

## بررسی ریز ساختار و ویژگی های جرم‌های ریختنی دیرگداز اسپینل در جا حاوی افزودنی $ZrSiO_4$

سمانه بیگلر<sup>۱</sup>، حسین سرپولکی<sup>۲\*</sup>، علی نعمتی<sup>۳</sup> و علیرضا سوری<sup>۴</sup>

### چکیده

جرم‌های ریختنی دیرگداز به گونه‌ی گسترده در بسیاری از کاربردهای دما و فشار بالا مثل فرآیندهای پتروشیمی، کوره‌های صنعتی و بویژه در صنعت آهن و فولاد بکار می‌روند. تلاش‌های زیادی برای بهبود کیفیت جرم‌های ریختنی دیرگداز از راه کاهش مقدار سیمان یا افزودنی‌های گوناگون انجام گرفته است. در این پژوهش تاثیر زیرکن بر ریز ساختار و ویژگی‌های جرم‌های بسیار کم سیمان ULCC اسپینلی مورد بررسی قرار گرفته است. از موادی همچون آلومینای تبولار با دانه بندی‌های گوناگون به عنوان اگریگیت، آلومینای راکتیو، منیزیا ددبرن و میکروسیلیس به عنوان مواد اولیه و زیرکن به عنوان افزودنی استفاده شد و تشکیل اسپینل در جا و نقش زیرکن بر ریز ساختار و تشکیل فازها به وسیله‌ی پراش اشعه‌ی X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی با افزودن ۲، ۴ و ۶ درصد زیرکن در نمونه‌های پخت شده در دمای  $1400^{\circ}C$  و  $1600^{\circ}C$  به مدت ۲ ساعت، بهبود یافته است. هم‌چنین، تجزیه‌ی زیرکن در حدود دمای  $1400^{\circ}C$  آغاز و در  $1600^{\circ}C$  به پایان رسیده است که در نتیجه‌ی واکنش زیرکن با آلومینا، کامپوزیت  $ZrO_2$ -شبه مولایت (کیانیت) در زمینه‌ی جرم دیرگداز تشکیل شده است که با توجه به نظر برخی پژوهشگران با افزایش دما قابلیت تبدیل به مولایت را دارا می‌باشد. هم‌چنین، در دمای  $1600^{\circ}C$  در همه‌ی بدنه‌ها استحکام فشاری بسیار بالایی (بالتر از ۱۲۵ مگا پاسکال) به دلیل وجود فازهای کیانیت و اسپینل مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: جرم ریختنی، زیرکن، اسپینل، کیانیت.

1- کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، دانشکده مهندسی مواد، تهران، ایران.

2- دانشیار، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد، تهران، ایران.

3- دانشیار، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی مواد، تهران، ایران.

4- مربی، دانشگاه ملایر، دانشکده فنی و مهندسی، ملایر، ایران.

\*- نویسنده‌ی مسئول مقاله: [hsarpoolaky@iust.ac.ir](mailto:hsarpoolaky@iust.ac.ir)

## پیشگفتار

دیرگدازها موادی با ریز ساختار پیچیده هستند که در شریط سخت بکار می‌روند. این محصولات دارای مقاومت در برابر حرارت، سایش، تنش‌های مکانیکی، شوک‌های حرارتی و حمله‌های شیمیایی هستند و تغییرات ناشی از تاثیر عوامل گوناگون فرآیندی برکوره‌ها را تحمل نموده، ضمن افزایش کارکرد آن‌ها، تولید را نیز بالا می‌برند. در دو دهه‌ی اخیر تحولات چشمگیری در جایگزینی بخشی بسیار مهم از دیرگدازهای شکل دار، آجر و بلوک به وسیله‌ی دیرگدازهای مونولیتیک بویژه جرم‌های ریختنی دیرگدازها رخ داده است. در این راستا امروزه در برخی از کشورهای توسعه یافته مانند آمریکا و ژاپن، بیش از دوسوم دیرگدازهای مصرفی در کلیه صنایع را دیرگدازهای مونولیتیک تشکیل می‌دهند که جرم‌های دیرگداز ریختنی بیش از ۷۰ درصد دیرگدازهای مونولیتیک مصرفی را تشکیل می‌دهند [۱].

با توجه به تاثیرات منفی سیمان زیاد در ترکیب و بمنظور کاهش هزینه‌های تولید، تلاش‌های بسیاری در زمینه‌ی کاهش مصرف سیمان دیرگداز انجام گرفته است. در ترکیب شیمیایی جرم‌های ریختنی متداول بیش از ۲/۵ درصد CaO دیده می‌شود درحالی‌که در جرم‌های کم سیمان به ۱/۵ تا ۲/۵ درصد می‌رسد و جرم‌های بسیار کم سیمان دارای کمتر از ۱/۵ درصد CaO هستند [۱]. از سوی دیگر، حدود نیم قرن است که اسپینل آلومینا منیزیا در ساخت مواد دیرگداز مصرفی در فرآیندهای متالورژیکی و صنایع دما بالا بکار می‌رود [۲-۳]. در دهه‌ی اخیر، اسپینل آلومینا منیزیا به عنوان یک ماده‌ی مناسب در صنعت دیرگداز به شدت مورد توجه قرار گرفته است و اهمیت کاربرد این مواد به ویژگی‌های عالی شیمیایی، حرارتی و مکانیکی آن‌ها نسبت داده می‌شود [۴].

