

تاثیر افزودن نانوذرات اکسید کروم بر خواص سیمان های آلومینایی حاوی اسپینل آلومینات منیزیم

محمدرضا پویامهر^۱، ساسان اترج^{۲*}

۱- استادیار، گروه مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهر مجلسی، اصفهان، ایران

۲- استادیار، گروه مواد، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

* sasan.otroj@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۲/۰۲/۱۹، تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۴/۱۷)

چکیده

در این تحقیق تاثیر افزودن نانوذرات اکسید کروم تا مقادیر ۱/۵ درصد وزنی بر خواص سیمان های آلومینایی حاوی اسپینل آلومینات منیزیم مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از دولومیت خام به همراه آلومینای کلسینه شده برای فرآوری سیمان استفاده شد. ترکیبات حاوی صفر تا ۱/۵ درصد وزنی از این افزودنی در دمای °C ۱۴۵۰ با استفاده از روش تف جوشی واکنشی فرآوری شد و سپس آنالیز فازی بصورت نیمه کمی توسط XRD و ریزساختار ترکیبات توسط SEM مورد بررسی قرار گرفت. پس از آسیاب سیمان های حاصل با ترکیبات مختلف، زمان های گیرش خمیرهای سیمان طبق استاندارد اندازه گیری شد. همچنین سیمان های حاصل برای ساخت دیرگداز ریختنی آلومینایی استفاده شد و مقاومت در برابر خوردگی و نفوذ سرباره آنها طبق روش خوردگی ایستا مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن ۱/۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید کروم بر افزایش میزان فاز اسپینل و دی آلومینات کلسیم تاثیرگذار است و مقدار فاز آلومینات کلسیم و ماینیت را کاهش می دهد. با کاهش مقدار فاز ماینیت زمان های گیرش سیمان نیز افزایش می یابد. همچنین به دلیل افزایش مقدار اسپینل و کاهش ماینیت مقاومت در برابر خوردگی سرباره بهبود می یابد.

واژه های کلیدی:

سیمان آلومینایی، اسپینل، نانوذرات، اکسید کروم، آنالیز فازی.

۱- مقدمه

دیرگدازهای ریختنی باعث افزایش مقاومت به شوک حرارتی و نفوذ سرباره می شود. در این راستا، پیشرفت در تکنولوژی فولادسازی و توسعه فرآیندهایی بر پایه دماهای بالاتر و زمانهای نگهداری طولانی تر بویژه در مورد پوشش پاتیل های فولاد نیاز به استفاده از دیرگدازهای ریختنی آلومینا-اسپینلی را دو چندان کرده است [۴-۶]. با این وجود قیمت بالای اسپینل های سینتر شده و ذوبی و سیمان دیرگداز آلومینا بالا مانعی بر سر راه

مطالعات و آزمایشات نشان داده است که دیرگدازهای ریختنی آلومینا بالا حاوی اسپینل دارای طول عمر دو تا سه برابر بیشتر از دیرگدازهای ریختنی فاقد اسپینل می باشند. به همین دلیل دیرگدازهای ریختنی آلومینا-اسپینل بدلیل خواص و ویژگی هایشان در بسیاری از صنایع حرارتی دما بالا همانند صنایع فولاد، سیمان و غیره توجه روبه رشدی را به خود جلب کرده اند [۱-۴]. همچنین مشخص شده است که افزودن اسپینل به

افزودنی بر خواص و ویژگی های این نوع سیمان ها هنوز موجود نیست. بنابراین هدف از این تحقیق بررسی تاثیر افزودن اکسید کروم بر خواص سیمان های آلومینایی حاوی اسپینل و بطور دقیق تر بررسی نقش آن در تشکیل اسپینل آلومینات منیزیم و دیگر فازهای مناسب در ترکیب این نوع سیمان می باشد. با توجه به تاثیر بیشتر ذرات نانومتر بر تشکیل فازها، بنابراین در این تحقیق از نانوذرات اکسید کروم استفاده شده است. به همین دلیل آنالیز فازی و ریزساختار ترکیبات حاوی مقادیر صفر تا ۱/۵ درصد وزنی این افزودنی پس از پخت در دمای °C ۱۴۵۰ مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین تاثیر افزودن نانوذرات اکسید کروم بر خواصی همانند زمان های گیرش و مقاومت در برابر خوردگی سرباره مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

دولومیت خام $[CaMg(CO_3)_2]$ با خلوص بالا (معادن شهرضا)، و آلومینای کلسینه شده (Al_2O_3) محصول شرکت فیرونا برای ساخت سیمان آلومینایی حاوی اسپینل مورد استفاده قرار گرفت. خردایش دولومیت خام توسط آسیاب گلوله ای انجام شد تا ذرات آنها به اندازه مناسب تبدیل شوند. ترکیب شیمیایی مواد اولیه مصرفی در جدول (۱) و ویژگی ها و خصوصیات آنها در جدول (۲) ارایه شده است.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی مواد اولیه مصرفی

اکسید (درصد وزنی)	ماده اولیه	
	دولومیت	آلومینا
SiO ₂	۰/۵۱	۰/۰۲
Fe ₂ O ₃	۰/۲۷	۰/۰۲
Al ₂ O ₃	۰/۵۴	۹۹/۶۰
CaO	۳۱/۳۲	-
MgO	۲۰/۱۶	-
Na ₂ O	۰/۰۱	۰/۱۵
L.O.I	۴۶/۸۲	۰/۱۱

