نقش فناوری نانو در ارتقا عملکرد جرم‌های نسوز بدون سیمان در سقف کوره‌های قوس الکتریکی

نسترن رجائی[1]، فاطمه نادری، مهدیه طالبی، داود عظیمی

مرکز تحقیقات شرکت فرانسوز یزد

چکیده

در سال‌های اخیر، پیشرفت‌های فناوری نانو تاثیر قابل توجهی در بهبود خواص مواد نسوز داشته است. این مطالعه به مقایسه رفتار مکانیکی، حرارتی و مقاومت به خوردگی سه نوع جرم ریختنی آلومینا بالا (حاوی سیمان، حاوی سیلیس کلوئیدی و ترکیب سیلیس کلوئیدی با میکروسیلیس) در دماهای مختلف و مطالعه تغییرات فازی و ریزساختاری با بهره‌گیری از XRD و SEM پرداخت. نتایج نشان داد که هر یک از این سیستم‌های پیوندی دارای مزایا و محدودیت‌هایی بوده که عملکرد آن‌ها در شرایط عملیاتی متفاوت تحت تأثیر قرار می‌دهد. در نهایت، نتیجه گرفته شد که جرم‌های ریختنی حاوی سیلیس کلوئیدی به دلیل استحکام بالاتر در دماهای بالا، مقاومت به شوک حرارتی و خوردگی بهتر، گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای دما بالا در محیط‌های خورنده هستند.

کلمات کلیدی: سقف کوره قوس الکتریکی، جرم های بدون سیمان، فناوری نانو

[1] nastaranrajaee@yahoo.com

مقدمه

صنعت آهن و فولاد در حال تجربه تحولات انقلابی با استفاده از سیستم‌های خودکار و فناوری‌های پیشرفته مانند کوره‌های قوس الکتریکی (EAFs) است. بخش مرکزی سقف این کوره‌ها (دلتا)، که از مواد دیرگداز ساخته شده، به‌دلیل قرارگیری در معرض تنش‌های حرارتی، شیمیایی و مکانیکی، آسیب‌پذیرترین ناحیه محسوب می‌شود. توسعه فناوری‌های نوین در صنعت، مواد دیرگداز را ملزم به انطباق با شرایط عملیاتی جدید کرده و غلبه بر چالش‌های عملکردی در دماهای بسیار بالا با حداقل اختلال در فرآیند تولید نموده است[۱], [۲].

عملکرد و طول عمر مواد دیرگداز، تحت تاثیر سیستم‌های اتصال دهنده مورد استفاده در آن‌ها می‌باشد. سیمان آلومینات کلسیم (CAC) پرکاربردترین اتصال‌دهنده هیدرولیکی در ریختنی‌های نسوز است[۳]. با این حال، مقادیر بیش از ۳-۲ درصد وزنی از آن در سیستم‌های Al_2O_3-CaO-SiO_2 ممکن است منجر به تشکیل فاز مذاب در دماهای پایین‌تر شود. CaO موجود در سیمان به‌راحتی با Al_2O_3 واکنش داده و دی‌آلومینات کلسیم (CA_2) و هگزا آلومینات کلسیم (CA_6) تشکیل می‌دهد، این فرآیند همراه با انبساط حجمی بوده و منجر به ایجاد ترک‌های متعدد در دمای بالا می‌شود که کاهش عمر کاری جرم های ریختنی را در پی دارد. این مسئله، منجر به توسعه ریختنی‌های کم‌سیمان (LCC) و بدون سیمان (NCC) گردید [۳], [۴].

اخیراً، بسیاری از پژوهشگران بر تأثیر نانوکلوئیدهایی نظیر سیلیکاسل به‌عنوان یک چسباننده جدید در ریختنی‌های نسوز تمرکز کرده‌اند[۴]. سیلیکاسل از ذرات نانو سیلیس آمورف کروی پراکنده در آب تشکیل شده است. استفاده از این ماده دارای مزایایی مانند نیاز کمتر یا عدم نیاز به افزودن آب، زمان اختلاط کوتاه، خشک شدن سریع و استحکام خام پایدار است. هم‌چنین سیلیکاسل به‌دلیل قیمت ارزان، ماندگاری طولانی و پایداری حجمی خوب در دماهای بالا می‌تواند بر تمامی رقبای دیگر خود در دسته چسبانندهها غلبه کند[۵].

