) نمونه A، استحکام در دما 110°C بالاتر از نمونه های دیگر می باشد که دلیل آن اتصال هیدرولیک سیمان ناشی از فازهای هیدراته شبه پایدار سوزنی شکل CAH_{10} و صفحه ای شکل C_2AH_8 و AH_3 می باشد. حضور میکروسیلیس نیز در کنار سیمان در جرم می تواند بر هیدراتاسیون سیمان اثر گذار باشد به گونه ای که می تواند فاز ژلنیت هیدراته C_2ASH_8 تولید نماید. اما نمونه B و C و D به دلیل مقدار سیمان کمتر، در دمای 110°C استحکام پایین تری نسبت به نمونه A دارد. ولی با افزایش دما به 800°C باندهای

هیدرولیک دهیدراته شده و بین ذرات اتصال ضعیفی که ناشی از تفجوشی بین ذرات است بر قرار می- شود. با افزایش دما به 1200°C استحکام نمونه A به دلیل از بین رفتن باندهای هیدرولیک کاهش می یابد و در نمونه های دیگر به دلیل پایین بودن میزان CaO، فاز مولایت در دمای 1200°C تشکیل و با افزایش دما فاز مولایت بیشتری تشکیل می گردد، نمونه E به دلیل میزان فلو مناسب و قرار گرفتن دانه ها بطور یکنواخت و پر کردن مناسب فضای بین دانه ها باعث افزایش بیشتر استحکام می گردد. دیرگدازهای ریختنی معمولی و کم سیمان بخاطر ذوب شدن فازهای موجود در ترکیب آنها همانند فازهای CAS_2 (آنورتیت) و C_2AS (ژلنیت) در دماهای بالای 1500°C ، استحکام فشاری سرد پائینی از خود نشان می- دهند. ولی در دیرگدازهای ریختنی خیلی کم سیمان، تشکیل فاز مولایت A_3S_2 به جای فازهای با نقطه ذوب پایین، باعث افزایش استحکام می شود. بطور کلی وجود CaO زیاد از تشکیل فاز مولایت جلوگیری می کند بنابراین در دیرگدازهای ریختنی خیلی کم سیمان بخاطر مقدار کم CaO، فاز مولایت بیشتری تشکیل می شود که این امر دلیل اصلی استحکام فشاری بالای این نوع دیرگدازها می باشد. از طرفی نمونه E با ادتیو سوپر فسفات دارای مقدار ناچیز Na_2O می باشد و در نتیجه فازهای شیشه ای کمتری تشکیل می گرد بنابراین استحکام فشاری در دماهای بالا افزایش پیدا می کند.

۳-۳- بررسی مقاومت به خوردگی

با توجه به اینکه تشکیل فاز مولایت بصورت درجا، ساختار کریستالی سوزنی شکل تشکیل می دهد و در اثر قفل شدن ساختار سوزنی شکل مولایت که خواصی نظیر دمای ذوب بالا، مقاومت به خوردگی و شک پذیری بالایی دارد، بنابراین با توجه به نمونه A و تشکیل فازهای زود ذوب نظیر ژلنیت و آنورتیت مقاومت به خوردگی به شدت کاهش پیدا کرده و در مقایسه با نمونه E با توجه به مقدار ناچیز Na_2O و درصد CaO پایین و تشکیل فاز مولایت مقاومت به خوردگی به شدت افزایش پیدا کرده است. در شکل (۱) مقاومت به خوردگی نمونه های A و E مشخص شده است.

۴- نتیجه گیری

استفاده از جرم های ریختنی خیلی کم سیمان نسبت به پرسیمان، خواص مکانیکی و فیزیکی بهتری دارد، استفاده از افزودنی ترکیب تری پلی فسفات سدیم و سوپر فسفات باعث افزایش میزان جریان یابی و افزایش زمان کارپذیری می گردد. از طرفی با توجه به تشکیل بیشتر فاز مولایت در ترکیب جرم های ریختنی خیلی کم سیمان، مقاومت به خوردگی افزایش می یابد.