اسپینل آلومینات منیزیوم به دلیل انبساط حجمی ۵ تا ۷ درصدی خود حین تشکیل اسپینل از اکسیدهای سازنده خود (آلومینا و منیزیا) به صورت پخت دو مرحله‌ای بکار برده می‌شود که ابتدا تکمیل شدن تشکیل اسپینل در یک دمای نسبتاً کم‌تر و در ادامه متراکم شدن

اسپینل تشکیل شده در نظر قرار گرفته شده است اگرچه این فرآیند پخت دو مرحله‌ای هزینه بر است [۵].

استفاده از اسپینل درجا در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است زیرا واکنش آلومینا و منیزیا در دمای نسبتاً پایین‌تری انجام شده و از انبساط حین پخت در بستن درزها و فشردن ترک‌های ساختاری بهره گرفته می‌شود [۶]. از سوی دیگر، با توجه به افزایش کاربرد جرم اسپینلی در صنعت دیرگداز، لزوم توجه به ویژگی‌های آن نیز افزایش یافته است و تاثیر افزودنی‌ها بمنظور بهبود ویژگی‌ها و افزایش طول عمر دیرگداز، در پژوهش‌های گوناگونی بررسی شده است.

در این پژوهش اثر افزودن زیرکن بر ویژگی‌های جرم ریختنی دیرگداز اسپینل آلومینا-منیزیا بررسی شده است زیرا سیلیکات زیرکونیوم یک ماده دیرگداز مهم با ویژگی‌های دیرگدازی و مقاومت به خوردگی بشمار می‌رود و محصولات زیرکونیایی بدون حضور ناخالصی‌ها، ویژگی‌هایی بهینه نظیر ضریب انبساط حرارتی و ضریب هدایت حرارتی پایین، مقاومت به شوک حرارتی عالی و پایداری ساختاری-شیمیایی در زیر دمای  $1720^{\circ}\text{C}$  را به نمایش می‌گذارند و این ثبات و پایداری، مقاومت به خوردگی دیرگدازهای حاوی این ماده را بهبود می‌بخشد [۷]. به همین منظور، افزودن زیرکن جهت تسهیل در فرآیند زینترینگ و با هدف بهبود تراکم و تخلخل و در نهایت بالا بردن استحکام سرد صورت گرفته و نتایج آن مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

## روش پژوهش

در این پژوهش، مواد اولیه‌ی مصرفی عبارتند از: منیزیای ددبرن چینی با دانه بندی  $0/5\text{ mm}$ ، میکرو سیلیس، آلومینا راکتیو (Alcoa)، سیمان دیرگداز سکار ۷۱ (Lafarge)، زیرکن با دانه بندی  $5\ \mu\text{m}$  (Johnson Matthey)، اگریگیت تبولار آلومینا از شرکت (Alcoa) با دانه بندی‌های گوناگون  $0 - 0/045\text{ mm}$ ،  $0/5 - 0\text{ mm}$ ،  $0/2 - 0\text{ mm}$ ،  $0/5 - 0\text{ mm}$ ،  $1 - 0/5\text{ mm}$ ،  $1 - 0\text{ mm}$  و Castament FS 20 به عنوان دفلوکولانت. در این پژوهش برای تعیین دانه بندی مناسب از معیار اندریازن اصلاح شده با فاکتور  $q = 0/28$

می‌تواند به دلیل دانسیته‌ی بالاتر زیرکن ( $4/56 \text{ g/cm}^3$ ) نسبت به زمینه‌ی آلومینایی و هم‌چنین، دانه ریز بودن آن باشد که با اضافه شدن به مواد اولیه سبب پر شدن تخلخل‌ها، افزایش دانسیته و کاهش تخلخل شده است. تشکیل اسپینل با افزایش حجم و انبساط همراه است. در مراحل اولیه‌ی تشکیل اسپینل که در  $1400^\circ\text{C}$  انجام گرفته، انبساط ناشی از تشکیل اسپینل بر سینتر فاز مایع غلبه کرده و به افزایش تخلخل و کاهش دانسیته می‌انجامد که در همه‌ی نمونه‌های سینتر شده در  $1400^\circ\text{C}$  اعم از بدون افزودنی و با افزودنی این تغییرات مشاهده شد. در  $1600^\circ\text{C}$  افزایش در فازهای اسپینل، کیانیت و زیرکونیا مشاهده شد و به دلیل تکمیل واکنش اسپینل و به علاوه ایجاد فاز مایع، کاهش درصد تخلخل مشاهده شد. بنابراین، برای بدست آمدن مواد متراکم از این ترکیبات لازم است که به بالاترین دما برسند. در نمونه‌ی CZ6 با بالا رفتن دما و افزایش فاز مایع، وجود زیرکونیا در فاز مایع سبب افزایش ویسکوزیته فاز مایع شده و دیرگدازی سیستم بالا رفته، سینترینگ به تاخیر افتاده و بهمین علت کاهش دانسیته و افزایش تخلخل مشاهده شد.