توسعه این نوع مواد دیرگداز می باشد. امروزه استفاده از سیمان های حاوی اسپینل یک راه حل بسیار مناسب برای کاهش قیمت و در نتیجه توسعه دیرگدازهای ریختنی آلومینا-اسپینلی در دنیا فراهم نموده است. گزارش شده است در صورتی که مقداری از اکسید کلسیم در ترکیب سیمان با اکسید منیزیم جایگزین شود دیرگدازی و خواص سیمان های آلومینات کلسیمی را به طور قابل چشمگیری می توان بهبود داد. در این حالت اسپینل با دمای ذوب °C ۲۱۳۵ تشکیل می شود. این نوع از سیمان ها که حاوی حداقل ۶ درصد اکسید منیزیم هستند به سیمان های اسپینلی معروفند [۷-۱۰]. اولین بار با استفاده از دولومیت و آلومینا و تف جوشی در دمای °C ۱۵۰۰ خلیل [۷] و همکارانش در سال ۲۰۰۱ میلادی سیمان دیرگداز حاوی اسپینل تهیه کردند [۷]. همچنین دی آزا [۸] و همکارانش در سال ۲۰۰۳ میلادی به بررسی های دقیق تر واکنش میان دولومیت و آلومینا پرداختند و دریافتند که تا دمای °C ۱۲۵۰ واکنش ها کامل می شود و پس از آن فرایند تف جوشی شروع می شود که تا دمای °C ۱۴۵۰ نیز ادامه می یابد. همچنین در بررسی های دقیق تر مشخص شد که رفتار واکنش با آب و آب زدایی سیمان دیرگداز حاوی اسپینل شبیه به سیمان های آلومینات کلسیم معمولی است [۸]. اسپینل در سیمان های اسپینلی از لحاظ انجام واکنش با آب فازی خنثی است و نمی تواند بعنوان عامل اتصال عمل کند ولی باعث می شود تا دمای کاربرد دیرگداز های ریختنی افزایش یابد. بطور کلی ترکیب فازی سیمان های دیرگداز آلومینات کلسیم ممکن است بطور قابل ملاحظه ای متغیر باشد اما در همه آنها فاز مونوآلومینات کلسیم (CA) وجود دارد که فاز اصلی و مسئول گیرش و سخت شدن در اثر واکنش با آب در این نوع سیمان ها است. با بررسی دیاگرام فازی CaO-Al₂O₃-MgO مشخص می شود که فازهای CA و اسپینل بعنوان فازهای اصلی به همراه دی آلومینات کلسیم بعنوان یک فاز هیدرولیکی اضافی در این نوع سیمان ها می تواند از طریق تف جوشی واکنشی بین دولومیت و آلومینا بدست آید [۷-۱۰]. با توجه به جدید بودن ساخت این نوع سیمان ها، در این ارتباط گزارش ها در مورد تاثیر مواد

حاصل در 110°C خشک و سپس در کوره الکتریکی در دمای 1450°C و به مدت ۵ ساعت تف جوشی شد. بررسی های آنالیز فازی توسط دستگاه (D8ADVANCE, Bruker (XRD صورت گرفت. در این ارتباط از آنالیز فازی بصورت نیمه کمی جهت تعیین مقدار وزنی فازها استفاده شد. انجام آنالیز نیمه کمی با استفاده از روش Rietveld و به کمک نرم افزار X'Pert Highscore Plus صورت گرفت [۱۱-۱۳]. برای بررسی تاثیر افزودنی ها بر تغییر موقعیت پیک های اسپینل از تغییر موقعیت پیک مربوط به صفحه (۳۱۱) اسپینل استفاده شد که ۲۵ آن در محدوده ۳۶-۳۸ قرار دارد. همچنین بررسی های ریزساختاری توسط دستگاه میکروسکپ FESEM مدل JEOL 4010 بر روی سطح شکست نمونه های تف جوشی شده انجام شد. اندازه گیری زمان های گیرش (اولیه و نهایی) به کمک قالب ویکات و سوزن ویکات طبق استاندارد ASTM C191 انجام شد. در ابتدا سیمان های اسپینلی ساخته شده توسط آسیاب گلوله ای خشک ساب شد بطوریکه سطح ویژه ذرات آن در حد $5000\text{ cm}^2/\text{g}$ (۲۵۰۰) قرار گرفت. سپس تمامی اندازه گیری ها طبق استاندارد در دمای محیط ($24-20^{\circ}\text{C}$) و بر روی ۳ عدد نمونه انجام شد. همچنین مقاومت در برابر خوردگی سرباره مطابق روش خوردگی ایستا و به طریق ذیل اندازه گیری شد. با استفاده از مقدار ثابت آب (۵/۷ درصد وزنی) ترکیب دیرگداز ریختنی (مطابق جدول ۴) آماده و در قالب های استاندارد با ابعاد $7 \times 7 \times 7$ سانتیمتر ریخته شد. در ترکیب دیگر دیرگداز ریختنی مقدار ۱/۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید کروم استفاده شد و مشابه ترکیب قبل پس از مخلوط شدن با آب در قالب ریخته شد. در تمامی ترکیبات دیرگداز ریختنی از سیمان آلومینایی حاوی اسپینل ساخته شده در این تحقیق بصورت آسیاب شده استفاده شد.

