

پوشش‌دهی اسپینل آلومینات منیزیم بر سطح گرافیت به روش سل-ژل سیترات به منظور بهبود مقاومت به اکسیداسیون و ترشوندگی گرافیت توسط آب

علی صابری^۱، حسین سرپولکی^۲ و فرهاد گلستانی فرد^{۳*}

^۱گروه پژوهش نسوز دانشکده مهندسی مواد و متالورژی - دانشگاه علم و صنعت ایران

^۲دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی - دانشگاه علم و صنعت ایران

^۳استاد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی - دانشگاه علم و صنعت ایران

(تاریخ دریافت ۸۵/۴/۱۷، تاریخ دریافت روایت اصلاح شده ۸۶/۲/۲، تاریخ تصویب ۸۶/۹/۱۳)

چکیده

ترشوندگی ضعیف گرافیت توسط آب، عامل اصلی محدود کننده در استفاده از این ماده ارزشمند در طراحی و کاربرد جرم‌های ریختنی دیرگداز می‌باشد. به نظر می‌رسد که یک پوشش اکسیدی پایدار بر روی گرافیت بتواند کاربرد را در محیط‌های آبی ممکن سازد و در عین حال مقاومت به اکسیداسیون آن را نیز افزایش دهد. به همین منظور در این تحقیق برای بهبود ترشوندگی گرافیت از پوشش اسپینل آلومینات منیزیم استفاده شده است که مقادیر مختلفی اسپینل (۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی) بر سطح ذرات گرافیت اولیه پوشش داده شد. بر این اساس ابتدا محلولی از نمک‌های نیترات آلومینیوم و نیز نیترات منیزیم با نسبت مولی آلومینا به منیزیا برابر با یک تهیه گردید. سپس اسید سیتریک و آمونیاک به محلول افزوده شدند تا سل پایداری ایجاد شده سپس گرافیت وارد سل گردید. عملیات حرارتی منجر به تشکیل شبکه پلیمری (ژل گونه) شده و در نهایت با عمل کلسیناسیون، اسپینل بر سطح گرافیت تشکیل گردید. مطالعه رفتار ترشوندگی گرافیت توسط آب و نیز مقاومت به اکسیداسیون گرافیت پوشش داده شده نشان داد که پوشش نانوکریستالین اسپینلی تشکیل شده بر سطح پولک‌های گرافیت، به طور قابل توجهی منجر به بهبود ترشوندگی گرافیت در محیط آب و مقاومت به اکسیداسیون گرافیت شده است.

واژه های کلیدی: گرافیت - سل-ژل سیترات - اکسیداسیون - ترشوندگی - پوشش اسپینلی

مقدمه

افزایش در مقدار آب، افت شدید خواص فیزیکی و مکانیکی دیرگداز را به دنبال دارد. از سوی دیگر مقاومت به اکسیداسیون ضعیف گرافیت به عنوان یکی دیگر از عوامل محدود کننده در این مسیر، مطرح می‌باشد [۶ و ۷]. در این راستا Rigaud و همکارانش [۸] تلاش نموده‌اند که با استفاده از روش ساخت میکروقرص^۱ سطح ویژه گرافیت را کاهش داده و در نتیجه سطح موثر در تعامل گرافیت با آب را کاهش دهند. مشکل این روش عدم توزیع مناسب و یکنواخت گرافیت در زمینه دیرگداز می‌باشد. از سوی دیگر Lee و همکارانش [۹] تلاش نموده‌اند ترکیبات اکسیدی نظیر Al_2O_3 ، SiO_2 و یا ترکیب این دو را به روش سل - ژل بر سطح گرافیت پوشش دهند و ترشوندگی توسط آب آن را بهبود بخشند. هر چند این محققین موفقیت قابل توجهی داشته‌اند، اما قیمت بالای مواد اولیه آلکوکسیدی برای استفاده در صنعت دیرگداز توجیه اقتصادی ندارد. محققین دیگری نیز

ترشوندگی ضعیف گرافیت در برابر مذاب اکثر فلزات و سرباره‌ها و نیز هدایت حرارتی بالای این ماده سبب شده است که دیرگدازهای حاوی گرافیت، مقاومت به خوردگی بالایی در برابر سرباره‌ها داشته و نیز شوک پذیری حرارتی بالایی از خود نشان دهند [۵-۱]. با توجه به مزایای استفاده از گرافیت در آجرهای دیرگداز و نیز ویژگی‌های منحصربفرد جرم‌های ریختنی دیرگداز، ایده ساخت جرم‌های ریختنی حاوی گرافیت را در مقابل محققین قرار داده‌است. بطور کلی ترشوندگی ضعیف گرافیت توسط آب مانع از توزیع یکنواخت ذرات گرافیت در زمینه جرم ریختنی دیرگداز می‌شود و در عین حال رئولوژی جرم ریختنی حاوی گرافیت را به شدت تخریب میکند به طوری با افزودن ۵ درصد وزنی گرافیت پولکی مقدار آب مورد نیاز جهت ریختن جرم ریختنی از ۵ تا ۶ درصد وزنی به ۱۵ تا ۱۸ درصد وزنی افزایش می‌یابد. این

