

# چگونه در دیرگدازها زمینه مولایتی ایجاد کنیم؟



محمدحمید وکیل نژاد<sup>۱</sup>، حسن بداغی<sup>۲</sup>، محسن امین<sup>۳</sup>

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی نانوفناوری- نانومواد دانشگاه علم و صنعت ایران و کارشناس تحقیق و توسعه شرکت دانش بنیان گروه پاترون
- ۲- مدیر تحقیق و توسعه شرکت دانش بنیان گروه پاترون
- ۳- مدیر طراحی محصول و کنترل کیفیت شرکت دانش بنیان گروه پاترون

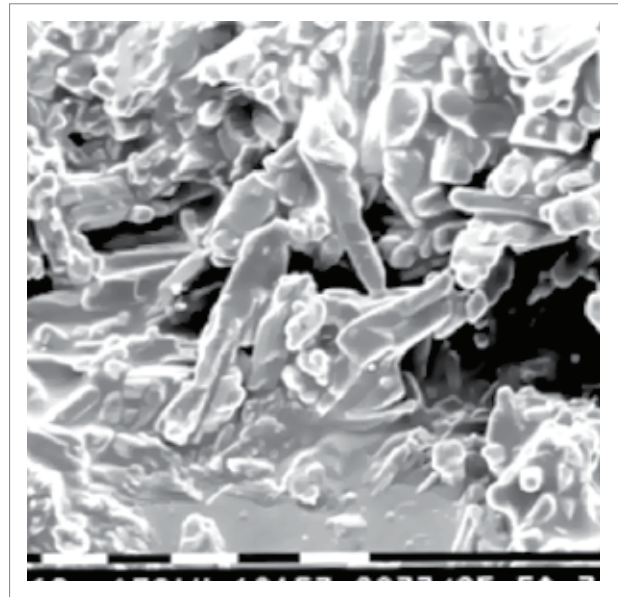
پست الکترونیک نویسنده مسئول: h.vakilnejad@patron.group

## مقدمه

در مقاله قبلی با عنوان “جرم ریختنی بسازیم”، به دنبال ساخت جرم های ریختنی متناسب رفتیم و اثر مثبت میکروسیلیس بر روی خواص جریان پذیری را بررسی کردیم. با توجه به اینکه میکروسیلیس، نه تنها بر جریان یابی و فشردگی تأثیر دارد بلکه بر خواص دمای بالا مثل استحکام گرم هم تأثیر میگذارد، در مقاله پیش رو افزودن میکروسیلیس با درصدهای نسبتاً بالا خواص بهتری در جرم ریختنی آلومینوسیلیکاتی ایجاد کرده است. همچنین این مقاله نشان می دهد که جایگزینی میکروسیلیس با راکتیو آلومینا ممکن است همیشه ایده جالبی نباشد.

1-Let's make a mullite matrix, Published in Refractories Applications and News, in press.Elkem Materials P.O. Box 8126 Vaagsbygd, 4675 Kristiansand, Norway, “Refractories Applications and News” vol 3) 13)May/June 2008 p. 25-16.

برای شروع، به تصویر زیر نگاه کنید:



به عنوان باندینگ تشکیل می گردد و خوشبختانه در نهایت خواص فیزیکی مطلوب و خواص مینرالوژیکی مناسب در دمای کاربرد حاصل می گردد. اگر ترکیب شیمیایی فاز پیوند نادرست باشد نتیجه ممکن است نا امید کننده باشد به طوریکه باعث نرم شوندگی و تخریب نسوز در دماهای پایین تر از دمای نسوزندگی پیش بینی شده از قبل باشد. اگر تشکیل سیستم پیوند با تشکیل فاز مولایت صورت گیرد، دمای نرم شوندگی نسوز چندین درجه سانتیگراد بالاتر می رود و معمولاً عمر نسوز افزایش می یابد.

## فرضیات بارز:

در این مقاله، فرضیات بر این اساس است که جرم ریختنی دیرگداز بر پایه اگریتی های آلومینوسیلیکاتی با ذرات آلومینای ریز دانه و میکروسیلیس به همراه سیمان می باشد. پارامترهای متغیر در این آزمایش میکروسیلیس و سیمان است و همچنین فرض بر این است که همیشه مقدار کافی آلومینا برای واکنش تشکیل مولایت وجود دارد.

منابع اصلی آلومینا مثل: کلسایند آلومینا، راکتیو آلومینا، آلومینای ذوبی سفید آسیاب شده (۷۴ میکرون)، آلومینای تابولار آسیاب شده (۴۵ میکرون) می باشد.

رس و آلومینا سیلیکات ها از گروه سیلیمانیت ها برای این فرمولاسیون مناسب نیستند زیرا دارای سیلیس مازاد هستند و بنابراین واکنش دهنده های ایده آلی برای میکرو سیلیس نمی باشند. در این مقاله از میکروسیلیس به عنوان تنها منبع تامین سیلیس استفاده شده است. اگر از ترکیبات آلومینوسیلیکات دیگر استفاده شود، بخشی از سیلیس موجود در آنها ممکن است در واکنش شرکت کند. اگرچه تخمین مقدار دقیق آن مشکل است.

در شکل ۱، دیاگرام فازی دوتایی توسط Pask و Risbud با سیستم نیمه پایدار<sup>۱</sup> نشان داده شده است. دیاگرام فازی نشان می دهد که اگر ما به مخلوط سیلیس و آلومینا حرارت بدهیم،

این کریستال ها، کریستال های مولایت هستند که بر سطح ساختار جرم ریختنی فوق کم سیمان (uLCC) بر پایه آلومینای ذوبی سفید، میکروسیلیس و فقط با ۰/۵٪ وزنی سیمان قرار دارند که پس از تست HMoR در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد در تصویر فوق نشان داده شده است. اگر درصد میکروسیلیس بسیار پایین باشد یا سیمان بالا باشد، کریستال های مولایت تشکیل نخواهند شد.

به صورت کاملاً برعکس، به جای این پیوند محکم و قوی، فاز مایعی تشکیل می شود که باعث پایین آمدن استحکام گرم می شود. علت این امر چیست؟

## دیرگداز های آلومینوسیلیکاتی

معمولاً فاز پیوندی مولایت برای خواص دما بالا مثل مقاومت در برابر شوک حرارتی و استحکام گرم مفید است. در آجر دیرگداز، پیوند قبل از نصب و مصرف تشکیل می شود. در جرم ریختنی دیرگداز، در حین حرارت دهی فازهای میانی متعددی

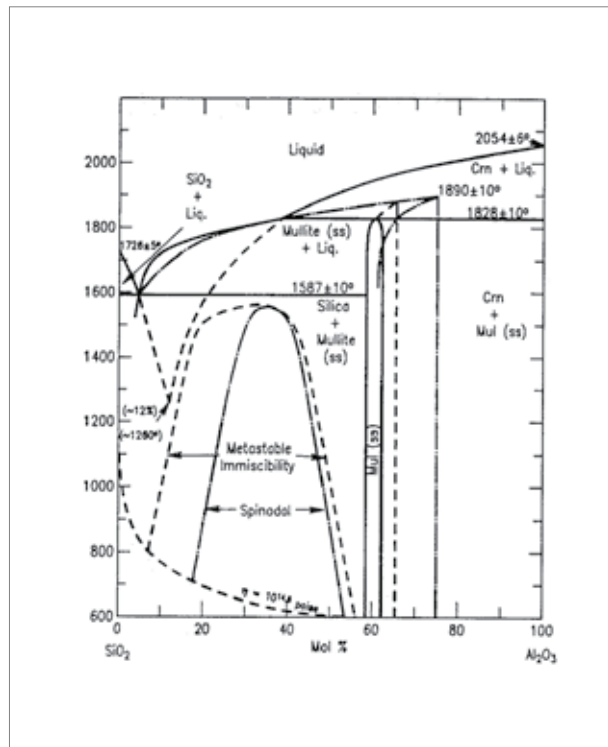
در ابتدا همه فازها در دمای ۱۳۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتیگراد مایع تشکیل و از این مایع، مولایت متبلور می‌شود. در دماهای پایین تر، این مورد فرآیند کندی ناشی از ویسکوزیته بالای شیشه سیلیکاتی است و مولایت مناسب در ابتدا پس از چند ساعت تشکیل شود. شکل ۲ وابستگی دما به جرم ریختنی با ۰/۵٪ سیمان و ۸٪ میکروسیلیس را نشان می‌دهد. جرم ریختنی برپایه آلومینای ذوبی سفید بوده و مدول گسیختگی گرم (HMoR) پس از زمان‌های مختلف ماندگاری مختلف اندازه‌گیری می‌شود.