جدول (۲): ویژگی های مواد اولیه مصرفی

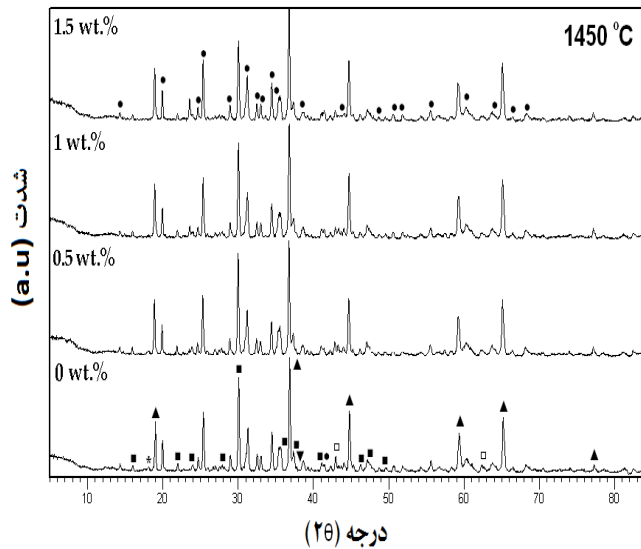
ماده اولیه		ویژگی ها
دولومیت	آلومینا	
۲/۸۴	۳/۹۲	چگالی (g/cm^3)
۳/۲	۴	متوسط اندازه ذرات (μm)
۳/۱	۱	سطح ویژه (m^2/g)

ترکیب مواد اولیه تقریباً مشخصی برای ساخت سیمان های آلومینایی حاوی اسپینل در منابع مختلف ذکر شده است که بسته به نوع مواد اولیه مصرفی میزان فازهای سیمان آلومینات کلسیم و میزان اسپینل متفاوت میباشد. اما جهت بررسی اثر افزودن نانوذرات اکسید کروم و با توجه به مقالات و گزارشات ارائه شده در این زمینه مناسب ترین ترکیب مواد اولیه ارائه شده برای ساخت این نوع سیمان های آلومینایی حاوی اسپینل انتخاب شد که شامل ۴۵ درصد وزنی دولومیت خام و ۵۵ درصد وزنی آلومینای کلسینه شده می باشد [۷-۱۰]. نانوذرات اکسید کروم با درصدهای ۰، ۵، ۱۰، ۱۵ و نهایتاً ۱/۵ درصد وزنی بصورت مثبت (علاوه بر ۱۰۰ درصد مواد اولیه ترکیب) استفاده شد. حداکثر درصد وزنی مورد استفاده برای این اکسید ۱/۵ انتخاب شد تا از واکنش اکسید کروم با دیگر مواد اولیه و تشکیل فازهای ثانویه در ترکیب جلوگیری شود. نانو ذرات کروم مورد استفاده محصول شرکت نوتیرینو می باشد که در جدول (۳) خصوصیات و ویژگی های این افزودنی ارایه شده است.

جدول(۳): خواص و ویژگی های نانو اکسید کروم مصرفی

متوسط اندازه ذرات (nm)	فاز کریستالی	سطح ویژه (m^2/g)	Cr_2O_3 (wt.%)
۳۰	کرومیا	۳۸	۹۹

پس از توزین دقیق مواد اولیه مورد نیاز برای هر ترکیب، مخلوط مواد توسط آسیاب گلوله ای بصورت خشک آسیاب شد. مخلوط حاصل پس از آسیاب، توسط پرس با فشار $800\text{ kg}/\text{cm}^2$ بصورت قرص با ابعاد $1\text{ cm} \times 2/5$ ، شکل داده شد. قرص های



شکل (۱): تاثیر مقادیر مختلف نانوذرات اکسید کروم بر فازهای تشکیل شده در ترکیب سیمان پس از پخت

■:CA, ●:CA₂, ○: C₁₂A₇, ▲:Spinel, □:MgO, ▼:Al₂O₃

با توجه به نتایج شکل ۱ مشخص می شود که در ترکیب سیمان بدون افزودنی پس از تف جوشی در دمای ۱۴۵۰ °C فازهای مونوآلومینات کلسیم (CA) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ، دی آلومینات کلسیم (CA₂) $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ، ماینیت (C₁₂A₇) $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ و اسپینل آلومینات منیزیم (MgAl₂O₄) تشکیل شده اند. بهر حال درصد کمی از مواد اولیه در واکنش ها شرکت نکرده اند و بصورت اکسید (Al₂O₃ و MgO) در نتایج آنالیز دیده می شوند. بطور کلی دولومیت خام با افزایش دما به CaO و MgO تجزیه می شود. سپس این اکسیدها با Al₂O₃ واکنش می کنند که منجر به تشکیل فازهای مذکور می شود.

در شکل ۲ تاثیر میزان نانوذرات اکسید کروم بر نوع و میزان فازهای تشکیل شده پس از پخت در ۱۴۵۰ °C نشان داده شده است. نتایج شکل ۲ نشان می دهد که استفاده از نانوذرات اکسید کروم با درصد های مورد استفاده باعث تشکیل فاز یا فازهای جدید در ترکیب سیمان نشده است. اما افزایش میزان نانوذرات اکسید کروم باعث تشکیل بیشتر فازهای اسپینل و CA₂ می شود و از طرف دیگر باعث کاهش مقدار فازهای CA و ماینیت می شود.