#### تاثیر افزودن زیرکن بر استحکام فشاری سرد<sup>1</sup> (CCS)

شکل ۳ تغییرات استحکام پخت فشاری سرد نمونه‌های حاوی زیرکن (CZ0, CZ2, CZ6) و نمونه عاری از زیرکن (CZ0) را نشان می‌دهد. همان گونه که ملاحظه می‌شود، استحکام خشک نمونه‌های حاوی زیرکن بالاتر از نمونه عاری از زیرکن است که البته، در نمونه‌ی CZ6، این افزایش به مقدار بیش‌تری مشاهده شد که این موضوع به نقش بیش‌تر زیرکن در افزایش تخلخل و کاهش دانسیته در اثر افزودن زیرکن به ترکیب مربوط می‌شود زیرا میزان تخلخل تأثیری مستقیم بر استحکام خشک دارد که مقدار تخلخل در نمونه حاوی ۰.۶٪ زیرکن دارای کم‌ترین مقدار بود که می‌تواند به دلیل دانه ریز بودن زیرکن باشد که با ورودش به سیستم باعث پر شدن تخلخل‌ها و افزایش دانسیته و در نهایت افزایش استحکام جرم آلومینا-منیزیا شده است.

استفاده شد. با توجه به مقالات، گزارش‌ها و کارهای پژوهشی انجام شده، مناسب‌ترین ترکیب مواد اولیه و فرمولاسیون برای این نوع دیرگدازهای ریختنی انتخاب گردید که مشخصات آن در جدول ۱ ارائه شده است. در نمونه‌ی مرجع ترکیب مواد ثابت نگاه داشته شده و در دیگر نمونه‌ها از مقادیر ۲، ۴ و ۶ درصد زیرکن به عنوان افزودنی استفاده گردید.

چهار ترکیب انتخاب شدن که شامل نمونه‌ی بدون زیرکن و نمونه‌های حاوی ۲، ۴ و ۶ درصد زیرکن به ترتیب CZ0، CZ2، CZ4 و CZ6 نامگذاری شدند. مواد اولیه به صورت خشک و تر در مخلوط کن هوبارت به مدت های ۳ و ۴ دقیقه مخلوط و در قالب های مکعبی  $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}$  ریخته گری شد سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در قالب و در شرایط مرطوب نگهداری شدند. نمونه‌ها پس از خروج از قالب به مدت ۲۴ ساعت دیگر در محیط قرار داده شدند و در نهایت، در خشک کن  $105^\circ\text{C}$  درجه کاملاً خشک شدند. بمنظور بررسی ویژگی‌ها، نمونه‌ها در دماهای  $1400^\circ\text{C}$  و  $1600^\circ\text{C}$  با زمان نگهداری ۲ ساعت در دمای پیشینه پخت شدند. سپس ویژگی‌های فیزیکی نمونه‌ها شامل دانسیته، تخلخل و استحکام فشاری سرد آنها اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری تخلخل و دانسیته از روش غوطه وری بر اساس استاندارد JIS - 2205 استفاده شد و مقادیر ارائه شده برای ویژگی‌های فیزیکی میانگین اندازه گیری سه نمونه است. برای آنالیز فازی XRD از دستگاه STOE-STADI MP استفاده شد و بررسی ریز ساختاری SEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی Oxford-LEO 440i صورت گرفت.

## نتایج و بحث

### تاثیر افزودن زیرکن بر دانسیته و تخلخل

در شکل ۱ و ۲ تغییرات دانسیته و تخلخل ظاهری قطعات ساخته شده پس از خشک شدن و پخت در دماهای گوناگون نشان داده شده است. همان گونه که ملاحظه می‌گردد، در همه‌ی دماها با افزایش زیرکن تغییرات دانسیته روند صعودی و حجم تخلخل نیز روند نزولی دارد. در مورد نمونه آلومینا-منیزیا خشک شده در  $110^\circ\text{C}$ ، افزایش ناچیزی در دانسیته مشاهده شد که

<sup>1</sup> - Cold Compression Strenght

اسپینل درجا در این واکنش عموماً در دمای پایین‌تری تشکیل می‌شود [۹-۱۰].

تشکیل اسپینل با افزایش حجم و انبساط همراه است. از سوی دیگر، این دما همراه با شروع تشکیل فاز مایع در زمینه است. بنظر می‌رسد که در مراحل اولیه‌ی تشکیل اسپینل که در  $1400^{\circ}\text{C}$  انجام گرفته، انبساط ناشی از تشکیل اسپینل بر سینتر فاز مایع غلبه کرده و به افزایش تخلخل و کاهش دانسیته می‌انجامد که در همهی نمونه‌های سینتر شده در  $1400^{\circ}\text{C}$  اعم از حاوی زیرکن و عاری از زیرکن این تغییرات مشاهده شد. از سوی دیگر، در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  در کنار پیک‌های زیرکن پیک‌های مربوط به زیرکونیای مونوکلینیک ( $m\text{-ZrO}_2$ ) نیز مشاهده شد. وجود زیرکونیای مونوکلینیک در این دما نشان می‌دهد که تجزیه‌ی زیرکن از دماهای پایین‌تر شروع شده است. بنابراین، به احتمال زیاد، ناخالصی موجود در مواد اولیه سبب کاهش دمای تجزیه زیرکن شده است.

#### بررسی ریز ساختاری

شکل ۵ زیرساختار نمونه CZ6 را در حالت خشک  $110^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. با توجه به ریزساختار ذرات به خوبی توزیع شده و پراکندگی ذرات در این شکل مشخص است.

