



بررسی اثر سرباره فولادسازی بر ریزساختار و خواص مکانیکی جرم منیزیایی تقویت شده با اسپینل

امید خجسته‌زاده^۱، زهره بلک^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

۲. دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

*نویسنده مسئول: zbalak@iau.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۲/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۴/۲۴

چکیده

امروزه استفاده از منیزیت به دلیل خواص مطلوب و نیاز صنایع به نسوزهای قلیایی، بسیار پرکاربرد شده است. با این حال، نقاط ضعفی مانند مقاومت پایین به شوک حرارتی در آنها وجود دارد. برای رفع این مشکل، از اسپینل آلومینات منیزیم به عنوان افزودنی استفاده می‌شود. اسپینل آلومینات منیزیم با دمای ذوب بالا در حدود ۲۱۳۵ درجه سانتی‌گراد بهبود قابل توجهی در خواص فیزیکی، مکانیکی، ترموشیمیایی و ترمومکانیکی نمونه‌ها ایجاد می‌کند، به ویژه در استحکام فشاری و خمشی سرد، دیرگدازی تحت بار، شوک‌پذیری و مقاومت به خوردگی. این افزودنی ناخالصی‌های مضر مانند اکسید آهن را جذب کرده و از تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین‌تر جلوگیری می‌کند. همچنین، عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی بین فازهای پریکلاس اکسید منیزیم و اسپینل موجب ایجاد میکروتُرک‌ها و تنش‌های کششی می‌شود که بهبود استحکام و مقاومت نمونه‌ها را ایجاد می‌کند. با این حال، افزایش بیش از حد فاز اسپینل می‌تواند باعث افت خواص گردد. در این تحقیق، برای بهبود خواص مکانیکی و افزایش مقاومت جرم منیزیایی به نفوذ سرباره، از اسپینل سنتزی استفاده گردید. نتایج آزمون‌ها نشان داد که حد بهینه اسپینل ۲۰٪ وزنی است. بررسی‌های فازی و ریزساختاری نیز نشان داد که فاز آلومینات منیزیم بیشتر در مرزخانه‌ها تشکیل شده است.

کلمات کلیدی: جرم منیزیایی، اسپینل، کوره قوس الکتریکی، مجرای تخلیه مذاب.

مقدمه

در دهه‌های اخیر همزمان با رقابت شدید شرکت‌های تولید فولاد برای تولید بیشتر و با کیفیت بالاتر، نیاز اساسی برای معرفی دیرگدازهایی که بتوانند شرایط جدید ایجاد شده را بهتر و بیشتر تحمل کنند، احساس گردید. در این میان ایده افزودن اکسیدهای دیرگداز برای بهبود خواص منیزیا سبب توسعه دیرگدازهای معروف به دیرگدازهای حاوی منیزیا مانند دیرگدازهای منیزیت-کرومیت، کرومیت-منیزییتی، منیزیت-اسپینلی مطرح گردید [۱]. همچنین به منظور یافتن دیرگدازهایی جهت استفاده در پاتیل‌های تصفیه فولاد، مطالعاتی روی دیرگدازهای اکسید منیزیم-کربن برای استفاده در خط سرباره و دیرگداز اکسید منیزیم-کربن و آلومینا-کربن استفاده در منطقه تماس با فولاد مذاب آغاز شد، اما با توجه به افت درجه حرارت در پاتیل‌ها به علت هدایت حرارتی کربن موجود در دیرگدازهای مصرفی، درصد کربن موجود در این نوع دیرگدازها غالباً کمتر از ۱۰٪ بود. وجود پاره‌ای از مشکلات در استفاده از دیرگدازهای فوق سبب گردید تا شرکت‌های بزرگ فولادسازی به فکر توسعه و پیشرفت دیرگدازهای مصرفی در پاتیل‌ها بیفتند [۱-۳]. دیاز [۴] اثر مقدار اسپینل را در مقاومت به سرباره جرم‌های ریختنی آلومینا بالا بررسی نمود و دریافت که مقاومت به خوردگی جرم‌های ریختنی آلومینا بالا، به نوع سرباره و نوع جرم ساخته شده بستگی دارد. نتایج آزمایشات نشان داد که با افزایش اکسید منیزیم ضخامت خوردگی در همه ترکیبات افزایش می‌یابد. البته نسبت اکسید کلسیم به اکسید سیلیسیوم در گرانروی سرباره و در نهایت خوردگی دیرگداز نقش بسزایی دارد. پارامترهای موثر بر مکانیسم‌های فرسایش و خوردگی دیرگدازها طیف وسیعی از خواص مختلف و متنوع مذاب، سرباره، کیفیت دیرگداز در معرض سرباره و مولفه‌های فرآیند تولید می‌باشند. صالحی رضاآبادی و همکاران [۵] تاثیر اکسیدهای اسیدی و قلیایی سرباره بر ترکیبات اسپینلی منیزیت-کرومیتی در کوره آند ذوب