در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد، استحکام بخشی (که به دلیل تشکیل فاز مولایت است) بیش از یک روز ادامه دارد و در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد واکنش در طی چند ساعتی در این دما تکمیل می‌شود.

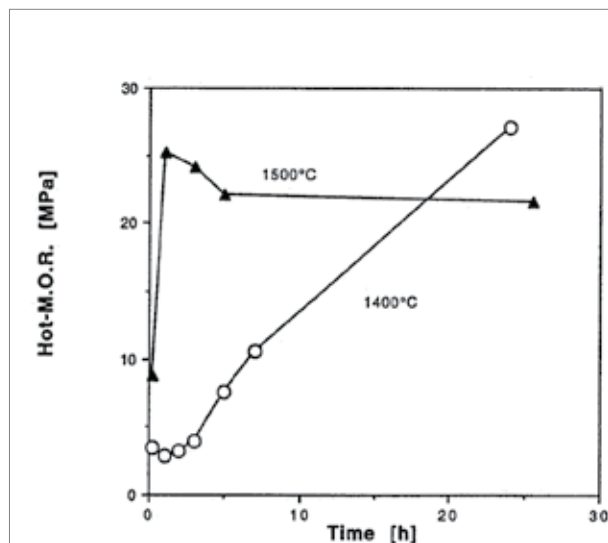
در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد داده‌های منتشر نشده نشان می‌دهد که استحکام بخشی جرم ریختنی دیرگداز با تشکیل فاز مولایت با سرعت بسیار کندی صورت می‌گیرد. چنانچه فاز پیوندی مولایت تشکیل شود، دائمی و پایدار خواهد بود.

بدین معناست که اگر مثلاً جرم ریختنی مثل شکل ۲ به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد پخت شود، سپس در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد تست HMoR انجام شود مدول گسیختگی گرم این نمونه بیشتر از نمونه‌ای است که در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت زینتر شده است. حدوداً ۲۵-۳۰ MPa احتمالاً عددی است که در این تست بدست می‌آید.

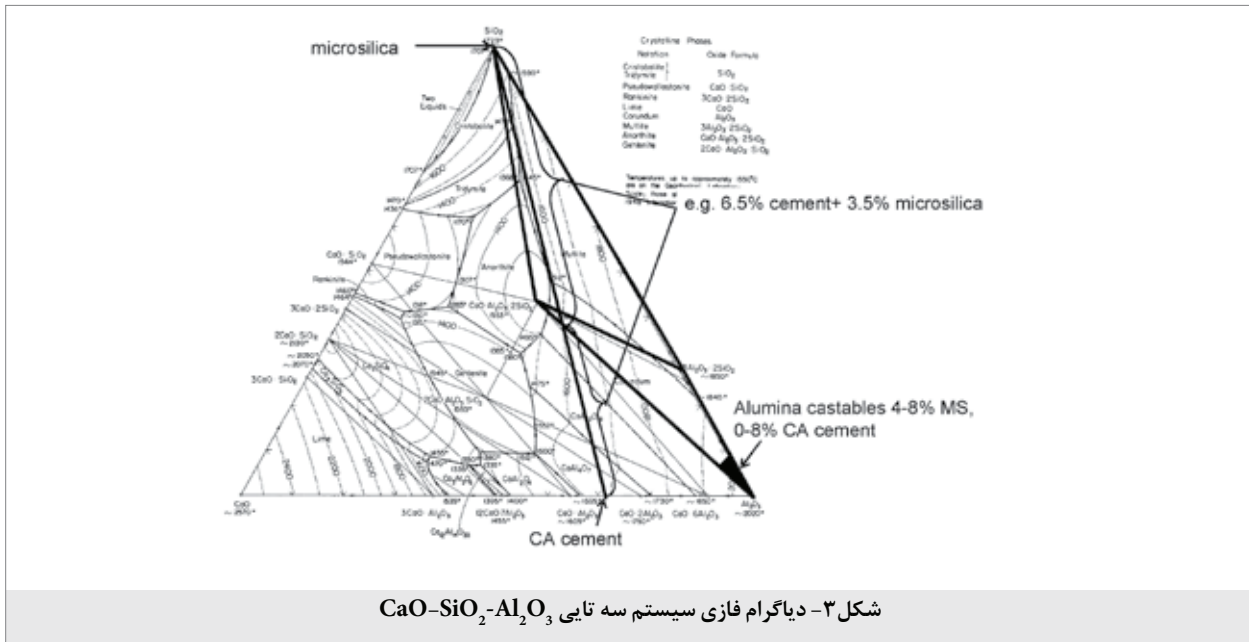
این مثال برای جرم ریختنی با درصد اندکی سیمان (مثل اکسید کلسیم) می‌باشد به نحوی که ممکن است استحکام بخشی با پیشبینی از دیاگرام فازی افزایش یابد، شکل ۱، فاز مایع تشکیل می‌شود و مولایت از این مذاب تشکیل می‌شود. جرم‌های ریختنی که معمولاً استحکام خام بالاتری دارند، از درصد سیمان بیشتری در آنها استفاده شده است.



شکل ۱- دیاگرام فازی  $SiO_2-Al_2O_3$  (ریزبود و پاسک ۱۹۷۸)



شکل ۲- مدول گسیختگی داغ بر حسب زمان در دمای ۱۴۰۰-۱۵۰۰ درجه سانتیگراد برای جرم ریختنی برپایه فیوز آلومینا با ۰/۵٪ آلومینای هیدرولیک در ترکیب با ۰/۵٪ سیمان و ۸٪ میکروسیلیس.



شکل ۳- دیاگرام فازی سیستم سه تایی  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

## دیاگرام فازی سه تایی $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ در سیمان نسوز:

بطور کلی سیمان در ترکیب با میکروسیلیس و آلومینا استحکام گرم کمتری با افزایش درصد سیمان می‌دهد. اگر برای شما سوالی پیش آید که چرا اینگونه می‌شود، در پاسخ باید گفت که معمولاً مرجع گنگی در ارتباط با "مایعات با نقطه ذوب پایین در سیستم" می‌باشد اما هرگز مرا توجیه نکرده است. چندسالی از تحقیقات بر روی جرم ریختنی دیرگداز میگذرد، حکم زیر ترجیحاً بیان شده است:

براساس همه این توضیحات باید دیاگرام فازی را در نظر گرفت. به ویژه برای جرم ریختنی برپایه اجزای خالص سیلیس، آلومینا و آهک، که می‌توان بسیاری از مشاهدات را با تفسیر دیاگرام فازی  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  توضیح داد.

با این حال، همیشه باید بخاطر داشت که دیاگرام فازی در حالت تعادل فرض می‌شود، که معمولاً در جرم ریختنی شما وجود نخواهد داشت. شکل ۳ دیاگرام فازی سه تایی  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  به علاوه موضوع پیش رو را نشان می‌دهد.

