

## فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

اثر افزودنی نانو  $MgCr_2O_4$  عاملدار شده با گروه‌های سیلان بر بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی و توزیع پذیری در دیر گدازه‌ای منیزیا- کرومیت اتصال مستقیم

نجمه لطفیان<sup>۱</sup>، امیرعباس نوربخش<sup>۱\*</sup>، سید نظام‌الدین میرستاری<sup>۲،۳</sup>

۱- گروه مهندسی مواد، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران.

۲- گروه شیمی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران.

۳- مرکز تحقیقات شیمی رازی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران.

\* anourbakhs@yahoo.com

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۱۴	در پژوهش حاضر، از روش عاملدار کردن شیمیایی با استفاده از گروه‌های سیلان جهت توزیع یکنواخت نانو ذرات در ماتریس دیرگداز منیزیا کرومیت استفاده شده است. در این راستا اصلاح سطحی نانو ذرات $MgCr_2O_4$ با استفاده از عاملدار کردن با گروه‌های آمینو پروپیل ۳-تری اتوکسیل سیلان (APTES) انجام گرفت. سپس ۱٪ وزنی نانو ذرات $MgCr_2O_4$ (اصلاح شده و اصلاح نشده) به ماتریس دیرگداز منیزیا- کرومیت اضافه گردید و تحت پرس تک محوره با فشار ۱۲۰ MPa و تحت دمای ۱۶۰۰°C و ۱۴۰۰°C پخت گردیدند. آنالیزهای XRD، TEM به منظور بررسی سنتز نانو ذرات و جهت بررسی حضور گروه‌های عاملی از آنالیزهای FTIR، XRD، عاملی استفاده شد. آنالیز فازی و ریزساختاری دیر گدازه‌ای منیزیا- کرومیت با استفاده از آنالیزهای XRD و SEM صورت پذیرفت. همچنین خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌ها با استفاده از استانداردهای DIN صورت پذیرفت. بررسی‌های XRD و FTIR حاکی از حضور گروه‌های سیلان بر سطح نانو ذرات می‌باشد. بررسی‌های DLS نشان‌دهنده کاهش سایز ذرات و عدم آگلومراسیون ذرات در حضور گروه‌های سیلان بود، نتایج UV نانو ذرات عاملدار شده جذب بیشتری و در نتیجه توزیع پذیری بهتری را نشان داد. نتایج XRD نشان‌دهنده افزایش شدت فاز اسپینل ثانویه در حضور نانو ذرات عاملدار شده با گروه‌های سیلان می‌باشد که می‌تواند به دلیل توزیع بهتر نانو ذرات و در نتیجه نقش مؤثرتر آن در جوانه‌زنی فاز اسپینل و بهبود پخت حالت جامد و اتصال مستقیم بین دانه‌ها شود که نتیجه آن در بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی مشهود می‌باشد.
پذیرش: ۱۳۹۹/۰۵/۰۸	
<b>کلید واژگان:</b>	
منیزیا- کرومیت	
اسپینل	
عاملدار کردن	
پخت	

### The Effect of Nano $MgCr_2O_4$ Functionalized By Silanol Group to Improve Physical and Mechanical Properties of Direct Bonded Mag- Chrome Refractories

Najmeh Lotfian<sup>1</sup>, AmirAbbas Nourbakhsh<sup>1\*</sup>, Seyed Nezamoddin Mirsattari<sup>2,3</sup>

1- Department of Materials Science and Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Iran.

2- Department of Chemistry, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Iran.

3- Razi Chemistry Research Center (RCRC), Shahreza Branch, Islamic Azad University, Isfahan, Iran.

\* anourbakhs@yahoo.com

#### Article Information

Original Research Paper

Doi:

10.30495/apme.2021.1898975.1999

#### Keywords:

Mag- Chrome

Spinel

Functionalize

Sintering

#### Abstract

In this research in order to disperse nano additives through the matrix of mag- chrome refractories, a novel approach by using the silanol surface group was reported. In this regard, the modified of nano  $MgCr_2O_4$  particles have been done by functionalizing of  $MgCr_2O_4$  by 3-(thriethoxysilyl)propyl amine (APTES) silanol group. Then 1%  $MgCr_2O_4$  nano additives (with and without surface group) were added to mag- chrome matrix and pressed under a uniaxial press at 120 MPa pressure and then fired at 1600 °C. XRD and TEM analysis were used to evaluate the synthesis of nano particles. FTIR and XRD analysis were carried out to investigate the presence of surface group of nano particles. Phase analysis and microstructure investigation have been done by XRD and SEM analysis. The physical and mechanical properties, were determined according to the respective DIN standards. Also XRD and FTIR analysis confirmed the presence of functionalized groups on the surface of nano particles. DLS analysis of functionalize and not functionalized nanoparticles shows the decrease of particle size in presence of silanol groups, the UV analysis confirmed better dispersion of nano particles due to higher adsorption of functionalized nano particles. XRD results of mag-chrome samples showed increasing of secondary spinel in presence of functionalized nano additives which could related to better dispersion of nano additives which caused to promote nucleation of spinel phases and result in solid state sintering and could effect on the physical and mechanical properties.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

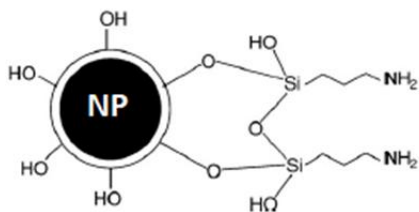
#### Please cite this article using:

Najmeh Lotfian, AmirAbbas Nourbakhsh, Seyed Nezamoddin Mirsattari, The Effect of Nano  $MgCr_2O_4$  Functionalized By Silanol Group to Improve Physical and Mechanical Properties of Direct Bonded Mag- Chrome Refractories, New Process in Material Engineering, 2021, 15(4), 1-14.

