

## تأثیر افزودن نانومگنیزیا بر خواص آجرهای دیرگداز منیزیت - هرسنیتی ساخته شده با استفاده از لجن کنورتور

هاشم احمدی، ساسان اترج\*، محمدرضا نیلفروشان و علیرضا دهقانی ورنامخواستی  
دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۱۲/۱۴ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۱۲/۲۲)

**چکیده-** در پژوهش حاضر، از مخلوط اسپینل آلومینات منیزیم و لجن کنورتور به عنوان مواد اولیه جهت تشکیل درجای فاز هرسنیت در ساخت آجر دیرگداز منیزیت- هرسنیتی استفاده شد. نمونه‌های پرس شده در دو دمای ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد و سپس ترکیب فازی آجرهای سنتز شده در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر افزودن درصد‌های مختلف نانوذرات منیزیا روی خواص آجرهای دیرگداز منیزیا- هرسنیتی مورد بررسی قرار گرفت. در این ارتباط خواص فیزیکی، استحکام فشاری سرد، مقاومت به شوک حرارتی و ریزساختار آجرهای دیرگداز مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آنالیز فازی نشان داد که فاز هرسنیت در زمینه دیرگداز تشکیل و باعث برقراری اتصال و افزایش آن بین ذرات منیزیا می‌شود. با ارزیابی خواص مشخص شد که افزودن نانوذرات منیزیا به دلیل افزایش تراکم ساختار باعث کاهش تخلخل می‌شود که در این ارتباط میزان بهینه نانوذرات منیزیا یک درصد وزنی تعیین شد. افزودن مقادیر بیشتر نانوذرات منیزیا به دلیل پدیده تجمع و بهم چسبیدن ذرات باعث افزایش تخلخل می‌شود. سطح ویژه بالای نانوذرات منیزیا افزوده شده موجب انجام سینترینگ مناسب در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش اتصالات بین ذرات و در نتیجه افزایش استحکام مکانیکی می‌شود اما تأثیری بر مقاومت به شوک حرارتی آجر دیرگداز ندارد. بررسی‌های ریزساختاری نیز کاهش تخلخل و افزایش اتصالات بین ذرات را با افزودن مقدار بهینه نانوذرات منیزیا نشان داد.

واژه‌های کلیدی: هرسنیت، لجن کنورتور، دیرگداز منیزیا، اسپینل، نانومگنیزیا.

## The Effect of Nano-magnesia Addition on the Properties of Magnesite-hercynite Refractory Bricks Made with the Use of Converter Mud

H. Ahmadi, S. Otraj, M. R. Nilforoushan and A. Dehghani Varnamkhasti

Faculty of Engineering and Technology, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

**Abstract:** In this study, the composition of magnesium aluminate spinle and the converter mud were used as raw materials to in-situ formation of hercynite phase in magnesite-hercynite refractory bricks. The pressed samples were sintered at 1400 and 1500 °C and then, the phase composition of bricks was evaluated after firing at 1400 °C. Besides, the effect of nano-magnesia particles addition on the properties of magnesia-hercynite refractory bricks was examined. Hence, the physical peroperties, thermal shock resistance and microstructure of refractory bricks were evaluated. The phase composition results showed that hercynite is well-formed in the refractory matrix, which leads to bonding formation and its increase between magnesia particles. The evaluation of results indicated that the addition of nano-magnesia particles can reduce the porosity of brick via increasing particles packing. In this relation, 1 wt. % nano-magnesia addition was determined as optimum content. Further addition of nano-magnesia leads to increasing of porosity via agglomeration of particles. Due to the high surface area of used nano-

\* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: sasan.otroj@gmail.com

*magnesia particles, the adequate sintering of refractory brick containing nano-magnesia take places at 1400 °C. This leads to increasing of particles bonding and then, increasing mechanical strength, but it can not affect the thermal shock resistance of refractory bricks. The microstructural evaluations showed the lower porosity and further particles bonding with addition of nano-magnesia optimum content.*

**Keywords:** Hercynite, Converter Mud, Magnesite Refractory, Spinle, Nano Magnesia.

## ۱- مقدمه

با توجه به اهمیت طول عمر دیرگدازهای مصرفی در کوره دوار سیمان در افزایش تولید و کاهش هزینه‌ها، دستیابی به مواد دیرگداز با کیفیت مطلوب همواره مورد نظر بوده است. دیرگدازهای قلیایی مورد استفاده در منطقه پخت کوره دوار سیمان (که به‌طور عمده بر پایه منیزیت هستند) به‌طور مداوم تحت تأثیر فرسایش ناشی از تنش‌های مکانیکی و ترمومکانیکی (تغییر شکل، ریختن کوتینگ و توقف‌های کوره) تنش‌های حرارتی (بیش از حد گرم شدن و شوک حرارتی) و تنش‌های شیمیایی (خوردگی ناشی از مذاب کلینکر سیمان، قلیایی‌ها و اثر شرایط احیایی) قرار می‌گیرند و برای پایداری در برابر انواع تنش‌های وارده باید خواص مناسب داشته باشند [۱].

آخرین پدیده در این زمینه آجرهای بدون کروم با ترکیب  $(\text{MgO-ZrO}_2)$ ،  $(\text{MgO-ZrO}_2-\text{CaO})$  و آجرهای هرسنیتی هستند که دارای خواص بسیار مناسبی می‌باشند [۲ و ۳]. استفاده از هرسنیت در آجرهای منیزیتی ویژگی‌های مطلوبی از جمله استحکام، دمای بالای عالی، مقاومت بالا در مقابل رشد ترک، مقاومت در برابر پوسته‌ای شدن، کوتینگ‌پذیری بسیار عالی در کوره سیمان، مقاومت شیمیایی در مقابل قلیایی‌ها و سولفات‌ها و نیز شوک‌پذیری عالی را در پی دارد. این خواص آجر مناسبی را جهت کاربرد در کوره سیمان در منطقه پخت مهیا می‌کند. در دیرگدازها از هرسنیت سنتزی استفاده می‌شود که عموماً از طریق ذوب مواد اولیه در کوره قوس الکتریکی به‌دست می‌آید. هرسنیت سنتزی تشکیل شده به این روش متراکم و درشت دانه است که باعث افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود. دیرگدازهای منیزیت-هرسنیتی به‌طور ویژه‌ای جهت استفاده در کوره‌های دوار سیمان توسعه پیدا

کرده‌اند. آجرهای منیزیت-هرسنیتی جانشین مناسبی برای آجرهای کروم-منیزیتی هستند. ترکیب این آجرها را می‌توان به‌صورت  $(\text{Fe,Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  در پایه منیزیم در نظر گرفت. از جمله خواص این نوع آجر می‌توان به پایداری حجمی، پایداری خواص و کاهش اضمحلال اشاره کرد که هر چه  $\text{Fe}^{3+}$  در آن کمتر و در عوض  $\text{Fe}^{2+}$  داشته باشد، این خواص بهتر هم خواهد شد. در نتیجه ماده‌ای با ساختار قابل انعطاف و قادر به تحمل تنش در اختیار قرار می‌گیرد [۴-۱۰].

