بررسی تاثیر مواد افزودنی ضد انعقاد و مقدار SiC بر خواص دیرگدازهای ریختنی کم سیمان دارای سیستم نصب نوسانی در سیستم Al_2O_3-SiC

جمیله عظیمی[۱*]، داوود عظیمی[۲]، ساسان اطرج[۳]، زیارتعلی نعمتی[۴]

[۱] کارشناسی ارشد، شرکت فرانسوز یزد، شهرک صنعتی، یزد
[۲] کارشناسی، دانشگاه آزاد، یزد
[۳] استادیار، دانشکده فنی ، دانشگاه شهرکرد
[۴] دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۸/۲/۲۰، تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده: ۱۳۸۸/۸/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۱۲/۱

چکیده در این کار تحقیقاتی تاثیر نوع و مقدار مواد افزودنی ضد انعقاد مناسب و همچنین مقدار SiC بر خواص دیرگدازهای ریختنی کم سیمان در سیستم Al_2O_3-SiC با نصب نوسانی مورد بررسی قرار گرفته است. به این منظور از توزیع دانه‌بندی ثابت مطابق فرمول آندریازن با مقدار q برابر با ۰/۲۸ استفاده شده و اثر افزودنی‌های ضد انعقادی همانند تری پلی فسفات سدیم، پلی اکریلات سدیم و پلی کربوکسیلات اتر بر خواص جریان یابی، خواص فیزیکی و مکانیکی و همچنین ریزساختار این نوع دیرگدازهای ریختنی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که نوع و میزان مواد افزودنی ضد انعقاد تاثیر زیادی بر روی خواص این نوع دیرگدازهای ریختنی دارد. با استفاده از افزودنی‌های ضد انعقاد مناسب (پلی‌کربوکسیلات اتر با مقدار ۰/۰۶٪) می‌توان به ترکیب دیرگداز ریختنی Al_2O_3-SiC با سیستم نصب نوسانی و با خواص مناسب فیزیکی و مکانیکی دست یافت. افزایش مقدار SiC نیز باعث کاهش میزان جریان یابی، چگالی و استحکام مکانیکی این نوع بدنه‌ها می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: دیرگداز ریختنی، آلومینا-کاربید سیلیسیم، کم سیمان، نصب نوسانی، افزودنی‌ها

The Effect of Deflocculants Type and SiC Content on the Properties of Al_2O_3-SiC Low-Cement Vibration Refractory Castables

J. Azimi[1], D. Azimi[1], S. Otroj[2] and Z. A. Nemati[3]

[1] *Yazd Faranasooz. Co., Yazd, Iran.*
[2] *Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.*
[3] *Faculty of Materials Engineering, Sharif University, Tehran, Iran*

Abstract In this research, the effect of deflocculants type and SiC content on the properties of Al_2O_3-SiC low-cement vibration refractory castables has been studied. For this reason, particle size distribution was formulated according to Andreasen's model with q=0.28. Then, three deflocculating agents such as TPP, PAA and PCE have been used and their effects on the flow ability, physical and mechanical properties, and microstructure of these refractory castables have been evaluated. The results showed that type and content of deflocculants used have a great effect on the properties of these refractory castables. By use of proper deflocculant such as PCE (0.06 wt.%), Al_2O_3-SiC low-cement refractory castables with suitable physical and mechanical properties can be obtained. On the other hand, increasing of SiC content can reduce flow ability, density and mechanical strength of these refractory castables.

Keyword: Refractory Castable, Alumina-Silicon carbide, Low-cement, Vibrocast, Additives.