## ۱- مقدمه

دیر گدازه‌ای منیزیا کرومیت به دلیل پایداری حرارتی بالا، ضریب انبساط حرارتی پایین، مقاومت در برابر شوک حرارتی و پایداری در برابر سرباره و فولاد مذاب به صورت گسترده در صنایع سیمان، مس و فرایندهای متالورژی ثانویه کاربرد یافته‌اند [۱]. علیرغم تمام ویژگی‌های مثبت ذکر شده دمای بالای پخت یکی از مشکلات اساسی در این دیرگدازها می‌باشد. لذا پژوهش‌های بسیاری در راستای کاهش دمای پخت با استفاده از افزودنی‌های خاص انجام شده است. در این راستا ژو<sup>۱</sup> نشان داد با افزودن نانو ذرات  $Fe_2O_3$  به دیر گدازه‌ای منیزیا کرومیت دمای پخت تا  $150^\circ C$  کاهش یافت [۲]. آذری و همکارانش<sup>۲</sup> نشان دادند با افزودن نانو ذرات  $Fe_2O_3$  به دیر گدازه‌ای منیزیا کرومیت، تشکیل فازهای اسپینل منیزیوفریت در دمای پایین‌تر صورت پذیرفته و همچنین پخت حالت جامد افزایش یافته است [۳]. یو و همکارانش<sup>۳</sup> افزایش دانسیته دیر گدازه‌ای منیزیا-کرومیت را در حضور نانو افزودنی‌های آلومینا و تیتانیا نشان دادند [۴]. باوند و همکارانش به بررسی اثر افزودن زیرکینا و تیتانیا به دیر گدازه‌ای منیزیا کرومیت پرداختند و نشان داد اتصال مستقیم بین دانه‌ها در حضور زیرکینا افزایش یافت در حالی که در حضور افزودن درصد زیاد تیتانیا به دلیل تشکیل فاز مایع کاهش می‌یابد [۵]. زرگر و همکاران در سال ۲۰۱۴ به بررسی مطالعه فرآیند پخت در دیر گدازه‌ای منیزیا کرومیت پرداختند. ایشان جهت انجام این مطالعه با توجه به اجزا سازنده این دیرگداز و دیاگرام‌های فاز، به بررسی اثر افزودن اسپینل‌های  $MgCr_2O_4$  و  $MgFe_2O_4$  و  $MgAl_2O_4$  و همچنین ترکیبات واسط آن‌ها بر فرآیند پخت و مکانیزم‌های فرآیند پخت پرداخت؛ و توانست به کاهش حدود  $300^\circ C$  دمای پخت دست یابد؛ و یکی از پارامترهای کلیدی جهت دستیابی به این دمای پخت افزودن اکسید آهن جهت تشکیل محلول جامد  $MgCr_2O_4$  بوده است. همچنین ایشان بیان کردند در صورتی که اجزا دیرگداز منیزیا- کروم تا حدود  $20\text{ nm}$  کاهش یابد با هم دمای پخت را

می‌توان کاهش داد [۶]. در این میان پیروکرومیت ( $MgCr_2O_4$ ) به عنوان یک اسپینل نرمال (گروه فضایی  $Fd3m$ ) با پارامتر شبکه  $0.02/0.0008 \pm 8/333$  [۱۳-۱۲] و دانسیته تئوری  $4/426$  شناخته می‌شود [۹] که دارای دمای ذوب حدود  $2350^\circ C$  است [۱۰]. پیروکرومیت به دلیل دمای ذوب بالا، پایداری شیمیایی در مقابل سرباره قلیایی و اسیدی و استحکام بالا در دمای تبخیر به عنوان یک ماده دیرگداز عالی شناخته می‌شود [۱۱]. در پژوهش اخیر نشان داده شد افزودن ۱٪ نانو ذرات  $MgCr_2O_4$  به دیر گدازه‌ای منیزیا کرومیت باعث بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی گرم و سرد [۱۲] گردد؛ اما دو مشکل اساسی در ارتباط با افزودن نانو ذرات وجود دارد که کاربرد آن‌ها را با محدودیت مواجه ساخته است: ۱- هزینه بالا نانو مواد ۲- تمایل به آگلومره شدن نانو ذرات به دلیل سطح ویژه بالا و توزیع دشوار آن‌ها. مشکل هزینه بالا تولید نانو مواد با استفاده از روش سیترات نترات که روشی ارزان قیمت است حل گردید اما در ارتباط با توزیع‌پذیری نانو ذرات روشی نوین عاملدار کردن نانو ذرات با استفاده از گروه‌های سیلان پیشنهاد شده است. استفاده از گروه‌های سیلان جهت توزیع نانو ذرات مختلف توسط محققین بسیاری گزارش شده است. سبزی و همکارانش به منظور بهبود توزیع‌پذیری نانو ذرات تیتانیا و افزایش امکان واکنش بین نانو ذرات و ماتریس پلیمری، سطح ذرات را با گروه‌های آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان اصلاح سطحی نموده و نشان دادند که توزیع‌پذیری ذرات و خواص مکانیکی نمونه یافت [۱۳]. داینسر و همکارانش<sup>۴</sup> به مطالعه اصلاح سطحی نانو ذرات  $Fe_3O_4$  با ترکیبات سیلان مختلف پرداختند و نشان دادند حضور گروه‌های سیلان بر روی سطح این ذرات باعث پایداری و کاهش آگلومراسیون این نانو ذرات شده است [۱۴] پنگ و همکارانش<sup>۵</sup> در پژوهش خود به بررسی اصلاح سطحی CNT با APTES پرداخته و نشان دادند که با این اصلاح سطحی پیوند شیمیایی و توزیع‌پذیری CNT در بدنه سرامیکی بهبود یافت [۱۵]. در پژوهش حاضر به بررسی



