

# ایجاد پیوندهای فورستريت درجا با افزودن میکروسيليس و سيليسيم و نقش افزودن فروسيليسيم بر خواص فيزيكي و مكانيكي نسوزهاي منيزيا- فورستريت-كربن

مرجان منشي\*<sup>۱</sup>، احمد منشي<sup>۲</sup>

۱- کارشناس ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۲- استاد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

\*عهده دار مکاتبات: marjanmonshi@ymail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۰۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۰۲)

**چکیده:** هنگام استفاده از آجرهای منیزیا-کربن در خط سرباره ( $1600^{\circ}\text{C}$ ) اکسیداسیون کربن باعث ایجاد تخلخل و کاهش پایداری در مقابل خوردگی در این نسوزها می‌شود. در این پژوهش بررسی نقش افزودنی میکروسيليس در ایجاد پیوندهای نانو فورستريت درجا در نسوزهای منیزیا-فورستريت-کربن و افزایش این فاز با افزودن فروسيليسيم در دمای بالا بوده که در شرایط کنترل شده، نانو فورستريت درجا ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) درون آجر ایجاد گردد و به صورت یک پل ارتباطی ذرات  $\text{MgO}$  را به هم پیوند دهد. در این دسته از نسوزها، افزودن سيليس جهت ایجاد فورستريت، باعث افزایش استحکام برزيلي (مقاومت در برابر رشد ترک) و کاهش اختلاف پتانسیل سيليس در آجر-سرباره شده و نفوذ از سرباره به آجر را کاهش می‌دهد. در این راستا به ترکیب پایه منیزیا-کربن حاوی ۳ درصد سيليسيم (آنتی اکسیدان) و درصدهای مختلف میکروسيليس (۱۰-۱)، ۳ درصد فروسيليسيم اضافه شد که در دمای بالا باعث افزایش میزان فورستريت با توجه به نتایج پراش پرتویکس بوده است. خواص فيزيكي و مكانيكي نمونه‌ها در دو دما پس از  $250^{\circ}\text{C}$  و  $1600^{\circ}\text{C}$  بررسی شد. با بررسی نتایج در هر دو دما، استحکام مقاومت در برابر پیشرفت ترک افزایش نشان داد. اندازه دانه‌های کریستال‌های فورستريت با روش شرر اصلاح شده برابر ۳۲ نانومتر و میزان فورستريت ایجاد شده به روش نسبت شیب‌ها هنگام افزودن فروسيليسيم به ترتیب در ۳، ۵ و ۱۰ درصد میکروسيليس مقادیر ۱۰، ۱۴ و ۲۲ درصد بوده است.

## واژه‌های کلیدی:

آجر نسوز منیزیا-فورستريت-کربن، میکرو سيليس، سيليسيم، فروسيليسيم.

## ۱- مقدمه

فولادسازی داشته‌اند. دیرگدازهای منیزیا-کربن به دلیل دارا بودن خواص ایده‌آل از جمله دیرگدازی بالا، ترشوندگی پایین با سرباره و مقاومت به شوک حرارتی بالا به‌عنوان یکی از مهم‌ترین دیرگدازهای خانواده اکسید کربن نسبت به دیرگدازهای دیگر مورد توجه بوده است.

روند توسعه دیرگدازهای مورد استفاده نشان‌دهنده روند رو به رشد استفاده از دیرگدازهای حاوی کربن بوده که در طی سال‌های اخیر کاربرد فراوانی در کوره‌های فولادسازی نظیر کوره قوس الکتریکی، کنورتورهای اکسیژنی و پاتیل‌های

و سپس نفوذ سرباره به داخل ماتریکس و تجمع در اطراف دانه‌های منیزیا و در نهایت انحلال منیزیا در سرباره بیان شده است [۶]. سرعت اکسید شدن گرافیت نیز می‌تواند بر سرعت خوردگی تأثیر داشته باشد. صدرنژاد و همکاران با افزودن آنتی‌اکسیدان آلومینیم، سرعت اکسیداسیون آجر منیزیا-کربن را با توسط دو مدل برای تفسیر نتایج تجربی به دست آوردند. آن‌ها با توجه به میزان کاهش محتوای کربن در اثر حرارت دهی آجر استوانه‌ای شکل منیزیا - گرافیت - سیلیسیوم دارای قطر ثابت در مجاورت هوا، بیان کردند مکانیزم کنترل‌کننده سرعت اکسیداسیون در این آجرها، جذب شیمیایی همراه با نفوذ در جامد یا در حفره تخلخل است. نمونه حاوی ۵٪ سیلیسیوم، با کاهش جذب شیمیایی در دماهای ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و از دست دادن نقش کنترلی خود، سرعت اکسیداسیون را کاهش داد. این کاهش ظاهراً به دلیل مسدود شدن حفره‌ها به وسیله ترکیبات نسبتاً پر حجم حاوی سیلیسیوم مانند فورستریت بوده است [۷]. جهت افزایش استحکام، فقیه و همکاران با افزودن آلومینای کلسینه و نانو کربن نمونه‌هایی به ابعاد ۵۰\*۵۰ ساخته و به مدت ۳ ساعت در دمای ۲۵۰°C قرار دادند. با بررسی نمونه‌ها پس از پخت در دمای ۱۳۵۰°C تحت اتمسفر احیایی، با روش‌های مشخصه یابی پراش پرتویکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی، افزایش طول عمر و بهبود در خواص آجر را گزارش کردند [۸]. گروهی از محققان تأثیر افزودنی مواد مختلف را به سرباره جهت کاهش خوردگی آجرهای خط سرباره مورد بررسی قرار دادند که بهترین نتیجه افزایش مقاومت در برابر سرباره از افزودن ماده معدنی دولومیت حاصل گردیده است [۹]. با توجه به اهمیت دیرگداز کربنی بی‌شکل نیز در یک پژوهش استفاده از پیونددهنده فسفاتی، سیلیکاتی و بوراتی در حضور آب و به همراه سنگدانه‌های آجر ضایعاتی منیزیا-کربن مورد ارزیابی قرار گرفته است که استفاده این دیرگدازها در تعمیر سرد پاتیل می‌باشد. نتایج نشان داده که در دمای بالای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده هم‌زمان از سیلیکات سدیم و بوراکس در