در هنگام افزودن سل سیلیکا به مخلوط‌های نسوز، نانوذرات سیلیس می‌توانند با مکانیزم ژل‌شدن، سنگدانه‌ها را محصور کنند. گروه‌های سیلانول آزاد (Si-OH) روی سطح نانوسیلیس به پیوند سیلوکسان (Si-O-Si) تبدیل شده و متعاقباً شبکه‌های سه‌بعدی از طریق این مکانیزم تشکیل می‌شوند. این مکانیزم هم‌چنین ممکن است به جلوگیری از ناهمگنی‌ها و عیوب کمک کند[۶]. دیرگدازهای اصلاح شده با

نانومواد، از مقاومت حرارتی بهتر، استحکام مکانیکی بالاتر و مقاومت به خوردگی بهبود یافته‌ای برخوردار می‌باشند که آن‌ها را به اجزایی ضروری در کاربردهای صنعتی با دمای بالا تبدیل نموده است[۷].

دراین پژوهش، رفتار ذرات سیلیس کلوئیدی (حاوی میکرو سیلیس، افزودنی) جایگزین به جای سیمان، در جرم ریختنی کم سیمان آلومینا بالا و تاثیر آن بر خواص فیزیکی و مکانیکی جرم بررسی شده است.

روش تحقیق

در جدول *۱*: آنالیز نمونه‌های ساخته شدهجدول ۱ ترکیب شیمیایی نمونه‌ی مرجع سیمانی و نمونه‌ی نانوباند مورد استفاده در این تحقیق نشان داده شده است. در ابتدا مواد خشک درون میکسر مخلوط و همگن شده و سپس نمونه‌ی مرجع با درصد وزنی مشخص آب و نمونه‌ی دیگر با درصد مشخص سیلیس کلوئیدی (طبق استاندارد آماده سازی جرم‌های ریختنی نسوز ASTM C862) به مدت ۳ دقیقه میکس و تحت ویبره با سرعت ارتعاش ۵۰ هرتز بر ثانیه در قالب‌های مکعبی استاندارد ۵۰×۵۰×۵۰ میلی‌متر به‌صورت ریخته‌گری پر شدند. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در محفظه ی کیور قرار گرفت و سپس در خشک کن ۱۱۰درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. به‌منظور بررسی خواص مکانیکی و فیزیکی نمونه‌های خشک شده در دماهای ۱۱۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت پنج ساعت پخت شدند.

خواص مکانیکی و فیزیکی جرم‌های آلومینیا بالا طبق استاندارد ASTM-C133 و ASTM-C830 اندازه گیری شد (مقادیر استحکام ۱۱۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و چگالی بالک و تخلخل ظاهری). به منظور انجام تست خوردگی سرباره (روش خوردگی استاتیک) از کاپ استوانه‌ای به ابعاد ۱۰۰×۸۰ میلیمتر که یک استوانه به ابعاد ۴۰×۴۰ میلیمتر درون آن تعبیه شده است استفاده شد. سرباره کوره قوس الکتریکی با ضریب C/S=۰/۶۴ تحت سیکل حرارتی ۲/۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا بیشینه دمای ۱۶۰۰درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت حرارت داده شدند. نمونه‌ها با تکنیک پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) و تصویر برداری میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) تحلیل و بررسی شدند.

نتایج و بحث

به‌منظور بررسی رفتار ذرات سیلیکا سل بر استحکام فشاری سرد (CCS)، ابتدا یک نمونه جرم مرجع حاوی سیمان (A) و دو نمونه جرم ریختنی بدون سیمان بدون میکروسیلیس (B) و به همراه میکروسیلیس (C) ساخته شد و در دماهای ۱۱۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت.