پس از پخت در  $1400^{\circ}\text{C}$ ، ریز ساختار به گونه‌ی قابل ملاحظه‌ای تغییر کرده، بطوری‌که فازهای CMAS نقطه ذوب پایین در نتیجه‌ی ایجاد فاز مذاب و شروع تشکیل اسپینل ریز دانه در زمینه به وسیله‌ی واکنش ذرات ریز آلومینا با منیزیا بوجود آمده، ساختار تغییر کرده است و اسپینل در اطراف ذرات آلومینا حاشیه‌ای تشکیل می‌شود که در شکل (۶-الف) مشاهده می‌گردد. با توجه به ساختار چنین بنظر می‌رسد که به گونه‌ی جزئی در برخی مناطق نفوذ صورت گرفته است.

با افزایش دما به  $1600^{\circ}\text{C}$  شتاب واکنش‌ها بیشتر شده و تشکیل اسپینل در  $1600^{\circ}\text{C}$  کامل می‌شود. دانه‌های اسپینل (نقطه S) در کنار دانه‌های کوراندوم (نقطه TA) مشاهده می‌شود که در شکل (۶-ب) مشخص است و تشکیل اسپینل درجا به همراه فازهای دیگر باعث افزایش استحکام می‌شود. همان‌گونه که در شکل ریزساختار

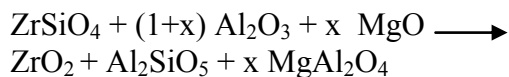
روی هم رفته، در اثر بالا رفتن دما به دلیل افزایش سینتر استحکام نمونه‌ها افزایش یافته است. در نمونه‌های سینتر شده در  $1400^{\circ}\text{C}$ ، با افزایش ۲ تا ۴٪ زیرکن، افزایش استحکام و با افزایش زیرکن به ۶٪، کاهش استحکام مشاهده شده است. در مورد نمونه‌های سینتر شده در  $1600^{\circ}\text{C}$  نیز با توجه به بالا بودن بسیار زیاد استحکام نمونه‌ها، با اعمال بیشینه نیرو (۱۲۵ MPa) در آن‌ها شکستی صورت نگرفت و استحکام آن‌ها خارج از محدوده‌ی اندازه‌گیری دستگاه بود. در  $1600^{\circ}\text{C}$  افزایش در فازهای اسپینل و شبه مولایت (کیانیت) و زیرکونیا مشاهده شد و به دلیل تکمیل واکنش اسپینل و فازهای دیگر افزون بر ایجاد فاز مایع، افزایش استحکام و کاهش درصد تخلخل مشاهده شد.

#### بررسی های فازی

الگوی پراش اشعه‌ی X نمونه CZ6 خشک شده در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  و سینتر شده در  $1400^{\circ}\text{C}$  و  $1600^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل در  $1400^{\circ}\text{C}$  افزون بر فاز کوراندوم، پریکلاس و زیرکن، زیرکونیا و اسپینل و (شبه مولایت) کیانیت نیز مشاهده شد. با افزایش دما تا بالاتر از  $1300^{\circ}\text{C}$ ،  $\text{CA}_2$  با آلومینای ریز دانه واکنش می‌دهد و فاز  $\text{CA}_6$  تشکیل می‌شود که فاز دیرگدازی است و اغلب دارای ریخت شناسی سوزنی، باریک بوده و در هم قفل شده و منجر به بهبود ویژگی‌های مکانیکی می‌شود [۸] که البته به دلیل بسیار کم بودن مقدار سیمان موجود در بیج مقدار کمی هم از این فاز تشکیل شد و به وسیله‌ی آنالیز اشعه‌ی X مشخص نشده است.

پژوهش‌ها نشان می‌دهند که در چنین سیستم‌هایی با افزایش دما  $\text{Mg}^{+2}$  وارد شبکه کوراندوم شده و تشکیل اسپینل می‌دهد. البته، به همراه مقدار کمی فاز آمورف (شیشه) که زینتر را تقویت می‌کند و یا بهبود می‌بخشد. و همچنین، حضور فاز شیشه‌ای در ریزساختار باعث کاهش تخلخل شده است و افزایش ویژگی‌های مکانیکی در دمای اتاق را در پی دارد که به علت وجود ترکیبات حاوی  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  (CMAS) مانند مونت سیلیت و یا مروینیت در مواد اولیه بوجود آمده و

رابطه‌ی (۱):



این واکنش ابتدا مربوط به واکنش آلومینا و منیزیا، برای تشکیل اسپینل و سپس مربوط به تجزیه زیرکن به همراه آلومینای زمینه برای تشکیل زیرکونیا و کیانیت است.

بررسی منابع مطالعاتی [۱۶] نشان می‌دهد که مکانیزم تشکیل فاز آلومینوسیلیکاتی از واکنش زیرکن و کوراندوم بر اساس مراحل زیر صورت می‌پذیرد:

تشکیل اولیه فاز مذاب به وسیله‌ی حضور ناخالصی‌ها با مقدار جزئی زیرکن تجزیه حرارتی شده؛  
(۱) انحلال زیرکن در فاز مذاب؛

(۲) انحلال زیرکن و تشکیل  $\text{ZrO}_2$  و فاز شیشه‌ای غنی از  $\text{SiO}_2$ ؛

(۳) انحلال  $\text{Al}_2\text{O}_3$  در فاز مذاب و افزایش غلظت آن در فاز مذاب تا این‌که ترکیب استوکیومتری فاز آلومینوسیلیکاتی کیانیت بدست آمد.