۵- تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت و راهنمایی‌های مدیریت محترم عامل و کلیه پرسنل شرکت نسوز توکا که به نحوی ما را در این پژوهش یاری نمودند تشکر و قدر دانی می‌گردد.

مراجع

- [1]- Kutmen Kalpakli.Y, " Effects of particle size distribution on the refractory properties and corrosion mechanism of ultra-low cement castables", International Scientific Journal, Vol.34, No.2, pp.81-83, 2008.
- [2]- Banerjee.s, "Hand book monolithic refractory", 1998, American Ceramic, pp.49-80.
- [3]- Arun S. Wagh " Recent Progress in Chemically Bonded Phosphate Ceramics" Hindawi Publishing Corporation ISRN Ceramics (2013), Article ID 983731, pp.20-25.
- [4]- Li. Z., Zhou.N., " Technological advancement in preparation and application of monolithic refractories", China's Refractories, Vol.10, No.1, pp.3-10, 2001.
- [۵] - علیرضا دهقانی، مهدی غنی، محمد علی خانی " بررسی تاثیر افزودنی بر خواص جرم‌های ریختنی آلومینایی بدون سیمان " سمپوزیوم فولاد ۱۳۹۶.
- [۶] - محسن نوری، آریا زاده، حسین سرپولکی " مهندسی دیرگدازهای ریختنی " ۱۳۹۶، تمام مهندسی میهن.

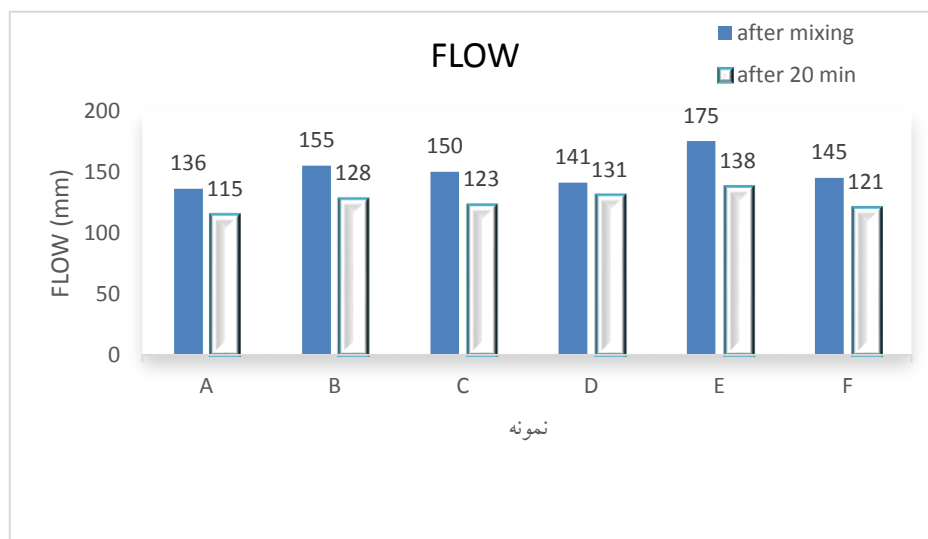
جدول ۱- ترکیب شیمیایی افزودنی‌ها

ترکیب شیمیایی	هگزا متافسفات سدیم	تری پلی فسفات سدیم	سوپر فسفات
P_2O_3	۶۸	۵۷	۳۹/۵۴
Na_2O	۳۲	۴۳	۰/۰۸
SiO_2	-	-	۹/۸۲
CaO	-	-	۲۲

