

بررسی تاثیر افزودنی بر خواص جرم‌های ریختنی آلومینایی بدون سیمان

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

۱- شرکت تولیدی و خدمات صنایع نسوز توکا

چکیده

استفاده از جرم‌های ریختنی خیلی کم سیمان و بدون سیمان 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 دما بالای کم، دیرگدازی پایین و سایر مشکلات، استفاده از سیمان آلومینات کلسیم برای چنین کاربردهایی مناسب نبوده و در سال‌های اخیر جرم‌های کم سیمان و بدون سیمان مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این تحقیق اثر افزودنی‌هایی نظیر آلومینای هیدراته شونده صنعتی و مونوآلومینیوم فسفات بر جرم ریختنی آلومینایی بر خواص فیزیکی و مکانیکی در دماهای ۱۱۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد بررسی شد. همچنین اثر افزودن دفلوکولانت‌هایی نظیر هگزامتافسفات سدیم و تری پلی فسفات سدیم بر خواص آن بررسی شد. نتایج نشان داد که استفاده از آلومینای هیدراته شونده خواص بهتری نظیر استحکام فشاری سرد، در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد، حدود سه برابر بیشتر نسبت به نمونه آلومینایی کم سیمان دارد.

کلمات کلیدی: دیرگداز ریختنی بدون سیمان، آلومینای هیدراته، استحکام فشاری سرد.

۱- مروری بر منابع مطالعاتی

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. همچنین استفاده از مواد پرکننده به همراه مواد افزودنی مثل پراکنده‌سازها باعث کاهش مقدار آب مورد نیاز جهت ایجاد خاصیت جریان‌یابی لازم در دیرگدازهای ریختنی می‌شود. با کاهش میزان آب مورد نیاز خواصی همانند چگالی و استحکام‌های مکانیکی نیز افزایش می‌یابند. میکروسیلیس به عنوان پرکننده در ترکیب دیرگدازهای ریختنی استفاده می‌شود و ذرات آن به صورت کروی بسیار ریز است. دیرگدازهای ریختنی بدون سیمان در سیستم‌های پیوندی مختلفی مثل مینرال‌های رس، سیلیکا ژل‌ها، آلومینیوم‌های قابل هیدراته و فسفات‌ها به کار گرفته می‌شود. آلومیناهای قابل هیدراته توجه بیشتری را در میان سیستم‌های پیوندی برای دیرگدازهای ریختنی بدون سیمان جذب کرده است [۱-۳]. توسعه یک سیمان (چسب) آلومینایی قابل هیدراته، راهی برای بهبود خواص دما بالا در دیرگدازهای ریختنی با میزان آب مورد نیاز کم فراهم آورد. ذرات آلومینایی قابل هیدراته عمدتاً آمورف هستند. از آنجایی که میزان CaO آلومینای قابل هیدراته کمتر از ۰/۱٪ است، این چسب بدون سیمان آلومینات کلسیمی می‌تواند بدون تأثیر در خواص دما بالا در کنار میکروسیلیس قرار گیرد. فازهای قابل هیدراته بایریت^۲ و بوهمیت هستند. مواد افزودنی ضد انعقاد (دفلوکولانت) بر روی سطح ذرات سیستم جذب می‌شوند و بدین ترتیب باعث هم بار شدن بار سطحی آنها و در نتیجه دفع آنها در سیستم می‌شود. همچنین آگلومره‌های تشکیل شده در سیستم، شکسته می‌شوند و آب حبس شده در داخل آنها آزاد می‌شود و بدین ترتیب آب بیشتری در این نوع دیرگدازها جهت افزایش جریان‌یابی فراهم می‌شود. با در نظر گرفتن مقدار جریان‌یابی ثابت، استفاده از این مواد می‌تواند مصرف آب لازم را جهت مخلوط کردن کاهش دهد و بنابراین بعنوان کاهش‌دهنده میزان آب نیز شناخته می‌شود [۴-۶].