هرسنیت می‌تواند از طریق سینترینگ واکنشی با دو روش واکنش میان آهن اکسید و آلومینا و همچنین واکنش آهن اکسید و اسپینل غنی از منیزیا تولید شود. در روش اول، تولید هرسنیت نیاز به مواد اولیه آلومینای صنعتی، مخلوط اکسیدهای آهن در حالت‌های مختلف<sup>۱</sup> و کربن سیاه، در حضور اتمسفر نیتروژن و کربن جامد دارد. برای رسیدن به هرسنیت با خلوص بالا بایستی به کنترل اتمسفر، کنترل افزودنی‌های واکنش دهنده، تبدیل مطلوب  $\text{FeO}$  به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، جلوگیری از کاهش  $\text{FeO}$  توسط کربن و یافتن محدوده دمایی پایداری  $\text{FeO}$  توجه شود. از آنجایی که تولید هرسنیت خالص نیاز به  $\text{FeO}$  خالص و پایدار دارد، پس درصد مواد اولیه و دمای انجام واکنش‌های مورد نظر باید به‌خوبی کنترل شوند که کاری بسیار دشوار است و نیازمند دقت بالایی می‌باشد. کنترل اتمسفر در این روش کاری بسیار دشوار است که موجب شده است تا به امروز به‌صورت صنعتی انجام نشود. مشکل دیگری که در این روش مطرح است، استفاده از حالت‌های مختلف آهن اکسید است که باعث ایجاد ناخالصی در محصول نهایی می‌شود [۱۱].

در روش دوم استفاده از اسپینل غنی از آلومینا به دلیل داشتن جای خالی کاتیونی تشکیل هرسنیت را تسهیل می‌کند و دمای

تشکیل هرسنیت را نسبت به مخلوط آهن اکسید و آلومینا کاهش می‌دهد. به طوری که در مخلوط ۴۰ درصد آهن اکسید و ۶۰ درصد اسپینل غنی از آلومینا در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، هرسنیت به صورت محلول جامد تشکیل می‌شود. همچنین هرسنیت به دست آمده ریزدانه‌تر از روش واکنش مخلوط آهن اکسید و آلومینا است [۱۲].

برای سنتز هرسنیت از واکنش میان آهن اکسید و اسپینل بایستی منابع غنی از آهن اکسید مورد استفاده قرار گیرند که این منابع می‌توانند به صورت صنعتی و با خلوص بالا و نزدیک به ۱۰۰ درصد سنتز شوند که هزینه‌بر و غیراقتصادی است. به منظور صرفه‌جویی در هزینه‌ها می‌توان از لجن کنورتور ذوب آهن به عنوان منبع آهن اکسید استفاده نمود. این ماده تا به امروز یک پسماند صنعتی در کنورتورها بوده و بدون استفاده خاصی در حوضچه‌هایی ذخیره می‌شده است. از آنجایی که لجن کنورتور دارای بیش از ۸۵ درصد آهن اکسید به شکل هماتیت<sup>۲</sup> و مگنتیت<sup>۳</sup> بوده و برای استفاده در سنتز هرسنیت فوق‌العاده مناسب می‌باشد. از مزایای استفاده از لجن کنورتور می‌توان کاهش چشمگیر هزینه‌ها و نیز بازیافت یک پسماند صنعتی را برشمرد.

تحقیقات امروزه دنیا بیشتر در زمینه سنتز نانومواد و استفاده از آنها در ساخت ترکیبات و قطعات است. در این ارتباط استفاده از این نانوذرات در ساخت بدنه‌های دیرگدازها نیز مطرح می‌باشد که می‌تواند بهبود زیادی در کیفیت و خواص این نوع دیرگدازها ایجاد کند. مشخص شده است که استفاده از نانوذرات منیزیا می‌تواند سینترینگ بهتر دیرگدازهای منیزیته را در دمای پایین‌تر میسر سازد. منیزیا ماده‌ای بسیار دیرگداز و با نقطه ذوب ۲۸۰۰ درجه سانتی‌گراد است و به سختی سنتز می‌شود به طوری که برای ساخت آجرهای مرغوب دمای ۱۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان طولانی ۵ روز مورد نیاز است [۱۳-۱۵]. در این پژوهش سعی شده است تا زمینه منیزیایی دیرگداز تبدیل به زمینه منیزیته - هرسنیتی شود به طوری که برخی اتصالات و پیوندهای میان ذرات از منیزیا- منیزیا تبدیل به منیزیته - هرسنیت شود. در این ارتباط فاز هرسنیت

به صورت درجا در بدنه دیرگداز می‌تواند تشکیل شود و همان‌طور که اشاره شد برای سنتز فاز هرسنیت به صورت درجا از مخلوط لجن کنورتور و اسپینل آلومینات منیزیم استفاده شده است. به طور کلی فاز هرسنیت در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد سنتز می‌شود و بنابراین دمای پخت این نوع دیرگدازهای منیزیایی نیز در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد محدود می‌شود. همچنین اضافه کردن هرسنیت بیشتر موجب کاهش دیرگدازی این نوع آجرهای دیرگداز می‌شود و به همین جهت مقدار فاز هرسنیت در ترکیب بدنه دیرگداز باید کم و بهینه باشد. با توجه به اینکه مقدار هرسنیت تشکیل شده در زمینه کم بوده و نمی‌تواند تمام سطح ذرات منیزیا را بپوشاند بنابراین استفاده از دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ایجاد اتصال مقاوم و مطلوب در این نوع بدنه‌های دیرگداز کافی نیست. در این راستا برای کاهش دمای سینترینگ منیزیا و کمک به برقراری اتصالات بیشتر بین ذرات بدنه دیرگداز می‌توان نانوذرات منیزیا را به مجموعه تشکیل دهنده زمینه دیرگداز اضافه کرد. بنابراین هدف از اجرای این پژوهش بررسی تأثیر افزودن مقادیر مختلف نانوذرات منیزیا بر خواص مختلف آجرهای دیرگداز منیزیته - هرسنیتی می‌باشد. در این ارتباط خواص فیزیکی شامل چگالی و تخلخل همچنین خواص مکانیکی و حرارتی شامل استحکام فشاری سرد و مقاومت به شوک حرارتی بدنه‌های دیرگداز منیزیته - هرسنیتی حاوی مقادیر مختلف نانوذرات منیزیا پس از پخت در دماهای ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفته است. برای شناسایی هرسنیت تشکیل شده در ترکیب بدنه دیرگداز به صورت درجا از آنالیز فازی استفاده شد. همچنین ریزساختار این نوع دیرگدازها نیز توسط میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