در حقیقت تجزیه‌ی زیرکن در یک فاز شیشه‌ای ویسکوزیته آن را افزایش داده و این به عنوان سد فیزیکی برای موبیلیته‌ی ذرات جامد در مذاب و کیانیت عمل می‌کند و سپس به سرعت کریستالیزه می‌شود و در نهایت فاز مذاب سیال ممکن است منجر به تشکیل فاز کیانیت شود. با توجه به الگوی پراش اشعه X، کیانیت در کمترین دمای بکار برده شده (۱۴۰۰ درجه سانتیگراد) مشخص گردید.

زیرکونیا نیز تا حدی موقعیت‌های مرز دانه را اشغال و از رشد دانه جلوگیری می‌کند و تراکم را بهبود می‌دهد به این صورت که حضور افزودنی‌ها به صورت ناخالصی در مرز دانه‌ها سبب رشد نکردن افراطی آن‌ها می‌شود زیرا گذر مرز از این ناخالصی به انرژی زیادی نیاز دارد که خود به معنی توقف مرز دانه و محدود شدن رشد آن است. در نمونه‌های سینتر شده به دلیل تشکیل فاز اسپینل درجا و هم‌چنین، فاز آلومینوسیلیکاتی شبه مولایت کیانیت و زیرکن، افزایش بسیار زیادی در استحکام نمونه‌ها مشاهده شد و عمده سهم در افزایش استحکام به دلیل تشکیل اسپینل درجاست.

(۶-ب) دیده می‌شود، ذرات زیرکن که پیش‌تر گوشه دار بودند، به صورت کروی و مدور زیرکونیا (سفید رنگ) درآمده‌اند و به خوبی در بین دانه‌های اسپینل و کوراندوم توزیع شده، در بین دانه‌ها قرار گرفته و از رشد دانه‌ها جلوگیری می‌کنند. ناخالصی موجود در بچ باعث افزایش دمای سینتر فاز مذاب با افزایش دما شده است و در شکل‌های ریزساختار نیز مناطق با رنگ روشن مشخص کننده‌ی حضور فاز شیشه‌ای در ریزساختار است و حضور آن در بدنه باعث کاهش تخلخل شده است و افزایش ویژگی‌های مکانیکی در دمای اتاق را در پی دارد. تاثیر حضور ناخالصی در حین فرآیندهای سرامیکی به عنوان عاملی برای کنترل دانسیته، رشد دانه و ریخت شناسی شناخته شده است.

تشکیل فاز مولایت نیز به مقدار میکروسیلیس ( $\text{SiO}_2$ ) موجود در ترکیب بستگی دارد [۱۱-۱۲]. هنگامی که مقدار میکروسیلیس کم‌تر از ۵/۳ درصد وزنی باشد، هیچ فاز مولایتی تشکیل نمی‌شود. از سوی دیگر، در صورت زیاد بودن مقدار  $\text{CaO}$  ناشی از حضور سیمان کلسیم آلومیناتی، تشکیل مولایت به تاخیر می‌افتد [۱۳-۱۴]. بر اساس دیاگرام سه‌تایی  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  با افزایش مقدار  $\text{CaO}$  مثلث ترکیب تغییر می‌کند و به جای حضور مولایت، فاز هیبونایت یا  $\text{CA}_6$  تشکیل می‌شود. به بیانی دیگر، فازهای مولایت و هیبونایت با یکدیگر در یک مثلث ترکیب قرار ندارند و به صورت هم‌زمان نمی‌توانند در حالت تعادل وجود داشته باشند [۱۶]. هم‌چنین، چون آهسته‌ترین مکانیزم مربوط به تشکیل بلورهای مولایت است [۱۶]، به همین علت فاز مولایت در هیچ یک از نمونه‌های این پژوهش مشاهده نشد، ولی فاز آلومینوسیلیکاتی شبه مولایت کیانیت تشکیل شد که الگوی پراش اشعه‌ی X نیز این مورد را تایید می‌کند.

$\text{ZrO}_2$  ریز دانه‌ی توزیع شده در زمینه‌ی دیرگداز بر سینتر پذیری و ویژگی‌های مکانیکی تاثیری به سزا داشته است. بنابراین، تشکیل درجای  $\text{ZrO}_2$ ، اسپینل و کیانیت در جرم دیرگداز حین یک مرحله‌ی سینتر واکنشی پودرهای زیرکن، آلومینا و منیز یا بر اساس واکنش زیر صورت گرفت:

### نتیجه گیری

۱- افزودن زیرکن به ترکیب در حالت خشک باعث افزایش جزئی در دانسیته، استحکام فشاری سرد و همچنین، کاهش تخلخل نمونه‌ها در حالت خشک می‌شود و در دماهای بالاتر به دلیل سینتر باعث افزایش دانسیته و کاهش تخلخل می‌شود.

۲- در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  در همه نمونه‌ها کاهش دانسیته و افزایش تخلخل، به دلیل انبساط ناشی از تشکیل اسپینل درجا در نمونه‌ها مشاهده شد.

۳- با افزایش دما در همه نمونه‌ها، استحکام به مقدار بسیا زیادی افزایش (بالاتر از ۱۲۵ مگا پاسکال) می‌یابد که به دلیل تشکیل فازهای زیرکونیا، کیانیت و اسپینل است، ولی در نمونه‌ی حاوی ۶٪ زیرکن سینتر شده در  $1600^{\circ}\text{C}$  به دلیل افزایش دیرگدازی سیستم ناشی از افزایش مقدار زیرکونیا در ترکیب سیستم، فرایند سینتر به تاخیر افتاده و منجر کاهش استحکام شده است.