عنوان عامل کمپلکس‌ساز با نسبت مولی $M[\text{Citric acid}] / [M[\text{NO}_3^-]] = 0.5$ به محلول فوق افزوده شد. سپس با کنترل محلول pH در محدوده 0.1 ± 6 به کمک آمونیاک، سل مناسبی تهیه شد. محلول توسط همزن مغناطیسی به طور ملایم و مداوم همزده شد. همزمان درجه حرارت محلول در محدوده دمایی $140-120$ درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شد تا بر اثر پلیمریزاسیون ناشی از واکنش عامل کمپلکس‌ساز و یون‌های فلزی، سل اولیه به ژل تبدیل شود. با ادامه حرارت‌دهی در دمای 180 درجه سانتی‌گراد، عمل پلی استری شدن در ژل رخ داده و جامد سفید رنگی (پیش ماده) در ته بشر تشکیل گردید. سپس پیش ماده در دماهای مختلف با سرعت گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و با دو ساعت توقف در دمای نهایی، کلسینه شد.

پوشش‌دهی گرافیت

در این تحقیق تلاش گردیده است تا مقادیر مختلفی اسپینل (0.5 ، 1 ، $1/5$ و 2 درصد وزنی) بر سطح گرافیت اولیه پوشش داده شود. به همین منظور سل مورد نیاز بر اساس آنچه اشاره گردید، در بشر تهیه گردید. سپس مقدار مشخصی پودر گرافیت به داخل سل اولیه اضافه شد تا در خاتمه مقادیر فوق‌الذکر اسپینل بر سطح گرافیت ایجاد شود. مخلوط گرافیت و سل به مدت 2 ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد تا سل رقیق اولیه به طور هم‌وزن کلیه پولک‌های گرافیت را آغشته سازد. در ادامه گرمایش مخلوط سل و گرافیت، سل به تدریج ویسکوزتر شده و به ژل تبدیل می‌شود. به منظور تبدیل رزین تشکیل شده به اسپینل با توجه به آنالیز حرارتی گرافیت مصرفی که تا قبل از دمای 550 درجه سانتی‌گراد اکسید نمی‌شود، از دو نوع عملیات حرارتی بهره گرفته شد. در مرحله اول گرافیت پوشش داده شده تحت اتمسفر اکسیدی با سرعت 100 درجه سانتی‌گراد بر ساعت تا دمای 450 درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و در این دما یک ساعت نگه داشته شد تا مواد فرار موجود در پیش ماده از آن خارج شود. در مرحله دوم گرافیت تحت شرایط اتمسفر آرگون با سرعت 100 درجه سانتی‌گراد بر ساعت تا دمای 900 درجه سانتی‌گراد حرارت داده و در دمای نهایی به مدت 2 ساعت نگه داشته شد. به منظور نامگذاری نمونه‌های گرافیتی حاوی مقادیر مختلف اسپینل

به همین روش اکسیدهایی نظیر آلومینا، زیرکونیا و اکسید تیتانیم را بر سطح گرافیت پوشش داده‌اند [۱۰-۱۲]. همچنین Ono و همکارانش [۷] توانسته‌اند با استفاده از نوعی آسیاب پر انرژی ذرات بسیار ریز کاربیدسیلیسیم را بر سطح گرافیت پوشش دهند. هر چند که طی این فرایند ترشوندگی گرافیت بهبود می‌یابد، اما به دلیل اتصال مکانیکی ضعیف ذرات کاربید سیلیسیم بر سطح گرافیت، این ذرات در حین ساخت جرم ریختنی دیرگداز، از سطح گرافیت جدا شده و کارایی خویش را از دست می‌دهند. از سوی دیگر Pandolfeli و همکارانش [۱۳] سعی نموده‌اند تا با یافتن عوامل فعال‌ساز سطحی^۲ مناسب بر مشکلات ناشی از افزودن گرافیت به بدنه جرم ریختنی دیرگداز غلبه نمایند. با این وجود واکنش‌های مخرب میان عوامل سطحی به کار گرفته شده با سایر افزودنی‌های موجود در دیرگداز نظیر دفلکلانته‌ها (روان‌سازها) سد بزرگی در این راه محسوب می‌گردند [۹].

در تحقیق حاضر برای بهبود ترشوندگی گرافیت و نیز مقاومت به اکسیداسیون از پوشش‌دهی و نشانیدن اسپینل آلومینات منیزیم بر سطح گرافیت به روش سل-ژل سیترات بهره گرفته شده است.

فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه

گرافیت به کار گرفته شده نوعی گرافیت پولکی چینی با خلوص 96 درصد وزنی و با اندازه ابعاد پولک زیر 220 میکرومتر می‌باشد. در ضمن جهت تهیه و اعمال پوشش اسپینلی از نمک‌های نیترات آلومینیوم $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ و نیترات منیزیم آبدار $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ استفاده شده است. همچنین از اسید سیتریک $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})$ به عنوان عامل کمپلکس‌ساز^۳ و نیز محلول آمونیاک جهت تنظیم pH سل استفاده شده است. کلیه مواد شیمیایی بکار گرفته شده، از محصولات شرکت Merck می‌باشند.

سنتز اسپینل نانوکریستالین

به همین منظور ابتدا محلولی از نمک‌های نیترات آلومینیوم و نیز نیترات منیزیم با نسبت مولی Al_2O_3 به MgO برابر با یک در بشری حاوی 200 میلی لیتر آب مقطر تهیه گردید. اسید سیتریک به

از کد GS استفاده شده است و عدد اضافه شده به انتهای کد مقدار اسپینل پوشش داده شده را نشان می دهد. به طور مثال کد GS2، بیانگر گرافیتی می باشد که ۲ درصد وزنی اسپینل بر سطوح آن پوشش داده شده است. در ضمن از کد G برای گرافیت اولیه استفاده شده است.

از کد GS استفاده شده است و عدد اضافه شده به انتهای کد مقدار اسپینل پوشش داده شده را نشان می دهد. به طور مثال کد GS2، بیانگر گرافیتی می باشد که ۲ درصد وزنی اسپینل بر سطوح آن پوشش داده شده است. در ضمن از کد G برای گرافیت اولیه استفاده شده است.

مطالعات فازی و ریزساختاری

جهت مطالعه تغییرات فازی از دستگاه دیفراکتومتری اشعه ایکس (XRD) Philips مدل PW 3040 استفاده شده است. این دستگاه مجهز به لامپ مسی (CuK α) و فیلتر نیکیلی بوده و تحت ولتاژ 25 KV و جریان 20 mA به کار گرفته شده است. برای مطالعه مورفولوژی سطح و نیز توزیع عناصر آلومینیوم و منیزیم بر سطح گرافیت از میکروسکوپ الکترونی روبشی JEOL مدل JSM-840A مجهز به سیستم طیف نگار عنصری (EDS) استفاده شده است. دستگاه مذکور مجهز به فیلمان LaB $_6$ می باشد. سطح نمونه ها قبل از مطالعه ریزساختاری، با لایه نازکی از فلز طلا پوشش داده شده است.

همچنین به منظور آنالیز حرارتی از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (STA) شرکت Netzsch مدل STA 409 PC/PG تحت اتمسفر معمولی با سرعت گرمایش 10 °/min استفاده شده است.

ارزیابی مقاومت به اکسیداسیون و رفتار ترشوندگی با آب گرافیت

برای ارزیابی تأثیر پوشش اعمالی بر مقاومت به اکسیداسیون گرافیت از دو روش ذیل استفاده شده است: در روش اول ابتدا قرص های ۳ گرمی از پودر گرافیت اولیه و گرافیت های عملیات سطحی شده با استفاده از پرس هیدرولیک تحت فشار یکسان 450 MPa تهیه شدند و درون کوره الکتریکی چیده شدند. سرعت گرمایش کوره 10 °C/min بوده و در بیشینه دما (800 °C) به مدت ۲ ساعت نمونه ها نگاه داشته شدند. سپس مقدار کاهش وزن نمونه ها بر حسب درصد وزنی حساب شده است.

در روش دوم از دستگاه آنالیز حرارتی (DSC+TG) شرکت Netzsch مدل 449 C که در هر لحظه ترکیب گاز خروجی را آنالیز می کند، استفاده شده است. دبی گاز اکسیژن به عنوان گاز ورودی 40 ml/min می باشد و سرعت گرمایش

به منظور ارزیابی تأثیر فرآیند پوشش دهی و اکسیداسیون سطحی گرافیت بر رفتار ترشوندگی پودر گرافیت از دو روش مختلف بهره گرفته شده است، اندازه گیری زاویه تماس قطره آب مقطر بر سطح قرص گرافیتی [۹] و نیز محاسبه نسبت لایه شناور در سطح ستون آب [۱۲].