معمولاً آجر نسوز در خط سرباره کوره پاتیلی در متالورژی ثانویه، دارای نصف طول عمر بقیه قسمت‌های کوره پاتیل فولادسازی بوده و به همین دلیل می‌بایستی آجرچینی آن را در زمان‌های خیلی کوتاه‌تر تعویض نمود. به همین دلیل محققان تأکید زیادی برای دستیابی به استحکام مناسب در این نسوزها داشته‌اند [۱]. از طرفی با توجه به معایب اصلی این نسوزها که اکسیداسیون کربن و انحلال دانه‌های منیزیا در سرباره می‌باشد، تأثیر آنتی‌اکسیدان‌های مختلف از سوی محققان زیادی بررسی شده است. آنتی‌اکسیدان‌های  $B_4C$ ،  $Si$ ،  $Al$  در دماهای ۱۲۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، بیانگر ایجاد فازهایی چون  $MgAl_2O_4$ ،  $Al_4C_3$  (اسپینل)،  $SiO_2$ ،  $SiC$  و  $Mg_2SiO_4$  (فورستریت) بوده است که به طور عمده از اکسید شدن  $Si$  و  $Al$  فلزی و واکنش  $Al_2O_3$  و  $SiO_2$  با  $MgO$  ناشی شده است [۲]. تأثیر ۳ آنتی‌اکسیدان سیلیسم، سیلیسم بعلاوه آلومینیم و فروسیلیسیم باعث بهبود اندک مقاومت اکسیداسیون در آجرهای منیزیا کربن بوده است. با مقایسه تأثیر آن‌ها، مقاومت به اکسیداسیون در نمونه‌های حاوی سیلیسیم بهتر از نمونه‌های حاوی سیلیسیم و آلومینیم بوده است. بهبود خواص مکانیکی (CCS) در نمونه‌های حاوی فروسیلیکون از نمونه‌های حاوی سیلیسیم بیشتر بوده است. همچنین آلومینیم در دمای پایین اثر بیشتری نسبت به دمای بالا از خود نشان داده است. آنالیز پراش پرتویکس، فازهای فورستریت، فریت منگنز، اسپینل و کاربید سیلیسیم را تأیید کرده است [۳-۴].

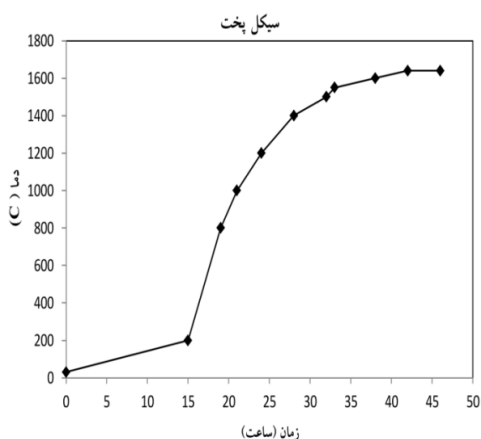
در بین آنتی‌اکسیدان‌ها، بورات منیزیم ( $Mg_3B_2O_6$ ) به علت مایع بودن در دمای بالای ۱۳۶۰°C، مقاومت خوبی در برابر اکسیداسیون از خود نشان می‌دهد و با پر کردن تخلخل‌های باز و ایجاد یک لایه سطحی محافظ، از اکسیداسیون جلوگیری می‌کند [۵]. در واقع مکانیزم اصلی خوردگی شیمیایی و فرسایش فیزیکی آجرهای نسوز منیزیا-کربن در خط سرباره پاتیل‌های فولادسازی، اختلاف پتانسیل شیمیایی بین نسوز و سرباره می‌باشد که در دمای بالا نیروی محرکه خوردگی شیمیایی است. در مکانیزم ارائه شده، ابتدا اکسیداسیون گرافیت

جدول (۱): ترکیب پایه منیزیا-گرافیت

مقدار (درصد)	نوع ماده
۹۰	منیزیا
۷	گرافیت فلسی
۹	رزین بازی (نوالاک مایع)
۰/۹	هگزامین

مواد پس از اختلاط، جهت شکل‌دهی در قالب‌های پرس از جنس فولاد با قطر مشخص ریخته شد و با پرس دستی با نیروی  $80 \text{ kg/cm}^2$  به شکل استوانه‌ای شکل داده شد. از هر ترکیب در این تحقیق، ۳ نمونه ساخته شد. پس از آن نمونه‌ها در کوره در دمای  $250^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت تمپر گردید. از یکی از نمونه‌ها آزمون استحکام مکانیکی برزیلی جهت ارزیابی قدرت مقابله با پیشرفت ترک، طبق استاندارد D3967-81 که نیرو را در امتداد قطر نمونه‌های دیسکی شکل وارد می‌نماید، به عمل آمد. از تکه‌های شکسته شده در آزمون مکانیکی، خواص فیزیکی وزن مخصوص حجمی (BD)، درصد حجمی تخلخل باز (AP%) و درصد وزنی جذب نفت به روش غوطه‌وری و با استفاده از نفت مطابق استاندارد ASTM C20 تعیین گردید.

سپس نمونه‌ها جهت پخت در دمای  $1600^\circ\text{C}$  در محیط احیایی در بستر کک با سیکل پخت مشخص قرار داده شد. شکل ۱ سیکل پخت نمونه‌ها را در دمای  $1600^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد.



شکل (۱): سیکل گرم شدن نمونه‌ها در کوره

کنار یکدیگر باعث ایجاد فاز شیشه شده و این فاز با پر کردن تخلخل‌های موجود در ساختار باعث بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی می‌شود [۱۰].