جدول (۴): ترکیب دیرگداز ریختنی مورد استفاده برای انجام آزمون

خوردگی سرباره

مقدار (wt.%)	شرکت سازنده	ماده اولیه مصرفی
۷۵	Alufin	آلومینای تابولار (با دانه بندی های مختلف)
۱۰	Alcoa (CTC-20)	آلومینای رکتیو
۱۵	-	سیمان دیرگداز اسپینلی
۰/۱	SKW (FS 20)	افزودنی

با انجام لرزش داخل قالب ها بخوبی پر و سطح آنها صاف شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت نمونه ها از قالب باز و در ۱۱۰ °C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. در وسط تمامی نمونه ها حفره ای با قطر ۱/۵ و ارتفاع ۴ سانتیمتر ایجاد شد. سپس در داخل حفره ایجاد شده مقدار ۱۵ گرم سرباره فولادسازی (بصورت پودر شده با نسبت C/S= ۲/۶) قرار داده شد. پودر سرباره به کمک فشار سمبه بصورت فشرده شده در داخل حفرات قرار داده شد. نمونه های آماده شده در کوره الکتریکی با دمای ۱۵۵۰ °C به مدت ۳ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. پس از سرد شدن نمونه ها از وسط برش زده شدند و سپس به کمک میکروسکپ نوری وضعیت خوردگی هر نمونه مورد ارزیابی دقیق قرار گرفت. دو ناحیه مشخص جهت بررسی خوردگی نمونه ها در نظر گرفته شد. ناحیه و فاصله ای که در آن سرباره نفوذ کرده و ناحیه ای که توسط سرباره خورده شده و در آن حل شده بود. بنابراین میزان عمق نفوذ و سطح خوردگی نمونه ها برای هر نمونه توسط میکروسکپ نوری مورد ارزیابی قرار گرفت.

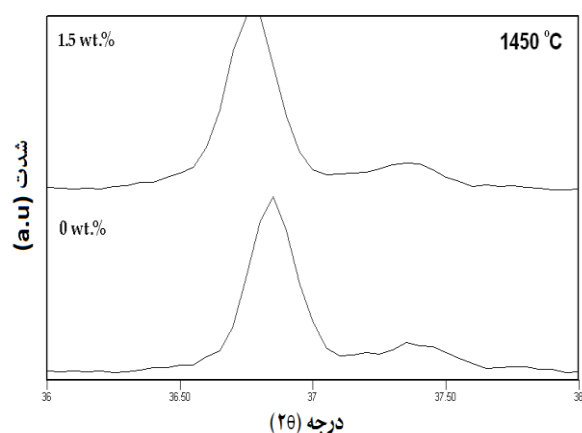
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر افزودن نانوذرات اکسید کروم بر ترکیب فازی

در شکل ۱ تاثیر مقادیر مختلف نانوذرات اکسید کروم بر فازهای تشکیل شده در سیمان ساخته شده پس از تف جوشی ارایه شده است.

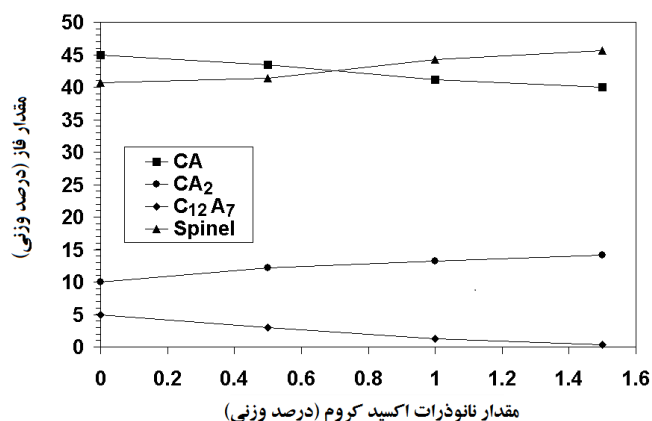
استفاده از نانوذرات اکسید کروم به دلیل کاهش مقدار فاز ماینیت می تواند باعث بهبود خواص دما بالای این نوع سیمان ها شود.

بطور کلی بر اساس قوانین ساختاری حاکم بر محلولهای جامد و در هنگام جانشینی یونها اگر یونها بیش از ۱۵ درصد اختلاف شعاع یونی داشته باشند حلالیت محدودی در یکدیگر خواهند داشت. همچنین اختلاف ظرفیتها و ساختار نیز در کاهش حلالیت تاثیر گذار است. برای بررسی تاثیر افزودن اکسید کروم بر تشکیل بیشتر فاز اسپینل، تاثیر افزودن مقدار ۱/۵ درصد وزنی این اکسید بر موقعیت پیک صفحه (۳۱۱) فاز اسپینل مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۳ نتایج آن ارائه شده است.