## ترکیب شیمیایی نهایی:

در ابتدا، زمانیکه بحث باند مولایت است، منظور مولایتی است که پایدار باشد. بدین معناست که ترکیب شیمیایی جرم ریختنی و فاز باند باید یکی از دو مثلث سازگاری نشان داده شده در شکل ۳ مثل کوراندوم، آنورتیت و مولایت یا مولایت، آنورتیت و سیلیس باشد. اگر ترکیب شیمیایی خارج از این موارد باشد، مولایت پایدار نخواهد بود و اگر هم تشکیل شود، در طی زمان حل می‌شود. اکثر جرم‌های ریختنی آلومینایی خوشبختانه در کنج دیاگرام فازی، فاز کوراندوم تشکیل می‌شود. منطقه هاشور خورده در کنج دیاگرام ترکیب شیمیایی احتمالی (جرم ریختنی آلومینا بالا) را نشان می‌دهد و درصد سیمان و سیلیس معلوم است.

## واکنش بین میکروسیلیس و سیمان:

سیمان و میکروسیلیس در طی حرارت دهی واکنش میکنند. اگر ترکیب شیمیایی سیمان در محل اتصال کلسیا-کوراندوم (سیمان ۷۱٪) باشد و خط به سمت گوشه سیلیسی ترسیم شود، ممکن است با استفاده از قانون اهرم حداقل نسبت

ریختنی برحسب زمان نشان داده شد.

### نتایج عملی:

پس از اینکه در دیاگرام فازی یک فاز مذاب پایدار حاوی ۱۵٪ کلسیا، ۴۸٪ سیلیس، ۳۷٪ آلومینا داشته باشیم، میکروسیلیس و سیمان بمنظور تشکیل این فاز مایع واکنش میکنند و انتظار نداریم مولایت خارج شود مگر اینکه میکروسیلیس اضافی در سیستم باشد. در جرم کم سیمان LCC با ۶٪ سیمان (۷۰٪ آلومینا و ۳۰٪ کلسیا) بیش از ۵/۷٪ میکروسیلیس اتصال و باندینگ توسط مذاب پری تکتیکی حاصل می‌شود. اگر ۶٪ میکروسیلیس در جرم ریختنی استفاده شود، کمتر از ۱٪ مولایت در دیرگداز نهایی خواهیم داشت و نرم شوندگی نهایی در دمای زیر ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد آغاز می‌شود. با افزایش درصد میکروسیلیس مولایت نسبتاً بیشتری داریم و استحکام بیشتری در نتیجه آن بوجود می‌آید. باید تاکید کرد که فقط پایداری مولایت مد نظر نیست. مولایت از مایع خارج می‌شود و درصد فاز مایع پسماند نیز اهمیت دارد. برای استحکام بخشی جرم ریختنی، هر کریستال مولایت باید به دو یا چند دانه اگریگیت بچسبد. با بیشتر شدن فاز مایع باقیمانده، مولایت بیشتری نیاز است و تأثیر افزایش دما شدیداً مشهود خواهد شد. ابزار قدرتمند برای غلبه بر این مشکلات کاهش درصد سیمان است.

### مثال‌ها:

در این بخش از مقاله، تعدادی مثال از تشکیل مولایت آورده شده است. یکی از سیستم‌ها برپایه آلومینای ذوبی سفید است که بعنوان سیستم الگو در نظر گرفته شده است و دیگری برپایه اگریگیت بوکسیت چینی می‌باشد.

CaO/SiO<sub>2</sub> تعیین شود و نیاز به مناطق پایداری مولایت باشد. مشخص شده که حداقل درصد میکروسیلیس در مقایسه با سیمان حدوداً ۳۵٪ وزنی میکروسیلیس و ۶۵٪ سیمان است. به عبارت دیگر، جرم ریختنی با کمتر از ۳/۵٪ میکروسیلیس و سیمان ۶/۵٪ در اثر حرارت مولایت حل می‌شود. یکی از مهمترین نتایج ممکن است در دیاگرام فازی نقطه پری تکتیک در دمای ۱۵۱۲ درجه سانتیگراد باشد که مربوط به ترکیب شیمیایی آنورتیت است. دانش اصلی دیاگرام فازی و مسیر تبلور به ما میگوید که اگر مذابی داشته باشیم با ترکیب شیمیایی مولایت-کوراندوم-آنورتیت (جرم ریختنی مذاب) که سرمایه آن سازگار باشد، داریم:

۱- کوراندوم رسوب می‌کند و ترکیب شیمیایی فاز مذاب باقیمانده از سمت کوراندوم دور می‌شود.

۲- مولایت شروع می‌کند به رسوبگذاری

۳- مذاب در دمای ۱۵۱۲ درجه سانتیگراد در ترکیب شیمیایی سیستم پری تکتیک از بین میرود.

بمنظور تشکیل فاز مولایت در جرم ریختنی، الگوی واکنش بصورت زیر باید باشد:

در ابتدا، همه میکروسیلیس و سیمان و احتمالاً آلومینا، یک فاز مایع فوق اشباعی در سیلیس در دماهای حدود ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد می‌سازد. مولایت از مذاب فوق اشباع جوانه می‌زند و متبلور می‌شود تا به یک ترکیب شیمیایی پایدار برسد.

این مذاب پایدار سیستم پری تکتیکی دارد و ممکن است در اثر گرمایش تا ۱۵۱۲ درجه سانتیگراد مولایت در این محیط پایدار باشد و مولایت شروع به انحلال در الگوی خلاف آن تبلور در موارد فوق کند.

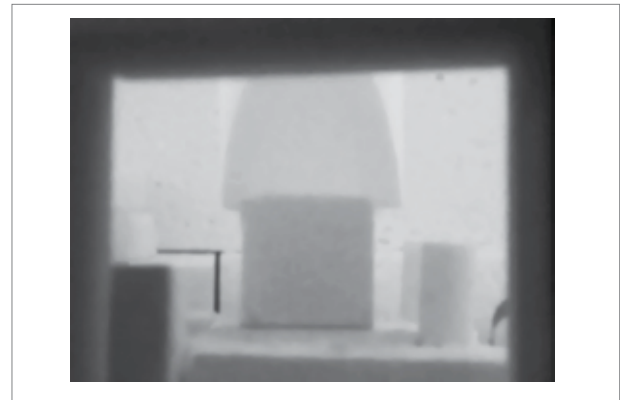
مذاب پری تکتیک هم مستقیماً هم غیرمستقیم در جرم ریختنی با تشکیل مولایت شناسایی شده است. حضور فاز مایع ناشی از تشکیل فاز مولایت فقط در سیستم حاوی سیمان نیست بلکه در نتیجه سیستم دوتایی نیمه پایدار در شکل ۱ می‌تواند وجود داشته باشد.

تشکیل فاز مولایت در شکل ۲ با اثر استحکام بخشی جرم

## روش شناسی:

### ۱- مدول گسیختگی گرم (استحکام خمشی گرم (H-MoR)

این تصویر تست HMoR یک نمونه جرم ریختنی با ابعاد ۱۵۰×۲۵×۲۵ میلیمتر در دماهای حدود ۷۰۰-۸۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد.



تست HMoR به ما داده‌های مشخصی از استحکام جرم ریختنی در برابر گرما نشان می‌دهد اما در بسیاری از موارد، استاندارد به زمان ماندگاری بسیار کوتاه اشاره دارد که مقدار تعادل هرگز مطرح نیست. این مورد به ویژه در اکثر واکنش‌های تشکیل فاز مولایت کاربرد دارد و بنابراین پیشنهاد می‌شود که ۲۴ ساعت حداقل زمان ماندگاری جهت انجام تست برای واکنش‌های کندتر سپری شود. استانداردهای مرسوم در مورد تست HMoR معمولاً برای متغیر مختلف در زمان بندی گرمایش و زمان‌های ماندگاری استفاده می‌شوند و همیشه در گزارش‌ها نشان داده می‌شود. در آزمایشگاه نسوز شرکت نروز Elkem سرعت گرمایش ۳۰۰ K/hr یا ۵ K/min با افزایش دما با زمان ماندگاری ثانویه اکثرأ در ۳۰ دقیقه جهت برقراری تعادل است و زمان ماندگاری طولانی تر بسته به تاریخچه حرارتی و هدف دارد.