برای اندازه گیری زاویه تماس قطره آب مقطر، ابتدا به کمک پرس هیدرولیک قرص هایی استوانه ای شکل با قطر 13mm از پودر گرافیت تحت فشار 450MPa ساخته شد. نهایت دقت به کار گرفته شد تا سطح قرص های گرافیتی ساخته شده از هرگونه ناخالصی و آلودگی به دور بماند. زاویه تماس قطره آب بر سطح قرص های گرافیتی به کمک دستگاه اندازه گیری زاویه تماس OCHA 230 ساخت شرکت Dataphysics کشور آلمان مجهز به دوربین CDD با قابلیت تصویربرداری 90 فریم در ثانیه اندازه گیری شد. دستگاه به طور خودکار قطره آبی به حجم 10 μ l بر سطح قرص گرافیت چکانده و در ثانیه سوم زاویه تماس قطره آب بر سطح نمونه، زاویه تماس اندازه گیری شد. لازم به توضیح می باشد که برای هر یک از کدهای مورد آزمایش 5 قرص تهیه شده است.

برای اندازه گیری مقادیر نسبت لایه شناور^۴ به شرح ذیل عمل شده است. ابتدا ۳ گرم گرافیت درون استوانه مدرجی با گنجایش 100cc ریخته شد و با افزودن آب مقطر به استوانه مدرج، حجم سوسپانسیون به 100 میلی لیتر رسانده شد و بعد از 30 دقیقه با استفاده از رابطه ۱ مقادیر FR محاسبه گردید.

(۱) وزن گرافیت اولیه/ وزن گرافیت در لایه شناور = نسبت لایه شناور (FR %)

نتایج و سگالش

برای بهبود ترشوندگی گرافیت به یک پوشش سرامیکی نیاز می باشد که با اجزای دیرگداز نیز سازگار باشد. اسپینل به عنوان سرامیک اکسیدی با نقطه ذوب بالا، این قابلیت را داراست و در ضمن در شرایط اتمسفر احيایی از پایداری خوبی برخوردار است [۱۵]. شکل (۱) الگوی XRD از پیش ماده اولیه و محصولات کلسیناسیون در دماهای مختلف را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود پیش ماده حاصل از الگوی یک ماده آمورف

۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر به طور کامل از بین می‌رود [۱۶ و ۱۷].

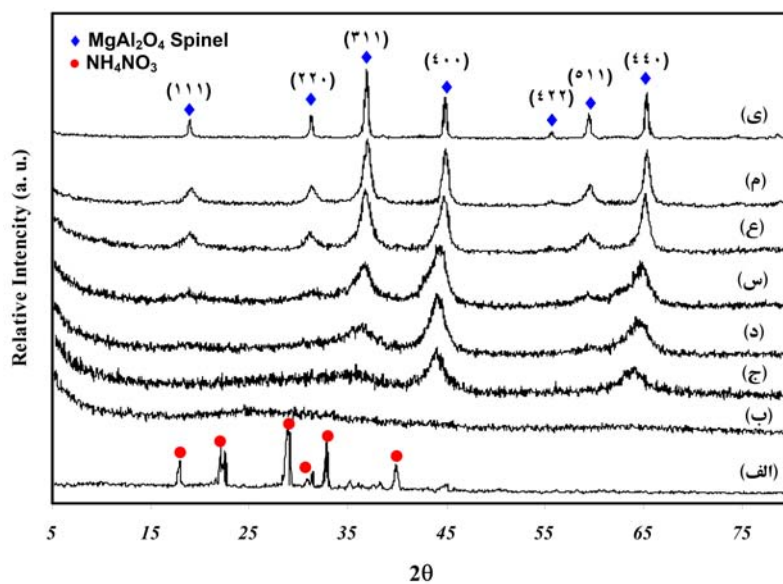
جهت تعیین نسبی اندازه کریستالیت‌ها از رابطه شرر^۵ استفاده شده است (رابطه ۲) [۱۸]. که در این رابطه، λ طول موج اشعه ایکس، β (بر حسب رادیان) پهنای شدیدترین پیک در نصف ارتفاع آن می‌باشد که به وسیله نرم افزار متصل به دستگاه دیفراکتومتری اشعه ایکس محاسبه شده است، k عدد ثابت برابر با 0.9 می‌باشد و L اندازه متوسط کریستالیت‌ها^۶ می‌باشد.

$$\beta(2\theta) = k\lambda / [L \cos(\theta)] \quad (2)$$

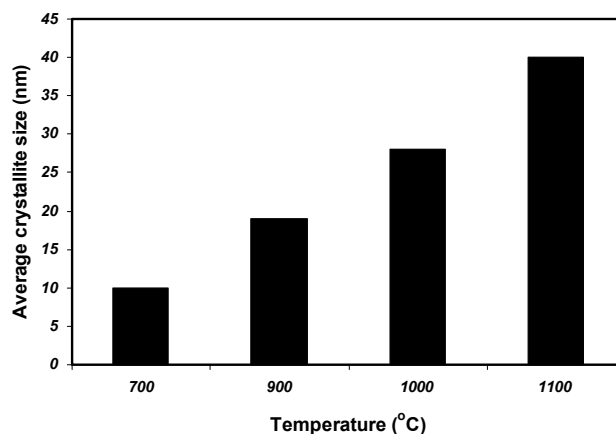
شکل (۲) روند تغییرات اندازه کریستالیت‌های اسپینل را برای دماهای مختلف کلسیناسیون که بر اساس رابطه شرر محاسبه شده است، نشان می‌دهد. اندازه کریستالیت‌ها از میانگین اندازه کریستالیت‌های محاسبه شده برای دسته صفحات (۴۰۰)، (۴۴۰) و (۳۰۰) محاسبه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود پودر سنتز شده در ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای میانگین اندازه کریستالیت در حدود ۲۰ nm می‌باشد.