هدف تحقیق حاضر، بهبود خواص آجرهای دیرگداز منیزیا کربن با افزودن سیلیسیم به‌عنوان آنتی‌اکسیدان و میکروسیلیس جهت ایجاد پیوندهای فورستریتی در دمای کاری می‌باشد. فورستریت با فرمول  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  در مقابل ترکیبات سرباره حاوی  $\text{SiO}_2$  مقاوم‌تر از منیزیا می‌باشد. ذرات میکروسیلیس اضافه‌شده جهت ایجاد فورستریت، به دلیل ریز بودن و برخورداری از سطح ویژه بالا می‌توانند به صورت گسترده‌ای در زمینه پخش شده و به صورت یک پل ارتباطی از یک طرف با یک ذره  $\text{MgO}$  و از طرف دیگر با ذره دیگر  $\text{MgO}$  ارتباط برقرار نموده و به‌عنوان عامل پیوند قوی یونی بین آن دو ذره عمل نمایند. ایجاد هر چه بیشتر فورستریت با دمای ذوب ( $1890^\circ\text{C}$ )، با افزایش پتانسیل شیمیایی سیلیس درون آجر طبق قوانین نفوذ فیک، میزان نفوذ و تخریب آجر به‌وسیله سیلیکات‌های سرباره را کاهش داده و عمر آجر نسوز را افزایش می‌دهد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

مواد اولیه مصرف‌شده در این پژوهش، منیزیا گداخته با خلوص ۹۷ درصد و دانه‌بندی مختلف تولید کشور چین، گرافیت پولکی با دانه‌بندی میکرونی و خلوص ۹۵ درصد تولید کشور چین، میکرو سیلیس با خلوص ۹۰ درصد در محدوده میانگین ۰/۱ میکرون تولید شرکت فروسیلیس ازنا، سیلیسیم با اندازه مش ۱۵۰۰ و خلوص ۹۵ درصد از کشور چین، رزین نوالاک مایع و هگزامین جهت ایجاد پیوندهای عرضی می‌باشد. فرمولاسیون ترکیب پایه با محاسبه دانه‌بندی آندریازن و ضریب توزیع ۰/۳ در جدول ۱ نشان داده شده است.

در این نمونه‌ها که شامل ۳ درصد سیلیسیم و مقادیر متغیر میکروسیلیس می‌باشد اثر میکروسیلیس در افزایش استحکام نمونه‌های پس از تمپرینگ دیده می‌شود که این امر به دلیل اثر متقابل میکروسیلیس و باند کربنی رزین نوالاک بوده که موجب بهبود پیوند و جلوگیری از پیشرفت ترک شده است. وزن مخصوص نسبتاً ثابت است اما درصد حجمی تخلخل باز و درصد وزنی جذب نفت مقداری تلاطم نشان می‌دهد که می‌توان گفت در محدوده یک میانگین کلی بالا و پایین می‌شوند. تفسیری که برای این نمودارهای خواص فیزیکی می‌توان ابراز داشت این است که چون وزن مخصوص حجمی حاصل تقسیم وزن بر حجم یک سانتی‌متر مکعب است و حجم در اینجا، مجموع حجم مواد و حجم تخلخل می‌باشد یکسان بودن وزن مخصوص حجمی بیانگر درصد حجمی تخلخل کلی به طور نسبتاً یکنواخت در کنار حجم اشغال‌شده توسط مواد می‌باشد. حجم کلی تخلخل متشکل از حجم تخلخل‌های زیر سطح و حجم تخلخل‌های روی سطح می‌باشد. وقتی تلاطم در درصد حجمی تخلخل سطحی مشاهده می‌شود به این معناست که در بعضی نمونه‌ها ارتباط حضرات با تخلخل‌های زیر سطح بیشتر برقرار شده و مقدار بیشتری نفت به درون تخلخل‌های زیر سطح نفوذ کرده و در نتیجه مقادیر بالاتری در درصد حجمی تخلخل باز و درصد وزنی جذب نفت مشاهده می‌شود. برعکس در مواردی که اندکی کاهش در این دو اندازه‌گیری دیده می‌شود ارتباط تخلخل‌های سطحی با عمقی کمتر شده بوده که این موضوع تا حدودی به دانه‌بندی و توزیع آن مربوط می‌شود. نتیجه‌گیری کلی این است که ثابت بودن وزن مخصوص گویای ثابت بودن تخلخل کلی است و عملاً این تلاطمات از نظر آماری تغییرات معنی‌داری نیستند مگر در مواردی که روند کلی رو به افزایش یا کاهش باشد که در این روند کلی بحث افزایش یا کاهش تخلخل را می‌توان مطرح کرد. با توجه به دانسیته حقیقی (۳/۵)، دانسیته نسبی نمونه‌ها حدود ۰/۸ می‌باشد. در صنعت آجرهای منیزیا کربنی را تمپر نموده و به محل مصرف انتقال می‌دهند تا در زمان مصرف زینترینگ بین ذرات

خصوصیات فیزیکی و مکانیکی نمونه پایه آزمایشی ساخته شده فاقد افزودنی جهت مقایسه با نمونه‌های دیگر در جدول ۲ نشان داده شده است.

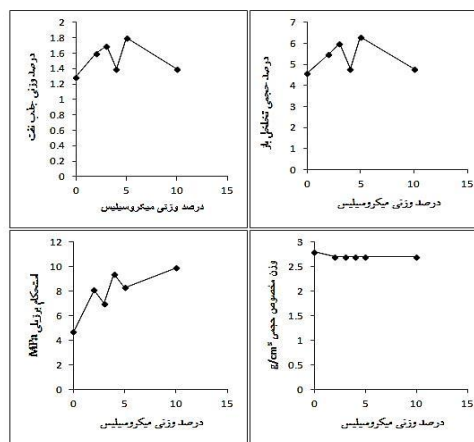
جدول (۲): خصوصیات فیزیکی و مکانیکی نمونه پایه

خواص مکانیکی و فیزیکی	پس از تمپر	پس از پخت
استحکام برزیلی MPa	۴/۷	۱
دانسیته حجمی $g/cm^3$	۲/۸	۲/۵۵
تخلخل ظاهری (%)	۴/۶	۱۸/۲
جذب نفت (%)	۱/۳	۵/۵

نمونه‌های سری A، به ترتیب با افزودن مقادیر ۲، ۳، ۴، ۵ و ۱۰ درصد وزنی میکروسیلیس همراه با ۳ درصد سیلیسیم (آنتی‌اکسیدان) مازاد بر ترکیب پایه و نمونه‌های سری B شامل ۲، ۳، ۴، ۵ و ۱۰ درصد وزنی میکروسیلیس به همراه ۳ درصد سیلیسیم و ۳ درصد فروسیلیسیم مازاد بر ترکیب پایه می‌باشد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۲ نمودارهای درصد حجمی تخلخل باز، درصد وزنی جذب نفت، وزن مخصوص حجمی و استحکام برزیلی بر حسب افزایش درصد میکروسیلیس در نمونه‌های سری A پس از تمپرینگ را نشان می‌دهد.