### ۲- دیرگدازی تحت بار (RUL):

دیرگدازی تحت بار روش ترمومکانیکی دیگری است که در

بررسی جرم ریختنی دیرگداز استفاده می‌شود. بطور مختصر، تست شامل یک دستگاه کوره با هولدر نمونه است که اجازه می‌دهد به ما تا ارتفاع نمونه برحسب دما در بار اعمالی را اندازه‌گیری کنیم.

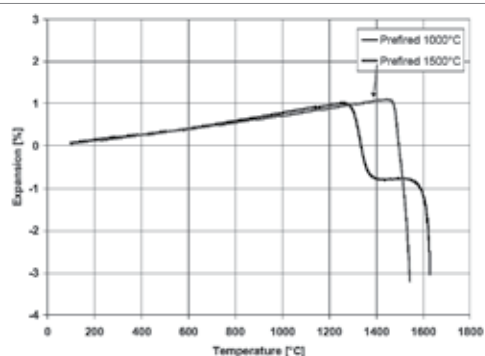
دما معمولاً با نرخ ۳۰۰ K/hr افزایش می‌یابد و مشابه با تست HMoR است. در آزمایشگاه Elkem بار ۰/۲MPa معمولاً اعمال می‌شود که البته اکثر استانداردها بارهای کمتری برای فرآورده‌های دیرگداز بی شکل در نظر می‌گیرند. نمونه به شکل استوانه‌ای با ایجاد یک حفره در مرکز آن که محل قرارگیری ترموکوپل است و میله اندازه‌گیری به در مسیر بین نقطه بالایی و پایینی نمونه استوانه‌ای شکل قرار می‌گیرد. خواندن عدد باید دقیق باشد تا ضریب انبساط حرارتی میله اندازه‌گیری عدد صحیحی به ما بدهد.



در این شکل، راه اندازی تجربی نشان داده شده است. نمونه استوانه‌ای شکل بین دو صفحه آلومینایی زرد در بالای آن قرار داده می‌شود. بالای نمونه کوره قرار دارد که برروی نمونه قرار داده می‌شود و بار بصورت منظم با شمارش وزن برروی نمونه تنظیم می‌گردد. به نظر می‌رسد که این نمونه با دما تست شده چون شکل درام نازکی از سوی سیلندر در طی تست باعث دفرمگی نمونه شده است. با توجه به اندازه‌گیری HMoR، بطور کلی اندازه‌گیری به پارامترهای تاریخچه حرارتی و شرایط



در شکل ۴، نتایج حاصل از جرم ریختنی کم سیمان LCC با ۶٪ سیمان با درصدهای مختلف میکروسیلیس نشان داده شده است. دیدیم که در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد، استحکام با افزایش درصد میکروسیلیس بسیار زیاد افزایش یافته است. به ویژه در بازه ۶-۸٪ میکروسیلیس به نظر میرسد که استحکام بهینه است. می توان خاطر نشان ساخت که مولایت در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد دیده نشده مگر اینکه ۶-۸٪ میکروسیلیس افزوده شود. با ۶٪ میکروسیلیس فقط ۱٪ مولایت یافت می شود، که تناظر خوبی با واکنش ها دارد و در نتیجه آن در این مقاله به آن اشاره شده است. فاز مذاب پری تکتیکی، تقریباً ۱۱٪ وزنی جرم ریختنی را ممکن است در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد با ویسکوزیته بالا و کریستالی جزئی به خود اختصاص دهد و اثر استحکام بخشی در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد بوجود می آید. در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد، ترکیب پری تکتیک ذوب می شود و شروع به حمله به فاز مولایت کرده و استحکام تدریجاً کاهش خواهد یافت.



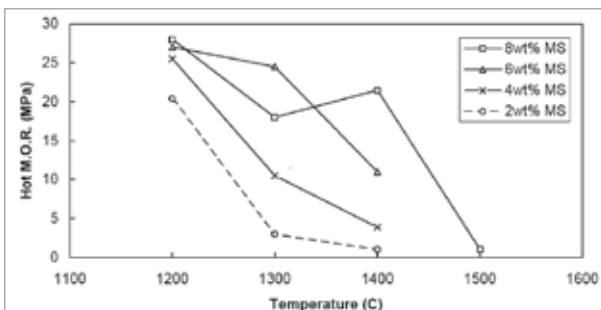
شکل ۵- دیرگدازی تحت بار برای جرم ریختنی کم سیمان بر پایه فیوزد آلومینا سفید با ۶٪ سیمان و ۸٪ میکروسیلیس. نمونه ها در دمای ۱۵۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت پیش پخت شده اند.

در شکل ۵، اثر پیش پخت در جرم ریختنی کم سیمان LCC بر روی تست RUL دیده شد. در این مورد پیش پخت در دمای بالا باعث کاهش نرم شوندگی نمونه و کاهش طول نمونه می گردد.

پیش پخت بستگی دارد و تفسیر تست ممکن است در بسیاری از موارد بسیار دشوار بوده است.

### جرم ریختنی دیرگداز بر پایه آلومینای ذوبی سفید:

در این بخش، اثر میکروسیلیس و درصد سیمان بر روی تشکیل فاز مولایت برای سیستم الگو بر پایه فیوزد آلومینا سفید بررسی شده است. همه اگریگیت ها دارای خلوص بسیار بالایی هستند. به همراه موادی همچون کلسایند آلومینا، راکتیو آلومینا، سیمان و میکروسیلیس، همراه با توزیع اندازه ذرات مشابه مخلوط شده اند و آب به ترکیب اضافه گردیده است. برای حفظ توزیع اندازه ذرات تا جای ممکن میکروسیلیس و راکتیو آلومینا با توزیع اندازه ذرات مشابه جایگزین یکدیگر می شوند. فرمولاسیون را می توان در مقالات ۹ و ۸ و ۶ دید. ترکیب شیمیایی در پیوست جدول ۱ و ۲ آمده است. اکثر نتایج (شکل ۴ و ۷ و ۸) از بررسی های اخیر ۱۹۹۹-۱۹۹۷ گرفته شده و شکل ۵ و ۶ و ۹ و ۱۰ این مخلوط ها را در سال ۲۰۰۷ مجدداً تولید شده است. دستورالعمل اصلی هنوز در دسترس نیست، اما آنها با مواد جایگزین اخیر ساخته میشوند. از آنجاییکه ترکیب شیمیایی و توزیع اندازه ذرات بسیار مشابه یکدیگر هستند برای مقایسه دو فرمولاسیون با یکدیگر در نظر گرفته می شوند.



شکل ۴- خواص مکانیکی HMoR دیرگداز ریختنی کم سیمان (۶٪ سیمان)، بر پایه فیوزد آلومینا سفید بر حسب دما. جرم ریختنی با درصدهای مختلف میکروسیلیس در نظر گرفته شده است. ۲۴ ساعت در دما، ۰/۲۵=، بزرگترین ذره ۴mm و ۱۳٪ آب برای ریخته گری (۴/۲-۳/۸٪).

## کاهش محتوای سیمان در جرم ریختنی دیرگداز:

در شکل ۴ دیدیم که نقطه ذوب پایین (در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد) درصد بالایی از مایع پری تکتیکی (۱۱٪) جرم ریختنی را شدیداً نرم می کند. درصد این فاز مایع ممکن است به دو روش کاهش یابد، یکی پایین آوردن درصد سیمان و دیگری کاهش درصد سیلیس باشد.