۴- تجزیه زیرکن از  $1400^{\circ}\text{C}$  آغاز و در  $1600^{\circ}\text{C}$  تکمیل گردید و زیرکونیای مونوکلینیک تشکیل شد.

در  $1600^{\circ}\text{C}$  به دلیل تکمیل واکنش اسپینل و افزون بر این، ایجاد فاز مایع، کاهش درصد تخلخل مشاهده شد. در نمونه‌ی CZ6 با بالا رفتن دما و افزایش فاز مایع وجود زیرکونیا در فاز مایع سبب افزایش ویسکوزیته‌ی آن شده، دیرگدازی سیستم بالا رفته، سینترینگ به تاخیر افتاده و به همین علت کاهش دانسیته و افزایش تخلخل مشاهده شد (شکل ۷).

ذرات درشت آلومینای تبولار به همراه اسپینل در ریزساختار نمونه پس از پخت در  $1600^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد دیده می‌شود در حالی که هیچ اثری از منیزیای واکنش نکرده وجود ندارد. ذرات روشن زیرکونیا که حاصل از تجزیه زیرکن هستند نیز در بین ذرات دیده می‌شود. ذرات زیرکونیا درون فاز اتصالی یا فاز مایع ناشی از زینتر حضور دارند که نقطه ذوب این فاز و در نهایت دمای سینتر و ویژگی‌های دیرگدازی جرم ریختنی دیرگداز را افزایش می‌دهند.

### منابع

- ۱- زیارتعلی نعمتی، دیرگدازهای سرامیکی، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۲.
- 2- Cunda-Duncan, F.N., Bradt, R.C., "Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel from Bauxites and Magnesia", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 85, No. 12, PP. 2995-3003, 1998.
- 3- Alper, A.M., "High Temper Oxides", Academic press, New York, 1971.
- 4- Sarkar, R., X Banerjee, R., "Effect of Addition of TiO<sub>2</sub> on Reaction Sintered MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spinel", J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 20, pp. 2133-2141, 2000.
- 5- S. Mukhopadhyay and P.K. Das oddarb, "Effect of preformed and in situ spinels on microstructure and properties of a low cement refractory castable", Ceramics International 30, pp. 369-380, 2004.
- 6- pathi and S. Singla and A. Ghosh, "Synthesis and densification behaviour of magnesium aluminate spinel: Effect of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Ceramics International 35, pp. 2541-2544, 2009.

- 7- M. Bavand-Vandchali and F. Golestani-Fard and H. Sarpoollaky and H.R. Rezaie and C.G. Aneziris. "The influence of in situ spinel formation on Microstructure and phase evolution of MgO-C refractories", Journal of the European Ceramic Society 28, pp. 563-569, 2008.
- 8- H. Sarpoollaky, K.G. Ahari, W.E. Lee, "Influence of in situ phase formation on microstructural evolution and properties of castable refractories", Ceramics International 28, pp. 487-493, 2002
- 9- S. Mukhopadhyay, P.K. Das Poddarb, "Effect of preformed and in situ spinels on microstructure and properties of a low cement refractory castable", Ceramics International 30, pp. 369-380, 2004.
- 10- E. B. Watson, J. D. Price, "kinetics of the reaction  $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$  and Al-Mg interdiffusion in spinel at 1200 to 2000 and 1.0 to 4.0 Gap", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 66, No. 12, pp. 2123-2138, 2002.
- 11- B. Myhre, B. Sandberg, "The Use of microsilica In Refractory Castables" Proc. Int. Seminar on Monolithic Refractory Materials

Tehran , Iran . pp.113-140, 1997.

12- M. F. Zawrah, "Effect of zircon additions on low and ultra-low cement alumina and bauxite castables",. *Ceramics International* 33 , 751–759, 2007.

13- M. Bavand-Vandchali, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaky, H.R. Rezaie, C.G. Aneziris.

"The influence of in situ spinel formation on Microstructure and phase evolution of MgO–C refractories",. *Journal of the European Ceramic Society* 28, pp. 563–569, 2008.

14- Artur Bradecki, Stanisława Jonas, " Investigation of high-temperature reactions within the ZrSiO<sub>4</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system" ,. *Ceramics*

*International* 36 , 211–214, 2010.

15- Slobodan and V. Radovanovic, " reaction behaviour of spinel, zirconia and monocalcium zirconate under working condition of cement kilns " in unitecr 97 congress , Vol .3, pp : 1613 – 1623, 1997.

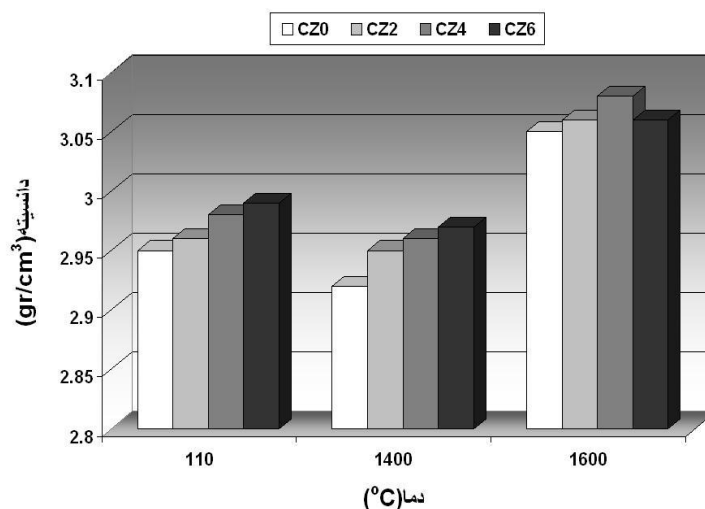
16- W.E. Lee, W. Viera, S. Zhang, K.G. Ahari, H. Sarpoolaky, C. Parr, Castable refractory concretes, *Int. Mater. Rev.* Vol. 46, No 3, March 2001, pp. 145-167(23)

17- M. Awaad, M.F. Zawrah, N.M. Khalil, " In situ formation of zirconia-alumina-spinel-mullite ceramic composites.", *ceramics international* 34,429-434, 2008.