* عهده‌دار مکاتبات
نشانی: یزد، شهرک صنعتی، شرکت فرانسوز یزد
تلفن: ۰۹۱۲۵۷۰۹۰۶۳، **دورنگار:** -، **پیام‌نگار:** *azimija@gmail.com*

۱- مقدمه

توسعه تکنولوژی‌های جدید جهت تولید فولاد در ارتباط نزدیکی با توسعه مواد دیرگداز مناسب و دارای کیفیت بالا قرار دارد که در این راستا همواره توجه ویژه‌ای به مواد دیرگداز یکپارچه بویژه دیرگدازهای ریختنی وجود داشته است. مزایای دیرگدازهای یکپارچه باعث افزایش تمایل به مصرف این گروه از مواد و جایگزینی تدریجی آنها بجای دیرگدازهای شکل دار شده است [۴-۱]. دیرگدازهای ریختنی کم سیمان در سیستم AL_2O_3 - SiC به دلیل حضور SiC خواص و کاربردهای ویژه ای را به خود اختصاص داده‌اند. SiC ویژگی‌های منحصربفرد زیادی دارد مثل هدایت حرارتی بالا، انبساط حرارتی پایین و فعالیت کم با سرباره که در مواد اولیه اکسیدی معمول پیدا نمی شود. بنابراین SiC بعنوان ماده اولیه اصلی در ساخت دیرگدازهای در معرض شرایط شدید واکنش با سرباره و پوسته ای شدن، به مدت چندین سال استفاده شده است. اهمیت SiC در دیرگدازهای یکپارچه در قرن گذشته که در آن جرم کوبیدنی و نسوزهای پلاستیک تولیدات اصلی بودند تا زمان حال که در آن جرم‌های کم سیمان تولیدات اصلی هستند، تغییر نکرده است. به‌طورکلی دیرگدازهای ریختنی حاوی SiC از مقاومت سایشی بالایی نسبت به دیرگدازهای کم سیمان آلومینایی برخوردار می‌باشند. همچنین این دیرگدازها در برابر حملات شیمیایی مقاومت بالایی داشته که این عامل خود باعث افزایش مقاومت سایشی می شود. SiC بندرت توسط سرباره فولاد تر می‌شود و در مقایسه با اکسیدها به دلیل واکنش کمتر با سرباره مقاومت بیشتری به خوردگی در برابر سرباره نشان می‌دهد. برای مثال آلومینا کاربرد زیادی در ساخت دیرگدازها دارد اما به آسانی با سرباره واکنش می‌دهد زیرا توسط سرباره‌تر می‌شود.

دیرگدازهای ریختنی کم سیمان در سیستم Al_2O_3-SiC به دلیل دارا بودن خواص مناسب و برتر نسبت به دیرگدازهای دیگر به‌عنوان لایه‌های دیرگداز در صنایع مختلف همانند تولید آهن و فولاد و کوره های عملیات حرارتی غیر مستقیم کاربرد گسترده ای دارند. همچنین کاربرد دیگر آن در دیواره و بدنه دودکش و کوره‌های زباله سوز می‌باشد، البته از انواع دیگر آن می‌توان در قسمت پیش گرمکن کوره‌های سیمان، سلول‌های احیاء پاتیل‌های ذوب آلومینیوم و هم چنین در صنایع تولید فلزات رنگی استفاده کرد. میزان ذرات SiC تأثیر بسیار زیادی بر خواص این نوع دیر گدازهای ریختنی به‌ویژه خواص جریان یابی آن دارد. به دلیل ماهیت شیمیایی این ذرات و آبگریز بودنشان، با افزایش میزان این ذرات در ترکیب، میزان جریان یابی دیرگداز ریختنی کاهش می‌یابد و باید از مواد افزودنی ضد انعقاد و پراکنده ساز مناسب بدین منظور استفاده نمود [۱۰-۴]. در این پژوهش با فرض ثابت بودن مواد اولیه مصرفی، تأثیر نوع و مقدار مواد افزودنی ضد انعقاد مناسب بر خواص دیرگدازهای ریختنی کم سیمان در سیستم Al_2O_3-SiC با نصب نوسانی مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور تأثیر چهار ماده افزودنی بنام های پلی اکریلات سدیم، پلی کربوکسیلات اتر و تری پلی فسفات سدیم بر خواص این نوع دیرگدازها شامل میزان خودجاری بودن، چگالی، استحکام فشاری سرد و همچنین ریزساختار مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین تاثیر مقدار SiC بر رفتار جریان- یابی و خواص فیزیکی و مکانیکی این نوع بدنه‌ها در دماهای مختلف نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

۱-۲-مواد اولیه و فرمولاسیون

نوع مواد اولیه و ترکیب مورد استفاده برای دیرگدازهای ریختنی در سیستم Al_2O_3-SiC و همچنین ویژگی مواد افزودنی مورد استفاده به‌ترتیب در جداول ۲ و ۱ ارائه شده است.