شکل (۳): تاثیر افزودن ۱/۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید کروم بر موقعیت پیک صفحه (۳۱۱) مربوط به اسپینل در ترکیب سیمان پس از پخت

نتایج نشان دهنده تغییر موقعیت پیک مربوط به صفحه (۳۱۱) اسپینل با افزودن نانوذرات اکسید کروم است. بطور کلی یون کروم به دلیل اندازه شعاع و ظرفیت می تواند جایگزین یون آلومینیوم در ساختار اسپینل شود. با مقایسه شعاع یونی Cr^{3+} (۰/۶۲ آنگسترم) با شعاع یونی Al^{3+} (۰/۵۳ آنگسترم) می توان مشاهده نمود که این جایگزینی باعث فاصله گرفتن یونها از یکدیگر و انبساط ساختار و در نتیجه افزایش ثابت شبکه اسپینل می شود [۱۱-۱۳]. فاصله گرفتن یونها از یکدیگر و افزایش ثابت شبکه اسپینل منجر به حرکت بهتر یونها در ساختار و در نتیجه

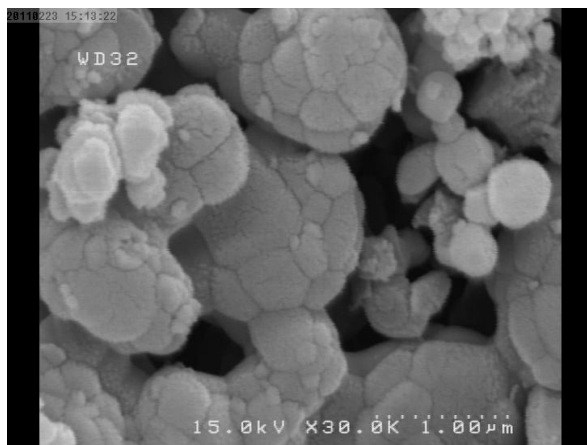


شکل (۲): تاثیر مقادیر مختلف نانوذرات اکسید کروم بر میزان فازهای تشکیل شده در ترکیب سیمان پس از پخت

بنابراین نتایج نشان می دهد که افزودن نانوذرات اکسید کروم بر میزان فازهای تشکیل شده در ترکیب سیمان تاثیر گذار است. همچنین با توجه به نتایج شکل ۱ مشخص می شود که افزودن نانوذرات اکسید کروم باعث کاهش میزان مواد اولیه باقیمانده در ترکیب سیمان بویژه اکسید منیزیم می شود. بطور کلی CA مهمترین فاز سیمان های آلومینایی است و نقطه ذوب نسبتا بالایی (۱۶۰۰ °C) دارد. همچنین این فاز نقش مهمی را در توسعه استحکام سیمان دارد. در دمای ۱۰۰۰ °C تا ۱۲۰۰ °C با Al_2O_3 واکنش می کند و باعث تشکیل فاز CA_2 می گردد. از طرف دیگر CA_2 فاز ثانویه در ترکیب سیمان آلومینایی محسوب می شود و دیرگدازتر از CA است. اما زمان بیشتری برای گیرش کامل نیاز دارد. استحکام آن نیز پس از سه روز قابل مقایسه با CA می شود. مشخص شده است که فعالیت واکنش با آب در سیمان حاصل بستگی به نسبت CA/CA_2 و همچنین به $CA/C_{12}A_7$ دارد. این فعالیت همچنین توسط اندازه ذرات سیمان و افزودنی ها تحت تاثیر قرار می گیرد [۸-۱۰]. از طرف دیگر فاز ماینیت پایین ترین نقطه ذوب (۱۴۱۵-۱۴۹۵ °C) را در بین فازهای موجود در ترکیب سیمان داراست. بنابراین وجود این فاز می تواند دیرگدازی ترکیب سیمان را کاهش دهد. همچنین به دلیل داشتن سرعت گیرش بالاتر در مقایسه با دیگر فازها می توان آنرا فاز نامطلوبی برای این نوع سیمان ها دانست. بنابراین

افزایش سرعت نفوذ می شود. CA_2 ، $C_{12}A_7$ ، اسپینل و مقادیری نیز از اکسیدهای منیزیم و آلومینیوم ناشی از مواد اولیه باقیمانده و واکنش نکرده طبق نتایج آنالیز فازی (شکل ۱) توسط آنالیز نقطه ای EDX نیز تایید شد. همچنین در بین ذرات تشکیل شده تخلخل هایی نیز دیده می شود. وجود این تخلخل ها می تواند مربوط به تجزیه دولومیت کلسینه نشده و در نتیجه خروج دی اکسید کربن از ترکیب بدنه باشد. وجود فاز شیشه ای نیز در بین ذرات کریستالی دیده می شود که می تواند باعث تف جوشی ذرات از طریق فاز مایع و در نتیجه کاهش تخلخل های بین ذرات شود. حضور این فاز شیشه ای می تواند مربوط به وجود فاز ماینیت با نقطه ذوب پایین در ترکیب باشد.

با توجه به تصاویر توده ای از ذرات کوچک بصورت مکعبی شکل در حد ابعاد متوسط یک میکرون در ترکیب دیده می شوند که با توجه به نتایج آنالیز مربوط به فاز اسپینل می باشند. در شکل های ۶ و ۷ ریزساختار ترکیبات حاوی ۱/۵ درصد نانو اکسید کروم ارایه شده است.