۲- فعالیت‌های تجربی

به منظور بررسی رفتار مونوآلومینیوم فسفات و آلومینای هیدراته شونده بر جرم ریختنی آلومینایی بدون سیمان و همچنین از هگزامتافسفات سدیم و تری پلی فسفات سدیم به عنوان مواد ضد انعقاد در جرم ریختنی بدون سیمان بررسی شد، ابتدا یک نمونه آلومینایی با سیمان آلومینات کلسیم به عنوان نمونه مرجع جهت مقایسه اثر بررسی افزودن سیمان ساخته شد (نمونه A) و سپس نمونه‌ای با مونوآلومینیوم فسفات محلول و

².bayerit

۰/۵ درصد تری پلی فسفات سدیم و بدون سیمان (نمونه B) و سپس دو نمونه دیگر با آلومینای هیدراته شونده و بدون سیمان که یکی از نمونه‌ها با ۰/۵ درصد هگزامتافسفات سدیم (نمونه C) و نمونه دیگر با ۰/۵ درصد تری پلی فسفات سدیم (نمونه D) ساخته شد. سپس خواص هر یک از نمونه‌ها بررسی شد. ترکیب شیمیایی مواد اولیه در جدول (۱) و ترکیب شیمیایی محلول مونوآلومینیوم فسفات در جدول (۲) می‌باشد. آلومینا یکی از اجزای اصلی بدنه می‌باشد و درصد بالایی از ترکیب بدنه را به خود اختصاص می‌دهد بنابراین جهت رسیدن به حداکثر فشردگی ذرات و توزیع اندازه ذرات مطابق با فرمول اصلاح شده آندریازن $q=0.26$ در نظر گرفته شد. انتخاب فرمولاسیون و دانه‌بندی نقش مهمی در تمامی خواص دیرگذاها دارد. 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 ترکیب اضافه شد و مخلوط شدن ترکیب به صورت تر انجام شد. مدت زمان مخلوط شدن نمونه‌ها ۵ دقیقه در نظر گرفته شد. سپس با انجام لرزش و ویراسیون دیرگذاز ریختنی آماده شد و درون قالب‌های استاندارد مکعبی شکل با ابعاد $5 \times 5 \times 5$ 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 110°C قرار گرفت. و همچنین به منظور بررسی خواص در دماهای مختلف نمونه‌های خشک شده در دماهای 80°C ، 120°C و 140°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 شامل دانسیته بالک^۳ (B.D)، درصد تغییرات خطی دائمی^۴ (PLC)، خواص مکانیکی شامل، استحکام فشاری سرد^۵ (C.C.S) طبق استاندارد ASTM C133 اندازه گیری شد.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- بررسی نتایج استحکام فشاری سرد

به منظور بررسی اثر افزودنی‌های مونو آلومینیوم فسفات و آلومینای هیدراته شونده بر استحکام فشاری سرد، ابتدا از نمونه‌های خشک شده در دمای 110°C استحکام فشاری گرفته شد. نمودار (۱) استحکام فشاری سرد نمونه‌ها در دمای مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به نمونه A، استحکام در دما 110°C بالاتر از نمونه‌های دیگر می‌باشد که دلیل آن اتصال هیدرولیک سیمان ناشی از فازهای هیدراته شبه پایدار سوزنی