شکل (۱): شماتیک عاملدار شدن نانو ذرات با گروه‌های آمینو سیلان [۱۸] جهت محاسبه میزان سیلان مصرفی از رابطه زیر استفاده شد. مقدار مناسب سیلان (g) = وزن ماده پرکننده (g) × سطح ویژه  $\left(\frac{m^2}{g}\right)$  حداقل سطح ویژه پوشاننده سیلان  $\left(\frac{m^2}{g}\right)$  [۱۹]. از آنجا که سطح ویژه نانو ذرات  $MgCr_2O_4$  سنتز شده در این پژوهش  $\left(\frac{m^2}{g}\right)$  ۱۵۰/۷۳ می‌باشد [۱۲] و کمترین میزان پوشاندگی سطح APTES  $\left(\frac{m^2}{g}\right)$  ۳۵۲ است [۱۹]. جهت عاملدار کردن ۱ گرم ذرات  $MgCr_2O_4$ ، در حدود ۰/۴۲ سیلان مورد نیاز می‌باشد. در این راستا ۱ g از نانو ذرات ابتدا ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی و ۱ ساعت دیگر توسط حمام التراسونیک در آب توزیع گردیدند. به صورت هم زمان محلول دوم شامل مقدار مناسب سیلان که با رابطه ۱ اندازه‌گیری شد درون آب مقطر حل گردید. به منظور ایجاد پیوند شیمیایی از اسید HCl درون این محلول استفاده شد و به مدت ۱ ساعت تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس دو محلول به یکدیگر اضافه و به مدت ۲ ساعت دیگر در حمام التراسونیک و در نهایت به مدت ۳ ساعت تحت همزن مغناطیسی در دمای  $60^\circ C$  قرار گرفت. سپس شست‌وشو با اتانول و آب مقطر با سانتریفیوژ انجام شد و در نهایت به مدت ۱۲ ساعت تحت آون خلأ در دمای  $100^\circ C$  خشک گردید [۲۱-۲۰]. شماتیک فرآیند در شکل (۲) نشان داده شده است. در این پژوهش نانو ذرات عاملدار شده به صورت  $MgCr_2O_4-S$  نشان داده شده است.

اثر عاملدار کردن و توزیع‌پذیری نانو افزودنی‌ها بر خواص فیزیکی، مکانیکی و کاهش دمای پخت دیرگدازهای منیزیا-کرومیت پرداخته شده است.

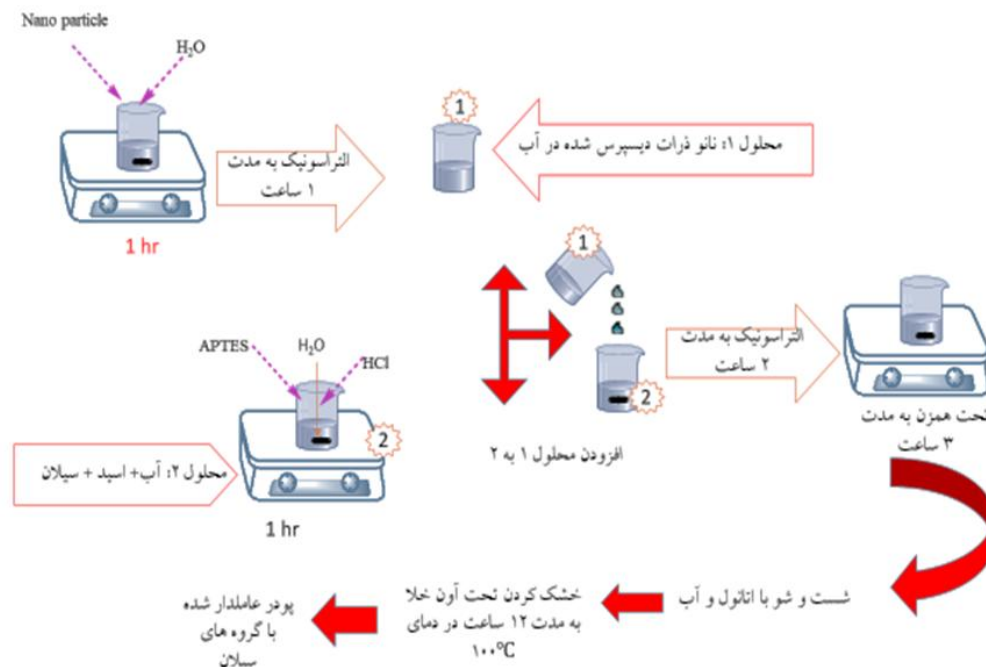
## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- سنتز نانو ذرات $MgCr_2O_4$

جهت سنتز نانو ذرات از روش سترات- نترات استفاده گردید. در این راستا نترات منیزیم  $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$  و نترات کروم  $(Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$  به عنوان مواد اولیه و اسیدسیتریک  $(C_6H_8O_7)$  به عنوان عامل سوخت و عامل چیلانت استفاده گردید. با افزودن مقدار مناسب از محلول آمونیاک pH محلول بر روی ۶ تنظیم گردید. مقدار استوکیومتری از نترات‌ها در آب مقطر حل گردید و بعد از ۳۰ دقیقه هم زدن توسط هم زن مغناطیسی و دستیابی به یک محلول همگن اسیدسیتریک به محلول اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه تحت عملیات هم زدن قرار گرفت. در نهایت pH محلول با افزودن قطره قطره آمونیاک تنظیم گردید [۱۲] و ۱۶-۱۷] سپس دمای محلول را تا  $200^\circ C$  افزایش داده تا فرآیند تبخیر صورت گرفته و یک ژل ویسکوز حاصل شود. سپس واکنش سنتز خود احتراقی انجام و در نهایت پودری تیره با سطح ویژه بالا حاصل گردید.