مس را بررسی نمودند. آنها به این نتیجه رسیدند که این دیرگذاها در تماس با اکسیدهای اسیدی و قلیایی در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به شدت توسط سرباره مذاب تحت تاثیر قرار می‌گیرند به نحوی که لایه پر دانسیته سرباره در داخل دانه‌های اسپینل و پری‌کلاس به شدت مشاهده گردید. در دیرگذاهای منیزیت-کرومیتی نفوذ دی‌اکسید مس، سیلیکا و اکسیدهای آهن باعث رشد اسپینل کرومیت-منیزیت و تشکیل فاز فریت منیزیم می‌شوند به نحوی که دمای دیرگدازی این مناطق از ۱۹۰۰ به ۱۴۰۰ درجه کاهش می‌یابد و ساختار باند جامد به باند مایع تبدیل می‌شود. نتایج مطالعاتی ریزساختاری با طیف سنجی پراش اشعه ایکس^۱ و میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ تشکیل فازهای زود ذوب فایالیت و فاز قلیایی فریت منیزیم به عنوان عوامل خوردگی شیمیایی شناخته شدند و بر اساس نتایج بدست آمده دیرگذاهایی که از فشردگی مولکولی بالاتری برخوردار باشند کمتر تحت نفوذ فازهای اکسید قلیایی و اسیدی سرباره قرار می‌گیرند. بیلگر و همکاران [۶] واکنش آلومینا، اکسیدمنیزیم و کرومیا جهت اسپینل‌سازی در سیستم سه تایی مورد بررسی قرار دادند. درصدهای مختلفی از کرومیا (۲ و ۳ درصد وزنی) بر خواص و ریزساختار جرم‌های دیرگذا اسپینلی ULCC مطالعه و بررسی نمودند. در این بررسی تشکیل اسپینل و اثر مقدار افزودنی کرومیا توسط طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی در دماهای ۱۱۰، ۱۴۰۰ و ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بر خواص و ریزساختار جرم‌های دیرگذا اسپینلی تحت بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز فازی نشان می‌دهد که استفاده از مقادیر کم کرومیا منجر به انحلال کامل کرومیا در آلومینا شده به گونه‌ای که به‌طور کامل جذب شده و به صورت آزاد وجود ندارد. از نظر فازی یون کروم با سه بار مثبت وارد شبکه اسپینل شده و جانشین یون‌های آلومینیوم با سه بار مثبت شده و سپس کرومیا و آلومینا تشکیل محلول جامد می‌دهند. در نتیجه حضور کرومیا، فرایند تشکیل اسپینل را تسریع و موجب افزایش انتقال جرم و تراکم خواهد شد.

در این تحقیق به‌منظور بهبود خواص مکانیکی و افزایش مقاومت جرم منیزیایی به نفوذ سرباره، اقدام به افزودن اسپینل سنتزی می‌شود. به منظور درک تاثیر اسپینل، درصدهای مختلف از این ماده به جرم منیزیایی افزوده و پس از ساخت نمونه‌ها، برای ارزیابی خواص آنها، آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی شامل دانسیته کلی، تخلخل ظاهری، استحکام خمشی سرد و استحکام فشاری سرد، به‌علاوه به آزمون خوردگی استاتیک (تست بوته) در دمای ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌گردد.

مواد و روش تحقیق

جنس دیرگذا پاششی مورد مصرف برای ترمیم مجرا نزدیک به جنس اصلی بلوک‌های EBT انتخاب شده است که از جنس منیزیا و مواد افزودنی (فسفات باند) می‌باشد. عموماً جهت بهبود کیفیت دیرگذاها شناخت سازوکارهای خوردگی دیرگذاها امری اجتناب‌ناپذیر است. زیرا شرایط کاری و حتی عناصر موجود در سرباره در هر کارخانه تولیدی متفاوت بوده؛ از این‌رو پروژه حاضر بر شناخت ریزساختار، خواص و مشخصات این دسته دیرگذاها در کنار مطالعه روند خوردگی آنها متمرکز شده است؛ تا بتوان از نتایج آن در طراحی و ساخت دیرگذاهای منیزیا-اسپینل با قابلیت کاربرد در ترمیم مجرای کوره‌های قوس فولاد خوزستان استفاده نمود. در این تحقیق خواص جرم ریختنی پایه منیزیا باند فسفاتی با درصدهای مختلف افزودنی اسپینل در دو شرایط دمایی ۱۱۰ و ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار می‌گیرد. نمونه‌ها بر اساس مقادیر مختلف اسپینل فرآوری شدند. خواص فیزیکی شامل وزن حجمی و تخلخل ظاهری مطابق با استاندارد DIN 51056، خواص مکانیکی شامل استحکام فشاری سرد مطابق استاندارد DIN 51067 و استحکام خمشی سرد مطابق استاندارد DIN 51048 و همچنین خواص ترموشیمیایی شامل میزان مقاومت در برابر خوردگی مطابق استاندارد DIN 51069 اندازه‌گیری شدند. به علاوه برای شناسایی فازها از آنالیز طیف سنجی پراش اشعه ایکس و برای ارزیابی ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده می‌شود.

¹ X-ray Diffraction (XRD)

² Scanning electron microscope (SEM)



مواد اولیه و ترکیب شیمیایی

انتخاب ماده مناسب گام مهمی در تامین خواص فیزیکی و شیمیایی دیرگداز است. ترکیب شیمیایی مناسب نیز باعث بهبود مقاومت به خوردگی، اکسیداسیون و فرسایش می‌شود. مشخصات مواد اولیه مصرفی در زیر به طور مختصر آورده شده است.

منیزیا

به دلیل خواص مطلوب منیزیای ددبرن شده، از این نوع منیزیا در ساخت نمونه‌ها استفاده گردید، که اندازه ذرات آن بین ۰ تا ۵ میلی‌متر بود. آنالیز شیمیایی منیزیای مصرفی و دانه‌بندی آن در جدول‌های (۱) و (۲) آورده شده است.