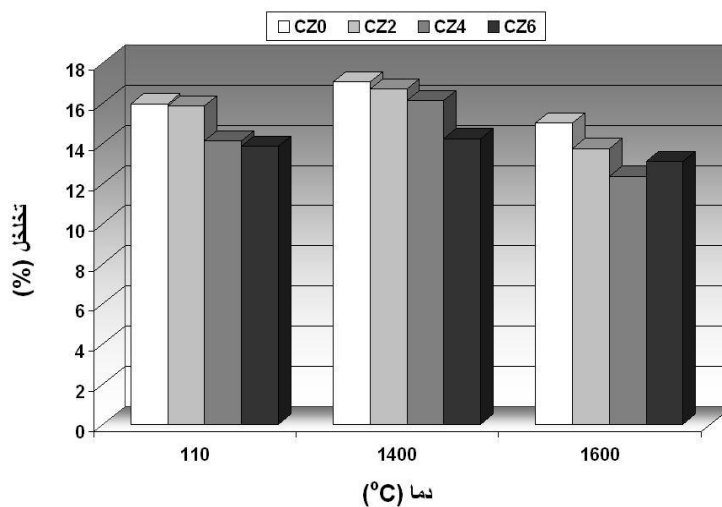
## پیوست‌ها

جدول ۱- ترکیب مواد اولیه‌ی مورد استفاده برای جرم ریختنی ULCC اسپینل درجا

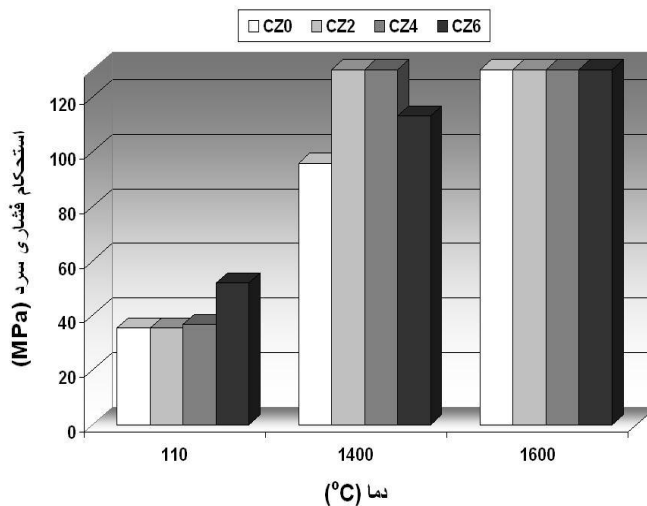
در صد وزنی (wt%)	نوع ماده‌ی اولیه
85	تبولار آلومینا
5	راکتیو آلومینا
5	میکروسلیس
5	منیزیا ددبرن
سیمان و افزودنی‌ها	
۳	سیمان سکار ۷۱
۶-۴-۲	زیرکن
011	Castament FS 20