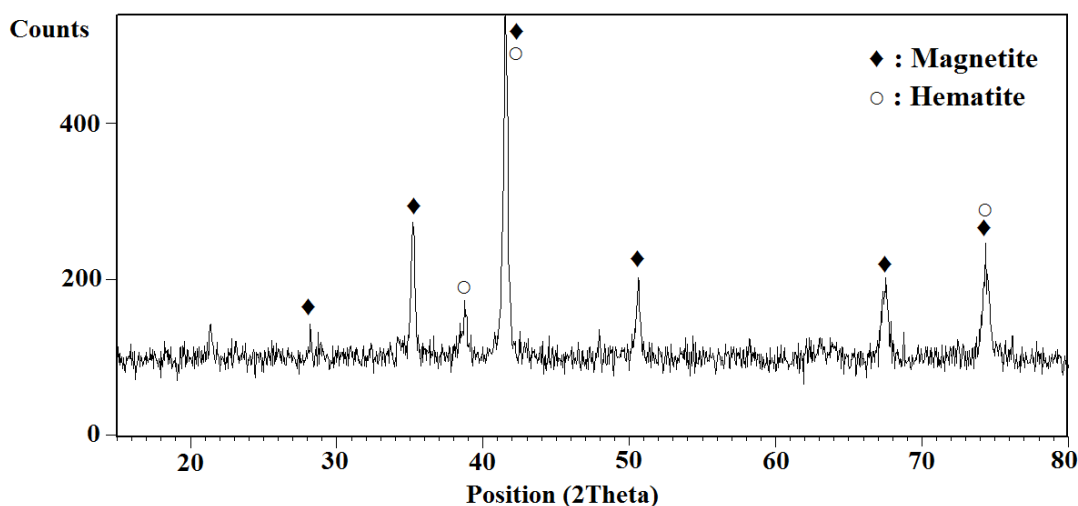
### ۲-۱- مواد اولیه و ترکیب مورد استفاده برای ساخت

#### آجر منیزیته - هرسنیتی

لجن کنورتور ذوب آهن اصفهان با اندازه ذرات کمتر از ۷۵ میکرومتر

جدول ۱- ترکیب شیمیایی لجن کنورتور (آزمایشگاه مرکزی ذوب آهن)

ماده	درصد وزنی
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	۶۴/۳۰
FeO	۲۳/۷۲
MnO	۱/۰۲
CaO	۶/۱۲
MgO	۰/۲۴
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰/۱
SiO <sub>2</sub>	۱/۳
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰/۲۷
K <sub>2</sub> O	۰/۳
Na <sub>2</sub> O	۰/۲
S	۰/۱۳
L.O.I	۱/۰۲



شکل ۱- نتایج آنالیز فازی مربوط به کنورتور ذوب آهن اصفهان

هماتیت می‌باشد که در اینجا فاز مگنتیت بیشترین مقدار را دارد. در این پژوهش برای سنتز درجای هرسنیت علاوه بر لجن کنورتور از اسپینل آلومینات منیزیم (محصول کشور هند) حاوی ۶۶ درصد آلومینیوم اکسید (با ترکیب شیمیایی ذکر شده در جدول ۲ به صورت پودر با اندازه دانه کمتر از ۷۵ میکرومتر نیز استفاده شد. به‌طور کلی در این تحقیق برای سنتز هرسنیت (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) از نسبت وزنی ۳۵ درصد وزنی اسپینل آلومینات منیزیم و ۶۵ درصد وزنی لجن کنورتور ذوب آهن (به‌عنوان منبع تأمین کننده آهن اکسید)

(با ترکیب شیمیایی ذکر شده در جدول ۱ جهت سنتز درجای هرسنیت در ساخت آجر منیزیت- هرسنیتی استفاده شد. با توجه به ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول ۱ این لجن دارای حدود ۸۸ درصد اکسیدهای آهن می‌باشد و می‌تواند منبع تأمین کننده مناسب آهن اکسید برای سنتز هرسنیت باشد. ترکیب فازی لجن کنورتور مورد استفاده نیز در شکل (۱) ارائه شده است.

با توجه به ترکیب فازی ارائه شده در شکل (۱) لجن کنورتور مورد استفاده دارای آهن اکسید به‌صورت فازهای مگنتیت و

جدول ۲- ترکیب شیمیایی اسپینل مصرفی

اکسید	درصد وزنی (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۶۶
MgO	۳۳
MnO	۰/۲
Na <sub>2</sub> O	۰/۰۴
SiO <sub>2</sub>	۰/۷
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱/۰۶
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱/۳
L.O.I	۱/۰۲

جدول ۳- مشخصات نانومینزیا (ارائه شده توسط شرکت نوترینو<sup>۴</sup>)

شرکت	نوترینو
خلوص	۹۹ درصد
اندازه ذره	< ۵۰ nm
سطح ویژه	> ۵۰ m <sup>2</sup> /g
شکل ظاهری	پودر سفید رنگ

و مطابق با روش استاندارد (ASTM-C11۶۱-۰۲) اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری مقاومت در برابر شوک حرارتی مطابق با استاندارد (ASTM C11۷۱-۹۶(۲۰۰۳) انجام شد. با توجه به استاندارد دو گروه نمونه‌های قبل از شوک و بعد از شوک انتخاب شد و اندازه‌گیری استحکام فشاری بدنه‌ها قبل و بعد از شوک حرارتی انجام شد. سپس درصد افت استحکام مطابق رابطه (۱) محاسبه شد و به‌عنوان معیاری از مقاومت به شوک حرارتی در نظر گرفته شد:

$$\text{Loss of Strength} = \frac{(C.C.S)_1 - (C.C.S)_2}{(C.C.S)_1} \quad (1)$$

که در این رابطه (C.C.S)<sub>۱</sub> استحکام فشاری قبل از انجام شوک حرارتی و (C.C.S)<sub>۲</sub> استحکام فشاری پس از انجام شوک حرارتی می‌باشد [۱۶]. برای تعیین فازهای موجود در ترکیب از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل D8-Advance ساخت (شرکت بروکر) با کاتد هدف مس (باطول موج ۱/۵۴ آنگستروم) تحت ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی‌آمپر و مجهز به نرم‌افزار شناسایی فازی EVA استفاده شد. این آزمون در محدوده (۲θ=۱۰-۱۲۰) انجام شد. بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۵</sup> (SEM) از نوع فیلیپس مدل XL۳۰ بر روی سطح شکست نمونه‌های پخته شده انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی ترکیب فازی آجر دیرگداز