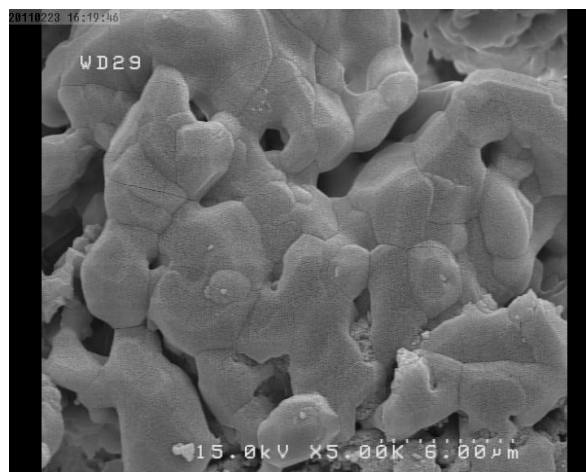
شکل (۶): تصویر میکروسکپ الکترونی مربوط به سطح شکست نمونه حاوی ۱/۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید کروم پس از پخت

با بررسی های ریزساختاری مشاهده می شود که فازهای بلوری با شکل های مختلف در ترکیب تشکیل شده اند که حضور فازهای CA ، CA_2 و اسپینل طبق نتایج آنالیز فازی (شکل ۱) توسط آنالیز نقطه ای EDX نیز تایید شد. همچنین در بین ذرات

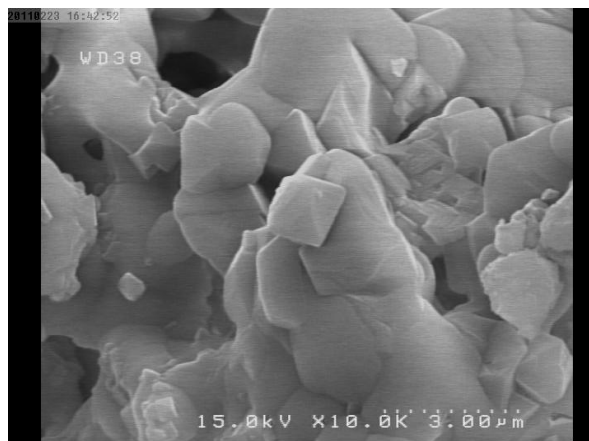
افزایش سرعت نفوذ می شود.

۲-۳- تاثیر افزودن نانوذرات اکسید کروم بر ریزساختار

در شکل های ۴ و ۵ تصاویر مربوط به سطح شکست نمونه بدون نانوذرات اکسید کروم پس از پخت در دمای $1450^{\circ}C$ ارایه شده است.



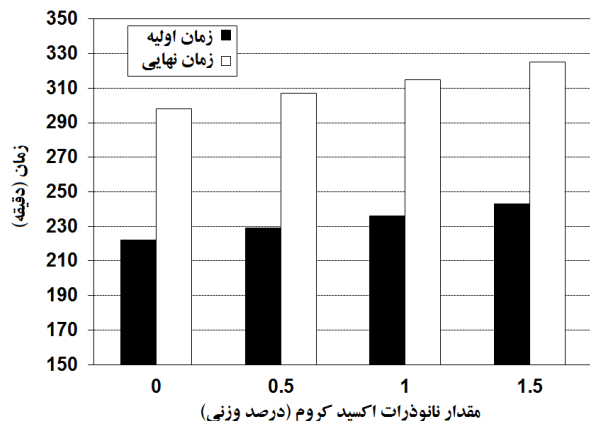
شکل (۴): تصویر میکروسکپ الکترونی مربوط به سطح شکست نمونه بدون نانوذرات اکسید کروم پس از پخت



شکل (۵): تصویر میکروسکپ الکترونی مربوط به سطح شکست نمونه بدون نانوذرات اکسید کروم پس از پخت

با توجه به تصاویر مشخص می شود که مجموعه ای از فازهای تشکیل شده در بدنه به شکل دانه هایی با اشکال مختلف به یکدیگر تف جوشی و متصل شده اند. حضور فازهای CA ،

کروم به ترکیب سیمان باعث افزایش زمان های گیرش سیمان می شود. بطور کلی نوع و میزان فازهای موجود در ترکیب سیمان حاصل تاثیر خیلی زیادی بر زمان های گیرش سیمان دارد. فاز $C_{12}A_7$ سرعت گیرش بالایی نسبت به دیگر فازهای سیمانی دارد و زمان های گیرش اولیه و نهایی آن نیز کوتاه تر است. همچنین سرعت واکنش بیشتر فاز $C_{12}A_7$ نسبت به دیگر فازها باعث می شود تا زمان گیرش اولیه و نهایی ترکیبات حاوی این فاز کوتاه تر گردد. بنابراین زمان های گیرش ترکیبات سیمان حاوی نانوذرات اکسید کروم به دلیل کاهش زیاد این فاز بیشتر می شود.