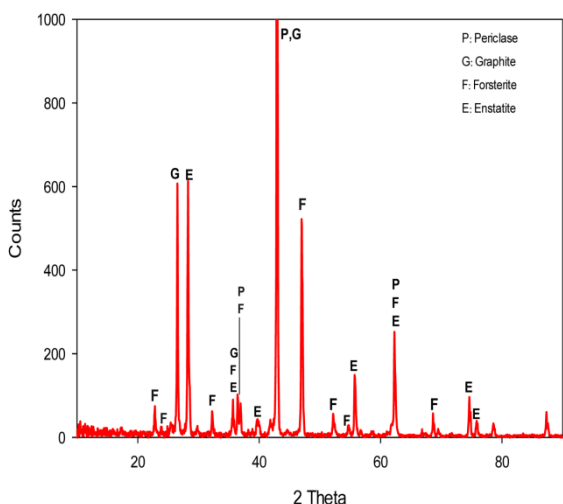
شکل (۲): درصد حجمی تخلخل باز، درصد وزنی جذب نفت، وزن مخصوص حجمی و استحکام برزیلی بر حسب افزایش درصد میکروسیلیس در نمونه‌های A پس از تمپرینگ

کربنی نوالاک و هگزامین به صورت پیوندهای اشتراکی وجود دارد. وزن مخصوص نسبتاً ثابت می‌ماند اما درصد حجمی تخلخل باز و درصد وزنی جذب نفت مقداری تلاطم نشان می‌دهد که می‌توان گفت در محدوده یک میانگین کلی بالا و پایین می‌شوند.

وزن مخصوص حجمی حاصل تقسیم وزن بر حجم یک سانتی متر مکعب است و حجم در اینجا، مجموع حجم مواد و حجم تخلخل می‌باشد یکسان بودن وزن مخصوص حجمی بیانگر درصد حجمی تخلخل کلی به طور نسبتاً یکنواخت در کنار حجم اشغال شده توسط مواد می‌باشد. حجم کلی تخلخل متشکل از حجم تخلخل‌های زیر سطح و حجم تخلخل‌های روی سطح می‌باشد. وقتی تلاطم در درصد حجمی تخلخل سطحی مشاهده می‌شود به این معناست که در بعضی نمونه‌ها ارتباط حفره‌ای با تخلخل‌های زیر سطح بیشتر برقرار شده و نفت به درون تخلخل‌های زیر سطح بیشتر نفوذ کرده و اعداد بیشتری در درصد حجمی تخلخل باز و درصد وزنی جذب نفت به دست آمده است. برعکس در مواردی که اندکی کاهش در این دو اندازه‌گیری دیده می‌شود ارتباط تخلخل‌های سطحی با عمقی کمتر شده است. این موضوع تا حدودی به دانه‌بندی و توزیع آن مربوط می‌شود. دانسیته نسبی پس از زیتترینگ در حدود ۰/۷ می‌باشد.

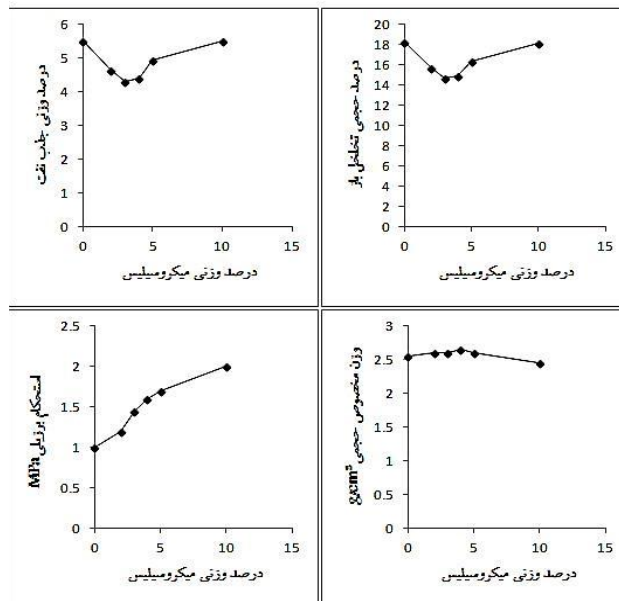
شکل ۳ بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌های پخته شده در بستر کک حاوی ترکیب پایه، از ۲ تا ۵ درصد میکروسیلیس با بازه ۱ درصد و ۱۰ درصد میکروسیلیس به همراه ۳ درصد سیلیسیم مازاد بر ترکیب پایه را بعد از پخت نشان می‌دهد.