تبعیت می‌کند و تنها پیک‌های نیترات آمونیوم در نمونه مشاهده می‌شود. با افزایش دمای کلسیناسیون به ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد، نیترات آمونیوم که قدرت احتراقی بالایی دارد، از بین رفته و گرمای حاصله به سنتز اسپینل در دمای نسبتاً پایینی کمک می‌نماید. الگوی XRD از نمونه کلسینه شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد حاکی از آغاز فرایند تشکیل اسپینل در این دما می‌باشد. با افزایش دمای کلسیناسیون، بدلیل کامل شدن ساختار اسپینل، ارتفاع پیک‌های مربوط به اسپینل افزایش می‌یابد و به طور همزمان به دلیل افزایش سرعت نفوذ اتمی که رشد کریستالیت‌ها را منتج می‌شود، پهنای پیک‌ها کاهش می‌یابد.

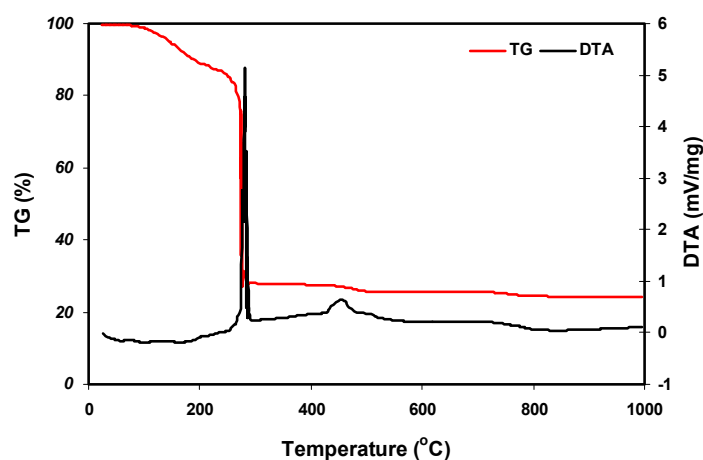
چون ساختار هر دو فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و اسپینل آلومینات منیزیم دارای مکعبی است و پیک اصلی آنها تقریباً منطبق بر یکدیگر می‌باشد، شناسایی این فاز به طور مستقل مشکل است. محققین دیگر نیز بیان نموده‌اند که $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ایجاد شده در نمونه‌های کلسینه شده، در دمای



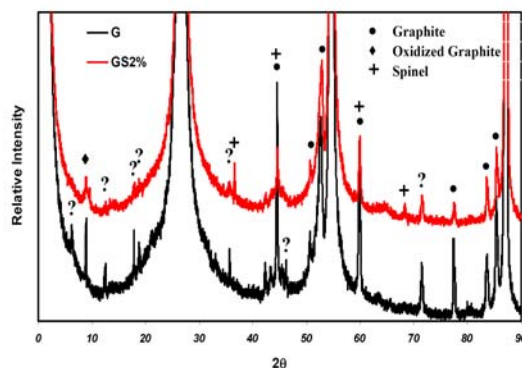
شکل ۱: الگوی پراش اشعه X از پیش ماده اولیه و محصولات کلسیناسیون (الف) پیش ماده، (ب) ۳۷۰°C، (ج) ۵۵۰°C، (د) ۶۰۰°C، (س) ۷۰۰°C، (ع) ۹۰۰°C، (م) ۱۰۰۰°C و (ی) ۱۱۰۰°C.



شکل ۲: روند تغییرات اندازه کریستالیت‌های اسپینل با دمای کلسیناسیون.



شکل ۳: نتایج آنالیز حرارتی از پیش ماده اولیه.



شکل ۴: الگوی XRD نمونه GS2 در مقایسه با نمونه G.