جدول۱. مواد اولیه و ترکیب مورد استفاده [۱۰]

مواد اولیه مصرفی و شرکت سازنده		Wt %
Tabular alumina	Alufin	60
SiC	China origin	20
Reactive alumina	Alcoa chemicals,CTC 20	10
Calcium aluminate cement	Lafarge, Secar 71	5

جدول۲. خواص و ویژگی‌های افزودنی های مورد مصرف

نام افزودنی	علامت اختصاری	نوع افزودنی	شرکت سازنده
پلی کربوکسیلات اتر Castament FS20	PCE	یونی	SKW
تری پلی فسفات سدیم	TPP	یونی	MERC
پلی اکریلات سدیم Darvan 7S	PAA	یونی	Vanderbilt

از مدل آندریازن اصلاح شده بصورت رابطه زیر برای محاسبه توزیع اندازه ذرات استفاده گردید.

$$CPFT[Modified\ Anderson] = (d^q - d_m^q) / (D^q - d_m^q) \times 100 \quad \text{(معادله ۱)}$$

در معادله ۱ CPFT: درصد تجمعی ذرات کوچکتر از اندازه d، d: اندازه ذرات، d_m: اندازه کوچکترین ذرات در توزیع یا حداقل اندازه ذرات، D: اندازه بزرگترین ذرات در توزیع و q: ضریب توزیع می‌باشد. در این محاسبه حداقل اندازه ذرات $0/05\ \mu m$، ماکزیمم اندازه دانه‌ها 5mm و ضریب توزیع برابر ۰/۲۸ در نظر گرفته شد. جهت بررسی تاثیر مواد افزودنی مقدار SiC بطور ثابت ۲۰ درصد وزنی در نظر گرفته شد و جهت بررسی تاثیر مقدار SiC مقادیر ۱۶، ۲۰ و ۲۴ درصد در نظر گرفته شد.

۲-۲- روش آماده‌سازی و بررسی خواص نمونه‌ها

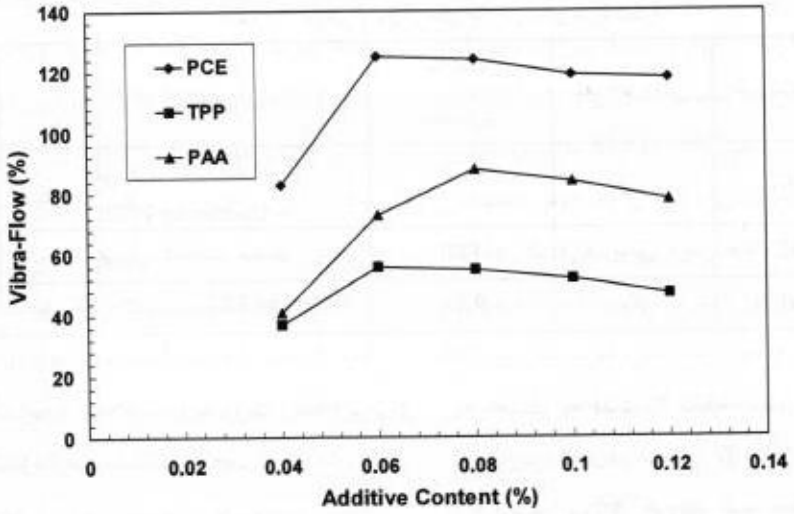
پس از مخلوط‌سازی کامل مواد اولیه در مخلوط کن (Hobart)، مقدار ۴/۸wt٪ آب مقطر بطور ثابت به هر ترکیب اضافه شد و عمل مخلوط سازی تمامی نمونه‌ها در شرایط محیطی یکسان (۲۴°C) انجام شد. مخلوط‌سازی به‌صورت خشک به مدت ۲ دقیقه انجام گرفت و سپس آب مقطر توزین شده در مدت ۳۰ ثانیه به تدریج به ترکیب اضافه گردید. پس از افزودن آب مخلوط سازی بصورت تر به مدت ۴ دقیقه انجام شد. تعیین میزان جریان‌یابی ترکیب به وسیله میز جریان مطابق استاندارد ASTM C230-90 انجام شد. سپس ترکیب حاصل با انجام ویبراسیون درون قالب‌های استاندارد ریخته و سطح آن با فویل پوشانده شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت قالب‌ها باز و نمونه‌ها در خشک‌کن با دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. تخلخل و چگالی مطابق استاندارد ASTM C20 و استحکام فشاری و خمشی سرد نیز مطابق استاندارد ASTM C133 اندازه‌گیری شد. سطح شکست نمونه‌های خشک شده پس از مانت، پولیش و پوشش طلا، با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی ساختاری قرار گرفت.