شکل ۱- تغییرات دانسیته نمونه‌های ساخته شده در دماهای پخت گوناگون

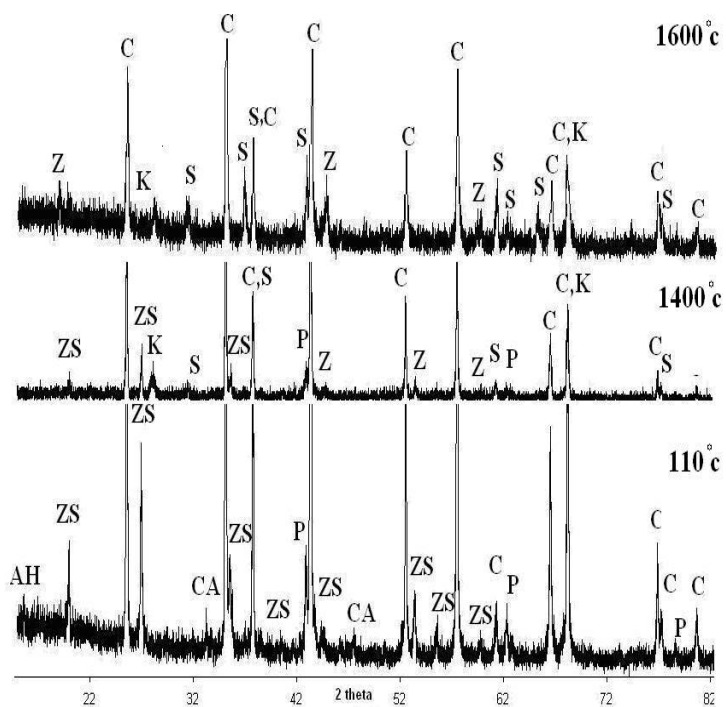


شکل ۲- تغییرات تخلخل ظاهری نمونه های ساخته شده در دماهای پخت گوناگون

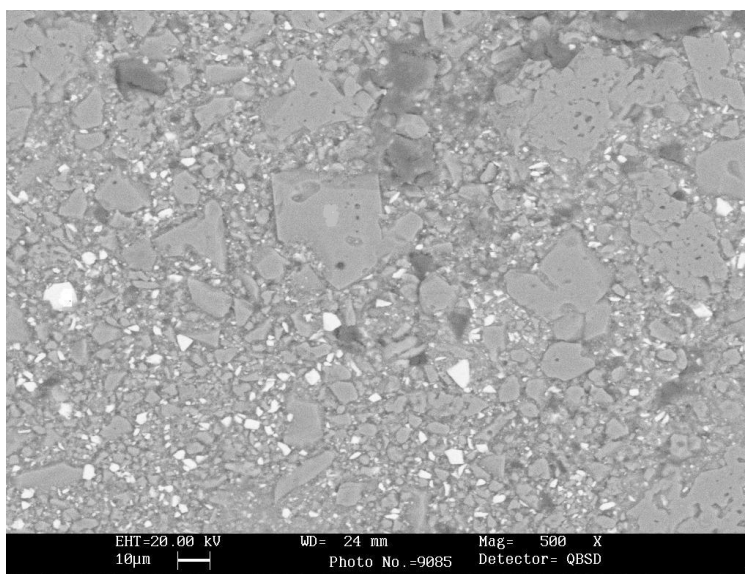


شکل ۳- تغییرات استحکام فشاری سرد نمونه های ساخته شده در دماهای پخت گوناگون

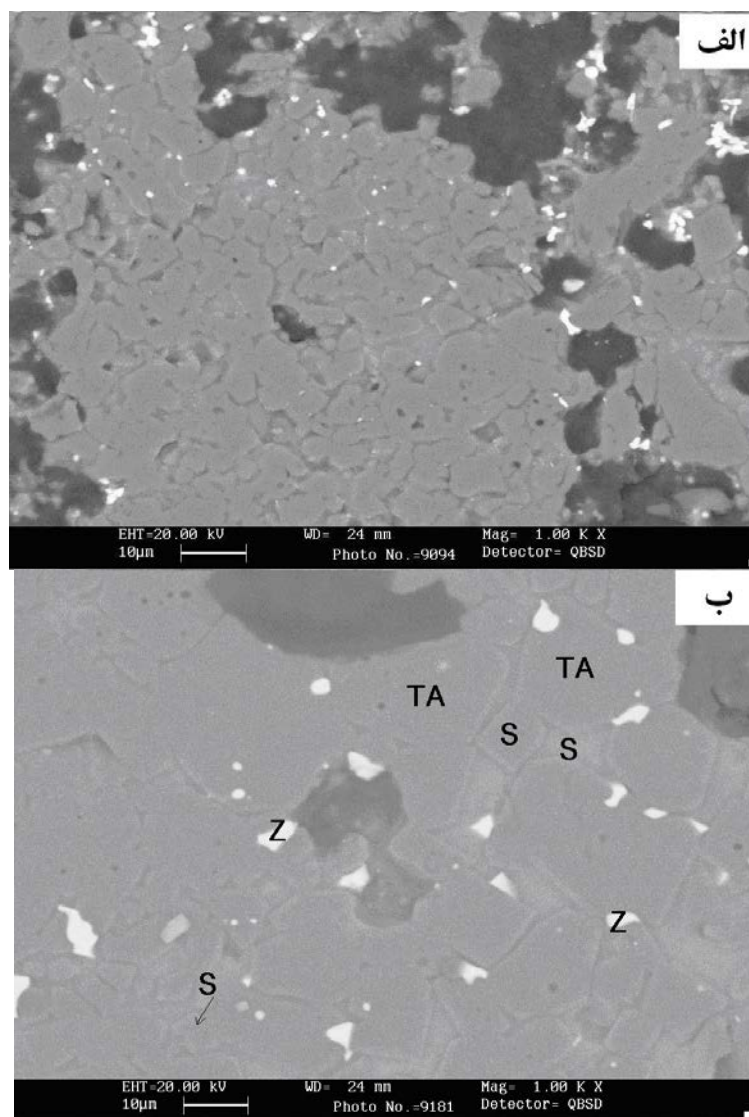




شکل ۴- الگوی اشعه X نمونه CZ6 در دماهای ۱۶۰۰ °C و ۱۴۰۰ °C، ۱۱۰ °C  
 C: corandom / CA<sub>2</sub> : CaO.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / P : periclas / Z : m-ZrO<sub>2</sub>  
 AH: Al<sub>22</sub> H<sub>6</sub>O<sub>36</sub> / ZS: zircon / K: Kyanite (SiAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)  
 F: Forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) / S : magnesium aluminat spinel



شکل ۵- ریز ساختار جرم اسپینلی به‌مراه ۶٪ زیرکن (CZ6) در ۱۱۰ °C



شکل ۶- ریزساختار جرم اسپینلی حاوی ۶٪ زیرکن سینتر شده در الف)  $1400^{\circ}\text{C}$  (ب)  $1600^{\circ}\text{C}$ ، نواحی روشن زیرکونیا (Z) و نواحی خاکستری تبولار آلومینا (TA) و اسپینل (S)

شکل ۷- ریز ساختار جرم اسپینلی حاوی ۶٪ زیرکن سینتر شده در  $1600^{\circ}\text{C}$