جدول ۱: آنالیز شیمیایی منیزیای مصرفی

اکسید	درصد وزنی
اکسید منیزیم (MgO)	حداقل ۹۷
اکسید کلسیم (CaO)	حداکثر ۲
سیلیکا (SiO ₂)	حداکثر ۱
اکسیدفیریک (Fe ₂ O ₃)	حداکثر ۰/۲
آلومینا (Al ₂ O ₃)	حداکثر ۰/۵
تخلخل ظاهری	۲/۳-۵
دانسیتة بالک (gr/Cm ³)	بیش از ۲۴/۳

جدول ۲: دانه‌بندی منیزیای مصرفی

دانه‌بندی (میلی‌متر)	درصد
۴۰	۵-۲
۲۰	۰/۲-۴
۳۰	۰/۰-۱۵/۴
۱۰	۰/۱۵ <

اسپینل

در تحقیقات پیشین برای ساخت جرم‌های منیزیتی بیشتر بر روی بایندهای مختلف کار شده است. در این تحقیق با ثابت نگه داشتن نوع بایندر (فسفاتی) و افزودن درصدهای مختلف اسپینل، به بررسی اثر آن بر خواص مکانیکی و ریزساختار پرداخته شده و حد بهینه آن استخراج می‌گردد. در جدول (۳) فرمولاسیون جرم مورد استفاده در EBT و همچنین آنالیز شیمیایی اسپینل مصرفی و دانه‌بندی آن در جدول (۴) آورده شده است.

جدول ۳: فرمولاسیون نمونه‌های آزمایشی جرم‌های EBT.

ماده اصلی	فرمول ۱	فرمول ۲	فرمول ۳	فرمول ۴
منیزیت زینتر (wt. %)	۱۰۰	۹۰	۸۰	۷۰
اسپینل سنتز شده (wt. %)	۰	۱۰	۲۰	۳۰



جدول ۴: خواص شیمیایی و فیزیکی اسپینل مصرفی

مواد	درصد وزنی	دانه‌بندی	
		حداقل	حداکثر
آلومینا (Al_2O_3)	-	۷۴	-
اکسید منیزیم (MgO)	۲۲/۵	۲۰/۵	۲۴
اکسید کلسیم (CaO)	۰/۲۴	-	۰/۳
سیلیکا (SiO_2)	۰/۱	-	۰/۱۵
اکسید سدیم (Na_2O)	۰/۰۹	-	۰/۳۲
اکسیدفیریک (Fe_2O_3)	۰/۱۵	-	۰/۲۵
آهن (Fe)	۰/۰۰۵	-	۰/۰۲
خواص فیزیکی			
چگالی بالک (gr/Cm^3)	۳/۳	۳/۳	-
درصد تخلخل ظاهری	۱/۸	-	۲/۶
درصد جذب آب	۰/۵	-	۰/۸

تهیه جرم ریختنی

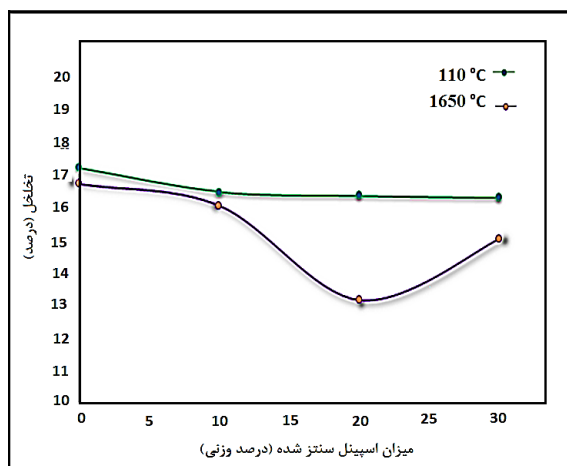
برای تعیین اثر اسپینل بر خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی جرم ریختنی، مقدار ۳ کیلوگرم از بچ اولیه تهیه و با مقدار تعیین شده آب مقطر مخلوط می‌شود. فرآیند مخلوط کردن به کمک مخلوط کن هوبارت با درصدهای متفاوت بدین ترتیب انجام گردید: (۱) مخلوط کردن مواد به صورت خشک به مدت ۴ دقیقه (۲) اضافه کردن پودر اسپینل در زمان تقریبی ۳۰ ثانیه (۳) مخلوط کردن جرم به صورت تر به مدت ۳ دقیقه (۴) اضافه کردن آب باقیمانده (۵) مخلوط کردن جرم به صورت تر با آخرین سرعت به مدت حدود ۲ دقیقه. در مرحله بعد؛ جرم آماده شده در قالب‌هایی که با روغن روان کاری شده بود، ریخته و ویبراسیون به کمک میز ویبره در چند مرحله به مدت ۳-۴ دقیقه صورت گرفت. در ادامه نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط (۲۸-۲۲ درجه سانتی‌گراد) رطوبت نسبی حدود ۵۰ درصد قرار داده شدند. در آخرین مرحله ساخت جرم، نمونه‌ها از قالب بیرون آورده شده و به مدت ۲۴ ساعت در خشک‌کن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. لازم به ذکر است که در حین خشک کردن، بایستی تمام ابعاد نمونه‌ها در معرض هوای گرم قرار گیرد تا بخار آب بدون مانع از جرم خارج شود. به منظور بررسی خواص فیزیکی-مکانیکی و ریزساختار جرم‌های ریختنی، نمونه‌ها در دمای ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد در کوره الکتریکی آزمایشگاهی با سرعت ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه پخته شدند.