شکل (۲) نتایج الگوی پراش پرتو ایکس آجر دیرگداز منیزیت-هرسنیتی ساخته شده با استفاده از مخلوط اسپینل آلومینات منیزیم و لجن کنورتور و همچنین منیزیت و بدون افزودن نانوذرات

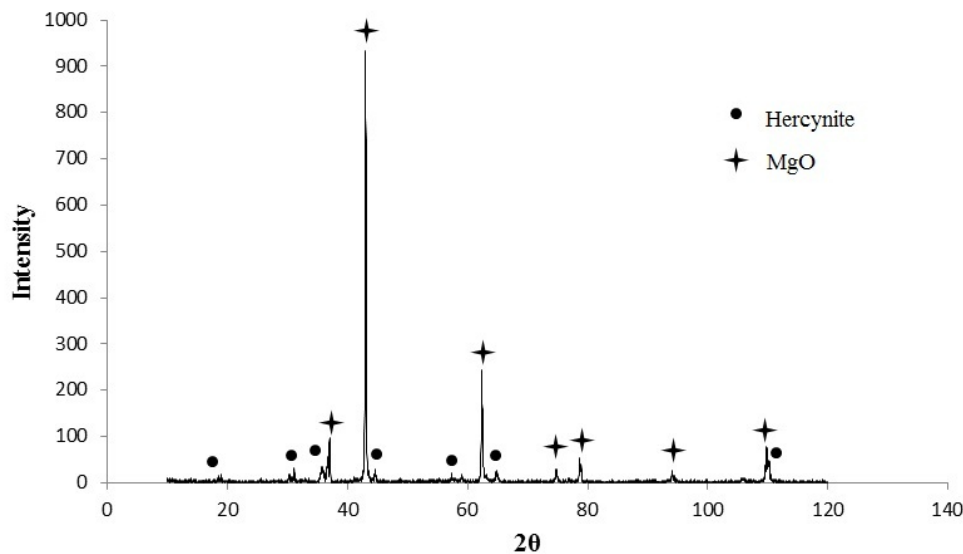
استفاده شد [۳]. هفت درصد وزنی مخلوط اسپینل و لجن کنورتور با نسبت (۶۵ درصد اسپینل و ۳۵ درصد لجن) به‌همراه ۸۹ درصد وزنی منیزیا (چینی حاوی ۸۹ درصد وزنی اکسید منیزیم) و چهار درصد وزنی محلول کلرید منیزیم (حاوی مقدار ۳۰ درصد وزنی کلرید منیزیم محلول در آب) به‌عنوان چسب استفاده شد. همچنین به‌منظور بررسی تأثیر افزودن نانومینزیا بر خواص آجرهای منیزیت-هرسنیتی این اکسید از مقدار صفر تا دو درصد وزنی به مخلوط اولیه اضافه شد. در جدول ۳ مشخصات نانومینزیای مصرفی ارائه شده است.

#### ۲-۲- روش ساخت آجر منیزیت-هرسنیتی

ترکیبات مورد نظر توسط پرس هیدرولیکی با فشار ۶۰ تن به‌صورت قرص شکل داده شد. برای نمونه‌های استحکام فشاری و آزمون شوک‌پذیری متراکم کردن مخلوط پودری در قالب استوانه‌ای با قطر پنج سانتی‌متر، و برای نمونه‌های آزمون پراش پرتو ایکس<sup>۵</sup> (XRD) متراکم کردن مخلوط پودری در قالب استوانه‌ای با قطر سه سانتی‌متر انجام شد. نمونه‌ها سپس در دماهای ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت پنج ساعت در کوره الکتریکی تحت اتمسفر هوا پخته شدند.

#### ۳-۲- روش‌های مورد استفاده جهت ارزیابی خواص

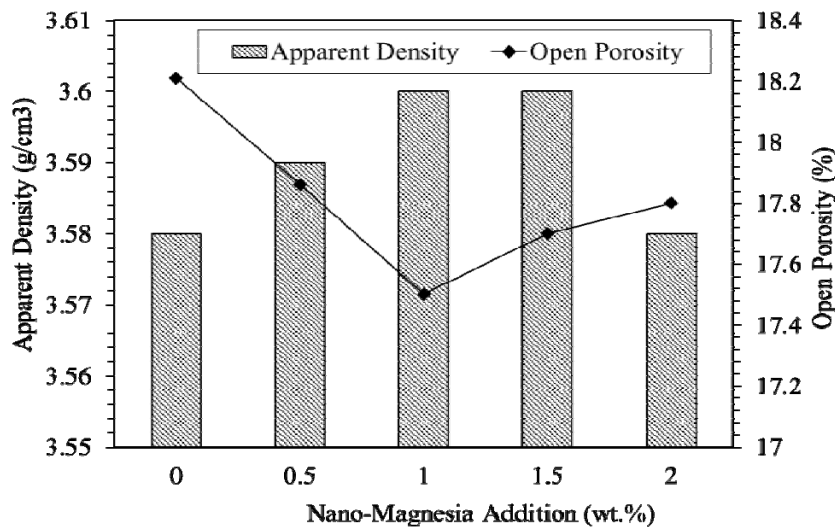
جهت تعیین چگالی و درصد تخلخل از روش غوطه‌وری مطابق با روش استاندارد (ASTM-C۳۷۳-۸۸) استفاده شد. همچنین استحکام خمشی نمونه‌ها نیز از طریق روش بارگذاری سه نقطه‌ای



شکل ۲- نتایج الگوی پراش پرتو ایکس آجر دیرگداز منیزیت- هرسنیتی

می‌شود و ممکن است سنتز هرسنیت با استفاده از روش‌های دیگر باعث تشکیل فازهای جانبی مثل  $\text{FeAlO}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$  و محلول جامد  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  شود [۱۳-۱۵]. اما با استفاده از روش ذکر شده در این تحقیق می‌توان تک فاز هرسنیت را به صورت درجا در بدنه آجر دیرگداز و در دمای پایین‌تر و تحت اتمسفر هوا سنتز کرد. بنابراین ضمن استفاده از لجن کنورتور به عنوان یک ماده ضایعاتی در سنتز هرسنیت می‌توان بدنه دیرگداز منیزیت- هرسنیتی را با هزینه کمتری تولید نمود. در این روش سنتز فاز هرسنیت در نتیجه قرار گرفتن یون سه‌ظرفیتی آهن در جای خالی کاتیونی اکتاهدرال اسپینل و سپس تغییر ظرفیت آن به آهن دوظرفیتی و انتقال به جای خالی کاتیونی تتراهدرال به دست می‌آید. با توجه به اینکه در شبکه این نوع اسپینل‌های آلومینا بالا هنگامی که آلومینا در آن حل می‌شود دچار کمبود یون  $\text{Mg}^{2+}$  می‌شود، به ازای هر دو یون  $\text{Al}^{3+}$  که در شبکه حل می‌شود یک جای خالی  $\text{Mg}^{2+}$  ایجاد می‌شود. می‌توان این‌طور تصور کرد که از شبکه اسپینل یک  $\text{Mg}$  برداشته و یک جای خالی به وجود می‌آید. این جاهای خالی به وجود آمده در حین کاربرد قابلیت جذب یون  $\text{Fe}^{3+}$  بیشتری را دارد. با افزایش دما کاتیون‌های دوظرفیتی بیشتری