شکل ۱ تغییرات استحکام در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. همان طور که مشخص شده استحکام خام (۱۱۰ درجه سانتی‌گراد) نمونه ریختنی بر پایه سیمان نسبت به نمونه‌های حاوی سیلیس کلوئیدی بیشتر است. این امر به‌دلیل وجود پیوند هیدرولیکی قوی‌تر در ترکیب‌های حاوی سیمان در مقایسه با پیوند انعقادی در ترکیب‌های حاوی سل است. از آن‌جایی که بایندرهای هیدرولیک (CAC) پس از خشک شدن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد هیدرات‌های پایداری را ایجاد می‌کنند، سطوح مقاومت مکانیکی آن‌ها بالاتر از نمونه‌های سیلیس کلوئیدی است[۸], [۹].

با افزایش دما (تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) شاهد افت استحکام فشاری نمونه‌ی سیمانی و افزایش آن در دو نمونه‌ی نانو باند بوده که دلیل این افت استحکام، تخریب پیوندهای هیدرولیکی موجود در ترکیبات حاوی سیمان است که به ساختار متخلخل و ضعیف‌تری منجر می‌شود، هم‌چنین عدم آغاز فرآیند تف-جوشی در این دما نیز در این پدیده نقش دارد. در مقابل، در چسباننده‌های حاوی سل، چنین تخریب پیوندی رخ نداده و افت استحکامی مشاهده نمی‌شود و با حذف آب، مکانیزم ژل شدن صورت می‌گیرد و فاصله بین ذرات کاهش می‌یابد[۸].

در دماهای بالا، به دلیل فرآیند تف‌جوشی در مقایسه با نمونه‌های خشک‌شده و پخت‌شده در دماهای میانی، مقادیر استحکام بالاتر است. در اینجا، مقادیر CCS ترکیبات حاوی سل، استحکام بیشتری را نشان می‌دهند. ذرات ریزتر سل منجر به آغاز تف‌جوشی در دماهای پایین و هم‌چنین تشکیل مولایت در ترکیب می‌شود. هم‌چنین در نمونه C حضور همزمان میکروسیلیس و سیلیس کلوئیدی سبب افزایش SiO_2 فعال در ترکیب شده که منجر به افزایش پیوند شیمیایی (Si-O- Si) و بهبود استحکام می شود. در مورد مواد ریختنی با پیوند سیمانی، تشکیل فاز مذاب در دماهای پخت بالا منجر به کاهش استحکام شده است[۶].

مقادیر چگالی حجمی ریختنی‌های موجود در دماهای مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. وجود فازهای هیدراته با چگالی پایین و استفاده از آب منجر به ایجاد فضای خالی در نمونه ریختنی با پیوند سیمانی می‌شود که می‌تواند خوردگی و نفوذ جرم را در برابر سرباره مذاب افزایش دهد. با حذف بیشتر رطوبت در دمای متوسط (۸۰۰ درجه سانتی‌گراد)، ساختار نسبتاً متخلخل ایجاد می‌شود که می‌تواند دلیل کاهش چگالی باشد. هم‌چنین در دمای بالاتر (۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد)، به دلیل وجود ذرات ریز کمتر در

ترکیبات حاوی سیمان، تف جوشی کمتری نسبت به نمونه‌های حاوی سیلیس کلوئیدی اتفاق می‌افتدکه می‌تواند دلیل دستیابی به چگالی پایین‌تر در این نمونه‌ها باشد. در دماهای بالا نمونه حاوی میکروسیلیس به دلیل تشکیل فاز مذاب چگالی بالاتری نسبت به نمونه بدون میکروسیلیس دارد[۱۰].

آنالیز XRD فاز زمینه در نمونه‌های زینتر شده در ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۳ نشان داده شده است. ترکیبات حاوی سل، حضور فاز مولایت ($3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$) را علاوه بر آلومینای آلفا (کوراندوم) در زمینه نشان می‌دهد که این موضوع واکنش بین ذرات سل سیلیسی و آلومینای فاز زمینه در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد را تأیید می‌کند. در مقابل، ترکیب حاوی سیمان علاوه بر کوراندوم حضور فاز هیبونیت ($CaO{\cdot}6Al_2O_3$) ، آنورتیت ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) را در فاز زمینه نشان می‌دهد که این امر حاکی از واکنش‌های بین ذرات ریز آلومینای فاز زمینه با سیمان و سیلیس موجود در سرباره در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد است. وجود هرگونه فاز ناخالصی زود ذوب در یک سیستم ریختنی دیرگداز بر خواص و عملکرد دما بالای آن تأثیر نامطلوبی دارد، همان طور که معمولاً در سیستم‌های حاوی سیمان مشاهده می‌شود[۸].