نتایج و بحث

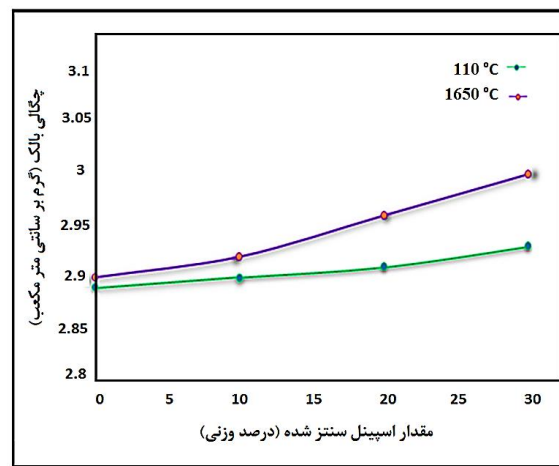
خواص فیزیکی، مکانیکی و ترموشیمیایی

چگالی بالک و تخلخل ظاهری

نتایج مربوط به آزمون چگالی بالک و تخلخل ظاهری نمونه‌های فاقد و شامل افزودنی اسپینل در دو دمای ۱۱۰ و ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد در شکل‌های (۱-الف وب) و جداول (۵) و (۶) ارایه شده است.



(ب)



(الف)

شکل ۱: (الف) نتایج مربوط به آزمون چگالی بالک نمونه‌ها (ب) نتایج مربوط به آزمون میزان تخلخل AP نمونه‌ها

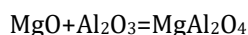
جدول ۵: چگالی بالک نمونه‌ها در دو دمای ۱۱۰ و ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد

فرمول	MS 0	MS 5	MS 10	MS 15	MS 20	MS 25	MS 30
AP 110	۲/۸	۲/۸	۲/۸	۲/۸	۲/۸	۲/۸	۲/۱
AP1650	۲/۹	۲/۹	۲/۹	۲/۱۲	۲/۹۵	۲/۹۹	۳/۰

جدول ۶: نتایج آزمون میزان تخلخل نمونه‌ها در دو دمای ۱۱۰ و ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد

فرمول	MS 0	MS 5	MS 10	MS 15	MS 20	MS 25	MS 30
AP 110	۱۷/۳۰	۱۷	۱۶/۲۰	۱۶/۱۹	۱۷	۱۷	۱۷
AP1650	۱۷	۱۶/۹۵	۱۶	۱۴/۹۵	۱۳/۵۰	۱۴	۱۵

مشاهده می‌شود که در هر دو دما با افزایش میزان اسپینل جایگزین شده در فرمولاسیون، چگالی بالک نمونه‌ها افزایش داشته است؛ که این افزایش را می‌توان به بالاتر بودن چگالی اسپینل (آلومینات منیزیم) نسبت به پریکلاس (اکسید منیزیم) ناشی از ساختار بلوری فشرده‌تر نسبت داد. بهبود زینترینگ نمونه‌ها از طریق مکانیزیم زینترینگ حالت جامد به واسطه تشکیل فازهای با نقطه ذوب پایین‌تر شامل طیفی از فازهای آلومینات منیزیم غنی از آلومینیم و آهن می‌باشد. همچنین میزان تخلخل ظاهری نمونه‌ها پس از خشک شدن (دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد) روندی کاهشی داشته است. در دمای پخت ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد نیز، میزان تخلخل ظاهری نمونه‌ها کاهش یافته است، که تا ۲۰٪ کاهشی بوده و سپس افزایش یافته است. این تغییر تخلخل را می‌توان به واسطه ایجاد فاز انبساطی اسپینل درجا ($MgAl_2O_4$) در اثر واکنش بین اکسید آلومینیم آزاد موجود و فاز منیزیتی زمینه طی واکنش رابطه (۱) نسبت داد.



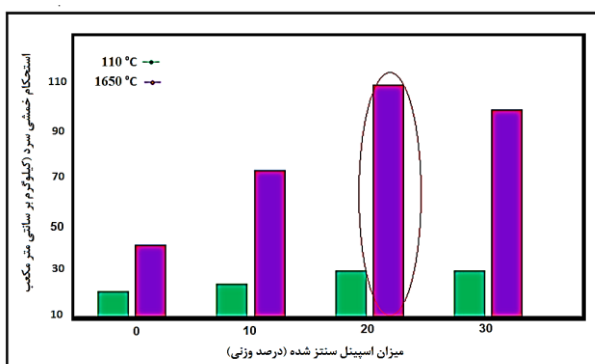
(۱)

ایران خواه و همکاران [۷] در پژوهشی به بررسی سنتز و سینتر درجای آلومینات پرداختند. آنها پی بردند که با افزایش دما یک جابجایی ناگهانی در نمونه‌ها مشاهده می‌شود که بیانگر شروع سنتز در نمونه‌ها است. در واقع شروع سنتز نمونه‌ها با واکنش منیزیا و آلومینا اتفاق افتاده و افزایش حجم در طی سینتر مرتبط با اختلاف حجم بین سلول‌های واحد مواد اولیه با اسپینل می‌باشد. در طی سنتز و تشکیل فاز اسپینل انبساط حجمی بین ۵ تا ۷ درصد گزارش شده است.