^۲ - Bulk density

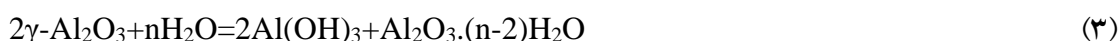
^۴ - Permanent Linnear Change

^۵ - cold crushing strength

شکل CAH_{10} و صفحه‌ای شکل C_2AH_8 و AH_3 می‌باشد. حضور میکروسیلیس نیز در کنار سیمان در جرم می‌تواند بر هیدراتاسیون سیمان اثر گذار باشد به گونه‌ای که می‌تواند فاز ژلنیت هیدراته C_2ASH_8 تولید نماید. با توجه به نمونه B استحکام در این دما بسیار پایین می‌باشد. با توجه به اینکه اتصال فسفاتی از اتصالات مهم دیرگدازهاست و با افزودن و یا تشکیل در جای فسفات‌ها ایجاد می‌شود. و با توجه به اسیدی بودن محلول فسفات مونو آلومینیوم $(Al[H_2PO_4]_3)$ تجزیه شده و در ابتدا با Al_2O_3 در دمای محیط واکنش کرده و طبق رابطه ۱ و ۲ منجر به سخت شدن می‌گردد [۴-۶].



بنابراین دلیل استحکام پایین نمونه B، به دلیل اتصال ضعیف و استحکام پایین اتصالات فسفاتی نظیر مونو آلومینیوم فسفات و هگزامتافسفات سدیم در دمای $110^\circ C$ می‌باشد. با توجه به نمونه C نمونه حاوی آلومینای هیدراته شونده و هگزامتافسفات سدیم، همانطور که مشاهده می‌شود استحکام نسبت به نمونه (B) افزایش یافته که این افزایش به دلیل حضور فازهای آلومینای هیدراته شونده می‌باشد. آلومینای هیدراته شونده به عنوان چسب هیدرولیک در جرم‌های ریختنی فاقد کلسیم استفاده می‌شود. آلومینای هیدراته شونده توسط کلسینه کردن لحظه‌ای گیسیت تولید می‌شود و به طور عمده حاوی فاز گاما آلومینا می‌باشد. این آلومینای فعال دارای سطح ویژه بالایی بوده و در حضور آب طبق رابطه (۳) هیدراته می‌شود:



در مرحله اول هیدراته شدن، لایه ضخیمی از ژل Al_2O_3 ایجاد می‌گردد، که بخش عمده آن به بایریت $(Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$ و جزیی به بوهمیت $(Al_2O_3 \cdot H_2O)$ تبدیل می‌گردد. ترکیب ژل ایجاد شده با پر کردن تخلخل‌ها استحکام مکانیکی خام مناسبی برای جرم ریختنی ایجاد می‌کند. همچنین استحاله ایجاد شده باعث تشکیل ساختارهای بلورین در سطح ذره آگریگیت شده و این ذرات به زمینه مجاور متصل می‌شوند. آلومینای هیدراته شونده به علت سطح ویژه بالا و واکنش پذیری بیشتر با آب زمان گیرش کمی نسبت به نمونه جرم ریختنی حاوی سیمان دارد بنابراین استفاده از پراکنده ساز در جریان یابی و زمان گیرش با توجه به تاخیر انداختن تشکیل هیدراته شدن، کمک می‌کند که در اینجا از هگزامتافسفات سدیم (نمونه C) و تری پلی فسفات سدیم (نمونه D) استفاده گردید و با توجه به این موضوع که گیرش سریع احتمال