از تحلیل آنالیزهای XRD و SEM می‌توان دریافت که نمونه حاوی میکروسیلیس مولایت بیشتری تشکیل داده است. مشاهده شد که کوراندوم فاز کریستالی اصلی در همه نمونه‌ها بود. نتایج SEM تأیید می‌کند که سل سیلیکا حاوی ذرات نانویی سیلیس، مسئول رشد مناسب کریستال‌های سوزنی شکل مولایت پس از پخت در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد (شکل ۴).

شکل ۵ استحکام نمونه‌های مختلف تحت شوک حرارتی را پس از ۷ سیکل چرخه حرارتی نشان می‌دهد. افزایش تعداد چرخه‌های حرارتی، شوک‌های شدیدتری به نمونه‌های آزمایشی وارد می‌کند که منجر به ایجاد ترک‌های حرارتی گسترده‌تر شده و بر مقادیر استحکام باقی‌مانده تأثیر می‌گذارد [۱۱]. در نمونه‌های حاوی سل با افزایش تعداد چرخه‌های شوک حرارتی، ریزترک‌های ناشی از تفاوت بین ضرایب انبساط حرارتی ذرات آلومینا و مولایت به میزان بیشتری گسترش یافته و می‌تواند منجر به کند شدن ترک شود. کند شدن ترک؛ پدیده‌ای است که در آن ترک‌های ناشی از شوک حرارتی نوک تیز خود را از دست داده و یا کوتاه می‌شوند در نتیجه حرکت ترک محدود می‌شود. نتایج استحکام به دست آمده پس از ۷ سیکل حرارتی، استحکام بیش از ۷۰ درصد مقاومت اولیه را نشان داد. برای نمونه حاوی سیمان، به دلیل تشکیل فازهای ناخالصی و منبسط شدن ساختار، پس از طی چرخه مشابه، کاهش شدیدتر استحکام وجود دارد [۱۲].

به منظور بررسی مقاومت به خوردگی نمونه‌های ریختنی، مقاطع برش خورده عمودی نمونه‌های خورده شده توسط سرباره در شکل ۶ ارائه شده است. با مشاهده تصاویر می‌توان دریافت که خوردگی واقعی توسط سرباره در دو نمونه متصل شده با سل کم‌تر است. این موضوع را می‌توان به ساختار دانه‌ای بسیار فشرده حاصل از ترکیب ریختنی با خلوص بالا، بدون هیچ فاز زود ذوب یا یوتکتیک نسبت داد. فاز مولایت (فاز فرعی) تشکیل شده از سل، با ساختار بلوری اورتورومبیک دارای نقص‌های اکسیژنی بوده و قادر به جایگزینی کاتیون‌هایی مانند Ti، Mg، Fe و غیره می‌باشد. بنابراین مولایت تشکیل شده، بسیاری از کاتیون‌های سرباره مذاب را جذب کرده و با تغییر ترکیب و ویسکوزیته آن منجر به کاهش نفوذ سرباره می‌شود [۱۱].

میزان عمق نفوذ خوردگی و نفوذ سرباره برای هر یک از ترکیبات مختلف اندازه‌گیری و ارزیابی شد (شکل ۷) طبق شاخص خوردگی مقایسه مؤثر رفتار خوردگی سرباره در نمونه‌های A، B و C محاسبه شدند:

$$Ic.\,p = \frac{Ac.\,p}{Ao} \times 100\% \qquad (۱)$$

که در آن Ic شاخص فرسایش، Ip شاخص نفوذ، Ac و Ap به ترتیب سطح مقطع فرسایش و نفوذ هستند و A_0 سطح مقطع اولیه لومن بوته است.