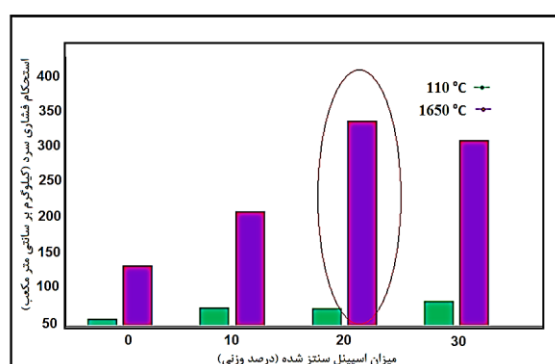


استحکام فشاری و خمشی سرد

شکل‌های (۲-الف و ب) به ترتیب نتایج مربوط به تاثیر افزودن اسپینل بر میزان استحکام فشاری^۱ و خمشی سرد^۲ در دمای خشک کردن و پخت شدن نمونه‌ها را نشان می‌دهند. در هر دو شکل مشاهده می‌شود که استحکام فشاری و خمشی سرد نمونه‌ها با افزودن اسپینل تا ۲۰٪ افزایشی بوده و سپس در ۳۰٪ کاهش یافته است. افزایش اولیه را می‌توان به علت زینترینگ بهتر نمونه‌ها ناشی از تشکیل فازهای سرامیکی زود ذوب، از بین رفتن بیشتر تخلخل‌ها و حفرات و به طور کلی ایجاد زمینه فشرده و متراکم برای نمونه‌ها نسبت داد. کاهش نهایی استحکام در میزان ۳۰٪ اسپینل آلومینات منیزیم را هم می‌توان به تشکیل ریزترک‌ها مرتبط دانست. تشکیل این ریزترک‌ها را می‌توان ناشی از دو عامل دانست؛ (۱) با توجه به اختلاف زیاد ضریب انبساط حرارتی اسپینل آلومینات منیزیم ($10^{-6} \times 7/5$ بر درجه سانتی‌گراد) با اکسیدمنیزیم ($10^{-6} \times 13/1$ بر درجه سانتی‌گراد)، تشکیل درجای اسپینل آلومینات در دمای پخت ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد طی واکنش رابطه (۱) سبب ایجاد تنش در زمینه و ایجاد ریزترک می‌گردد؛ (۲) تشکیل درجای اسپینل آلومینات منیزیم همراه با ۵ تا ۷ درصد انبساط حجمی است که این انبساط حجمی نیز سبب ایجاد تنش در زمینه و تشکیل ریزترک در زمینه می‌شود. علاوه بر ریزترک‌ها، افزایش میزان تخلخل در اثر افزودن ۳۰ درصد وزنی اسپینل مطابق شکل (۱-ب)، دلیل دیگر کاهش خواص مکانیکی است.



(ب)



(الف)

شکل ۲: (الف) نتایج آزمون استحکام فشاری سرد نمونه‌ها (ب) نتایج آزمون استحکام خمشی سرد نمونه‌ها

جدول ۷: نتایج آزمون استحکام فشاری سرد نمونه‌ها

فرمول	MS 0	MS 10	MS 20	MS 30
CCS 110	۵۳	۷۵	۷۵	۸۹
CCS1650	۱۴۷	۲۱۰	۳۴۸	۳۰۰

جدول ۸: نتایج آزمون استحکام خمشی سرد نمونه‌ها

فرمول	MS 0	MS 10	MS 20	MS 30
CCS 110	۲۰	۲۷	۳۰	۳۰
CCS1650	۴۰	۷۵	۱۱۰	۱۰۵

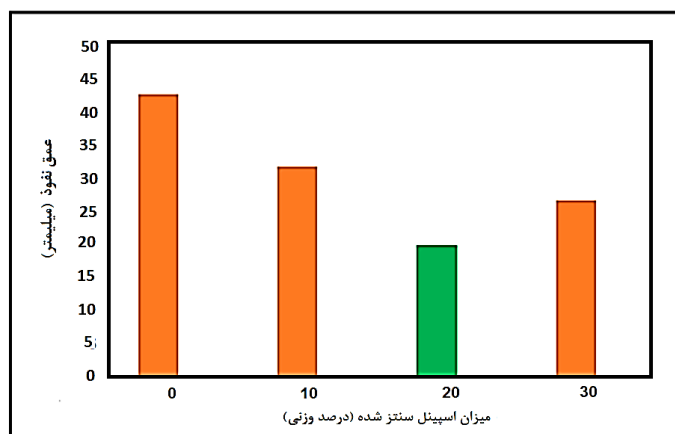
مقاومت به خوردگی در برابر سرباره

نتایج مربوط به اندازه‌گیری میزان عمق نفوذ سرباره در نمونه‌ها که به عنوان معیاری از مقاومت به خوردگی می‌باشد، شکل (۳) با استفاده از تصاویر سطح مقطع نمونه خورده شده و شکل (۴) برای نمونه‌های بدون افزودنی و حاوی ۲۰ درصد وزنی اسپینل ارایه