### ۲-۲- عاملدار کردن نانو ذرات با APTES

به منظور عاملدار کردن سطح نانو ذرات از گروه‌های ۳-تری اتوکسیل- پروپیل آمین (APTS) استفاده گردید. شماتیک نانو ذره عاملدار شده با گروه سیلان در شکل (۱) آورده شد است.



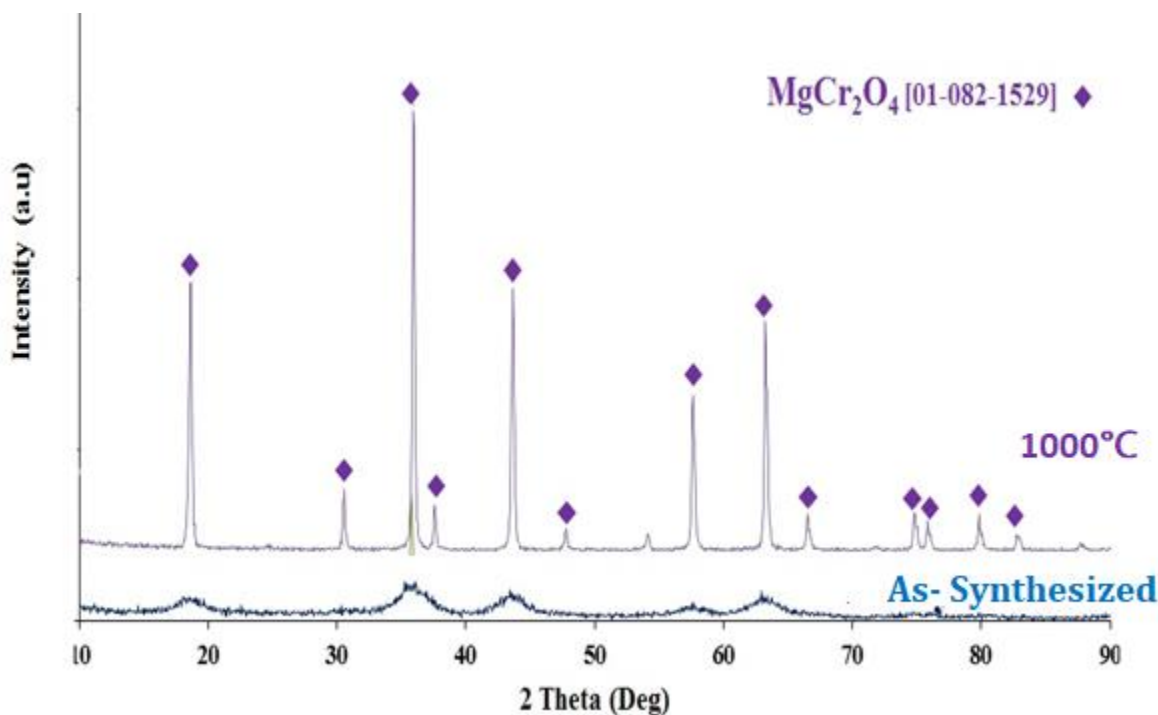
شکل (۲): فرآیند عاملدار کردن نانو ذرات با گروه‌های سیلان

### ۲-۳- آماده‌سازی نمونه‌های منیزیا- کرومیت

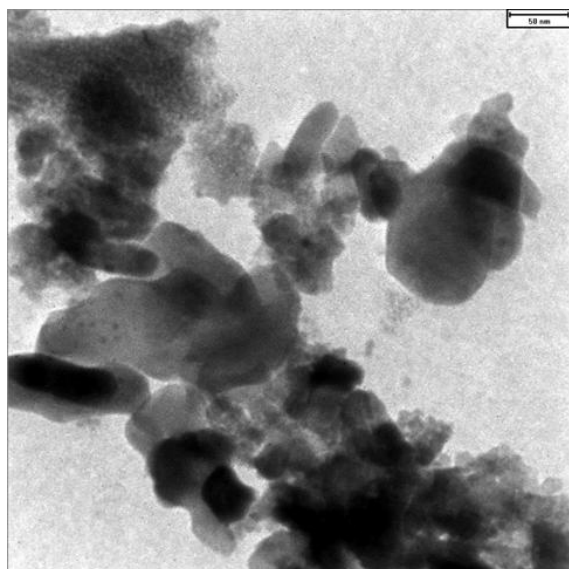
از آنجا که در پژوهش اخیر [۱۲] نشان داده شد، نمونه‌های منیزیا کرومیت با ۱٪ افزودنی نانو ذرات  $MgCr_2O_4$  دارای خواص بهینه از لحاظ خواص فیزیکی و مکانیکی گرم و سرد بودند، لذا در پژوهش حاضر نیز اثر افزودن ۱٪ نانو ذرات  $MgCr_2O_4$  عاملدار شده و غیر عاملدار شده بر روی خواص فیزیکی، مکانیکی و همچنین کاهش دمای پخت دیر گدازه‌ای منیزیا - کرومیت مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب دیر گدازه‌ای منیزیا کرومیت (کرومیت و ددبرن منیزیا) می‌باشد متشکل از دانه‌بندی‌های متفاوت از کرومیت ( $0 - 1/5 \text{ mm}$ ) و ددبرن منیزیا (۳-۰) می‌باشد؛ اما از آنجا که بخش اصلی دیر گدازه‌ای منیزیا کرومیت که در تماس با محیط خورنده قرار می‌گیرد؛ ماتریس است، لذا در این پژوهش و جهت بررسی‌های دقیق ماتریس دیر گدازه‌ای منیزیا کرومیت جهت انجام بررسی‌ها در نظر گرفته شدند. به منظور آماده‌سازی ماتریس نمونه‌های منیزیا- کرومیت، از ۳۰٪ کرومیت نه‌بندان به همراه ۷۰٪ منیزیا ددبرن چین استفاده گردید. ابتدا