اگر انتخاب دوم مد نظر است، طبق دیاگرام فازی، هیچ فاز مولایتی تشکیل نمی شود و همچنین با ورود مثلث سازگاری دیگر (مثلاً کمتر از ۳/۵٪ میکروسیلیس برای ۶/۵٪ سیمان) فازهای یوتکتیک و پری تکتیک بر نقش پری تکتیک غلبه خواهد کرد. این فازهای جدید دارای نقطه ذوب پایین (۱۳۸۰ درجه سانتیگراد) هستند.

فرمولاسیون دوم با مقداری میکروسیلیس بین ۰/۶٪ تا ۳/۲٪ و ۶٪ سیمان بدست آمد که ممکن است میکروسیلیس کاملاً حذف شود اما مصرف اگریگیت ریزدانه آلومینوسیلیکات افزایش می یابد. با توجه به دیرگدازی، پیشنهاد بهتر این است که درصد سیمان کاهش یابد. کاهش درصد سیمان در جرم های ریختنی معمولاً زمانی اتفاق می افتد که جرم ریختنی در معرض دمای نزدیک ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد و یا بیشتر باشد.

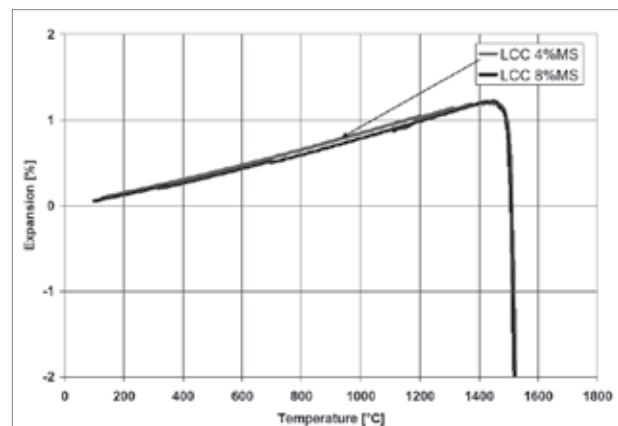
شکل ۷ اثر کاهش درصد سیمان بر HMoR را دارد. این جرم ریختنی باید دارای فیوز دآلومینا سفید و ۸٪ میکروسیلیس و درصد سیمان متغیر باشد.

همه جرم ریختنی تشکیل فاز مولایت دارند که HMoR از دمای ۱۳۰۰ تا ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد افزایش پیدا می کند. حداقل در دمای ۱۳۰۰ درجه نوعاً وجود دارد و در این دما، پلاستیسیته ممکن است بوجود آید. نرم شوندگی ممکن است با جرم های حداقل ۰/۵٪ سیمان و بدون سیمان هم بواسطه تشکیل مایع فراپایدار سیستم دوتایی  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (شکل ۱) بوجود آید.

در دمای ۱۵۰۰ درجه برای جرم ریختنی بدون سیمان و فوق کم سیمان (۰/۵٪ سیمان) استحکام ویژه دمای بالایی در مقایسه با LCC از خود بروز دهند. عملکرد بهتری در دمای

براساس دستاوردهای نمونه با پیش پخت دردمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، می تواند منجر به جرمی با مقاومت در برابر ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد باشد. با این حال، اگر HMoR در شکل ۴ نشان داده را در نظر بگیریم، باید از دیاگرام فازی کمک بگیریم. دلیل این افت دیرگدازی با پیش پخت، می توان اینگونه توضیح داد که رفتار زیر را دارند:

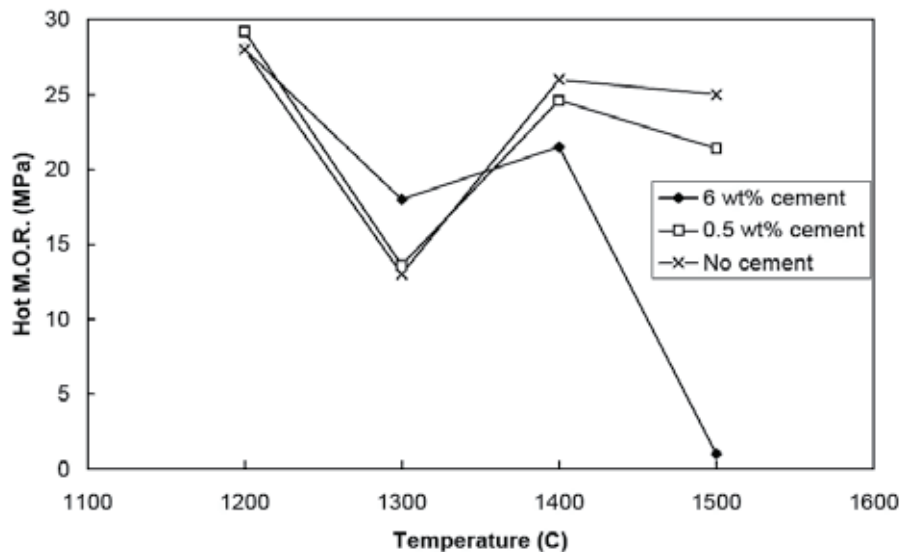
وقتی فاز مولایت سریعاً تشکیل می شود و فاز اتصال به تعادل نخواهد رسید. سپس تعادل کم کم برقرار می شود و فاز اتصال مورد حمله قرار می گیرد و رفته رفته با فاز مایع حاوی آهک انحلال می یابد و هرچند که مقدار آن کم است ولی همین مقدار جزئی کاهش سریع ارتفاع نمونه در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد کفایت می کند.



شکل ۶- دیرگدازی تحت بار برای جرم ریختنی کم سیمان بر پایه فیوز دآلومینا سفید با ۶٪ سیمان و ۴-۸٪ میکروسیلیس. نمونه ها در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد پخت شده اند.

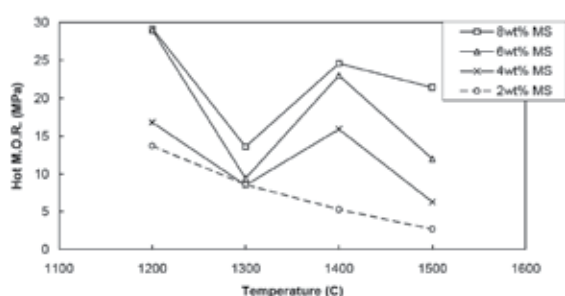
همانطور که در شکل ۶ دیده می شود که اختلافی بین RUL جرم LCC با ۶٪ سیمان به همراه ۴٪ یا ۸٪ میکروسیلیس بصورت خام یا پیش پخت دیده نمی شود. حتی اگر دیرگدازی افزایش نیابد (RUL) باز نیازمند ۸٪ میکروسیلیس هستیم، اگرچه هیچ بخشی از ۸٪ میکروسیلیس استفاده شده با رآکتیو آلومینا جایگزین نگشته است.





شکل ۷- خواص مکانیکی HMoR جرم ریختنی بر پایه فیورد آلومینا با ۸٪ میکروسیلیس بر حسب دما.  $q=0.25$  و بزرگترین ذره ۴mm و ۲٪ آب مورد نیاز برای کارپذیری.

اختلاف کاملاً در شکل ۷ دیده می‌شود. شکل ۸، وابستگی HMoR به درصد میکروسیلیس بر حسب دما را نشان داده است. بدیهی است که میکروسیلیس بیشتر، مولایت بیشتر رسوب می‌کند و جرم ریختنی دیرگداز قوی تری ساخته می‌شود.



شکل ۸- خواص مکانیکی HMoR در جرم ریختنی فوق کم سیمان بر پایه فیوزد آلومینا بر حسب دما. جرم با درصدهای مختلف میکروسیلیس می‌باشد. ۲۴ ساعت در دما.  $q=0.25$ ، بزرگترین ذره ۴mm و درصد آب مورد نیاز ۲٪/۴ است.