ترک خوردن قطعات در حین خشک کردن را افزایش می‌دهد بنابراین وجود پراکنده ساز از این جهت الزامی است. با توجه به نمونه D، تری پلی فسفات سدیم باعث افزایش بیشتر استحکام در دمای 110°C شد. دلیل استحکام بالای در دمای پایین آلومینای هیدراته شونده، پیوند تشکیل شده از ژل بوهمیت و گیسیت می‌باشد. اتصالات هیدرولیک که عمدتاً بر پایه سیمان آلومینات کلسیم می‌باشند، نقش مهمی را به عنوان بایندر در دماهای پایین دارا می‌باشند. زمانی که سیمان آلومینات کلسیم با آب واکنش می‌دهد، برحسب شرایط زمانی و دمایی، فازهای مختلف آلومینات کلسیم هیدراته نظیر CAH_{10} ، C_2AH_8 ، C_3AH_6 و AH_3 تشکیل و سبب اتصال در دماهای پایین می‌گردد. اما مشکل اصلی در استفاده از باندهای هیدرولیک، از بین رفتن آن‌ها عمدتاً در محدوده دمایی $800-1200^{\circ}\text{C}$ می‌باشد [۴]. (آب‌های هیدرولیک تبخیر و واکنش‌های هیدراسیون عکس می‌شود) که در اثر آن استحکام جرم به شدت کاهش می‌یابد، با توجه به نمونه A و اینکه عامل عمده استحکام نمونه‌ها در دمای 110°C با توجه به مقدار سیمان فازهای هیدراته می‌باشد، با افزایش دما به 800°C فازهای سیمانی دهیدراته شده و با افزایش دما به 1200°C فازهای سیمانی از بین می‌رود و استحکام کاهش پیدا می‌کند و پیوندهای سرامیکی شروع به جوانه زنی می‌کند. با افزایش دما به 1400°C استحکام افزایش می‌یابد که می‌توان دلیل آنرا تشکیل فازهای جدید ناشی از دهیدراته شدن و از بین رفتن فازهای سیمان و تشکیل جزئی فاز مولایت به دلیل افزودن میکروسیلیس دانست. اما با توجه به نمونه B، دلیل افزایش استحکام بر اثر تشکیل باندهای آلومینا فسفاتی می‌باشد. باندهای $2\text{Al}[\text{H}_3\text{PO}_4]_3$ تشکیل شده مونو آلومینیوم فسفات در دمای بالای 300°C دهیدراته شده و باعث تشکیل $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3$ می‌شود و با افزایش دما به متافسفات آلومینیوم $\text{Al}[\text{PO}_3]_3$ تبدیل می‌شود. با افزایش دما به $800-1000^{\circ}\text{C}$ متافسفات آلومینیوم $\text{Al}[\text{PO}_3]_3$ به ارتوفسفات آلومینیوم AlPO_4 تبدیل می‌گردد که ساختار شبه سیلیسی دارد که باعث افزایش استحکام در دمای بالا می‌گردد. اما نمونه‌های C و D با افزایش دما استحکام افزایش چشمگیری دارد. با توجه به وجود میکروسیلیس و ذرات بسیار ریز آلومینای هیدراته شونده با فاز گاما آلومینا ناپایدار بوده و قابلیت تبدیل شدن به آلفا آلومینا را دارد. از طرفی با توجه به قدرت واکنش بالای گاما آلومینا و سطح ویژه بالا و اینکه تمامی پلی مورف‌های آلومینا در دمای 800°C تا 1200°C به آلفا آلومینا تبدیل می‌گردد. در دمای 1200°C درجه جوانه زنی برای تشکیل فاز سخت و سوزنی شکل مولایت آغاز می‌گردد و با افزایش دما به 1400°C و تشکیل فاز مولایت استحکام بالا می‌رود. بنابراین در دمای 1400°C با تشکیل فاز مولایت بیشتر و رشد دانه‌های مولایت و همچنین با توجه به اینکه جرم بدون سیمان می‌باشد، بنابراین در دمای بالا فازهای با نقطه ذوب پایین همانند ژلنیت و آنورتیت تشکیل نمی‌شود.