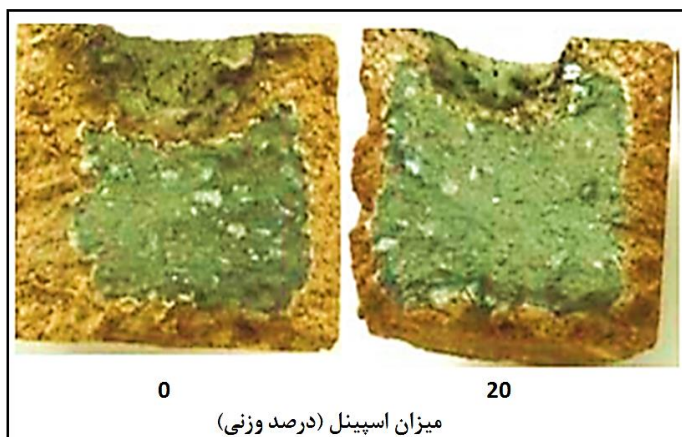
¹ Cold Crushing Strength (CCS)² Modulus of Rupture (MOR)



شده است. مطابق نتایج بدست آمده می‌توان عنوان نمود که استفاده از اسپینل در فرمولاسیون به دلیل تشکیل فازهای مقاوم در برابر خوردگی از قبیل آلومینات منیزیم غنی از آلومینیوم و منیزیم و همچنین بهبود فرآیند زینترینگ منجر به افزایش مقاومت به خوردگی شده است. اما برای مقادیر بیشتر از ۲۰٪ اسپینل، ایجاد ریزترک‌های زیاد منجر به تخریب زمینه نمونه‌ها، نفوذ بیشتر سرباره-مذاب و در نتیجه افت مقاومت به خوردگی شده است. به طور کلی بهبود مقاومت به خوردگی در اثر حضور اسپینل آلومینات منیزیم را می‌توان بدین موارد نسبت داد [۸-۱۴]: ۱- اسپینل منیزیم آلومینات به دلیل پیوندهای یونی و کووالانسی قوی بین منیزیم، آلومینیوم و اکسیژن، پایداری شیمیایی بسیار بالایی دارد. این امر باعث می‌شود که در برابر حمله بسیاری از مواد خورنده، به‌ویژه در دماهای بالا، مقاوم باشد. ۲- نقطه ذوب اسپینل بسیار بالا (حدود ۲۱۵۰ درجه سانتی‌گراد) است و فشار بخار آن در دماهای بالا ناچیز است. این ویژگی‌ها به حفظ ساختار آن در محیط‌های داغ و خورنده کمک می‌کند. ۳- سختی بالای اسپینل (حدود ۹-۸ در مقیاس موس) مقاومت آن را در برابر سایش مکانیکی که اغلب با فرآیندهای خوردگی همراه است، افزایش می‌دهد. ۴- سطح متراکم و مقاومت شیمیایی بالای اسپینل، نفوذ مذاب‌های خورنده (مانند سرباره‌ها در صنایع فولاد یا شیشه) را به داخل ساختار نسوز کند می‌کند. ۵- در برخی محیط‌ها، اسپینل می‌تواند با مواد خورنده واکنش داده و لایه‌های ثانویه پایداری را تشکیل دهد که از مواد نسوز زیرین محافظت می‌کنند. ۶- مقاومت اسپینل به حفظ استحکام ساختاری نسوز در دماهای بالا کمک کرده و از تخریب مکانیکی ناشی از خوردگی جلوگیری می‌کند.



شکل ۳: نتایج آزمون میزان خوردگی در برابر سرباره نمونه‌ها

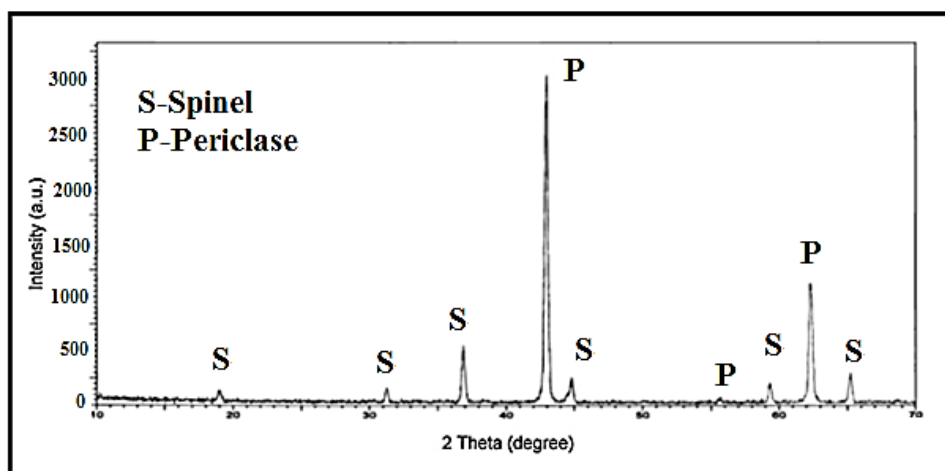


شکل ۴: تصاویر سطح مقطع و میزان عمق خوردگی نمونه‌های فاقد و شامل ۲۰٪ افزودنی اسپینل آلومینات منیزیم