به‌نظر می‌رسد با توجه به این که نمونه حاوی میکروسیلیس مقدار فاز مولایت بیشتری تشکیل داده است رفتار مناسب‌تری در برابر خوردگی داشته باشد اما حضور درصد بالای اکسیدهای آهن در سرباره و سیلیس آزاد در ترکیب یکی از دلایل اصلی خوردگی بیشتر است زیرا منجر به واکنش‌های شیمیایی مخرب (مثل تشکیل فایالایت) بین Fe و SiO_2 می‌شود و نفوذپذیری سرباره را افزایش می‌دهد. در صورتی که نمونه سل بدون میکروسیلیس در برابر سرباره‌های آهن دار مقاوم‌تر است.

نتیجه‌گیری

– استحکام فشاری سرد نمونه‌های حاوی سیمان به دلیل تشکیل فازهای هیدراته در دمای پایین نسبت به نمونه‌های حاوی سل بیشتر بوده است اما نمونه‌های حاوی سل به دلیل تشکیل فازهای سه بعدی متراکم در دمای میانی و مولایت دردمای بالا استحکام بیشتری دارند.

– نمونه‌های حاوی سل به دلیل ذرات ریزتر و تف‌جوشی مؤثرتر، چگالی بالاتری در دماهای بالا نشان دادند. در حالی که نمونه‌های حاوی سیمان دارای مقادیر چگالی کمتری بودند.

– نمونه‌های حاوی سیمان پس از چرخه‌های حرارتی، کاهش شدید استحکام را تجربه کردند، در حالی که نمونه‌های حاوی سل حتی پس از ۷ سیکل شوک حرارتی، بیش از ۷۰٪ استحکام اولیه خود را حفظ کردند. این موضوع نشان‌دهنده رفتار بهینه‌تر این مواد در برابر تنش‌های حرارتی است.

– به دلیل خلوص شیمیایی بالا، ساختار فشرده و تشکیل فاز مولایت، نمونه‌های حاوی نانو سیلیس کلوئیدی مقاومت به خوردگی بهتری در برابر سرباره مذاب از خود نشان دادند. هرچند حضور میکروسیلیس در برخی موارد به دلیل واکنش با اکسیدهای آهن موجود در سرباره، می‌تواند اثرات منفی داشته باشد.

مراجع

[1] R. Sarkar and J. Srinivas, “technology trends Effect of Cement and Sol Combined Binders on High-Alumina Refractory Castables,” 2016.

[2] S. Chiartano, P. Prigent, and S. Pinard, “STUDY OF WEAR MECHANISMS OF DELTA ROOF REFRACTORIES IN EAF,” 2017. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/319624660

[3] “microstructure-and-properties-of-colloidal-silica-

[9] M. Nouri-Khezrabad, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli, F. Golestani-Fard, and H. R. Rezaie, “Nano-bonded refractory castables,” May 2013. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.11.028.

[10] H. Peng and B. Myhre, “technology trends Effect of Additives and Installation Temperatures on Setting Behaviour and Mechanical Properties of Self-flowing Silica Bonded No-cement Castables,” 2016.

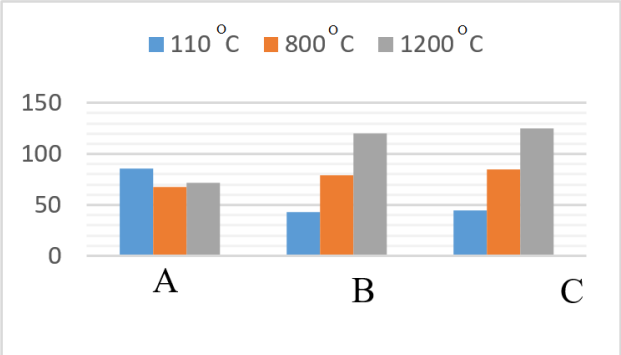
[11] A. K. Singh and R. Sarkar, “High alumina castables: A comparison among various sol-gel bonding systems,” *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 53, no. 2, pp. 553–567, Oct. 2017, doi: 10.1007/s41779-017-0067-1.