۳-نتایج و بحث

۱-۳- تاثیر افزودنی‌ها بر خواص و ریزساختار

تأثیر نوع و میزان مواد افزودنی ضد انعقاد مختلف بر میزان خود جاری بودن این نوع دیرگدازهای ریختنی در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج این شکل نشان دهنده

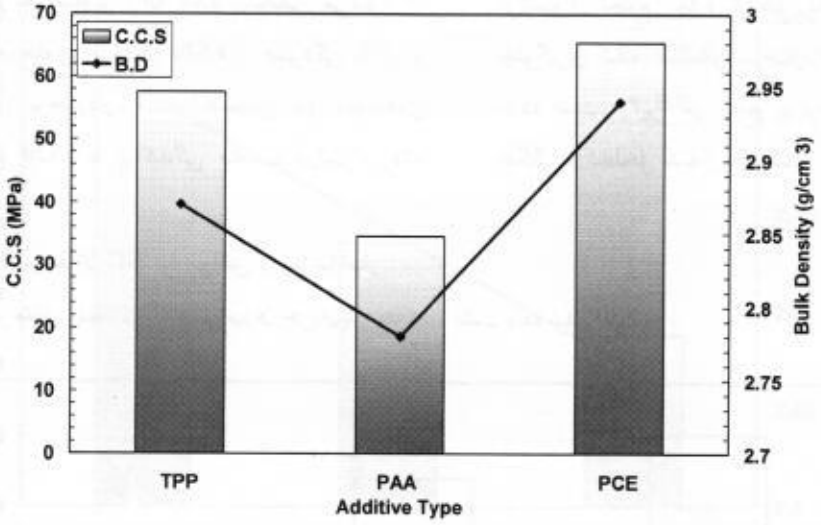
تأثیر بسیار زیاد نوع و مقدار مواد افزودنی ضد انعقاد بر خواص جریان یابی این نوع دیرگدازها است. با توجه به مقایسه بین مواد افزودنی مختلف مورد مصرف، پلی کربوکسیلات اتر با مقدار بهینه ٪ wt ۰/۰۶ مؤثرترین افزودنی در این سیستم در جهت افزایش مقدار جریان می‌باشد.