صورت گیرد. افزایش استحکام با افزودن میکروسیلیس در این مرحله بسیار حائز اهمیت می‌باشد چراکه این امر باعث عدم سرشکن شدن آجرها، حمل و نصب سالم به محل مصرف و عملکرد مطلوب در مقابل ریزش مذاب سنگین در مراحل اولیه به کارگیری خواهد بود. اصولاً در صنعت دیرگداز، برای استحکام فشاری سرد که فقط مقاومت در برابر فشار در دمای محیط را عرضه می‌کند ارزش زیادی قائل بوده و مراکز کنترل کیفیت در کارخانه‌های فولادسازی با بیشتر بودن CCS محصول را آجر مرغوب‌تری دسته‌بندی می‌کند. این در حالی است که عملاً استحکام فشاری سرد مقاومت مکانیکی در برابر روی هم لغزیدن ذرات را نشان می‌دهد. استحکام برزلی به کاررفته در این پژوهش نه تنها مقاومت در مقابل روی هم لغزیدن ذرات در دو جهت اعمال نیروی فشاری در بالا و پایین نمونه را بررسی می‌کند، بلکه به صورت استحکام کششی از دو جهت راست و چپ نمونه‌ها نیز مقاومت به پیشرفت ترک را مورد ارزیابی قرار می‌دهد در نتیجه بیشتر بودن مقاومت در برابر پیشرفت ترک، به معنای استحکام پیوند قوی تر بین ذرات است. در نمونه پایه این نیروی پیوندی فقط از طریق باند کربنی شامل رزین نوالاک و هگزامین تأمین می‌گردد اما با افزودن میکروسیلیس، افزایش چسبندگی بین ذرات و ایجاد پیوند قوی تر و مقاومت بیشتر در برابر پیشرفت ترک مشاهده می‌شود. میکروسیلیس به دلیل بسیار ریز بودن و داشتن ابعادی در حدود ۰/۱ میکرون و سطح مخصوص حدود  $(200000 \text{ cm}^2/\text{g})$  باعث افزایش اثر چسبندگی باند رزینی بوده و مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار میکروسیلیس، استحکام برزلی در نمونه‌های تمپر شده افزایش می‌یابد و تا محدوده مورد مطالعه، کاهش استحکام به صورت معنی دار مشاهده نمی‌شود و فقط تلاطم بین نتایج آزمایشی تا حدودی وجود دارد که ممکن است ناشی از آگلومره شدن ذرات بسیار ریز میکروسیلیس باشد. در کل می‌توان گفت که یک چسبندگی فیزیکی بین میکروسیلیس و باند کربنی ایجاد می‌شود و امکان ایجاد باند شیمیایی بین سطوح آخر باندهای کوالانسی روی سطح میکروسیلیس و باند



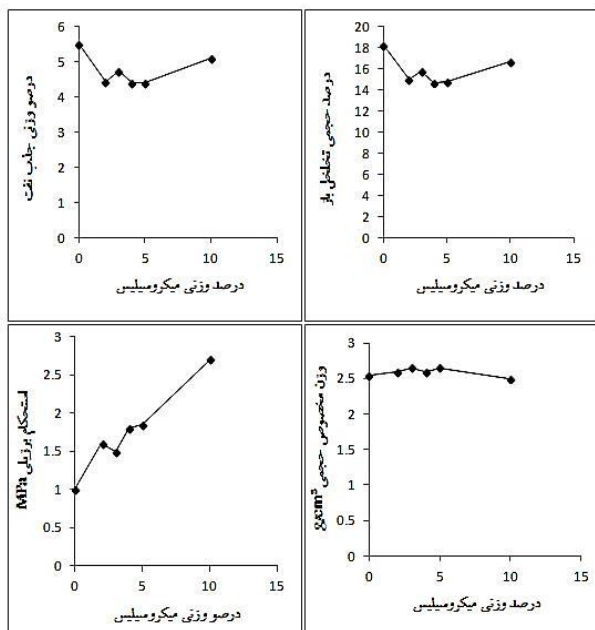
شکل (۴): آنالیز الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه سری A حاوی ۱۰ درصد میکروسیلیس و ۳ درصد سیلیسیم پس از پخت در  $1600^{\circ}\text{C}$

در دمای بالا، ۳ درصد سیلیسیم به عنوان یک آنتی اکسیدان عمل می کند و به  $\text{SiO}_2$  تجزیه می شود. در واقع اکسیژنی که در محیط کوره می تواند با گرافیت واکنش کرده و بدنه نسوز را پوک و متخلخل سازد با سیلیسیم واکنش نموده و  $\text{SiO}_2$  ایجاد شده در کنار میکروسیلیس نانو کریستال های فورستریت را به وجود می آورد. البته فاز انستاتیت به فرمول ( $\text{MgSiO}_3$ ) نیز در بدنه ایجاد شده است که دمای ذوب حدود  $1500^{\circ}\text{C}$  داشته و استحکام را در دمای بالا کاهش می دهد. شکل ۵ خواص فیزیکی و استحکام نمونه های سری B را پس از تمپرینگ در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  نشان می دهد.



شکل (۳): نمودارهای درصد حجمی تخلخل باز، درصد وزنی جذب نفت، وزن مخصوص حجمی و استحکام برزیلی بر حسب افزایش درصد میکروسیلیس در نمونه های سری A پس از زیتربینگ

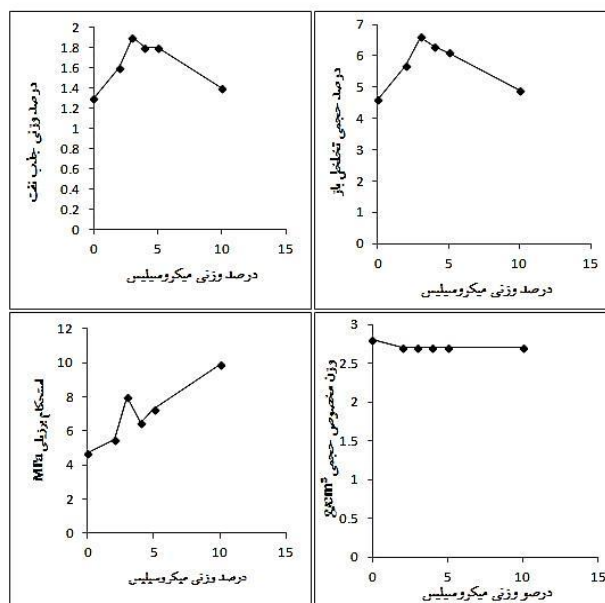
در این بدنه با افزایش مقدار سیلیسیم از دو منبع افزودنی، استحکام برزیلی از ۲ تا ۱۰ درصد میکروسیلیس همچنان رو به افزایش است که بیانگر تأثیر مثبت فاز فورستریت در افزایش استحکام آجرهای دیرگداز منیزیا-فورستریت-کربن (MFC) می باشد. موفقیت این بدنه نشان می دهد که اضافه کردن ۱۰ درصد میکروسیلیس در کنار سیلیسیم مقداری در حدود ۲۵ درصد فورستریت در بدنه نسوز منیزیا-فورستریت-کربن به وجود می آورد، خواص مکانیکی همچنان رو به افزایش است. خواص فیزیکی تا محدوده ۵ درصد میکروسیلیس تقریباً یکسان است اما در ۱۰ درصد میکروسیلیس با توجه به حجم زیاد آن وزن مخصوص کاهش و تخلخل و جذب نفت افزایش می یابد. شکل ۴ تصویر پراش پرتو ایکس این نمونه (A) شامل فازهای منیزیا، فورستریت و گرافیت را نشان می دهد.