فراکسیون‌های ۱-۰، کرومیت نه‌بندان و ۱/۲-۰، منیزیا ددبرن چین به صورت خشک و به مدت ۱۰ دقیقه با یکدیگر مخلوط گردید. سپس پودر منیزیا ددبرن به بیج اضافه گردید و به مدت ۵-۷ دقیقه مخلوط شدن به خوبی ادامه یافت. نانو ذرات  $MgCr_2O_4$  و نانو ذرات  $MgCr_2O_4$  عاملدار شده با گروه‌های سیلان به محلول چسب لیگنوسولفونات منیزیم اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه تحت همزن مغناطیسی قرار گرفتند و سپس به مخلوط ماتریس اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه دیگر مخلوط شدن ادامه یافت. سپس تحت فشار  $120 \text{ MPa}$  به صورت تک محوره قرار گرفت [۱۲] پس از خشک کردن، نمونه‌ها به مدت ۵ ساعت در دمای  $1600^\circ\text{C}$  در کوره پخت گردیدند و صرفاً برای نمونه عاملدار شده یک‌بار پخت در دمای  $1400^\circ\text{C}$  نیز انجام شد. جدول (۱) بیانگر نمونه‌های تهیه شده در حضور ۱٪ نانو افزودنی  $MgCr_2O_4$  و  $MgCr_2O_4$  عاملدار شده با گروه‌های سیلان می‌باشد که M0 بیانگر نمونه ماتریس و M1 نمونه در حضور ۱٪  $MgCr_2O_4$  و S1 در حضور  $MgCr_2O_4$  عاملدار شده با گروه‌های سیلان می‌باشد.





شکل (۳): الگوی XRD نانو ذرات  $MgCr_2O_4$  سنتز شده الف) بدون عملیات حرارت دهی ب) حرارت یافته در دمای  $1000^\circ C$



شکل (۴): بررسی آنالیز ریزساختاری TEM نانو ذرات  $MgCr_2O_4$

### ۳-۱-۲- بررسی میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانو ذرات سنتز شده

از آنجا که جهت عاملدار کردن نانو ذرات وجود گروه‌های سطحی می‌توانند نقشی مؤثر در پیوند با گروه‌های عاملی داشته باشند. لذا جهت عاملدار کردن از نانو ذرات کلسینه نشده، به دلیل وجود گروه‌های سطحی استفاده گردید. همچنین این نانو ذرات در حین کاربرد می‌توانند دمای مورد نیاز خود جهت کریستالیزاسیون را به دست آورند؛ بنابراین فرآیند عاملدار کردن بر روی نانو ذرات کلسینه نشده انجام خواهد شد. لذا به بررسی ریزساختار نانو ذرات  $MgCr_2O_4$  کلسینه نشده پرداخته شد که به خوبی نانو ساختار بودن ذرات در شکل (۴) قابل مشاهده است که سایز ذرات در حدود  $100-250$  nm می‌باشد که با توجه به شکل پدیده آگلومره شدن ذرات نانو نیز قابل مشاهده می‌باشد.

### ۳-۲- بررسی عاملدار کردن نانو ذرات $MgCr_2O_4$

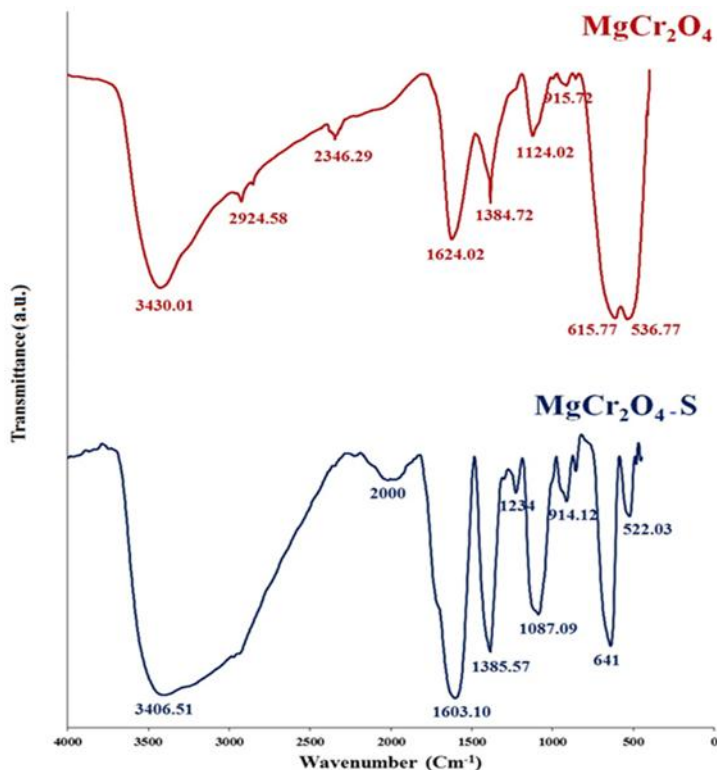
#### ۳-۲-۱- مقایسه طیف FTIR نانو ذرات $MgCr_2O_4$ در