منیزیا را پس از پخت در  $1400^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۲) دیده می‌شود در ترکیب فازی آجر دیرگداز پس از پخت در  $1400^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد فازهای پریکلاس ( $\text{MgO}$ ) و هرسنیت قابل شناسایی هستند. فاز پریکلاس ناشی از منیزیت مورد استفاده در ترکیب مواد اولیه می‌باشد اما با توجه به نتایج شکل (۲) فاز هرسنیت تشکیل شده ناشی از واکنش بین لجن کنورتور و اسپینل آلومینات منیزیم به عنوان مواد اولیه مصرفی در ترکیب می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فاز هرسنیت به صورت درجا در دمای  $1400^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد در ترکیب بدنه تشکیل شده و منجر به ساخت دیرگداز منیزیت- هرسنیتی شده است. از طرف دیگر با توجه به نتایج الگوی پراش فاز اسپینل و اکسیدهای آهن (ناشی از لجن کنورتور) قابل شناسایی نیستند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تمامی اسپینل و اکسیدهای آهن موجود در ترکیب مواد اولیه به طور کامل با یکدیگر جهت تشکیل هرسنیت واکنش داده و بنابراین این مواد اولیه به صورت واکنش نداده در ترکیب فازی مشاهده نمی‌شود. به طور معمول فاز هرسنیت از ترکیب  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  تحت اتمسفر خنثی و یا احیایی و همچنین تحت دمای بالای  $1650^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد تشکیل



شکل ۳- تأثیر افزودن مقادیر مختلف نانوذرات منیزیا بر تخلخل باز و چگالی ظاهری آجر دیرگداز منیزیت- هرسنتی

پرس افزایش دهد. به دلیل داشتن سطح ویژه بالای نانوذرات منیزیا نیز سیترینگ ترکیب آجر می‌تواند در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت گیرد که منجر به کاهش تخلخل آجر دیرگداز با افزودن نانوذرات منیزیا می‌شود. اما با توجه به نتایج شکل (۳) کاهش میزان تخلخل تا مقدار یک درصد وزنی نانوذرات منیزیا اتفاق می‌افتد و افزودن مقادیر بیشتر نانوذرات منیزیا منجر به افزایش تخلخل و در نتیجه کاهش چگالی آجر دیرگداز می‌شود. از دلایل این امر می‌توان به تجمع و به هم چسبیدن نانوذرات منیزیا در مقادیر بالای یک درصد وزنی اشاره کرد. سطح ویژه بالای نانوذرات منیزیا می‌تواند منجر به افزایش قابل توجه جاذبه واندرالس بین این ذرات با یکدیگر و یا بین آنها و ذرات دیگر ترکیب شود که این امر منجر به نتیجه تجمع و به هم چسبیدن آنها می‌شود. این تجمع ذرات می‌تواند تراکم آجر دیرگداز را کاهش داده و تخلخل را افزایش دهد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که مقدار بهینه و مناسب نانوذرات منیزیا جهت بهبود خواص فیزیکی این نوع آجرهای دیرگداز یک درصد وزنی است.

### ۳-۲-۲- بررسی تأثیر افزودن نانوذرات منیزیا بر خواص مکانیکی آجرهای دیرگداز

تأثیر افزودن مقادیر مختلف نانوذرات منیزیا بر استحکام فشاری

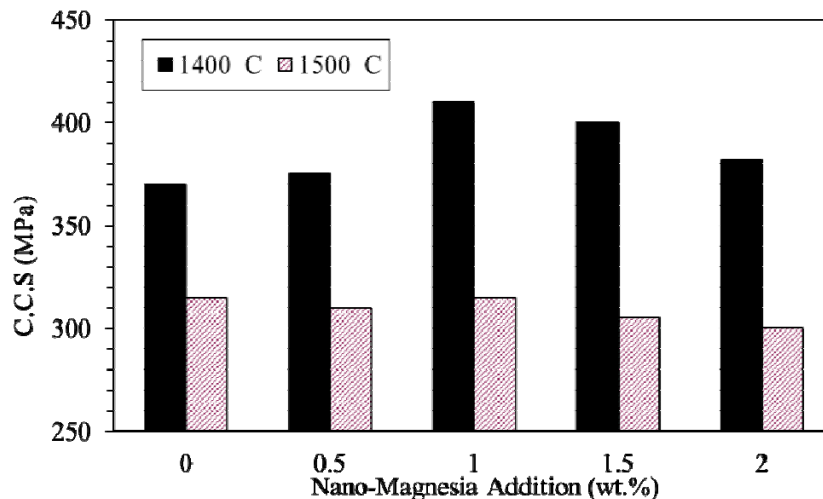
می‌تواند وارد شبکه اسپینل شود. طبق قوانین گلداشمیت اولویت با کاتیون سه ظرفیتی آهن می‌باشد.  $Fe^{3+}$  برای کاهش ظرفیت باید وارد مکان اکتاهدرال شود و از آنجا به  $Fe^{2+}$  تبدیل شود و سعی به مکان تتراهدرال برود.

### ۳-۲-۲- بررسی تأثیر افزودن نانومیزیا بر خواص آجرهای دیرگداز منیزیت- هرسنتی

#### ۳-۲-۱- بررسی تأثیر افزودن نانومیزیا بر خواص فیزیکی آجرهای دیرگداز

در شکل (۳) تأثیر افزودن مقادیر مختلف نانوذرات منیزیا بر چگالی ظاهری و تخلخل باز آجرهای دیرگداز منیزیت- هرسنتی پس از پخت در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است.