شکل (۶): نمودارهای درصد حجمی تخلخل باز، درصد وزنی جذب نفت، وزن مخصوص حجمی و استحکام برزیلی برحسب افزایش درصد میکروسیلیس در نمونه‌های سری B پس از زیت‌رینگ

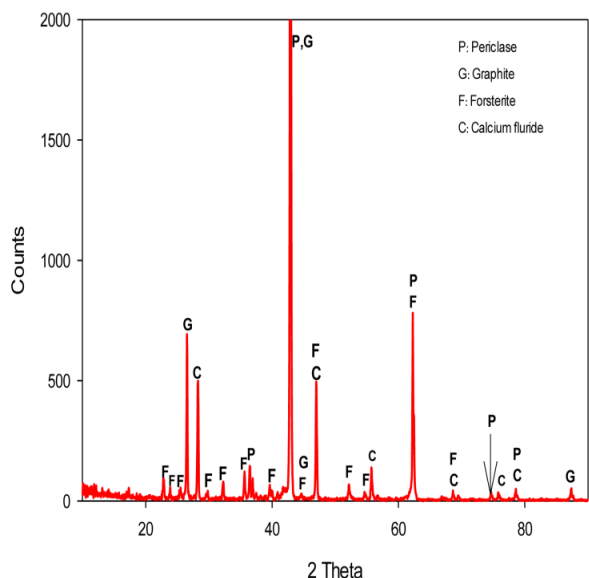
با توجه به شکل ۶، در نمونه‌های سری B پس از پخت، تخلخل و جذب نفت و وزن مخصوص تا ۵ درصد میکروسیلیس تقریباً نوسان یکنواختی دارند که در این حالت نیز پس از زیت‌رینگ، دانسیته نسبی حدود ۰/۷ می‌باشد. در ۱۰ درصد میکروسیلیس به دلیل اثر انبساطی ذرات ریز در محدوده ۰/۱ میکرون، تخلخل و جذب نفت قدری افزایش و وزن مخصوص قدری کاهش نشان می‌دهد.

استحکام برزیلی روند افزایشی داشته و ۱۰ درصد میکروسیلیس بالاترین استحکام و مقاومت به پیشرفت ترک را نشان می‌دهد. این نتیجه آزمایشگاهی برای نمونه‌ای است که بالاترین مقدار سیلیس را داشته است و از منابع فروسیلیس و سیلیسیم و میکروسیلیس توانسته است در دمای ۱۶۰۰°C اکسید سیلیسیم جذب نماید، چراکه فروسیلیس در دمای بالا تجزیه شده و عنصر سیلیسیم با اکسیژن موجود در بدنه نسوز اکسید سیلیسیم به وجود می‌آورد و ایجادکننده پیوند نانو فورستریت بین ذرات مینزیا می‌باشد.



شکل (۵): نمودارهای درصد حجمی تخلخل باز، درصد وزنی جذب نفت، وزن مخصوص حجمی و استحکام برزیلی برحسب افزایش درصد میکروسیلیس در نمونه‌های سری B پس از تمپرینگ

در این نمونه استحکام با افزودن میکروسیلیس طبق معمول روند افزایشی نشان می‌دهد و تخلخل و جذب نفت روند کاهشی دارد به طوری که افزودن هم‌زمان ۳ درصد از هر کدام از سیلیسیم و فروسیلیس بهبود بهتری در خواص فیزیکی و مکانیکی در تمپرینگ ایجاد نموده است. دانسیته نسبی در این نمونه‌ها مشابه نمونه‌های A تمپر شده برابر ۰/۸ می‌باشد. شکل ۶ خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌ها برحسب افزایش میکروسیلیس در نمونه‌های سری B پس از پخت را نشان می‌دهد.



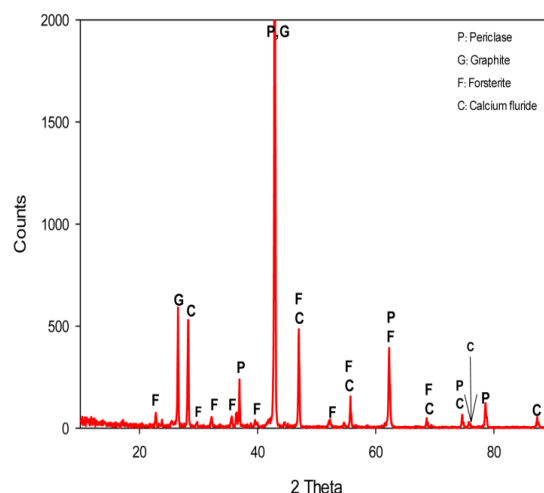
شکل (۹): آنالیز الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه سری B حاوی ۱۰ درصد میکروسیلیس و افزودنی ۳ درصد فروسیلیسیم و ۳ درصد سیلیسیم پس از پخت در  $1600^{\circ}\text{C}$

پیک‌های کلسیم فلوراید مشاهده شده، ناشی از اضافه نمودن آن به منظور بررسی آنالیز کمی مقدار فاز فورستریت در نمونه مورد آنالیز می‌باشد و پیش از آزمایش به ترکیب پودری مواد اضافه شده و تأثیری در فازهای ایجاد شده نداشته است.