[12] T. Zhongkai, L. Bin, Z. Yunpeng, Z. Lanyin, K. Sebastian, and B. Andreas, “Comparison of Silica-sol and Low Cement Bonded Tabular Alumina and Spinel Castables.”

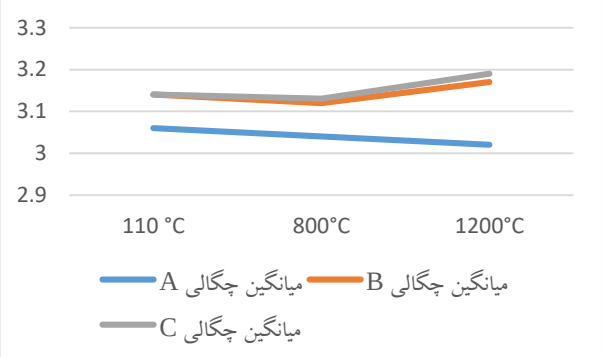
جداول و شکل ها

جدول ۱: آنالیز نمونه‌های ساخته شده.

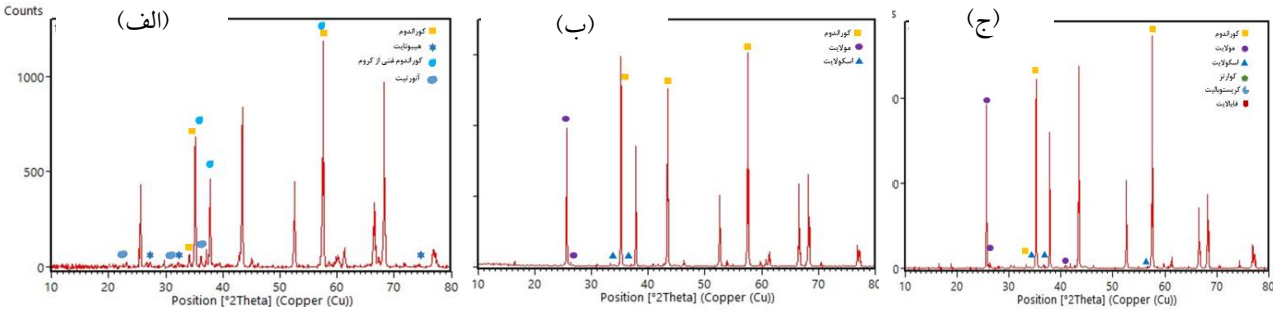
مواد اولیه (Wt%)	نمونه سیمانی (A)	نمونه نانوباند (B)	نمونه نانوباند (C)
آلومینای تبولار (۶-۰)	۷۲	۷۲	۷۲
پودر آلومینا	۲۱	۲۷	۲۶
اکسید کروم	۱	۱	۱
میکروسیلیس	۰	۰	۱
سیمان	۶	۰	۰
درصد آب	۴/۵	*	*
درصد سیلیکا سل	*	۶/۷	۶/۷



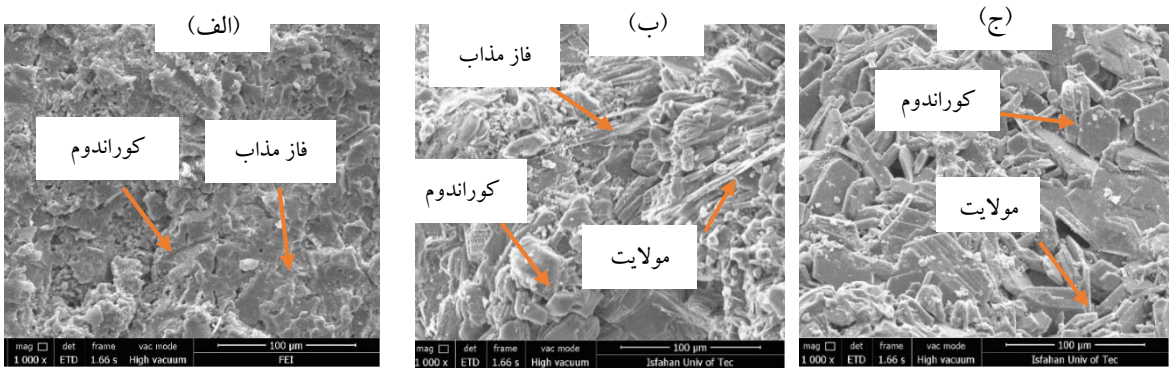
شکل ۱: مقادیر میانگین استحکام فشاری سرد برای نمونه سیمانی (A)، نمونه نانو باند بدون میکرو سیلیس (B) و نمونه نانو باند حاوی میکروسیلیس (C).