شکل ۱. تاثیر مواد افزودنی ضد انعقاد مختلف بر میزان جریان‌یابی دیرگداز ریختنی

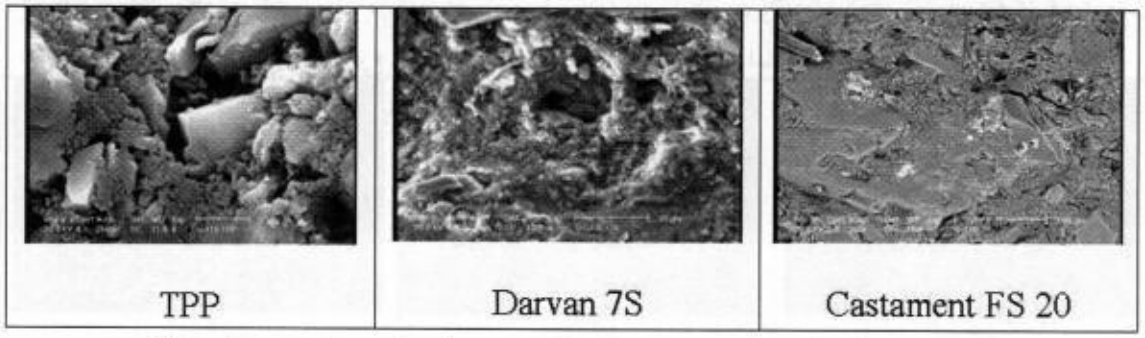
تاثیر بیشتر افزونی PCE نسبت به دو افزودنی دیگر را می‌توان به قدرت پراکندگی بیشتر آن که ناشی از نوع و شکل مولکول آن است نسبت داد [۸]. این افزودنی با ایجاد مکانیزم الکترواستریک نقش موثرتری را ایفا می‌کند. افزودنی‌های پلی کربوکسیلات اتر و پلی اکریلات سدیم به دلیل دارا بودن زنجیرهای پلیمری می‌توانند از طریق مکانیزم استریک علاوه بر مکانیزم الکترواستاتیک به پراکنده سازی بیشتر اجزاء سیستم دیرگداز مورد بررسی کمک کنند که در این میان افزودنی پلی کربوکسیلات اتر به دلیل دارا بودن زنجیرهای پلیمری بلندتر، مؤثرتر عمل می‌کند. نتایج نشان می دهند که مقادیر بهینه افزودنی TPP برابر ۰/۰۸ و Darvan 7S برابر با ۰/۰۴ درصد وزنی می‌باشد. شکل ۲ تاثیر سه نوع افزودنی ضد انعقاد مختلف با مقادیر بهینه را بر چگالی و استحکام فشاری سرد بدنه‌های دیرگداز ریختنی خشک شده در $^{\circ}C$ ۱۱۰ نشان می‌دهد.

افزودنی پلی اکریلات سدیم نیز تا حدی در این سیستم مؤثر عمل نموده و افزودنی تری پلی فسفات کمترین تأثیر را داشته است.



شکل ۲. تاثیر مقدار بهینه افزودنی های ضد انعقاد مختلف بر چگالی و استحکام فشاری سرد بدنه دیرگداز ریختنی پس از خشک شدن در دمای ۱۱۰ °C

با توجه به نتایج چگالی و استحکام فشاری سرد نمونه حاوی افزودنی ضد انعقاد FS20 بیشتر از چگالی نمونه‌های حاوی افزودنی دیگر می باشد. اثر بیشتر افزودنی ضد انعقاد FS20 در پراکنده سازی ذرات ترکیب نسبت به دو افزودنی دیگر را می‌توان مهمترین دلیل این افزایش در نظر گرفت. با توجه به نتایج شکل ۱ مشخص می‌شود که هرچقدر میزان جریان یابی ترکیب بیشتر باشد چگالی و استحکام بدنه ریختنی آن نیز بیشتر خواهد بود. مواد افزودنی مؤثر با افزایش بار سطحی ذرات باعث جداشدن آنها از یکدیگر و شکسته شدن آگلومره ها می‌گردند. به این ترتیب آب محبوس بین ذرات آزاد می گردد و جریان‌یابی ترکیب افزایش می‌یابد و ترکیب با مقدار آب مصرفی کمتری می‌تواند جریان مناسب برای پر کردن قالب را بدست آورد. مصرف آب کمتر در دیرگداز ریختنی نیز منجر به بهبود خواصی همانند استحکام می‌شود. بنابراین افزودنی پلی کربوکسیلات اتر با مصرف آب کمتر باعث ایجاد بدنه هایی با استحکام های بالاتر گردیده است. در تصاویر ارایه شده در شکل ۳ ریزساختار بدنه دیرگداز ریخته شده حاوی مقادیر بهینه افزودنی‌های مختلف نشان داده شده است.