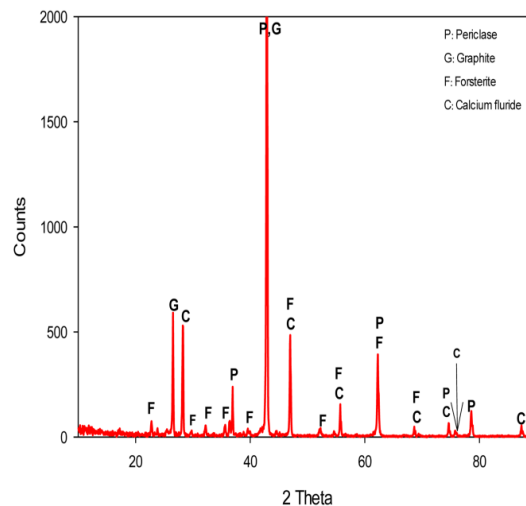
برای تعیین درصد یا میزان فاز فورستریت به وجود آمده در نمونه‌های سری B، حاوی ۳، ۵ و ۱۰ درصد میکروسیلیس و حرارت دیده در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد از روش نسبت شیب‌ها استفاده شد [۱۱]؛ که به ترتیب مقادیر ۱۰، ۱۴، ۲۳ درصد برای فورستریت محاسبه گردید.

به منظور تعیین اندازه کریستال ذرات فورستریت از روش شرر اصلاح شده استفاده شد [۱۲]. در این روش، با توجه به پراش پرتو ایکس نمونه B حاوی ۱۰ درصد میکروسیلیس، شکل ۹ و رسم نمودار  $\text{Ln}\beta$  در مقابل  $\text{Ln}\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$  از چند پیک مناسب فورستریت به روش کمترین مربعات خطا استفاده شد و از عرض از مبدأ نمودار به دست آمده (شکل ۱۰) و استفاده از رابطه ۱ اندازه نانو کریستال‌ها  $32$  نانومتر به دست آمد.

شکل‌های ۷، ۸ و ۹ به ترتیب الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاوی ۳، ۵ و ۱۰ درصد میکروسیلیس در نمونه‌های سری B را نشان می‌دهند. به وضوح افزایش پیک‌های فورستریت به جای فاز زود ذوب انستاتیت در پراش پرتو ایکس مشاهده می‌شود که به دلیل حضور فرو سیلیسیم در این نمونه‌ها می‌باشد.

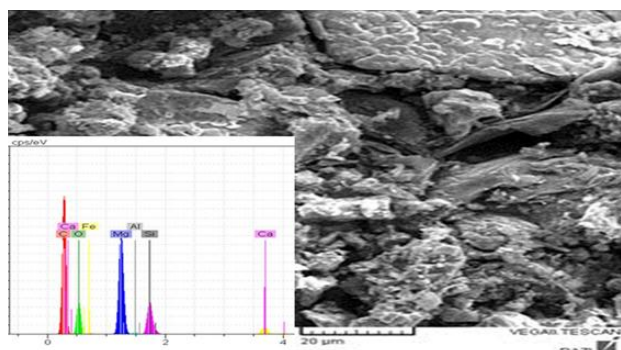


شکل (۷): آنالیز الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه سری B حاوی ۳ درصد میکروسیلیس و افزودنی ۳ درصد فروسیلیسیم و ۳ درصد سیلیسیم پس از پخت در  $1600^{\circ}\text{C}$



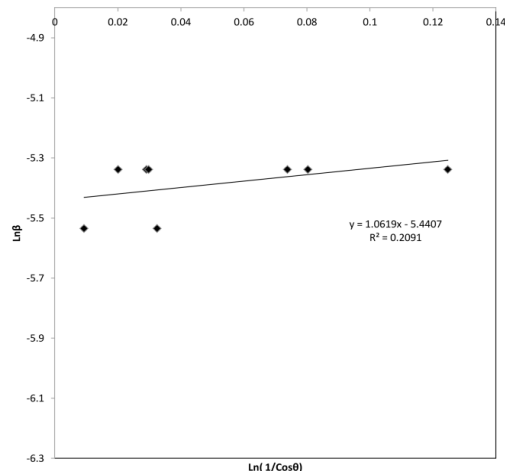
شکل (۸): آنالیز الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه سری B حاوی ۵ درصد میکروسیلیس و افزودنی ۳ درصد فروسیلیسیم و ۳ درصد سیلیسیم پس از پخت در  $1600^{\circ}\text{C}$





(ب)

شکل (۱۱): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی (۱ kx) از سطح نمونه الف (سری A و ب) سری B، حاوی ۵ درصد میکروسیلیس پس از زینترینگ



شکل (۱۰): نمودار  $\text{Ln}\beta$  در مقابل  $\text{Ln}\left(\frac{1}{\text{Cos}\theta}\right)$  از پراش پرتو ایکس نمونه سری B حاوی ۱۰ درصد میکروسیلیس

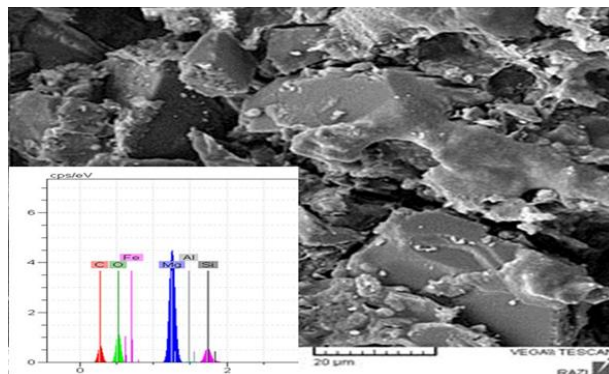
#### ۴- نتیجه گیری

افزودن میکروسیلیس به آجر منیزیا-کربن در دمای پایین ( $250^\circ\text{C}$ ) باعث افزایش استحکام نمونه‌ها می‌شود که احتمالاً هم به دلیل افزایش چسبندگی فیزیکی و هم اثر پیوند اشتراکی یون‌های سیلیسیم ارضا نشده با اکسیژن در سطح خارجی ذرات  $\text{SiO}_2$  می‌باشد؛ اما در دمای بالا ( $1600^\circ\text{C}$ ) میکروسیلیس اضافه شده با ایجاد فاز ثانویه نانو فورستریت به صورت پل پیوندی بین ذرات MgO باعث بهبود خواص و استحکام برزلی (مقاومت در پیشرفت ترک) می‌شود. افزودن هم‌زمان فروسیلیسیم در دمای بالا می‌تواند به ایجاد بیشتر این فاز فورستریت کمک کند. اندازه این نانو کریستال‌های فورستریت ایجاد شده با روش شرر اصلاح شده برابر ۳۲ نانومتر گزارش شد و مقادیر آن در نمونه‌های منیزیا-کربن حاوی ۳ درصد سیلیسیم و ۳ درصد فروسیلیسیم و ۳، ۵ و ۱۰ درصد میکروسیلیس بر اساس متد نسبت شیب‌ها به ترتیب برابر ۱۰، ۱۴ و ۲۲ درصد محاسبه شد.