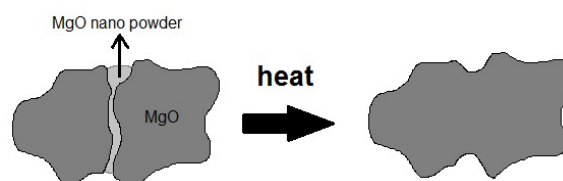
با توجه به نتایج شکل (۳)، با افزودن مقادیر مختلف نانوذرات منیزیا ابتدا تخلخل کاهش و سپس افزایش نشان می‌دهد به طوری که مطابق نتایج افزودن یک درصد وزنی نانوذرات منیزیا کمترین میزان تخلخل و بیشترین مقدار چگالی را برای آجر دیرگداز فراهم کرده است. به طور کلی افزودن نانوذرات منیزیا به ترکیب مواد اولیه می‌تواند باعث پر شدن تخلخل‌های بین ذرات و دانه‌های درشت‌تر ترکیب شود و در نتیجه تراکم آجر را پس از



شکل ۴- تأثیر افزودن مقادیر مختلف نانوذرات منیزیا بر استحکام فشاری سرد آجر دیرگداز منیزیت-هرسنیتی

اتصالات دانه‌های منیزیا به هرسنیت تشکیل شده به صورت درجا نیز باعث افزایش استحکام مکانیکی می‌شود. افزودن نانوذرات منیزیا می‌تواند همچنین به افزایش میزان اتصالات ذرات منیزیا با هرسنیت نیز کمک کند. بنابراین افزودن نانوذرات منیزیا می‌تواند در دماهای بسیار پایین‌تر از دمای معمول سینتریگ دیرگدازهای منیزیایی منجر به تشکیل پیوند و اتصالات محکم مابین ذرات منیزیا شود. اما افزودن مقادیر بیشتر نانوذرات منیزیا منجر به کاهش استحکام مکانیکی بدنه دیرگداز می‌شود. این تغییرات در مقدار استحکام را می‌توان به تغییر در مقدار تخلخل بدنه دیرگداز با افزودن نانوذرات منیزیا (شکل ۳) مربوط دانست. به طور کلی با افزایش میزان تخلخل بدنه‌های سرامیکی از میزان استحکام مکانیکی آنها کاسته می‌شود.

اما نتایج شکل (۴) نشان می‌دهند که سینتریگ بدنه‌ها در دمای بالاتر یعنی ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد نه تنها به بهبود استحکام مکانیکی کمکی نکرده بلکه حتی باعث شده است تا استحکام مکانیکی بدنه دیرگداز کاهش یابد و افزودن نانوذرات منیزیا نیز تأثیری در جلوگیری از این کاهش استحکام نداشته است. به طور کلی وجود ناخالصی‌ها در مواد اولیه به ویژه لجن کنورتور (جدول ۱) می‌تواند باعث تحت تأثیر قرار گرفتن استحکام مکانیکی در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد شود. همچنین رشد



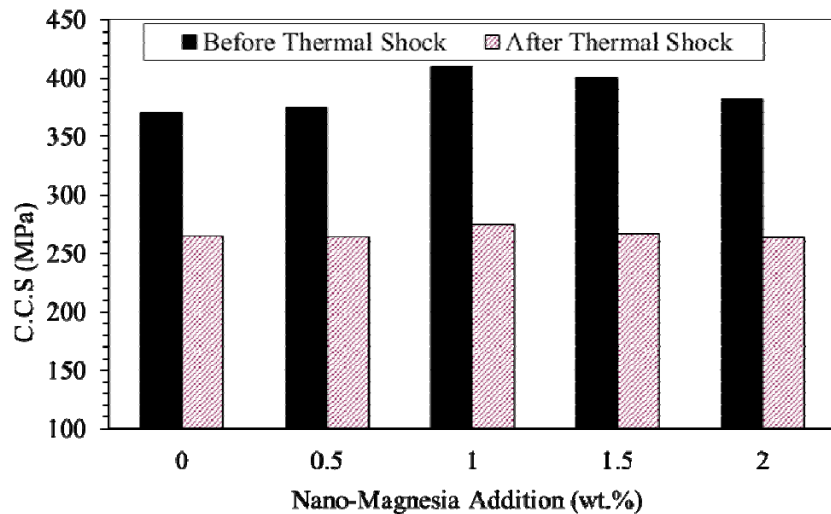
شکل ۵- اتصال میان ذرات منیزیا به کمک نانوذرات منیزیا

سرد آجرهای دیرگداز منیزیت-هرسنیتی پس از پخت در دماهای ۱۴۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۴) مشخص است با اضافه شدن نانوذرات منیزیا به ترکیب تا مقدار یک درصد وزنی استحکام مکانیکی بدنه دیرگداز افزایش می‌یابد.

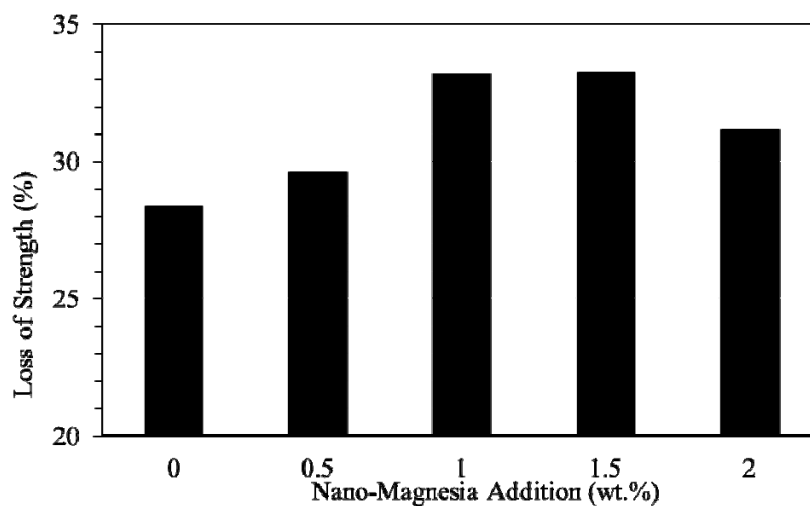
به طور کلی نانوذرات منیزیایی مصرفی با داشتن سطح ویژه بسیار بالا (مطابق جدول ۳ حدود ۵۰ مترمربع بر گرم) بسیار فعال و واکنش‌پذیر است و وقتی در مجاورت میکروذرات منیزیا با اندازه کمتر ۷۵ میکرومتر قرار می‌گیرد در دمای بالا به سرعت به ذرات درشت منیزیا می‌پیوندد و با برقراری اتصالات مورد نیاز به نوعی دمای سینتریگ منیزیا را کاهش می‌دهد (شکل ۵).