۲-۳- بررسی دانسیته بالک

در محدوده دمایی (800°C – 1000°C) باندهای هیدرولیک ضعیف شده و محدوده حساس و خطرناک در کاربردهای صنعتی بوده و زمانی که باندهای هیدرولیکی که عامل اتصال جرم می‌باشند، از بین روند (آب-های هیدرولیکی تبخیر و واکنش‌های هیدراسیون معکوس گردد)، درصد تخلخل افزایش و دانسیته بالک کاهش می‌یابد و لذا وقتی که جرم در تماس با فلز و سرباره مذاب قرار گیرد، امکان نفوذ آن‌ها به داخل جرم و در نتیجه خوردگی جرم افزایش می‌یابد. با توجه به نمودار (۲) نمونه‌های با آلومینای هیدراته دارای دانسیته بالایی بوده و نمونه‌ی D با افزایش دما از 1200°C به بالا، کاهش دانسیته می‌تواند بر اثر تشکیل فاز مولایت بیشتر دانست. همینطور کاهش چشمگیر دانسیته بالک نمونه A با افزایش دما را می‌توان بر اثر درصد آب بیشتر نسبت به نمونه‌ی D با درصد آب پایین تر نسبت داد. با افزایش دما فازهای هیدراته شده شروع به دهیدراته شدن می‌کنند و تخلخل افزایش یافته و دانسیته کاهش می‌یابد. همچنین می‌توان افزایش دانسیته نمونه A را در اثر تشکیل فازهای زود ذوب نظیر ژلنیت و آنورتیت به دلیل حضور CaO موجود در سیمان و میکروسیلیس و آلومینا نسبت داد.

۳-۳- بررسی تغییرات خطی دائمی

با توجه به نمودار (۳) درصد تغییرات خطی دائمی نمونه A از دمای 1200°C تا 1400°C تغییر کرده است و در دمای بالا به دلیل از بین رفتن باندهای تشکیل شده از فازهای سیمان دچار تغییرات خطی زیاد شده و نمونه B دچار تغییرات کمتری نسبت به نمونه A شد که در اثر از بین رفتن باندهای فسفاتی می‌باشد. و اما در نمونه‌های C و D تغییرات خطی مثبت می‌تواند ناشی از تشکیل فاز مولایت باشد.

۴- نتیجه گیری

توسعه یک سیمان (چسب) آلومینایی قابل هیدراته، راهی برای بهبود خواص دما بالا در دیرگدازهای ریختنی با میزان آب مورد نیاز کم فراهم آورد. ذرات آلومینایی قابل هیدراته عمدتاً آمورف هستند. از آنجایی که میزان CaO آلومینای قابل هیدراته کمتر از ۱۰٪ است، این چسب بدون سیمان آلومینات کلسیمی می‌تواند بدون تأثیر در خواص دما بالا در کنار میکروسیلیس قرار گیرد. همانند سیمان‌های آلومینات کلسیمی، آلومینای قابل هیدراته در حین هیدراته شدن باعث افزایش استحکام می‌شود. استفاده از باند هیدرولیک نظیر سیمان آلومینات کلسیم، در جرم‌های ریختنی آلومینایی مشکلاتی از قبیل استحکام دمای بالای پایین، دیرگدازی پایین و تشکیل فازهای زود ذوب و تغییرات خطی زیاد در دمای بالا را به

همراه دارد. استفاده از آلومینات هیدراته شونده و مونو آلومینیوم فسفات به عنوان بایندر میتواند جایگزین سیمان و بهبود خواص دما بالا از جمله دانسیته، استحکام فشاری سرد، تغییرات خطی دائمی گردد.

۵- تشکر و قدردانی

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

مراجع

[1]-Banerjee.s, "Hand book monolithic refractory", 1998 , American Ceramic, pp.49-80.

[2]-Arun S. Wagh" Recent Progress in Chemically Bonded Phosphate Ceramics"
Hindawi Publishing Corporation ISRN Ceramics (2013), Article ID 983731, pp.20-25.

[3]- D. D. L. CHUNG" Acid aluminum phosphate for the binding and coating of materials" 2003, University at Buffalo, State University Of New York, Buffalo, NY 14260-4400.

[4]-Louise Samain a, AleksanderJaworski b, MattiasEden" Structure analysis of high lyporous γ -Al₂O₃" Journal of Solide State Chemistry 217(2014), pp.1-8

[5]- R. Salom" Hydratable Alumina-Bonded Suspensions, Evolution of Microstructure and Physical Properties During First Heating" Ceram. Inter. 42 (2017), pp 1453-1460.