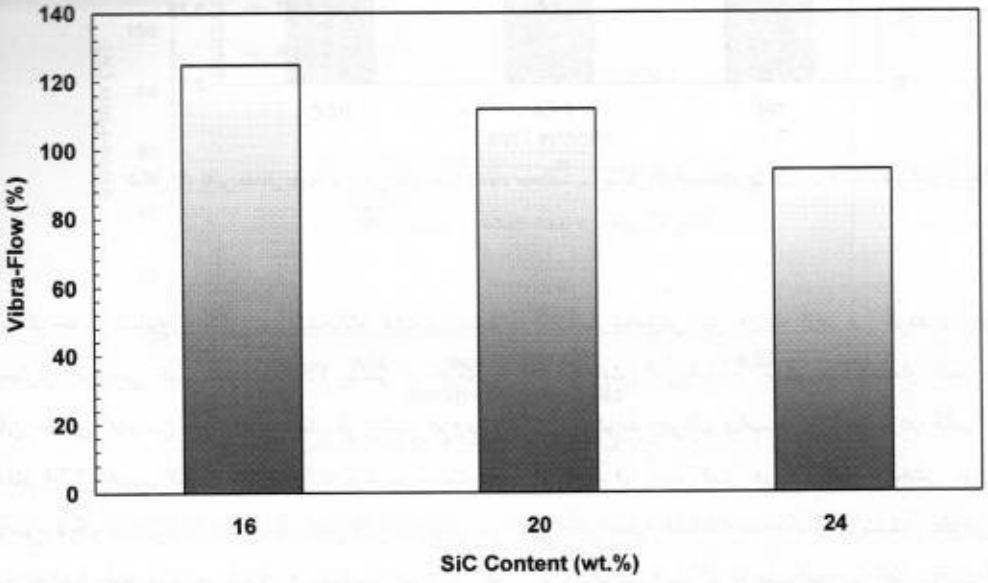


شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی بدنه دیرگداز ریختنی حاوی مقادیر بهینه افزودنی های ضد انعقاد پس از خشک شده در ۱۱۰ °C

با توجه به تصاویر ارایه شده مشخص می‌شود که ریزساختار بدنه حاوی افزودنی FS20 از فشردگی بالاتر و تخلخل کمتری برخوردار است. همچنین در نمونه‌های حاوی افزودنی FS20 با پراکندگی مناسب ذرات ریزدانه ترکیب از تجمع آنها و تشکیل آگلومراسیون تا حد زیادی جلوگیری شده است و ساختار تقریبا یکنواختی را ایجاد کرده است. این امر نتایج مربوط به تاثیر افزودنی‌ها بر چگالی و تخلخل بدنه ریخته شده را تایید می‌کند.

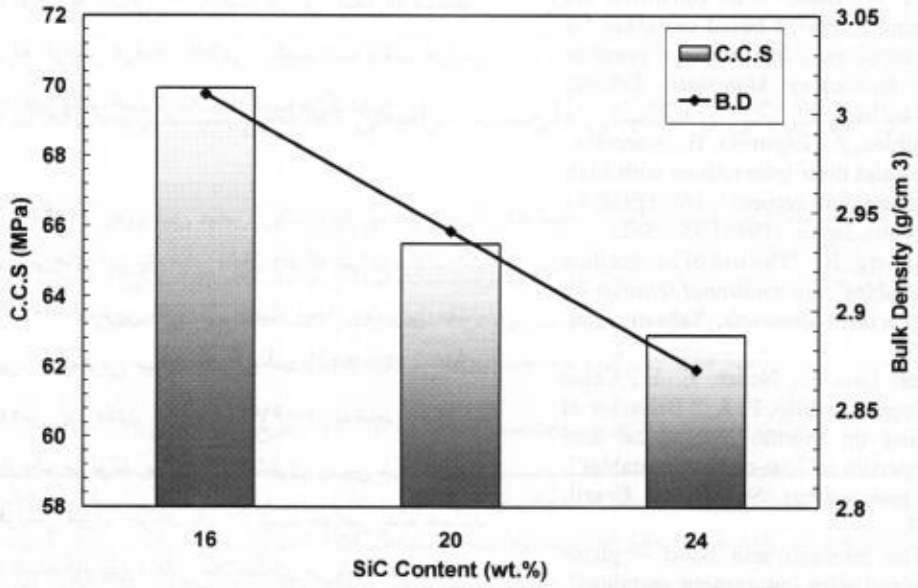
۳-۳- بررسی تاثیر میزان SiC بر خواص و ریزساختار

در شکل ۴ تاثیر مقادیر مختلف SiC بر میزان جریان‌یابی ترکیب نشان داده شده است.