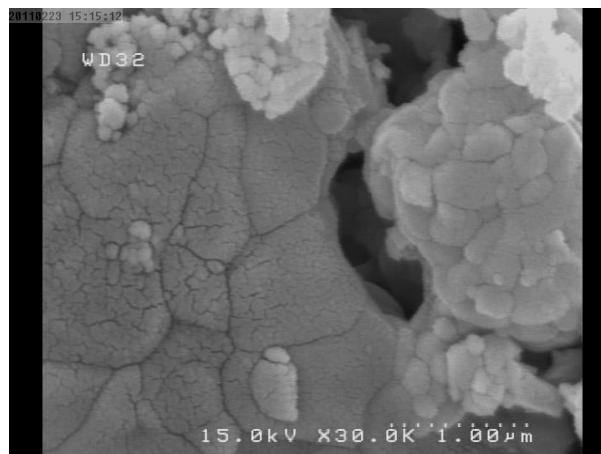


شکل (۸): تاثیر افزودنی های مختلف بر روی زمان های گیرش اولیه و نهایی سیمان

۳-۴- تاثیر افزودن نانوذرات اکسید کروم بر مقاومت در برابر خوردگی سرباره

تصاویر مربوط به نمونه های برش زده شده که تحت آزمون خوردگی سرباره قرار گرفته اند در شکل ۹ ارائه شده است. با توجه به بررسی های میکروسکوپی بر روی این نمونه ها میزان سطح خوردگی و عمق نفوذ سرباره اندازه گیری شد که نتایج آن در جدول ۵ ارائه شده است. مشاهده می شود که استفاده از نانوذرات اکسید کروم باعث بهبود مقاومت در برابر نفوذ و خوردگی سرباره می شود. بطور کلی مقاومت در برابر سرباره به ترکیب شیمیایی دیرگداز و سرباره و همچنین به شرایط انجام

تشکیل شده تخلخل های زیادتری نیز نسبت به ترکیب بدون نانوذرات اکسید کروم دیده می شود. وجود تخلخل های بیشتر می تواند مربوط به عدم وجود فاز ماینیت و در نتیجه عدم وجود فاز شیشه ای در ترکیب بدنه باشد. همچنین افزودن نانوذرات اکسید کروم باعث شده است تا توده های ذرات مکعبی شکل اسپینل بیشتری در ترکیب سیمان تشکیل شود.



شکل (۷): تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به سطح شکست نمونه حاوی ۱/۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید کروم پس از پخت

همچنین با توجه به تصاویر ارائه شده استفاده از نانوذرات اکسید کروم باعث شده است تا در سطح ذرات و فازهای تشکیل شده ترک های بسیار ریزی تشکیل شود که احتمالاً می تواند به نفوذ این اکسید به داخل ذرات سیستم و تغییر مدول الاستیک فازهای مختلف مربوط باشد. تفاوت در مدول الاستیک فازهای مختلف نیز باعث ایجاد ترک های ریز سطحی می شود. این ترکها می توانند به خردایش و آسیاب بهتر و راحت تر سیمان تهیه شده بسیار کمک کنند.

۳-۳- تاثیر افزودن نانوذرات اکسید کروم بر زمان های گیرش

در شکل ۸ تاثیر افزودن درصد های مختلف نانوذرات اکسید کروم بر روی زمان های گیرش اولیه و نهایی ترکیب سیمان ارائه شده است. با توجه به نتایج شکل ۸ با افزودن نانوذرات اکسید

سیمان می شود که افزایش مقدار فاز اسپینل می تواند به بهبود مقاومت در برابر خوردگی کمک کند. همچنین افزودن نانوذرات اکسید کروم باعث شده تا مقدار فاز ماینیت کاهش زیادی داشته باشد. این فاز با نقطه ذوب پایین تر نسبت به دیگر فازها در ترکیب می تواند با ذوب شدن در دمای آزمایش باعث افزایش میزان نفوذ و خوردگی ترکیب شود. بنابراین با اضافه شدن نانوذرات اکسید کروم و در نتیجه کاهش فاز ماینیت مقاومت در برابر خوردگی نیز بیشتر می شود.

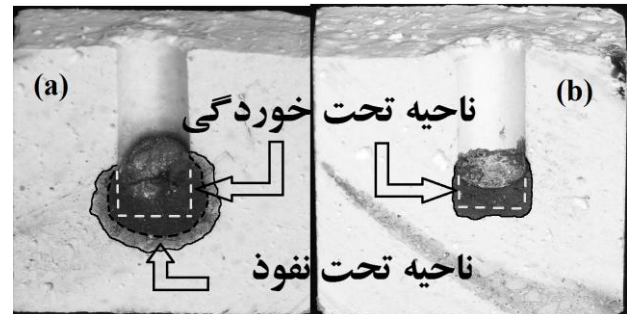
۴- نتیجه گیری

در این تحقیق تاثیر افزودن نانوذرات اکسید کروم بر خواص سیمان های آلومینایی حاوی اسپینل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن نانوذرات اکسید کروم تاثیر زیادی بر میزان فازهای تشکیل شده در ترکیب دارد. نانوذرات اکسید کروم با ایجاد جاهای خالی کاتیونی باعث افزایش سرعت نفوذ و تشکیل مقدار بیشتری از فازهای اسپینل و دی آلومینات کلسیم می شود. از طرف دیگر افزودن نانوذرات اکسید کروم باعث کاهش فازهای آلومینات کلسیم و ماینیت می شود. کاهش مقدار فاز ماینیت منجر به افزایش زمان های گیرش سیمان می شود. همچنین به دلیل افزایش میزان فاز اسپینل و کاهش میزان فاز ماینیت مقاومت در برابر خوردگی سرباره ترکیب بهبود می یابد.