بررسی‌های فازی پراش اشعه ایکس

به منظور بررسی دقیق‌تر نتایج، آنالیز الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های شامل ۲۰٪ افزودنی اسپینل پس از فرآیند پخت در شکل (۵) نشان داده شده است. مشاهده می‌گردد به دلیل وجود مقادیر قابل توجه از اکسید آلومینیوم در اسپینل مصرفی، منجر به تشکیل فازهای جدید آلومینات‌های منیزیم متنوعی ($Mg_{1-x}Al_{2+x}O_4$) شده است. بررسی کارت مرجع (۰۰۸۳-۰۸۶-۰۱) این فاز نشان می‌دهد که این فاز دارای هفت پیک تفرق در زوایای حدود ۱۹، ۳۱، ۳۷، ۴۵، ۵۶، ۶۰ و ۶۵ است. مقایسه پیک‌های تفرق در نمونه حاوی ۲۰ درصد اسپینل با نمونه مرجع نشان می‌دهد که تمامی پیک‌ها به جز پیک زاویه حدود ۵۶ درجه در این نمونه شناسایی شده‌اند که بیانگر تشکیل و حضور این فاز طی فرآیند پخت است. البته مقایسه شدت پیک‌های این نمونه با نمونه مرجع بیانگر کاهش قابل توجه شدت است. به عنوان مثال میزان شدت در پیک حدود ۳۷ درجه نمونه مرجع حدود ۲۰۰۰۰۰ و در نمونه حاوی ۲۰ درصد اسپینل کمتر از ۱۰۰۰ است که به دلیل مقدار کم آن است. نتایج حاصله با نتایج گزارش شده توسط محسن آلا و همکاران [۱۵] پیرامون سنتز اسپینل نانو آلومینات منیزیم در دمای کلسیناسیون ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، سازگاری کامل دارد.

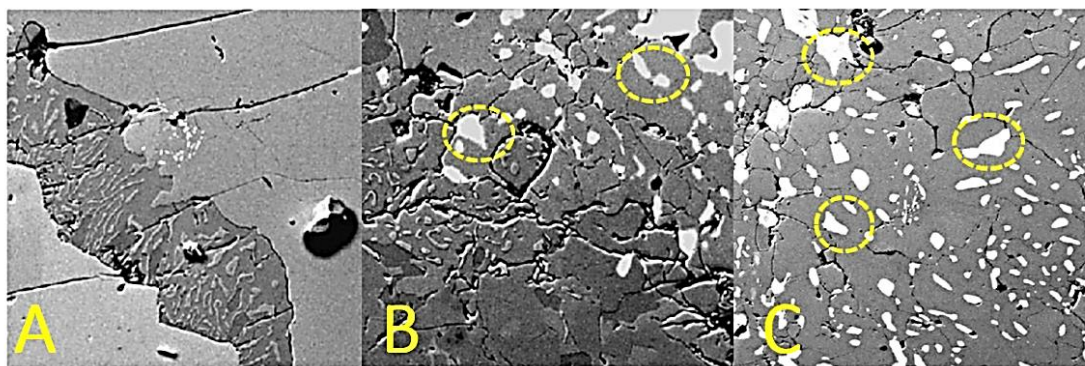


زوایا و شدت نمونه اسپینل آلومینات منیزیم به صورت تقریبی (۰۰۸۳-۰۸۶-۰۱)						
۶۵/۲	۵۹/۴	۵۵/۷	۴۴/۹	۳۶/۹	۳۱/۳	۱۹/۱
۱۳۰۰۰	۱۰۰۰۰	۱۰۰۰	۱۲۰۰۰	۲۰۰۰۰	۱۰۰۰۰	۱۰۰۰۰
شدت	زاویه					

شکل ۵: الگوی پراش نمونه حاوی ۲۰ درصد وزنی اسپینل پس از پخت در دمای ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد

بررسی‌های ریزساختاری

آنالیز بررسی ریزساختاری نمونه‌ها بوسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های شامل ۰ و ۲۰٪ افزودنی انجام و تصاویر آنها در شکل (۶) نشان داده شده است. مطابق تصاویر ارائه شده، تشکیل فازهای سرامیکی مشاهده شده توسط الگوی پراش اشعه ایکس، در ریزساختار نمونه‌ها تایید و نشان داده شده است. تشکیل این فازها منجر به بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی و ترموشیمیایی نمونه‌ها شده است. تشکیل این فازها در نمونه‌ها، باعث جلوگیری از نفوذ بیشتر سرباره - مذاب و در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی شده است. تشکیل عمده این فازها در مرز دانه می‌باشد.



شکل ۶: تصاویر دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی A: نمونه فاقد، B: شامل ۱۰ درصد افزودنی اسپینل و C: شامل ۱۰ درصد اسپینل سنتز شده پس از پخت در ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد.

نتیجه‌گیری

به منظور بهبود عملکرد جرم‌های منیزیتی ریختنی ترمیمی EBT تاثیر استفاده از آلومینات منیزیم (تا ۳۰٪ وزنی) بر خواص فیزیکی، مکانیکی، ترموشیمیایی و ریزساختار نمونه‌های مختلف بررسی گردید. نتایج نشان داد که:

- استفاده از آلومینات منیزیم تا ۳۰ درصد منجر به افزایش تدریجی چگالی بالک نمونه‌ها در دمای ۱۱۰ و ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد شده است.

- استفاده از آلومینات منیزیم تا ۲۰٪ منجر به کاهش تخلخل ظاهری و همچنین افزایش استحکام فشاری و خمشی سرد نمونه‌ها به دلیل ایجاد فازهای سرامیکی غیراستوکیومتری آلومینات منیزیم می‌باشد؛ اما مقادیر بیشتر آن (تا ۳۰٪) باعث افزایش تخلخل ظاهری و افت تدریجی استحکام نمونه‌ها را در پی داشته است که علت این امر را می‌توان به تشکیل زیاد میکرو ترک‌ها به واسطه تشکیل زیاد فاز انبساطی اسپینل نسبت داد.