شکل ۴. تاثیر میزان SiC بر میزان جریان یابی دیرگداز ریختنی مورد بررسی

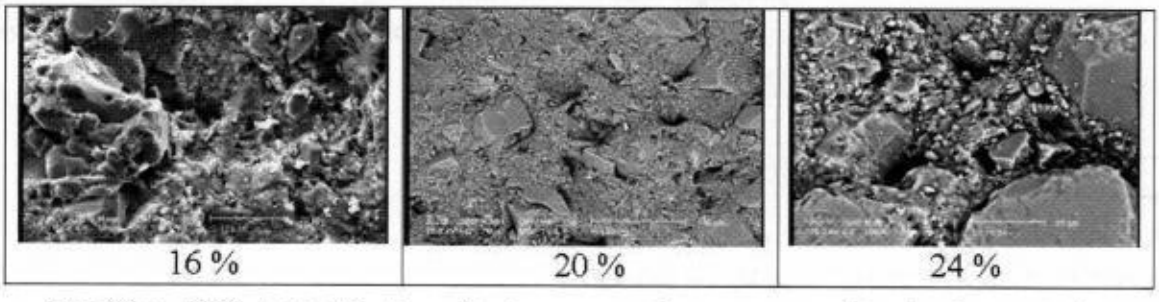
به‌طورکلی میزان جریان یابی دیرگداز ریختنی به نوع و میزان اگریگیت مصرفی نیز وابسته است با توجه به نتایج شکل ۴ با افزایش میزان SiC ترکیب میزان جریان‌یابی دیرگداز ریختنی کاهش یافته است. در این خصوص با در نظر گرفتن ماهیت شیمیایی و نوع پیوندهای شیمیایی (کووالانسی) ذرات SiC که آبگریز می‌باشند سیالیت مناسبی را در آب از خود نشان نمی‌دهند و بنابراین با ورود آن به ترکیب از میزان جریان یابی ترکیب کاسته می شود. در شکل ۵ تاثیر میزان SiC بر چگالی و استحکام فشاری سرد بدنه‌های دیرگداز ریختنی پس از خشک شدن در $110\ ^{\circ}C$ ارایه شده است.



شکل ۵. تاثیر میزان SiC بر چگالی و استحکام فشاری سرد نمونه های خشک شده در ۱۱۰ °C

با توجه به وابستگی چگالی و تخلخل باز به عواملی مثل چگالی تئوری اجزاء، توزیع اندازه ذرات، سیالیت ترکیب دیرگداز، میزان فازهای شیشه‌ای در بدنه و غیره آنچه مسلم است، با افزایش درصد ذرات SiC در نمونه‌ها، میزان چگالی بدنه کاهش و میزان تخلخل افزایش می‌یابد. با افزایش میزان SiC چگالی بالک کاهش یافته است. این موضوع با توجه به سبک‌تر بودن دانه‌های SiC نسبت به آلومینا و همچنین کاهش میزان جریان یابی ترکیب دیرگداز ریختنی قابل توجیه می‌باشد. دلیل کاهش استحکام‌های بدنه در بدنه خشک شده در ۱۱۰° C حضور SiC در ساختار می‌باشد. به علت اینکه SiC با مواد زمینه پیوند شیمیایی برقرار نمی‌کند و باعث عدم برقراری اتصالات قوی ناشی از سینترینگ قسمت‌های دیگر بدنه می‌شود در نتیجه کاهش استحکام را باعث می‌گردد. همچنین با توجه به نتایج شکل ۵ با افزایش میزان SiC مقدار استحکام فشاری سرد ترکیب کاهش یافته است. در حقیقت چون دانه‌های SiC بدون انجام واکنش درون نمونه تهیه شده باقیمانده و در حقیقت پیوند شیمیایی تشکیل نداده‌اند، بنابراین اثر منفی بر میزان استحکام داشته‌اند.

در تصاویر ارایه شده در شکل ۶ ریزساختار بدنه دیرگداز ریخته شده حاوی مقادیر مختلف SiC نشان داده شده است.