۱۵۰۰ درجه سانتیگراد برای جرم های بدون سیمان نسبت به جرم های حاوی ۵/۰٪ سیمان دارند. دلیل این امر حضور فازهای پری تکتیک (۱٪) می باشد که باعث حمله به فاز مولایت در دمای بالاتر می گردد. این نقطه باید مجدداً تشکیل گردد و دمای زیر خط سالیدوس دیاگرام فاز مولایت برگشت ناپذیر است و استحکام اندازه گیری در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد برای جرم هایی که پیش پخت شده اند در دمای بالا بیشتر خواهد بود این بدین دلیل است که تشکیل فاز مولایت در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد از نظر سینتیکی متوقف می گردد که دلیل این امر ویسکوزیته زیاد فاز مذاب می باشد.

### جرم ریختنی فوق کم سیمان:

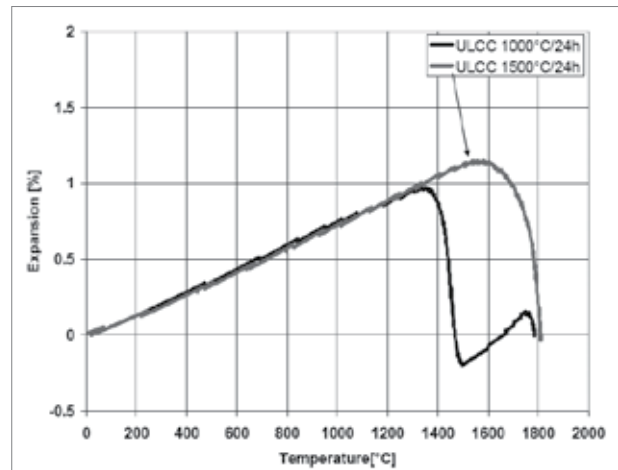
در جرم های فوق کم سیمان ULCC، درصد فاز مایع پری تکتیکی بسیار پایین بوده و اثر تشکیل فرآیند فاز مذاب کمتر است. در نتیجه آن اگر بگیت ها مقاومت به نسوزندگی بیشتری نسبت به اگر بگیت های جرم ریختنی دیرگداز LCC دارند. این

شکل ۹ مقایسه دیرگدازی تحت بار ( $\Delta K/min$ ) برای دو شرایط پیش پخت مختلف را نشان داده است. نمونه‌ها در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد شروع به واگذاری در دمای ۱۳۰۰ درجه کرده و سپس تقریباً در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد، مولایت نمونه را کاملاً در منطقه استحکام، استحکام بخشی می‌کند. نرم شوندگی نهایی در دمای ۱۷۵۰-۱۷۰۰ درجه اتفاق می‌افتد. با مولایتی شدن در محل پیش از تست، پیش پخت در دمای ۱۵۰۰ درجه انجام می‌شود و نرم شوندگی حتی در دماهای ۱۷۰۰-۱۶۵۰ درجه در جرم ریختنی دیده نخواهد شد. در همه آنها، جرم ریختنی خواص خوبی به ما می‌دهد و با توجه به درصد ۸٪ میکروسیلیس و افزایش آن درمقایسه با جرم ریختنی دیرگداز کم سیمان (شکل ۶۵) است.

خواص این جرم ریختنی‌ها به جز جرم حاوی میکروسیلیس و راکتیوآلومینا، هرچیزی دیگری باید ثابت بماند. توزیع اندازه ذرات ثابت است (با جایگزینی میکروسیلیس توسط راکتیوآلومینا)، افزودن آب (برحسب %۷۰) ثابت بوده و مواد اولیه ثابت است.

همانطور که در شکل ۸ تا ۱۰ می‌بیند حداقل درصد میکروسیلیس ۴٪ بوده که اثر تشکیل فاز مولایت مشهود می‌شود. ممکن است فقط به دلیل کاهش مولایت نباشد که با پایین آمدن درصد میکروسیلیس تشکیل نشود که این مورد مربوط سینتیک بازدارندگی آن است.

توضیح دیگری که برای باندینگ دانه‌های آلومینا وجود دارد این است که درصد اندکی مولایت نیاز است. مورد دیگر، شکل ۱۰ است که به ما می‌گوید ممکن است جایگزینی میکروسیلیس با راکتیو آلومینا ایده جالبی حداقل در جرم ریختنی برپایه فیوزد آلومینا سفید نباشد. با مواد اولیه آلومینوسیلیکاتی، تصویر ممکن است واضح نباشد اما این موارد بصورت مفصل بحث خواهند شد.



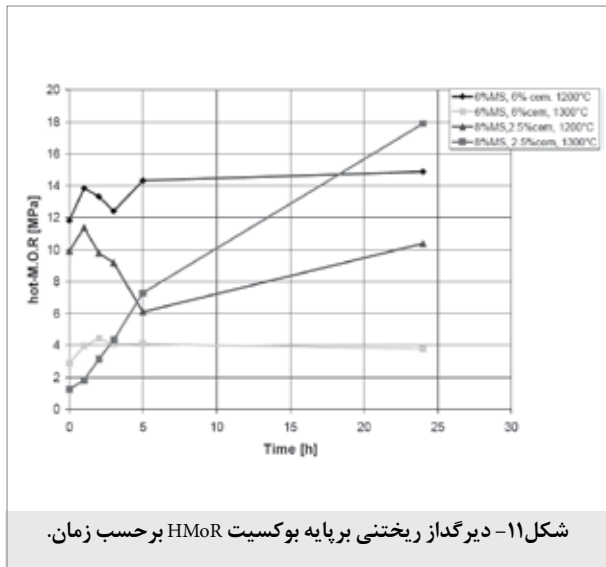
شکل ۹- خواص مکانیکی RUL برای جرم ریختنی فوق کم سیمان برپایه فیوزد آلومینا با ۰٫۵٪ سیمان و ۸٪ میکروسیلیس برحسب عملیات حرارتی.

از نظر تئوری پری تکتیک فقط با ۵٪ میکروسیلیس ایجاد می‌شود و فاز مولایت باید از اضافه آن تشکیل شود. با این حال، درصد بالایی از آن معمولاً شناسایی نمی‌شود و احتمالاً مربوط به سد سینتیکی است.

وابستگی شدید HMoR به درصد میکروسیلیس در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد در شکل ۸ دیده می‌شود و احتمالاً اثر ذوب شدن فاز پری تکتیک هست. با این حال، نقطه ذوب از نظر تئوری ۱۵۱۲ درجه سانتیگراد است، اما بررسی نشان داد که درصد مشخصی ناخالصی مثل قلیایی‌ها وجود دارند که نقطه ذوب پایین تر می‌آید.

نقطه ذوب حدود ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. با افزایش گرمایش، این مذاب به مولایت حمله ور می‌شود و از همه مهمتر رسوبات حجیم برای حفظ استحکام در دماهای بالا پایدار می‌مانند.

ماهیت برگشت ناپذیر تشکیل مولایت باید در نظر گرفته شود و نرم شوندگی در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد فقط یک پدیده فرآیند پایدار برای تشکیل فاز مولایت است. این امر در شکل ۹ نشان داده شده است.



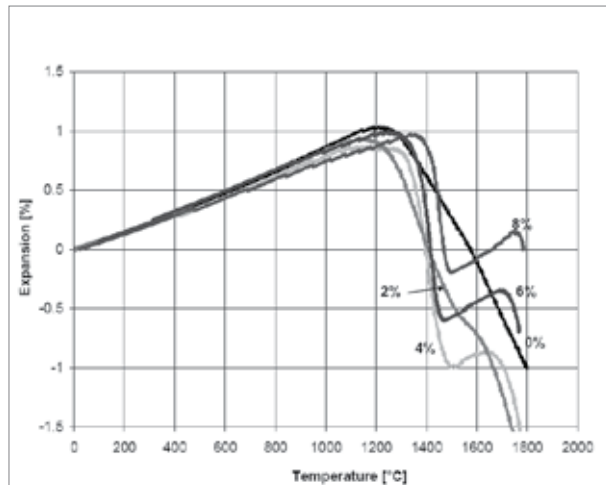
شکل ۱۱- دیرگداز ریختنی بر پایه بوکسیت HMoR بر حسب زمان.