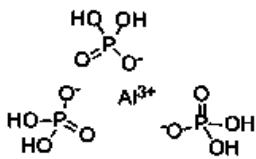
[۶] - محسن نوری، آریا زاده، حسین سرپولکی " مهندسی دیرگدازهای ریختنی " ۱۳۹۶، تمام مهندسی

میهن.

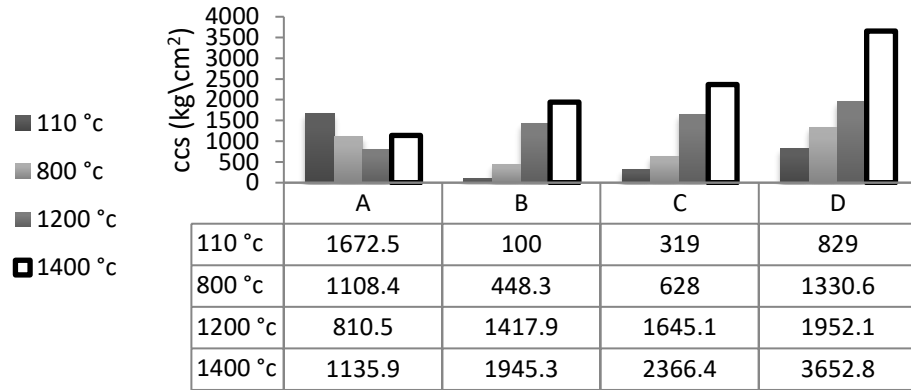
جدول (۱): ترکیب شیمیایی مواد اولیه

ترکیب شیمیایی	تبولار	آلومینا هیدراته شونده	سیمان آلومینات کلسیم	میکرو سیلیس ایرانی
Al ₂ O ₃	۹۹/۳۴	۸۸<	۷۹/۵	۰/۲۵
Na ₂ O	۰/۱۵	۰/۵	-	۰/۱۸
SiO ₂	۰/۱۸	۰/۳	۰/۲	۹۶/۹۹
Fe ₂ O ₃	۰/۰۶	-	۰/۳	۰/۵۲
TiO ₂	-	-	-	-
MgO	۰/۰۷	-	-	۰/۸۸
CaO	۰/۰۸	۰/۱	۱۹/۵	۰/۹۶
K ₂ O	۰/۰۳	-	-	۰/۲۲

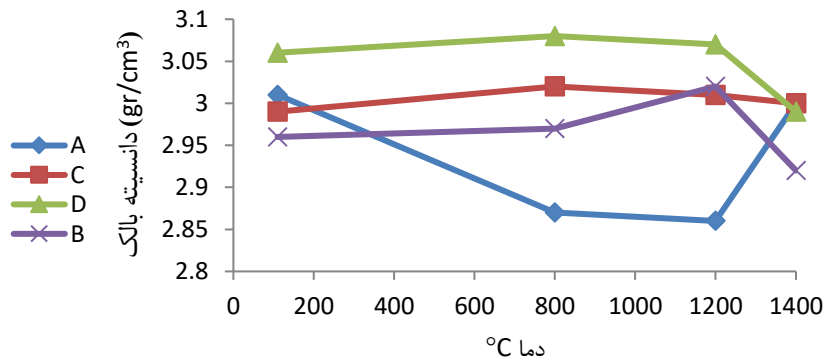
جدول (۲): ترکیب شیمیایی مونو آلومینیوم فسفات

ترکیب شیمیایی	درصد مواد محلول تشکیل دهنده
Al ₂ O ₃	۸/۵
P ₂ O ₅	۳۳٪
Fe ₂ O ₃	۰/۰۱
pH	~۱/۲
فرمول ساختاری	

نمودار (۱) استحکام فشاری سرد نمونه‌ها در دمای مختلف



نمودار (۲) دانسیته بالک نمونه‌ها در دمای مختلف



نمودار (۳) درصد تغییرات خطی نمونه‌ها در دمای مختلف