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی بدنه دیرگداز ریخته شده حاوی مقادیر مختلف SiC (بزرگنمایی Exp 20µm, 2000)

با توجه به تصاویر ارایه شده در این شکل‌ها مشخص می شود که افزایش درصد SiC در ترکیب بدنه باعث افزایش تخلخل و غیر یکنواخت‌تر شدن ترکیب می‌گردد.

۴-نتیجه گیری

بررسی‌های این پژوهش نشان داد که پلی‌کربوکسیلات اتر (PCE) مناسب‌ترین افزودنی جهت ایجاد بیشترین مقدار جریان‌یابی، با کمترین میزان مصرف آب (۴/۸wt٪) می‌باشد. این افزودنی با مقدار بهینه ۰/۰۶wt٪ به‌خاطر مکانیزم الکترواستریک می‌تواند پراکندگی بیشتری را بین ذرات ایجاد کند. با افزایش میزان جریان یابی ترکیب خواص بدنه همانند چگالی و استحکام بهبود قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. میزان ذرات SiC تأثیر بسیار زیادی بر خواص دیرگدازهای ریختنی مورد بررسی به‌ویژه خواص جریان‌یابی آن دارد. با افزایش میزان ذرات SiC در ترکیب میزان جریان‌یابی دیرگداز ریختنی کاهش می‌یابد. از دلایل این امر می‌توان به ماهیت شیمیایی ذرات و آبگریز بودن آنها اشاره نمود. همچنین با اضافه شدن ذرات SiC به ترکیب دیرگداز ریختنی چگالی بدنه کاهش می‌یابد. کاهش چگالی را می‌توان به پایین‌تر بودن چگالی ذرات SiC در مقایسه با دیگر ذرات سیستم و همچنین کاهش میزان جریان‌یابی ترکیب نسبت داد.

مراجع

1. Krebs, R., "Unshaped refractory products", *International seminar on Monolithic Refractory Materials*, Tehran, Iran. (1997) 1-43.
2. Parr, C., Bier, T. A., Bunt, N. E., Spreafico, E., "Calcium aluminate cement based castables for demanding applications", *International seminar on Monolithic Refractory Materials*, Tehran, Iran. (1997) 141-152.
3. Bier, T. A., Mathieu, A., Espinosa, B., Mareelon, C., "Admixtures and their interactions with high range calcium aluminate cement", *UNITECR 95 proceedings*, Kyoto, Japan. (1995) 357-362.
4. Myhre, B., Sandberg, B., "The use of microsilica in refractory castables", *International seminar on Monolithic Refractory Materials*, Tehran, Iran. (1997) 113-140.
5. Mattos, U., Dell Oro, E., Neder, E. E., Celso Amoedo, A., Togni Cardillo, E. J., " Behavior of calcined alumina on thermo mechanical and rheological properties of low–cement castables", *UNITECR 93 proceedings*, Sau Paulo, Brazil. (1993) 728-737.
6. Myhre, B., "Hot strength and bond – phase reaction in low and ultra low cement castables", *UNITECR 93 proceedings*, Sau Paulo, Brazil. (1993) 583-594.
7. Sen, S., Chowdhury, A., Roy, S. K. C., Ghosh, K. S., "Comparative evaluation of fracture and thermal shock behavior of conventional low cement and ultra low cement castables", *UNITECR 97 proceedings*, New Orleans, USA, (1997) 53-62.
8. Li, Z., Zhang, S., Zhou, N., Ye, G., "Difference in dispersing effect between organic and inorganic deflocculants in castables", *UNITECR 97 proceedings*, New Orleans, USA. (1997) 1355-1361.
9. Wohrmeyer, C., Valdelievre, B., Simonin, F., Parr, C., "Mechanisms to improve the strength development in calcium aluminate cement bonded alumina castables", *UNITECR 2003 proceedings*, Osaka, Japan. (2003) 647-650.
10. Sulkowski, M., "Corundum-SiC Monolithic for Indirect Heat Tunnel Kiln", *Interceram*, SPECIAL ISSUE. (1988) 140-143.