استحکام کمی بر حسب زمان داشته و از ۱۲۰۰ به ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد افت پیدا می‌کند.

در حالیکه با ۲/۵٪ سیمان و ۸٪ میکروسیلیس در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد نسبت به زمان شدیدتر است. در طی ۱۳۰۰ ساعت اولیه، جرم ریختنی ۲/۵٪ سیمان از جرم ریختنی ۶٪ سیمان به دلیل تشکیل فاز مایع نسبت به فاز مولایت ضعیفتر است. این مورد در دمای حدوداً کمتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد در سیستم آلومینای ذوبی سفید طبق بالا تشریح شده ولی در اصل واکنش‌های یکنواخت اتفاق می‌افتد.

اگر جرم ریختنی نیاز به تشکیل فاز مولایت داشته باشد، فاز مایع تشکیل می‌شود و از این مایع مولایت استحکام بخشی رسوب می‌کند. نوعاً، بسیاری از جرم‌های ریختنی دیرگداز بر پایه نسبت سیمان به میکروسیلیس ۱ هست (۶٪ سیمان به علاوه ۶٪ میکروسیلیس) و استاندارد آزمون HMoR برای اکثر کشورها به مدت ۳ یا ۵ ساعت پخت انجام شده و ممکن است انتخاب ۶٪ سیمان به علاوه ۶٪ میکروسیلیس راحت تر از ۲/۵٪ سیمان به علاوه ۸٪ میکروسیلیس است. پس از ۲۴ ساعت پیش پخت، فاز مولایت کاملاً تشکیل می‌شود.

شکل ۱۲ HMoR جرم ریختنی بوکسیتی با ۶/۳ و ۹٪ میکروسیلیس و ۶٪ سیمان نشان داده شده و همچنین با ۸٪



شکل ۱۰- خواص مکانیکی جرم ULCC پخت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت. بخشی از میکروسیلیس جرم ریختنی با راکتیو آلومینا جایگزین شده است. درصد میکروسیلیس در منحنی بعدی نشان داده شده است.

## جرم های ریختنی بر پایه اگریگیت بوکسیت:

نمونه‌ها بر پایه مواد اولیه خالص مثل فیوز آلومینا سفید ساخته شد. مواد اولیه طبیعی معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرند که جالب ببینیم چطور اجزای ناخواسته بر روی تشکیل فاز مولایت و استحکام اثر می‌گذارند.

سپس، سری‌های مخلوط بر پایه بوکسیت آماده سازی شده است. ترکیبات شیمیایی در جدول ۳ در بخش پیوست آمده است.

جرم ریختنی دیرگداز بر پایه اگریگیت بوکسیت بوده اما با فاز باندینگ میکروسیلیس و سیمان به همراه کلسایند آلومینا و فیوز آلومینا میکرونیزه می‌باشد. افزودنی (SHMP) Calgon بعنوان دیسپرسانت (پراکنده ساز) استفاده می‌شود.

شکل ۱۱، توسعه HMoR بر حسب زمان برای دو ترکیب شیمیایی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد.

ترکیب شیمیایی برای تشکیل فاز مولایت باید: ترکیبی از ۶٪ میکروسیلیس و ۶٪ سیمان باشد. جرم ریختنی با ۶٪ سیمان

میکروسیلیس به علاوه ۲/۵٪ سیمان بر حسب دما می باشد. انتخاب ترکیب ۶٪ سیمان به علاوه ۶٪ میکروسیلیس بهترین نبوده به شرطی که استحکام گرم در شکل ۱۲ مورد آزمون قرار گرفته است. مگر اینکه درصد بیشتر از ۶٪ میکروسیلیس استفاده شود، علامتی از خواص استحکام بخشی توسط تشکیل فاز مولایت دیده نشده است.

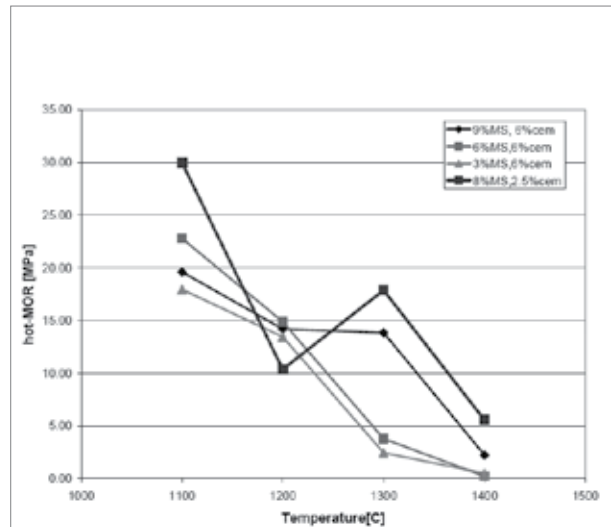
طبق مکانیزم تعریف شده برای جرم ریختنی بر پایه فیوزد آلومینا سفید در این ارائه تشریح شده اما در دمای کمتر از سیستم خالص ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد است.

بهترین نتایج توسط کاهش درصد سیمان و ثابت نگهداشتن درصد میکروسیلیس بوده است. در اینجا ۲/۵٪ سیمان با ۸٪ میکروسیلیس مورد استفاده قرار گرفته است.

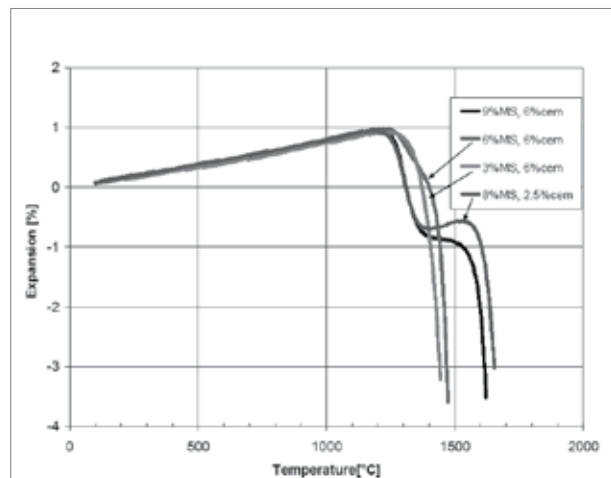
آزمون دیرگدازی تحت بار (RUL) اغلب برای دسترسی به دیرگدازی ماده استفاده می شود. اندازه گیری استحکام (HMoR) ابزار مفیدی است. شکل ۱۳ خواص مکانیکی RUL جرم ریختنی شکل ۱۲ را نشان می دهد. همه نمونه ها در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت برای انجام تست RUL لازم است. بدیهی است که همه نمونه ها بین دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد نرم می شود اما برای جرم ریختنی با بیش از ۶٪ میکروسیلیس حدود ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد در ابتدا افت پیدا می کند.

این الگو برای جرم ریختنی با استحکام بخشی فاز مولایت بوده و تشکیل مولایت برگشت ناپذیر است، تغییرات بیشتر پیش پخت مشخصاً پدیدار می گردد، می توانید در شکل ۹و۱۴ و ۱۵ ببینید.