۵- مراجع

- [1] Banerjee, S. Das, S. Misra & S. Mukhopadhyay, "Structural Analysis on Spinel ($MgAl_2O_4$) for Application in Spinel-Bonded Castables", *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 381-390, 2009.
- [2] N. M. Khalil, M. B. Hassana, E. M. M. Ewaisb & F. A. Saleha, "Sintering, Mechanical and Refractory Properties of MA Spinel Prepared Via Co-Precipitation and Sol-Gel Techniques", *Journal of Alloys and Compound*, Vol. 496, pp. 600-607, 2010.

آزمون همانند درجه حرارت بستگی دارد. گزارش شده است که اسپینل می تواند باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی سرباره شود که این افزایش به ساختار نسبتا باز اسپینل نسبت داده می شود. اسپینل به لحاظ ساختاری دارای جاهای خالی هشت وجهی و چهار وجهی زیادی است. به دلیل وجود همین جاهای خالی کاتیون های موجود در ترکیب سرباره همانند Fe و Mn می توانند به داخل این مکان های خالی نفوذ کنند و اسپینل مخلوطی همانند $(Mg, Mn, Fe)O(Fe, Al)_2O_3$ را تشکیل دهند. با خروج این کاتیون ها از ترکیب سرباره غلظت SiO_2 در سرباره افزایش می یابد که باعث می شود تا گرانیوی و دمای ذوب ترکیب مذاب سرباره در نزدیکی سطح دیرگداز بطور موضعی افزایش یابد. بدین ترتیب خاصیت خوردگی مذاب کمتر و مقاومت به خوردگی آن بهبود می یابد [۵-۷].



شکل (۹): تصویر سطح مقطع ترکیب دیرگداز ریختنی پس از تست خوردگی سرباره: (الف): بدون افزودنی، (ب): حاوی نانوذرات اکسید کروم

جدول (۵): مقایسه میزان عمق نفوذ و میزان خوردگی خمیر سیمان بدون نانوذرات اکسید کروم و حاوی ۱/۵ درصد وزنی پس از تست خوردگی سرباره

میزان سطح خوردگی (mm^2)	متوسط عمق نفوذ (mm)	ترکیب خمیر سیمان
۹/۰۹	۶	بدون افزودنی
۵/۱۵	۰/۱	حاوی ۱/۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید کروم

با توجه به نتایج آنالیز فازی (شکل ۱) استفاده از نانوذرات اکسید کروم باعث افزایش مقدار اسپینل آلومینات منیزیم در ترکیب

- [8] A .H. De Aza, P. Pena, M. A. Rodriguez, R. Torrecillas & S. De Aza, "New Spinel-Containing Refractory Cements", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, pp. 737–744, 2003.
- [9] A .E. Lavat, M. C. Grasselli & E. G. Lovecchio, "Effect of α and γ Polymorphs of Alumina on the Preparation of $MgAl_2O_4$ -Spinel-Containing Refractory Cements", *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 15-21, 2010.
- [10] M. R. Pouyamehr, Z. A. Nemati, M. A. Faghihi Sani & R. Naghizadeh, "The effect of dolomite type and Al_2O_3 content on the phase composition in aluminous cements containing spinel", *Ceramics-Silikáty*, Vol. 55, pp. 169-175, 2011.
- [11] M. F. Zawrah, "Investigation of Lattice Constant, Sintering and Properties of Nano Mg–Al Spinel", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 382, pp 362–370, 2004.
- [12] Ganesh, S. Bhattacharjee, B. P. Saha, R. Johnson & Y. R. Mahajan, "A New Sintering Aid for Magnesium Aluminate Spinel", *Ceramics International*, Vol. 27, pp. 773–779, 2001.
- [13] Y. Okuyama, N. Kurita & N. Fukatsu, "Defect Structure of Alumina-Rich Nonstoichiometric Magnesium Aluminate Spinel", *Journal of Solid State Ionic*, Vol. 177, pp. 59-64, 2006.
- [3] L. A. Díaz, R. Torrecillas, "Hot bending strength and creep behavior at 1000–1400 °C of high alumina refractory castables with spinel, periclase and dolomite additions", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, pp. 53–58, 2009.
- [4] L. A. Díaz, R. Torrecillas, A. H. de Aza, P. Pena & S. De Aza, "Alumina-rich refractory concretes with added spinel, periclase and dolomite: A comparative study of their microstructural evolution with temperature", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, pp. 1499–1506, 2005.
- [5] I .Ganesh, S. Bhattacharjee, B. P. Saha, R. Johnson, K. Rajeshwarib, R. Senguptab, M. V. R. Raob & Y. R. Mahajana, "An Efficient $MgAl_2O_4$ Spinel Additive for Improved Slag Erosion and Penetration Resistance of High- Al_2O_3 and MgO–C Refractories", *Ceramics International*, Vol. 28, pp. 245–253, 2002.
- [6] S. A. Abo-El-Enein, M. M. Abou-Sekkina, N. M. Khalil & O. A. Shalma, "Microstructure and Refractory Properties of Spinel Containing Castables", *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 1711–1717, 2010.
- [7] N. M. A. Khalil, S. A. S. El-Hemaly & L. G. Girgis, "Aluminous Cements Containing Magnesium Aluminate Spinel from Egyptian Dolomite", *Ceramics International*, Vol. 27, pp. 865–873, 2001.