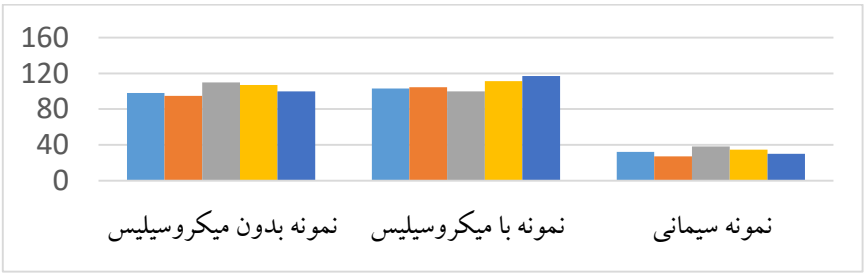
شکل ۲: مقادیر میانگین چگالی حجمی برای نمونه سیمانی (A)، نمونه نانو باند بدون میکروسیلیس (B) و نمونه نانو باند حاوی میکرو سیلیس (C).



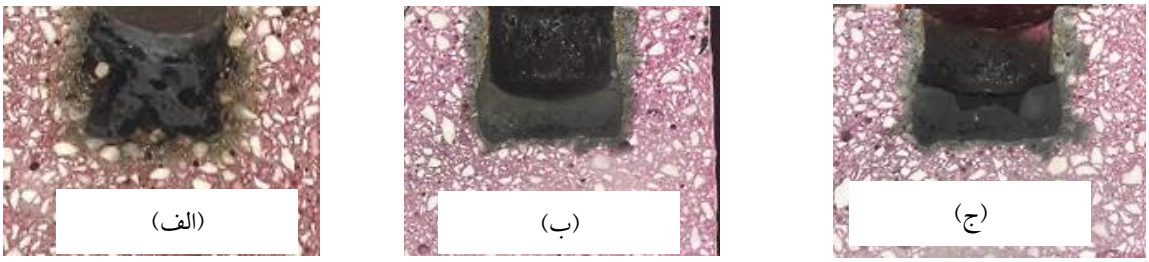
شکل ۳: تصاویر آنالیز XRD (الف) نمونه های سیمانی، (ب) نانوباند بدون میکروسیلیس ، (ج) نانوباند حاوی میکروسیلیس.



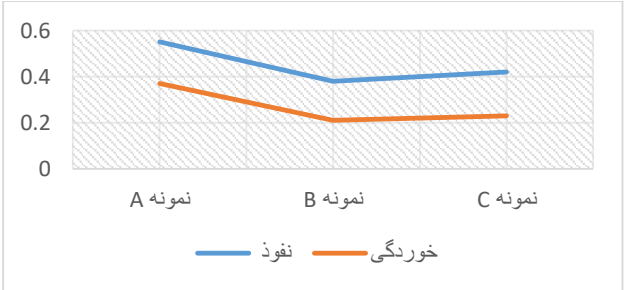
شکل ۴: تصاویر SEM مربوط به نمونه (الف) سیمانی، (ب) نانو باند حاوی میکروسیلیس (ج) نانو باند بدون میکروسیلیس.



شکل ۵: نتایج استحکام بعد از ۷ چرخه شوک حرارتی در دمایی ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد.



شکل ۶: مقاطع عمودی برش خورده (الف) نمونه سیمانی (ب) نمونه بدون میکروسیلیس (ج) نمونه حاوی میکروسیلیس.



شکل ۷: شاخص نفوذی و خوردگی نمونه‌ی سیمانی (A)، نانو باند حاوی میکروسیلیس (B)، نانو باند بدون میکروسیلیس (C).