#### حضور و عدم حضور گروه‌های عاملی

به منظور اثبات پوشش نانو ذرات با گروه‌های سیلان آنالیز طیف FTIR نمونه‌های  $MgCr_2O_4$  عاملدار شده و غیر عاملدار

می‌باشد که در نمونه  $MgCr_2O_4-S$  نیز دیده می‌شود، از سوی دیگر پیک دندانه‌وار متصل به  $1603$  و نیز شدید شدن پیک  $1603$  نشان‌دهنده حضور گروه‌های خمشی  $NH_2$  می‌باشد. حضور پیک در طول موج  $1087$   $cm^{-1}$  در نمونه  $MgCr_2O_4-S$  که مربوط به پیوند کششی  $Si-OH$  اثباتی بر حضور گروه‌های سیلان بر سطح نانو ذرات باشد که این پیک در نمونه غیر عاملدار شده دیده نمی‌شود. حضور پیک در حدود طول موج‌های  $615$   $cm^{-1}$  به مد ارتعاشی  $Cr(III)-O$  نسبت داده می‌شود؛ و حضور پیک  $536$   $cm^{-1}$  به  $Mg(II)-O$  می‌تواند نسبت داده شود که این پیک‌ها در نمونه  $MgCr_2O_4-S$  به دلیل عاملدار شدن با گروه‌های سیلان به خوبی دیده نمی‌شود و پیک  $641$   $cm^{-1}$  مربوط به مد خمشی  $Si-O$  می‌باشد. پیک  $2924$  به گروه‌های  $CH_2$  مربوط به سیتریک اسید بوده. پیک  $3430$  مربوط به گروه‌های  $OH$  سیتریک اسید می‌باشد [۲۳-۲۲].

شده در محدوده‌ی طول موج  $4000-500$   $cm^{-1}$  در شکل (۵) نشان داده شده است. با توجه به عاملدار کردن ذرات با گروه‌های آمینو پروپیل ۳-تری اتوکسیل سیلان (APTES)، در نمونه  $MgCr_2O_4-S$  حضور گروه‌های  $NH_2$  و  $Si-OH$  امری بدیهی می‌باشد. در این راستا پیک‌های کششی مربوط به گروه  $NH_2$  در طول موج‌های  $3300$  و  $3500$   $cm^{-1}$  دیده می‌شود، اما در نمونه حاضر از آنجا که ذرات کلسینه نشده‌اند لذا مقدار زیادی گروه  $OH$  بر روی سطح حضور دارند، از سوی دیگر سطح ماده معدنی نیز آب زیادی جذب می‌کند لذا حضور پیک پهن  $3300-3400$   $cm^{-1}$  در نمونه  $MgCr_2O_4$  مربوط به گروه  $OH$  می‌باشد که با عاملدار کردن ذرات در نمونه  $MgCr_2O_4$  شدت این پیک افزایش و پهن شده است که به دلیل حضور هم‌زمان گروه‌های  $NH$  کششی،  $OH$  و آب در محدوده  $3300-3400$   $cm^{-1}$  است. حضور پیک در طول موج  $1624$   $cm^{-1}$  در نمونه  $MgCr_2O_4$  مربوط به پیک خمشی آب