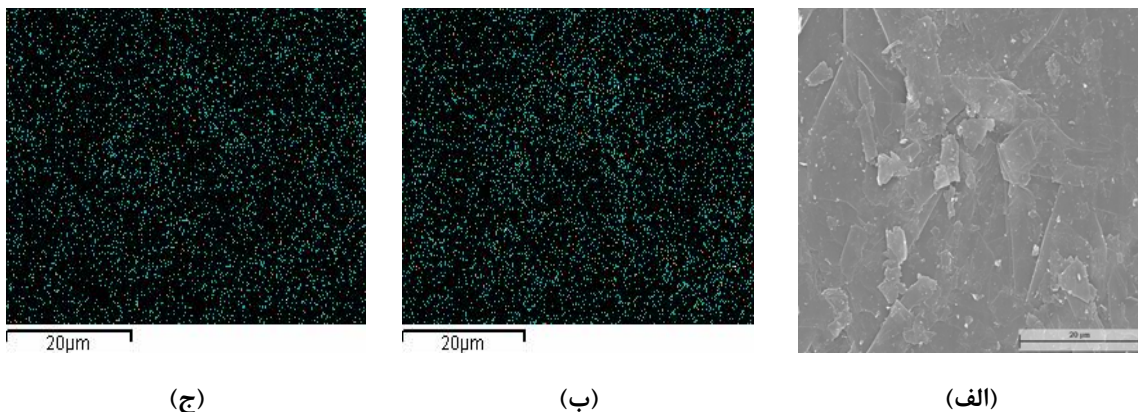
نیز که در محدوده دمایی ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود به تشکیل اسپینل آلومینات منیزیم مربوط است. پهن بودن پیک مذکور حکایت از تحت کنترل بودن واکنش مذکور در حالت جامد و فرآیند نفوذ دارد. به منظور بررسی فاز تشکیل شده بر سطح گرافیت از آنالیز XRD بهره گرفته شده است (شکل ۴). همان‌گونه که مشاهده می‌شود فاز اسپینل آلومینات منیزیم در این نمونه

شکل (۳) نیز به طور همزمان نتایج آنالیز توزین حرارتی^۷؛ و آنالیز حرارتی افتراقی^۸ پیش ماده اولیه را که در اتمسفر هوا با سرعت ۱۰°C/min در محدوده ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد ارزیابی گردیده است، را نشان می‌دهد. پیک گرمزای تشکیل شده در محدوده ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد از احتراق نیترات آمونیوم و سوختن واحدهای کمپلکس ساز اسید سیتریک ناشی می‌شود. پیک گرمزای دیگری

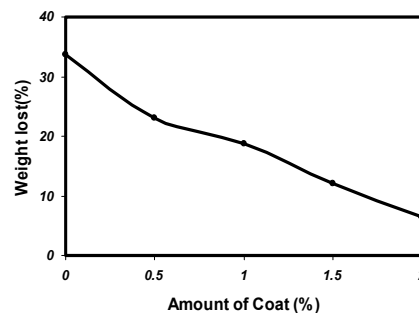
مقدار کاهش وزن قرص‌های گرافیتی تهیه شده بر حسب درصد وزنی در محیط اکسیدی محاسبه شده است (شکل ۶). همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش درصد پوشش اسپینلی، مقاومت به اکسیداسیون نمونه‌ها افزایش چشمگیری داشته است. به نظر می‌رسد که پوشش اسپینلی همچون سدی در برابر نفوذ اکسیژن به سطح گرافیت عمل نموده و اکسیداسیون آن را به تأخیر می‌اندازد.

قابل تشخیص می‌باشد. پیک‌هایی که با غلامت ستوال (?) مشخص شده‌اند مربوط به ناخالصی‌های گرافیت مصرفی می‌باشند که عمدتاً ترکیبات پایه SiO_2 ، Fe_2O_3 ، K_2O و Na_2O می‌باشند.

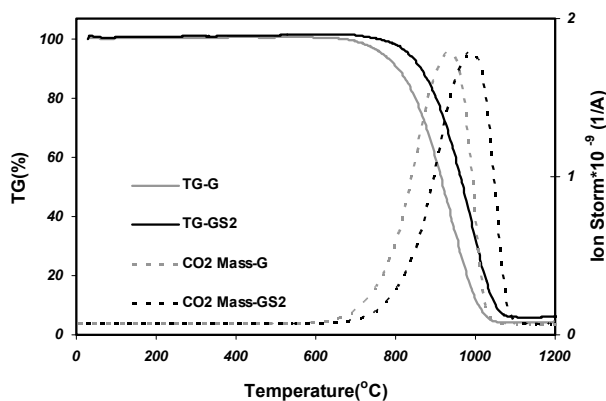
شکل ۵ (الف، ب و ج) تصویر SEM از سطح نمونه GS2 را به همراه آنالیز نقشه‌ای (Map) عناصر آلومینیوم و منیزیم نشان می‌دهند. نتایج آنالیز نقشه‌ای نشان دهنده توزیع یکنواخت عناصر مذکور بر سطح گرافیت است برای حصول اطمینان، حداقل از سطح پنج پولک GS2 آنالیز نقشه‌ای بعمل آمده و نتایج با یکدیگر کاملاً تطابق دارند.