بنابراین اتصال سرامیکی مستقیم دانه به دانه منیزیا در اثر افزودن نانوذرات منیزیا ایجاد می‌شود. همچنین علاوه بر این نوع اتصالات که باعث افزایش استحکام مکانیکی می‌شود





شکل ۶- استحکام فشاری سرد آجر دیرگداز منیزیت- هرسیتی حاوی مقادیر مختلف نانوذرات منیزیا قبل و بعد از اعمال شوک حرارتی

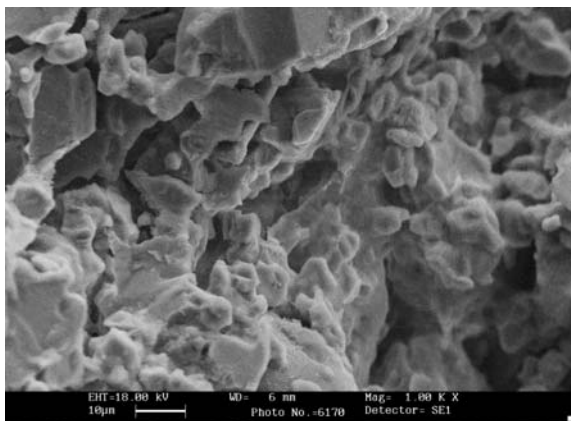


شکل ۷- درصد افت استحکام دیرگداز منیزیت- هرسیتی بعد از شوک حرارتی حاوی مقادیر مختلف نانومیزیا

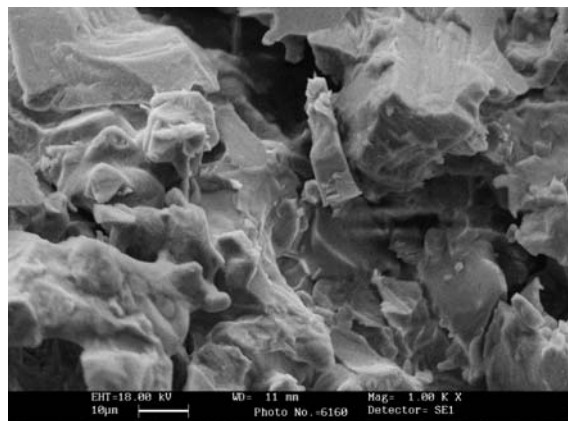
حالی مقادیر مختلف نانوذرات منیزیا پس از پخت در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد قبل و بعد از اعمال شوک حرارتی در شکل (۶) ارائه شده است. همچنین در شکل (۷) درصد افت استحکام دیرگداز منیزیت- هرسیتی بعد از شوک حرارتی با تغییر مقدار نانوذرات منیزیا مشخص شده است. نتیجه‌ای که از دو نمودار حاصل می‌شود این است که افت استحکام پس از شوک حرارتی در تمام بدنه‌های دیرگداز حاوی

افراطی ذرات زمینه دیرگداز در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز می‌تواند از دلایل دیگر این کاهش استحکام مکانیکی باشد. با توجه به این نتایج دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد را می‌توان دمای مناسب برای سیتترینگ این نوع بدنه‌های دیرگداز در نظر گرفت.

۳-۲-۳- بررسی تأثیر افزودن نانومیزیا بر مقاومت به شوک حرارتی آجرهای دیرگداز استحکام فشاری سرد آجرهای دیرگداز منیزیت- هرسیتی



شکل ۹- تصویر میکروسکوپی الکترونی ریزساختار آجر دیرگداز منیزیا- هرسنیتی حاوی یک درصد وزنی نانوذرات منیزیا



شکل ۸- تصویر میکروسکوپی الکترونی ریزساختار آجر دیرگداز منیزیا- هرسنیتی بدون نانوذرات منیزیا

به نتایج آنالیز فازی (شکل ۲) علاوه بر ذرات ریزدانه منیزیا شامل کریستال‌های هرسنیت نیز می‌باشد که به صورت درجا در ریزساختار تشکیل شده‌اند. همان‌طوری‌که اشاره شد به دلیل انجام پدیده سینترینگ واکنشی بنابراین تشکیل درجای هرسنیت همزمان با برقراری اتصال بین ذرات اتفاق می‌افتد. بنابراین تشکیل و رشد ذرات هرسنیت در بین ذرات منیزیت و افزایش میزان اتصالات تشخیص آنها را به صورت دانه‌ها و مرز دانه‌های مشخص مشکل می‌سازد. از طرف دیگر افزایش اتصالات بین ذرات ناشی از تشکیل هرسنیت منجر به افزایش استحکام مکانیکی آجر دیرگداز نیز می‌شود.

در ریزساختار مورد بررسی تخلخل‌هایی نیز در بین ذرات دیده می‌شود که می‌تواند ناشی از فرایند ساخت و مهمتر از آن ناشی از سینترینگ نامناسب بدنه دیرگداز باشد. به دلیل پایین بودن دمای پخت بدنه دیرگداز (۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) نسبت به بدنه‌های منیزیایی (۱۷۵۰ درجه سانتی‌گراد) فرایند سینترینگ به طور کامل انجام نمی‌شود و بنابراین تخلخل‌ها در ساختار باقی می‌مانند. همچنین شکل (۹) تصویر میکروسکوپی الکترونی مربوط به ریزساختار آجر دیرگداز منیزیت- هرسنیتی حاوی یک درصد وزنی نانوذرات منیزیا را نشان می‌دهد. در این تصاویر مشاهده می‌شود که در اثر افزودن نانوذرات منیزیا به ترکیب آجر دیرگداز از میزان تخلخل‌ها کاسته شده و در نتیجه

مقادیر مختلف نانوذرات منیزیا تقریباً یکسان است. البته اختلاف ناچیزی در مقادیر افت استحکام دیده می‌شود که قابل بحث نیست و می‌توان جزء خطای آزمایش در نظر گرفت. به طور کلی مقاومت به شوک حرارتی آجرهای دیرگداز منیزیت- هرسنیتی بیشتر از آجرهای منیزیته است. دلیل اصلی که برای این افزایش مقاومت به شوک حرارتی ذکر می‌شود، اختلاف در ضریب انبساط حرارتی مابین ذرات هرسنیت و منیزیا است که با ایجاد ترک‌های موئین در طی سرمایش در اطراف منیزیا و قفل شدن مسیر اشاعه دیگر ترک‌ها منجر به بهبود خواص ترمومکانیکی بدنه دیرگداز می‌شود. در اینجا در تمامی نمونه‌ها نسبت میان هرسنیت و منیزیا یکسان است و بنابراین برابر بودن مقاومت به شوک حرارتی آنها توجیه‌پذیر است.