برای جرم ریختنی کم سیمان بر پایه فیوزد آلومینا سفید، مقرر شده که پیش پخت در دماهای بالای کمتر از دمای انجماد فاز مایع (شکل ۵) می باشد و توضیح اینکه تشکیل فاز مولایت خیلی سریع به تعادل می رسد و باندینگ توسط فاز مایع در سیمان بمنظور رسیدن به تعادل مورد حمله قرار می گیرد. این توضیح طبق نتایج شکل ۱۴ است. دلیل اینکه چرا جرم ریختنی دیرگداز با درصد سیمان کمتر تمایل چندانی نداشته



شکل ۱۲- جرم ریختنی دیرگداز بر پایه بوکسیت HMoR بر حسب دما. جرم در دمای تست به مدت ۲۴ ساعت پخت شده است.



شکل ۱۳- خواص مکانیکی RUL جرم ریختنی بر حسب میکروسیلیس و درصد سیمان. نمونه ها در دمای ۱۰۰۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت پیش پخت شده اند.

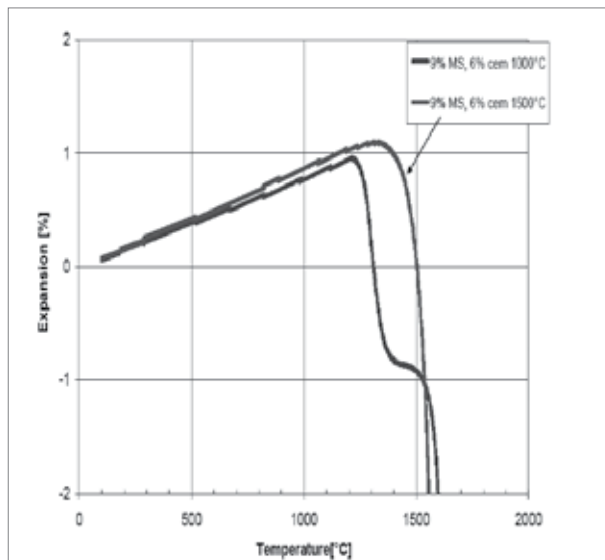
(شکل ۹ و ۱۵) و احتمالاً بهترین توضیح با درصد این فاز مایع حمله کننده قابل انجام باشد. هر چه درصد فاز مایع کمتر، درصد تشکیل باند مولایت بیشتر و کمتر مورد حمله قرار می گیرد.

## نتیجه گیری:

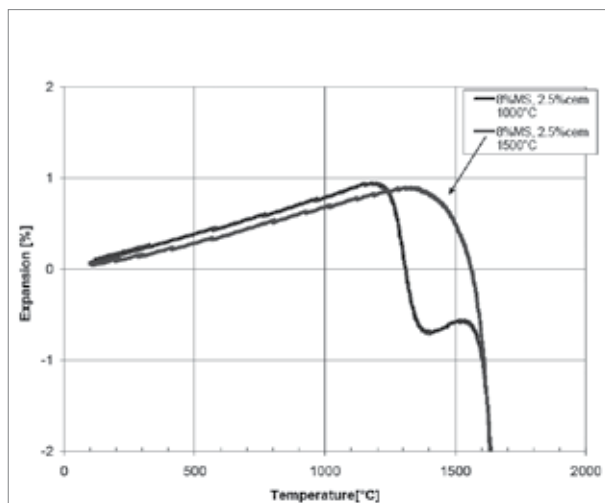
هدف از این مقاله این است که دلیل رفتار حرارتی جرم ریختنی را بتوان پیدا کرد و از تفسیر دقیق اصول اساسی مثل دیاگرام فازها بتوان استفاده کرد. این تفسیر همیشه ساده نیست و اینکه با توجه به نیرنگ برخی افراد، استفاده درست بیشتر به هنر تبدیل شده است.

همچنین در نتیجه کاربرد میکروسلیس در جرم ریختنی آلومینا بالا وابستگی شدیدی به دانش فنی مناسب دارد. اختلاف فاحش در رفتار فقط با تغییرات اندکی در نسبت سیمان به میکروسلیس می توان دید. بایستی، روندها به سمت پیشرفت راه حل های بهینه در نظر گرفته شود و با حداقل میکروسلیس درصد مناسبی سیمان بدست آوریم. اکثر شرایط به ذوب سریع کمک میکنند.

تشکیل فاز مولایت شدیداً مورد اهمیت است و مولایت یکی از عوامل مهم زمانیکه استحکام گرم سیستم آلومینوسیلیکاتی در نظر گرفته شده باشد. نیازی به نتایج بهینه نیست چون پایداری و تشکیل فاز اهمیت دوچندانی دارد. نتایج نشان داد و مکانیزم های پیشنهادی فقط برای سیستم های بوکسیتی و فیوزد آلومینا است و کاملاً مواد اولیه خاصی باید استفاده شود. مواد گروه سیلیمانیت خیلی مهم اند اما احتمالاً سیستم آلومینا بالا در حد تئوری این گروه را نیاز دارد.



شکل ۱۴- خواص مکانیکی RUL جرم ریختنی بر پایه بوکسیت با ۹٪ میکروسلیس و ۶٪ سیمان بر حسب دمای پیش پخت. به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰۰-۱۵۰۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۱۵- خواص مکانیکی RUL جرم ریختنی بر پایه بوکسیت با ۸٪ میکروسلیس و ۲/۵٪ سیمان بر حسب دمای پیش پخت به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۵۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد.

**Table 1: No/ultralow-cement castables. q-value = 0.25**

Microsilica/reactive alumina ratio (vol%)	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
Weight %					
Alphabond (hydraulic alumina)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Cement CAC 71% Alumina	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
White fused alumina					
micron -74	20	19.5	19.5	19	19
0-0.4mm	22	21.5	21	21	20.5
0.5-3mm	32	31.5	31	30.5	30
2-4mm	10	10	9.5	9.5	9.5
microsilica	8	6	4	2	0
Reactive alumina, BET 7.5m <sup>2</sup> /g, D50= 0.8Ym	0	3.5	7	10.5	13.5
Calcined alumina BET 0.8m <sup>2</sup> /g, D50= 4.5Ym	7	7	7	6.6	6.5
Citric acid (retarder)					0.03
Darvan 811D (deflocculant)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Water (13 vol%)	4.10	4.02	3.97	3.92	3.85



**Table 2: Low-cement castables with 6% cement. q-value = 0.25**

(%Microsilica/reactive alumina ratio (vol	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
Weight %:					
Cement CAC 71% Alumina	6	6	6	6	6
White fused alumina					
micron -74	15	14.5	14.5	14	14
0-0.4mm	22	21.5	21	21	20.5
0.5-3mm	32	31.5	31	30.5	30
2-4mm	10	10	9.5	9.5	9.5
microsilica	8	6	4	2	0
Reactive alumina, BET 7.5m <sup>2</sup> /g, D50= 0.8Ym	0	3.5	7	10.5	13.5
Calcined alumina BET 0.8m <sup>2</sup> /g, D50= 4.5Ym	7	7	7	6.5	6.5
(Citric acid (retarder		0.03	0.03	0.05	0.05
(Darvan 811D (deflocculant	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
(%Water (13 vol	4.15	4.10	4.05	3.96	3.93

**Table 3: Bauxite-based castable compositions**

Sample number	9% MS 6% cem	6%MS 6%cem.	3% MS 6% cem.	8% MS 2.5% cem
Chinese Bauxite: 1-4mm	35	35	35	35
% Chinese Bauxite: 0-1mm	30	30	30	30
% White Fused Alumina: -74micron	17	17	17	17
% Cement :CAC 71% Alumina	6	6	6	2.5
%(Microsilica 971U (Elkem Materials	9	6	3	8
Calcined alumina BET 0.8m <sup>2</sup> /g, D50= 5Ym	3	6	9	7.5
(Additive (SHMP	0.2	0.2	0.2	0.2
Citric acid	0	0	0.1	0
%water wt	5	5	5	5