- افزودن آلومینات منیزیم تا ۲۰٪ وزنی به جرم منیزیتی افزایش مقاومت به خوردگی در برابر سرباره را دارد. آلومینات منیزیم مصرفی با ایجاد ساختاری متراکم و فشرده از نفوذ سرباره جلوگیری کرده است؛ اما مقادیر بیشتر آن به علت نفوذ راحت‌تر مذاب و سرباره به داخل ریزساختار نمونه‌ها، به واسطه تشکیل زیاد میکرو ترک‌ها، منجر به افت مقاومت به خوردگی شده است.
- به طور کلی و با در نظر گرفتن بهینه خواص فیزیکی، مکانیکی و ترموشیمیایی، نمونه شامل ۲۰٪ افزودنی کرومیت به عنوان نمونه بهینه برای تهیه جرم منیزیتی EBT انتخاب شد.

مراجع

- [۱] گروه مهندسی متالورژی. انواع دیرگداها (کاربرد و خواص). ۱۳۷۶؛ جهاد دانشگاهی دانشگاه صنعتی شریف.
- [2] Xianhuai, X. Y., Lvping, F., Huazhi G., Huang, A., (2025). High temperature property enhancement of low carbon MgO-C refractory by introducing microporous magnesia. *Ceramics International*, DOI:10.1016/j.ceramint.2025.02.360.
- [3] Wangding, P. Z., Wen Y., Junfeng, C., Guangqiang, L., Nan, L., (2024). Periclase-magnesium aluminate spinel ceramics filter with excellent purification efficiency on molten steel prepared from Mg(OH)₂: Effect of fused MgO content. *Journal of the European Ceramic Society*. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116772.
- [4] Díaz, L.A., Torrecillas, R., de Aza, A.H., Pena, P., (2007). Effect of spinel content on slag attack resistance of high alumina refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(16), pp 4623–4631.



- [۵] مصطفی صالحی رضا آبادی، احمد منشی، محمدرضا منشی، مجید جعفری. اسیدی و قلیایی سرباره بر ترکیبات نسوزهای اسپینلی منیزیتی - کرومیتی در کوره آند ذوب مس تاثیر اکسیدهای. فرآیندهای نوین در مهندسی مواد. ۸۲-۷:۷۵;۱۳۹۲.
- [۶] سمیرا بیگلر، حسین سرپولکی، علیرضا سوری. بررسی اثر افزودنی Cr_2O_3 بر خواص فیزیکی و مکانیکی جرم‌های ریختنی حاوی اسپینل فصلنامه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد. ۷-۱:۸۱;۱۳۹۱.
- [۷] رضا ایران خواه، محمدرضا رحیمی پور، محمد ذاکری و منصور رضوی. سنتز و سینتر درجای اسپینل شفاف آلومینات منیزیم نانوساختار با استفاده از سینتر پلاسما جرقه پلاسمای واکنشی. نانو مواد. ۳۴;۱۳۹۷:صفحه ۷۷-۱.
- [8] Yaowen, L. W., Junqiang, W., Weili L., Zhitang S.,(2025). Effect of chelating agents on the adsorption and corrosion mechanism of magnesium aluminate spinel in chemical mechanical polishing. *Ceramics International*, DOI:10.1016/j.ceramint.2025.05.291.
- [9] Oriana, B. L., Pablo, O., (2025). Recycling E-Waste into High-Value Ceramics: Synthesis of Porous Magnesium Aluminate Spinel from Recovered Aluminum of Spent Lithium-Ion Batteries and Bischofite. *Thermochimica Acta*, DOI:10.1016/j.tca.2025.180066.
- [10] Yang, L. J., Lijie, H., Zhongxiang, S., Xin W., Keting Z., (2025). Hydrothermal synthesis and intrinsic luminescent properties of magnesium aluminate spinel. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025;1010:178176.
- [11] Junwei, H., Lanxi, F., Xiaoqing Z., Run Z., Longhui Z., Xiaohu Y., (2025). Shock induced damage and failure mechanisms of magnesium aluminate spinel based on an atomistically calibrated bond-based peridynamic model. *International Journal of Solids and Structures*, 314,113316.
- [12] Khan, S.A., Zain, Z.M., Siddiqui, Z., Khan, W., Aabid, A., Baig, M., Mali, M.A., (2024) . Development of Magnesium Aluminate (MgAl_2O_4) Nanoparticles for refractory crucible application. *PLOS ONE*, DOI:10.1371/journal.pone.0296793.
- [13] Wang, K., Tian H.Y., Yang, W., Liang, Y., Wang, H.L., Zhang R., An L.N., Shao G., (2024). A Review on Magnesium Aluminate Spinel Transparent Ceramics. *Advanced Ceramic*, 44(2), pp 77-116.
- [14] Jiayu, H., Jianhua, L., Shixing, W., (2025). Corrosion behavior and transmittance of magnesium aluminum spinel in aluminum electrolytic cell. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, DOI:10.1111/ijac.15092.
- [15] Alaa, M., Ramadan, M., Habib, A.O., Hamdy, A., Abdel, G., (2023) . Evaluating the role of magnesium aluminate nano spinel in phase composition, meso-porosity, compressive strength, and drying shrinkage of alkali-activated slag. *Construction and Building Materials*. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2023.133857.