#### ۵- مراجع

- [1] N. Schmitt, Y. Berthaud & J. Porrier, "Tensile behaviour of magnesia carbon refractories", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 20, pp. 2239-2248, 2000.

شکل ۱۱ نیز، تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی (۱ kx)، از سطح نمونه‌های سری A و B حاوی ۵ درصد میکروسیلیس را پس از زینترینگ در دمای  $1600^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد.



(الف)

- مکانیکی دیرگدازهای یکپارچه منیزیا-کربن"، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی، دوره ۹، شماره ۴، صفحه ۲۲۳-۲۱۵. ۱۳۹۵.
- [11] A. Monshi & P. F. Messer, "Ratio of slopes method for quantitative X-ray diffraction analysis", Journal of material science, Vol. 26, pp. 3623-3627, 1990.
- [12] A. Monshi, M. R. Foroughi & M. R. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD" World Journal of Nano Science and Engineering, Vol. 2, No. 3. 2012.
- [2] S. Zhang & W. E. Lee, "Influence of additive on corrosion resistance and corroded microstructure of MgO-C refractories", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 21, pp. 2393-2405, 2001.
- [3] S. K. Sadrnezhad, Z. A. Nemati, S. Mahshid, S. Hosseini & B. Hashem, "Effect of Al antioxidant on the rate of oxidation of carbon in MgO-C refractory", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 90, pp. 509-519, 2007.
- [4] Z. Nemati, S. K. Sadrnezhad & H. R. Ahmadi Mooghari, "Effect of ferrosilicon, silicon and aluminium antioxidants on microstructure and mechanical properties of magnesia-graphite refractory", Refractories Applications & News, Vol. 10, pp. 17-23, 2005.
- [5] A. S. Gokce, C. Gurcan, S. Ozgen & S. Aydin, "The Effect of Antioxidants on the Oxidation Behaviour of Magnesia-Carbon Refractory Bricks", Journal of Ceramics International, Vol. 34, pp. 323-330, 2008.
- [6] M. L. Silvia Camelli "Analysis of wear mechanism of MgO-C slag line bricks for steel ladles," Internationale Feuerfest-Kolloquium, 2006.
- [7] S. K. Sadrnezhad, Bagheri, & S. Mahshid, "Effect of Si antioxidant on the rate of oxidation of carbon in MgO-C refractory," Vol. 24, pp. 357, 2011.
- [8] M. Faghieh, E. Karamian & A. Monshi, "Investigation of Nanoparticles of Carbon and Calcined Alumina on Mechanical and Corrosion Properties in MgO-C Refractories", Advanced Materials Research, Vol. 829, pp. 665-669, 2013.
- [۹] ا. منشی و م. ظریفی، " بررسی اثر افزودنی‌ها به سرباره جهت جلوگیری از خوردگی نسوز منیزیت-کربنی"، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی، دوره ۳، شماره ۱، صفحه ۴۵-۴۹. ۱۳۸۸.
- [۱۰] س. علیزاده، ا. منشی و ا. کرمان " بررسی اثر استفاده مجزا و هم‌زمان از پیوند دهنده‌های فسفاتی، سیلیکاتی و بوراتی بر خواص فیزیکی و

## Developing in Situ Nano Forsterite by Adding Micro Silica and Silicon and Studying the Role of Ferrosilicon on Physical and Mechanical Properties of Magnesium Forsterite Carbon

Marjan Monshi<sup>1\*</sup>, Ahmad Monshi<sup>2</sup>

1- M.Sc. Student, Advanced Materials Research Center, Faculty of Materials Engineering, Najafabad branch, Islamic Azad University, Najafabad, Isfahan, Iran.

2- Professor, Advanced Materials Research Center, Faculty of Materials Engineering, Najafabad branch, Islamic Azad University, Najafabad, Isfahan, Iran

\*Corresponding author:

---

### Abstract

When using Magnesia-Carbon refractories in slag line (1600 °C) oxidation produces porosity and corrosion. In this research, micro silica is added to produce in situ nano forsterite and act as a binding between MgO grains. This increases Brazilian (strength resistant to crack growth) and lowers chemical potential of silica between brick-slag and decreases diffusion of slag. 3% silicon (anti-oxidant), 1-10% micro silica and in 2nd series of samples ferrosilicon was added. XRD showed increase of forsterite formation with ferrosilicon. Physical and mechanical properties after tempering at 250 °C and sintering at 1600 °C were studied. Strength and crack resistance improved. Modified Scherer Equation measured crystals of forsterite as 32 nm. Ratio of Slopes Method calculated 10, 14 and 24% forsterite respectively at 3, 5 and 10% micro silica addition.

**Keywords:** Magnesia Forsterite Carbon Refractory Brick, Micro Silica, Silicon, Ferrosilicon.

---

Journal homepage: [ma.iaumajlesi.ac.ir](http://ma.iaumajlesi.ac.ir)

### Please cite this article using:

Marjan Monshi, Ahmad Monshi, Developing in Situ Nano Forsterite by Adding Micro Silica and Silicon and Studying the Role of Ferrosilicon on Physical and Mechanical Properties of Magnesium Forsterite Carbon, *New Process in Material Engineering*, 2020, 14(2), 39-49.