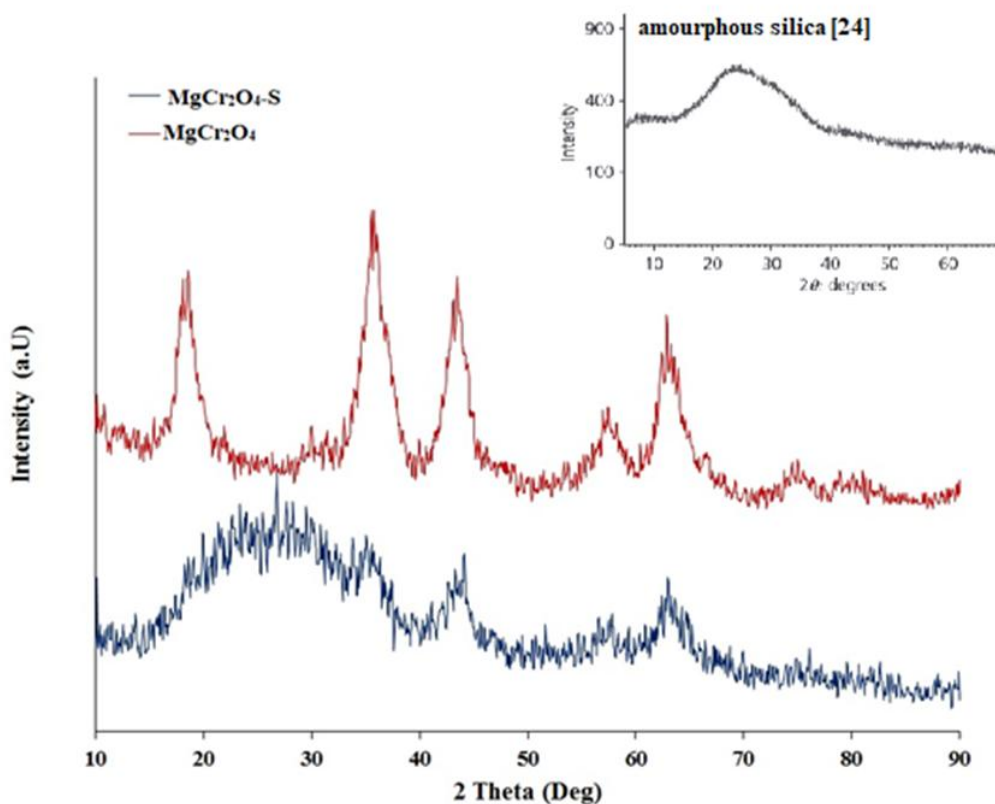


شکل (۵): بررسی و مقایسه طیف FTIR نانو ذرات  $MgCr_2O_4$  در حضور گروه عاملی

قابل مشاهده است، حدود  $23^\circ=2\theta$  مربوط به سلسیس آمورف می‌باشد و به خوبی قابل مشاهده است، با عاملدار کردن نانو ذرات در این محدوده یک پیک آمورف مشاهده می‌گردد که این پیک می‌تواند تأییدی بر حضور فازهای آمورف سیلان بر سطح نانو ذرات باشد.

### ۳-۲-۲- مقایسه طیف XRD نانو ذرات $MgCr_2O_4$ در حضور و عدم حضور گروه‌های عاملی

شکل (۶) نشان‌دهنده آنالیز فازی XRD نانو ذرات  $MgCr_2O_4$  و نانو ذرات  $MgCr_2O_4$  عاملدار شده ( $MgCr_2O_4-S$ ) می‌باشد. با توجه به منابع مطالعاتی حضور پیک‌هایی در  $2\theta=18^\circ, 37^\circ, 43^\circ, 57^\circ, 63^\circ$  به ترتیب بیانگر صفحات (۱۱۱)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) صفحات کریستالی  $MgCr_2O_4$  می‌باشد [۲۳]. از سوی دیگر همان‌گونه که در شکل (۶)



شکل (۶): بررسی آنالیز فازی (XRD) نانو ذرات  $MgCr_2O_4$  و نانو ذرات  $MgCr_2O_4$  عاملدار شده ( $MgCr_2O_4-S$ )

خوبی در شکل (۷) مشخص است همه نانو ذرات سنتز شده در حدود ۱۰۰ نانومتر بوده‌اند که این تأییدی بر نانو ساختار بودن ذرات سنتز شده می‌باشد. از سوی دیگر در شکل (۴) حضور ذرات به صورت آگلومره در تصویر TEM قابل مشاهده بود که در مقایسه با نتایج DLS می‌توان آن را به پیوندهای ضعیف و اندوالسی نسبت داد که با ارتعاش ذرات قبل از فرآیند DLS

### ۳-۳- بررسی توزیع پذیری نانو ذرات

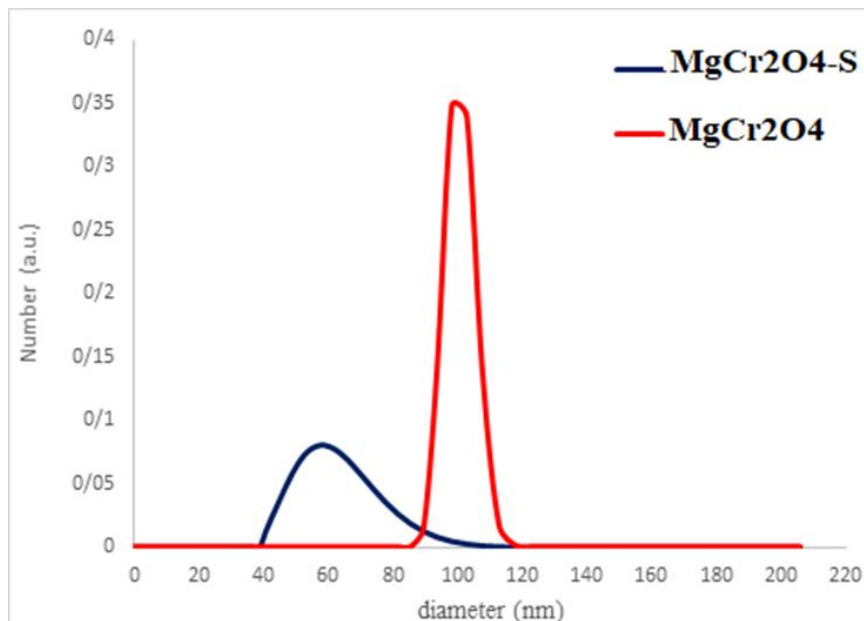
#### ۳-۳-۱- بررسی توزیع اندازه نانو ذرات $MgCr_2O_4$ در حضور و عدم حضور گروه‌های عاملی

جهت بررسی توزیع اندازه ذرات در حضور گروه عاملی، به بررسی DLS نانو ذرات اصلاح نشده و نانو ذرات اصلاح شده با گروه عاملی سیلان (شکل ۷) پرداخته شد. همان‌گونه که به



جلوگیری از آگلومراسیون ذرات می‌باشد. لذا عاملدار کردن ذرات با گروه‌های سیلان می‌تواند گامی مؤثر در جلوگیری از آگلومراسیون سطحی ذرات باشد.