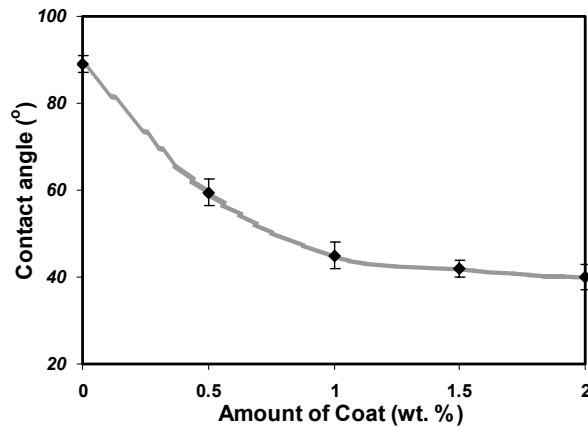
شکل ۵: (الف) تصویر SEM از نمونه GS2 با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر، (ب) آنالیز نقشه‌ای از توزیع عنصر آلومینیوم، (ج) آنالیز نقشه‌ای از توزیع عنصر منیزیم.



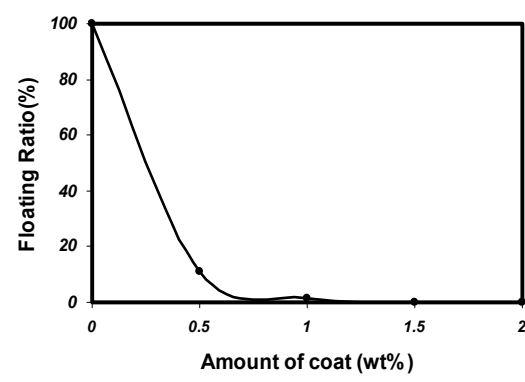
شکل ۶: کاهش وزن قرص‌های گرافیتی تهیه شده بر حسب درصد وزنی.



شکل ۷: نتایج آنالیز توزین حرارتی (TGA) و طیف سنجی جرمی گاز CO_2 برای نمونه‌های G و GS2.



شکل ۸: تغییرات زاویه تماس قطره با مقدار مختلف اسپینل.



شکل ۹: تغییرات مقدار FR برای نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف پوشش اسپینل.

با نمونه G از حدود ۸۸ درجه به ۴۵ درجه کاهش می‌یابد. اما با افزایش بیشتر پوشش اسپینلی، تغییرات محسوسی در مقدار زاویه تماس مشاهده نمی‌شود. شکل (۹) تغییرات مقدار FR را برای نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف پوشش اسپینلی نشان می‌دهد. گرافیت اولیه (G) کاملاً در سطح آب شناور است و خاصیت هیدروفوب سطحی آن، مانع از ترشوندگی آن می‌شود. با افزایش مقدار اسپینل تا حدود یک درصد وزنی (GS1) تقریباً تمامی گرافیت از سطح ستون آب عبور کرده و مقدار FR به صفر میل می‌کند. در این آزمایش نیز مشابه آزمایش اندازه‌گیری زاویه تماس، مقادیر بیش از یک درصد وزنی پوشش اسپینلی تأثیر چندانی بر مقدار FR ندارد.

نتیجه گیری

نتایج آنالیز فازی نشان داد که روش سل-ژل سیترات توانایی سنتز پودر اسپینل نانوکریستالین با متوسط اندازه کریستالیت ۲۰ nm و در عین حال بسیار

همچنین نتایج حاصل از دستگاه آنالیز توزین حرارتی مجهز به طیف سنج جرمی گازها حاکی از سوختن گرافیت در حین حرارتی می‌باشد (شکل ۷). با توجه به این که شروع افت وزنی نمونه GS2 در دمای بالاتری نسبت به نمونه G رخ می‌دهد، می‌توان استنباط نمود که پوشش اسپینلی سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون گرافیت گردیده است. آنالیز گاز خروجی (CO₂)، محصول عمده واکنش اکسیداسیون، نیز در تطابق با تغییرات وزنی و حاکی از سوختن دیر هنگام نمونه GS2 نسبت به نمونه G است.

همان طور که قبلاً اشاره گردید به منظور ارزیابی تأثیر فرآیند پوشش‌دهی و اکسیداسیون سطحی گرافیت بر رفتار ترشوندگی پودر گرافیت از دو روش مختلف بهره گرفته شده است.

شکل (۸) تغییرات زاویه تماس قطره آب با سطح را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود با افزایش مقدار پوشش اسپینلی تا حدود یک درصد، زاویه تماس قطره آب برای نمونه GS1 در مقایسه

پوشش اکسیدی می‌تواند در بهبود تر شوندگی و اکسید شوندگی گرافیت مطرح باشد.