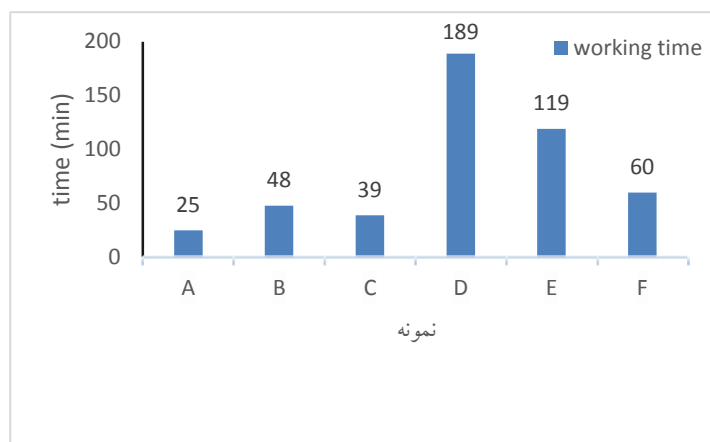
جدول (۲): ترکیب شیمیایی مواد اولیه

ترکیب شیمیایی	تولار	کلسایند آلومینا	سیمان آلومینات کلسیم	میکرو سیلیس ایرانی
Al ₂ O ₃	۹۹/۳۴	۹۹/۵	۶۹/۵	۰/۲۵
Na ₂ O	۰/۱۵	۰/۰۳	-	۰/۱۸
SiO ₂	۰/۱۸	۰/۰۸	۰/۲	۹۶/۹۹
Fe ₂ O ₃	۰/۰۶	۰/۰۱	۰/۳	۰/۵۲
MgO	۰/۰۷	-	-	۰/۸۸
CaO	۰/۰۸	۰/۰۱	۲۹/۵	۰/۹۶
K ₂ O	۰/۰۳	-	-	۰/۲۲

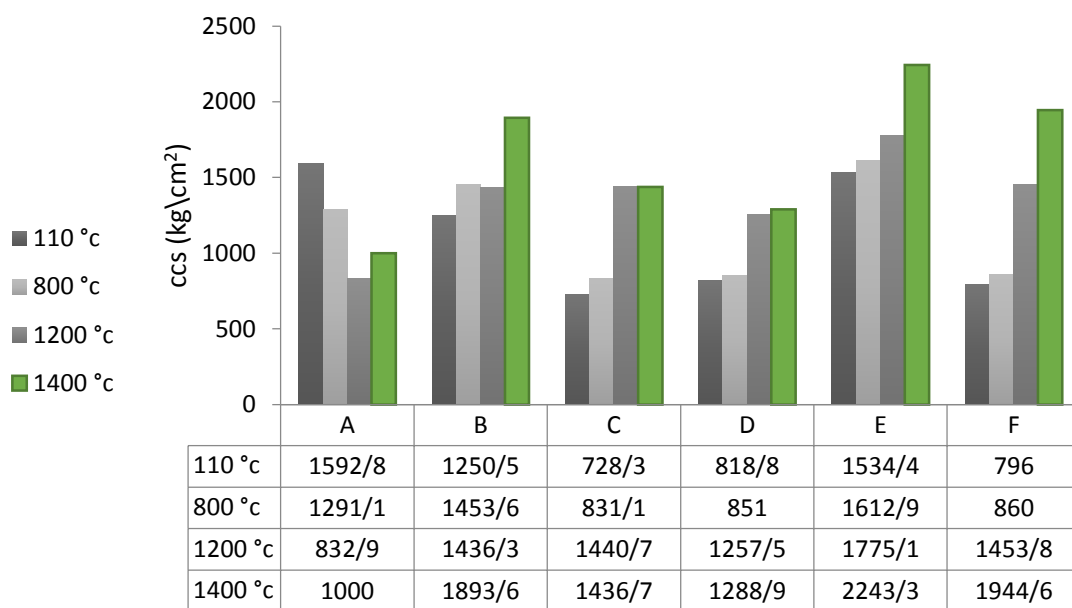
نمودار (۱) میزان جریان یابی نمونه‌ها بلافاصله بعد از مخلوط کردن و پس از ۲۰ دقیقه



نمودار (۲) زمان کارپذیری نمونه‌ها



نمودار (۳) استحکام فشاری سرد نمونه‌ها در دمای مختلف



شکل ۱- تست مقاومت به خوردگی نمونه A سمت راست و نمونه E سمت چپ