#### ۳-۲-۴- بررسی تأثیر افزودن نانومنیزیا بر ریزساختار آجرهای دیرگداز

در شکل (۸) تصویر میکروسکوپی الکترونی مربوط به ریزساختار آجر دیرگداز منیزیت- هرسنیتی بدون نانومنیزیا پس از پخت در ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد ارائه شده است. با توجه به تصویر ارائه شده در شکل (۸) مشخص می‌شود که ریزساختار آجر دیرگداز تشکیل شده از دانه‌های منیزیا که توسط دانه‌های کوچکتر به یکدیگر سنتز شده‌اند. این دانه‌های کوچکتر با توجه

اتصالات بیشتری بین ذرات برقرار شده است. این امر می‌تواند تأیید کننده دلیل افزایش مقدار استحکام مکانیکی آجر دیرگداز با افزودن نانوذرات منیزیا نیز باشد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش تأثیر افزودن مقادیر مختلف نانوذرات منیزیا بر خواص فیزیکی، مکانیکی، مقاومت به شوک حرارتی و ریزساختار بدنه‌های دیرگداز منیزیت-هرسنیتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان‌دهنده تأثیر مثبت افزودن نانوذرات منیزیا بر کاهش تخلخل و افزایش استحکام مکانیکی دیرگدازهای منیزیت-هرسنیتی مورد بررسی دارد. به‌طور کلی افزودن نانوذرات منیزیا به ترکیب مواد اولیه می‌تواند باعث پر شدن تخلخل‌های بین ذرات و دانه‌های درشت‌تر ترکیب شود و در نتیجه تراکم آجر را افزایش دهد. به‌دلیل داشتن سطح ویژه بالای نانوذرات منیزیا نیز سینترینگ ترکیب آجر می‌تواند در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت گیرد که منجر به کاهش

تخلخل آجر دیرگداز و در نتیجه افزایش استحکام مکانیکی با افزودن نانوذرات منیزیا می‌شود. اما نتایج نشان داد که افزودن نانوذرات منیزیا تا مقدار یک درصد وزنی می‌تواند منجر به کاهش تخلخل و افزایش استحکام مکانیکی شود و افزودن مقادیر بیشتر به دلیل تجمع و پدیده به هم چسبیدن نانوذرات منیزیا باعث افزایش تخلخل و در نتیجه کاهش چگالی و استحکام مکانیکی آجر دیرگداز می‌شود. بنابراین مقدار بهینه و مناسب نانوذرات منیزیا جهت بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی این نوع آجرهای دیرگداز یک درصد وزنی است. از طرف دیگر نتایج نشان داد که افزودن نانومیزیا تأثیری بر مقاومت به شوک حرارتی نمونه‌های منیزیت-هرسنیتی ندارد و درصد افت استحکام نمونه‌ها پس از شوک حرارتی تغییری نمی‌کند. بررسی‌های ریزساختاری نیز نشان‌دهنده کاهش تخلخل‌ها و افزایش اتصالات بین ذرات با افزودن مقدار بهینه نانوذرات منیزیا می‌باشد.

#### واژه‌نامه

1. mill scale
2. hematite
3. magnetite

4. neutrino
5. x-ray diffraction (XRD)
6. scanning electron microscope (SEM)

#### مراجع

۱. لقمانی، س. م.، امین‌پور، ب. و جلالی، م. "تولید و بررسی خواص آجرهای منیزیت-اسپینلی کوتینگ‌پذیر مصرفی در منطقه پخت کوره‌های دوار سیمان"، مجموعه مقالات هفتمین همایش علمی و دانش‌جویی مهندسی مواد و متالورژی ایران، نجف آباد، ص. ۱-۵-۱۳۸۶.

۴. اسلامی داش‌بلاغ، ح.، ولاشجردی، م.، سرپولکی، ح.، نقی‌زاده، ر. و باوندوندچالی، م.، "بررسی خواص و ویژگی‌های دیرگدازهای منیزیت اسپینل هرسنیتی"، مجموعه مقالات ششمین کنگره سرامیک ایران، تهران، ص. ۱-۵-۱۳۸۶.

2. Petkov, V., Jones, P. T., Boydens, E., Blanpain, B., and Wollants, P., "Chemical Corrosion Mechanisms of Magnesia-Chromite and Chrome-Free Refractory Bricks by Copper Metal and Anode Slag", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 2433-2444, 2007.
3. Tsuchinari, A., Osaki, H., Okamoto, H., and Yamamoto, T., *Chrome-free brick*, Harima Ceramic Co., Ltd, Sep 24, 1996.

5. Nievoll, J., Guo, Z., and Shi, S., "Performance of Magnesia Hercynite Bricks in Large Chinese Cement Rotary Kilns", *RHI Bulletin*, Vol. 3, pp. 15-17, 2006.
6. Bin, Y., Huazhi, G., and Houzhi, W., "In-Situ Synthesis of Periclase-Hercynite Material: Sintering Process and Properties, Cultivation Base for State Key Laboratory of Refractories and High-temperature Ceramics", *Wuhan University of Science and Technology*, Vol. 1, pp. 81-89, 2009.
7. Bin, Y., Huazhi, G., Houzhi, W., and Hai, Y.,

- "Properties of Periclase-Hercynite Brick for Cement Kiln", *The State Key Laboratory Breeding Base of Refractories and Ceramics*, 2002.
8. Alan Castilloa ,G., Contrerasa, J., Puente-Ornelasa, R., Aguilar-Martínezb, J. A., Garcíaa, L., and Gómez, C., "Hercynite and Magnesium Aluminate Spinel Acting as a Ceramic Bonding in an Electrofused MgO–CaZrO<sub>3</sub> Refractory Brick for the Cement Industry", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 6769-6775, 2012.
  9. Contreras, J. E., CastilloT, G. A., Rodri'guez, E. A., Das, T. K., and Guzman, A. M., "Microstructure and Properties of Hercynite – Magnesia – Calcium Zirconate Refractory Mixtures", *Materials Characterization*, Vol. 54, pp. 354-359, 2005.
  10. Buchebner, G., Molinari, T., and Harmuth, H., "Magnesia-Hercynite Bricks, an Innovative, Burnt Basic Refractory", *Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR'99)*, pp.201-3, 1999.
  11. Chen, J., and Yu, L., "Synthesis of Hercynite by Reaction Sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 31, pp. 259-263, 2010.
  ۱۲. اسلامی داشبلاغ، ح.، ولاشجردی، م.، و سرپولکی، ح.، "تأثیر دما و نوع ماده اولیه در سنتز هرسنیت (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)"،
  13. Sako, E. Y., Braulio, M. A. L., and Pandolfelli, V. C., "The Corrosion and Microstructure Relationship for Cement-Bonded Spinel Refractory Castables", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 2177-2185, 2012.
  14. Grasset-Bourdel, R., Alzina, A., Huger, M., Gruber, D., Harmuth, H., and Chotard, T., "Influence of Thermal Damage Occurrence at Microstructural Scale on the Thermomechanical Behaviour of Magnesia-Spinel Refractories", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 32, pp. 989-999, 2012.
  15. Luz, A. P., Tomba Martinez, A. G., Braulio, M. A. L., Liebske, C., and Pandolfelli, V. C., "Basic Slag Attack of Spinel-Containing Refractory Castables", *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 1935-1945, 2011.
  16. ASTM C1171-96, *Standard Test Method for Quantitatively Measuring the Effect of Thermal Shock and Thermal Cycling on Refractories*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.