ریز دانه را دارد، به طوری که سطح ویژه پودر اسپینل کلسینه شده در ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد $۲۵\text{m}^2/\text{g}$ می‌باشد. مطالعات انجام شده نشان داد که فاز اسپینلی تشکیل شده بر سطح پولک‌های گرافیت سبب بهبود ترشوندگی گرافیت در محیط آب می‌شود و در عین حال مقاومت به اکسیداسیون گرافیت را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. بنابراین استفاده از این ماده دیرگداز به عنوان

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های صندوق حمایت از پژوهشگران کشور کمال تشکر را دارند.

مراجع

- 1 - Shikano, H. (1998). *Refractories Handbook*, TARJ.
 - 2 - Ewais, E. M. (2004). "A review: Carbon based refractories." *Journal of ceramic society of Japan*, Vol. 112, No. 10, PP. 517-532.
 - 3 - Cooper, C. F. (1993). "Refractory application of carbon, flake graphite, its function in modern refractories," *Br. Ceram.*, Vol. 84, PP.48-53.
 - 4 - Rigaud, M. and Ningsheng, Z. (2002). "Major trends in refractories industry at the beginning of the 21st century." *China's Refractories*, Vol. 11, No. 2.
 - 5 - Nishikawa, A. (1984). *Technology of Monolithic Refractories*, Plibrico Co., Japan.
 - 6 - Rigaud, M., Xing, C., Blanchar, M. and Kovac, V. (1998). "Basic castable for steelmaking applications." *Electric Furnace Conf. Proc.*, PP. 213-219.
 - 7 - Ono, Y., Sakamoto, S. and Ono, T. (1995). "Graphite containing unshaped refractories." *Proceeding of UNITECR 1995*, Japan.
 - 8 - Zhou, N. and Rigaud, M. (1998). "Different approaches to incorporating natural flake graphite into Al_2O_3 -SiC-C castables." *China's Refractories*, Vol. 7, No. 4, PP. 3-10.
 - 9 - Zhang, S. and Lee, W. E. (2002). "Carbon containing castables: current status and future prospects." *Bri. Ceram. Trans.*, Vol. 101, No. 1, PP.1-8.
 - 10 - Zhang, S., Hashimoto, S. and Lee, W. E. (2003). *Effect of Coating Methods on Water - Wettability and Oxidation Resistance of Graphite, Using $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Sol-Gel Coating*, Vol. 23, PP.381-385.
 - 11 - Yu, J., Ueno, S. and Hiragushi, K. (1996). "Improvement in flow ability, oxidation resistance and water wettability of graphite powders by TiO_2 coating." *Journal of ceramic society of Japan*, Vol. 104, No. 6, PP. 457-461.
 - 12 - Sunwoo, S., Kim, J. H., Lee, K. G. and Kim, H. (2000). "Preparation of ZrO_2 coated graphite powders." *Journal of Materials Science*, Vol. 35, PP. 3677-3680.
 - 13 - Oliveira, I. R., Salomato, R., Pandolfelli, V. C. and Studart, A. R. (2003). "High carbon content refractory castables." *American Ceramic society Bulletin*, PP. 951-958.
 - 14 - Lin, S. P., Fung, K. Z., Hon, Y. M. and Hon, M. H. (2001). "Crystallization mechanism of LiNiO_2 synthesized by Pechini method." *Journal of Crystal Growth*, Vol. 226, No. 1, PP. 148-157.
 - 15 - Faghihi Sani, M. A. and Golestani Fard, F. (2004). "Thermomechanical stability of spinel under reducing conditions." *Proceeding of Tehran international conference on refractories*, Tehran, Iran, PP. 104-108.
 - 16 - Zhang, H., Jia, X., Liu, Z. Zhenzhen, L. (2004). "The low temperature preparation of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel by citrate sol-gel process." *Materials Letters*, Vol. 58, No. 10, PP. 1625-1628.
-

-
- 17 - Haijun, Z., Xiaolin, J., Yongjie, Y., Zhanjie, L., Daoyuan, Y. and Zhenzhen, L. (2004). "The effect of the concentration of citric acid and pH values on the preparation of $MgAl_2O_4$ ultrafine powder by citrate sol-gel process." *Materials Research Bulletin*, Vol. 39, No. 6, PP. 839-850.
- 18 - Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-ray diffraction*, Second edition, Addison-Wesley publishing Co., PP. 281-285.
- 19 - Haijun, Z., Xiaolin, J., Yongjie, Y., Zhanjie, L., Daoyuan, Y. and Zhenzhen, L. (2004). "The effect of the concentration of citric acid and pH values on the preparation of $MgAl_2O_4$ ultrafine powder by citrate sol-gel process." *Materials Research Bulletin*, Vol. 39, No. 6, PP. 839-850.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- 1 - Micropellet
 - 2 - Surfactant
 - 3 - Chelating Agent
 - 4 - Floating Ratio (FR)
 - 5 - Scherrer
 - 6 - Crystallite
 - 7 - Thermal Gravimetric Analysis (TG)
 - 8 - Differential Thermal Analysis (DTA)
-