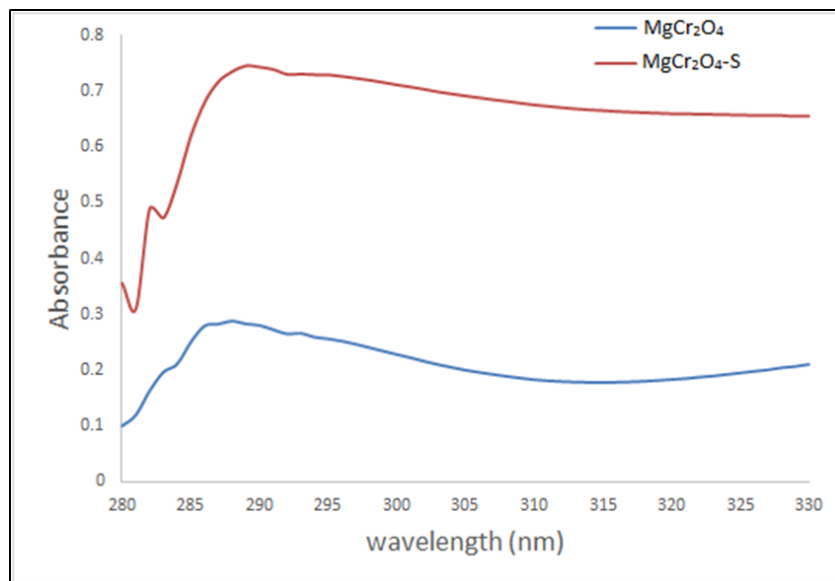
این پیوند تا حدودی شکسته شده است. همچنین با اصلاح سطحی این نانو ذرات، سایز ذرات به حدود ۶۷ نانومتر کاهش یافت که این امر نیز تأثیری بر تأثیر این گروه‌های عاملی در



شکل (۷): بررسی توزیع اندازه ذرات نانو  $MgCr_2O_4$  و عاملدار نشده

نانو ذرات عاملدار نشده بر روی ۲۸۸ نانومتر و برای نانو ذرات عاملدار شده بر روی طول موج ۲۸۹ نانومتر می‌باشد. با توجه به پژوهش‌های انجام گرفته هرچه میزان جذب بیشتر باشد می‌تواند معیاری از توزیع پذیری بهتر نانو ذرات باشد زیرا هرچه توزیع پذیری بهتر باشد، محلول تاریک‌تر شده و بنابراین نور بیشتری را می‌تواند جذب نماید [۲۸-۲۹] لذا به خوبی مشخص می‌گردد توزیع پذیری نانو ذرات عاملدار شده با توجه به جذب بیشتر آن‌ها، در این pH بهتر می‌باشد؛ بنابراین به خوبی مشخص می‌گردد با توجه به ثابت بودن ساختار نانو ذرات و همچنین ثابت ماندن pH، وجود گروه‌های عاملی سیلان بر روی سطح نانو ذرات با مکانیزم استریک در پراکنده‌سازی نانو ذرات عمل کرده و باعث بهبود توزیع پذیری نانو ذرات گشته است.

از آنجا که **بایندر** سیستم‌های دیرگداز منیزیا- کرومیت، کلسیم لیگنو سولفونات می‌باشد و از سوی دیگر یکی از کاربردهای مهم کلسیم لیگنو سولفونات به عنوان عامل توزیع کننده می‌باشد که می‌تواند از تجمع ذرات در محلول جلوگیری نماید [۲۷-۲۵] لذا به عنوان چسب و همچنین توزیع کننده در دیر گدازه‌ای منیزیا- کرومیت مورد استفاده قرار گرفته است در این قسمت به بررسی اثر توزیع پذیری نانو ذرات عاملدار شده و غیر عاملدار شده در حضور چسب لگنوسولفونات پرداخته شده است. در این راستا pH محلول لیگنوسولفونات مورد استفاده در آب اندازه‌گیری شد که در حدود ۷ بود. لذا به بررسی طیف جذب UV-VIS نانو ذرات در pH=7 در محدوده ۲۸۰ تا ۳۳۰ نانومتر پرداخته شده است. همان‌گونه که در شکل (۸) قابل مشاهده است پیک max برای



شکل (۸): طیف UV-VIS نانو ذرات عاملدار شده و غیر عاملدار شده

ناشی از انبساط تشکیل اسپینل‌های ثانویه باشد [۳۰]. همان‌گونه که مشخص می‌باشد نمونه S1 نسبت به نمونه M1 دارای انقباض پخت کمتری است و این به معنای انبساط بیشتر ناشی از تشکیل اسپینل‌های ثانویه می‌باشد که این امر می‌تواند به دلیل توزیع بهتر نانو ذرات عاملدار شده باشد که این پدیده با بررسی‌های بیشتر توسط آنالیز فازی و ریزساختاری اثبات می‌گردد. از سوی دیگر و با توجه به بررسی‌های استحکام فشاری سرد و با اعمال خطای  $60 \text{ Kgf/Cm}^2$  چنین می‌توان اظهار نمود که خواص نمونه‌ی S1 در دمای  $1400^\circ\text{C}$  دارای خواص مشابه با نمونه‌ی M1 در دمای  $1600^\circ\text{C}$  است که این به معنای کاهش حدود  $200^\circ\text{C}$  دمای پخت است؛ که صرفه اقتصادی بسزایی را در بر خواهد داشت.

جدول (۲): بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی میانگین نمونه‌ها

شماره نمونه	دانسیته بالک $(\text{g/Cm}^3)$	تخلخل ظاهری (%)	استحکام فشاری سرد $(\text{Kgf/Cm}^2 (\pm 60 \text{ Kgf/Cm}^2))$	PLC (%)
M0-1600	۲/۹۲	۲۰/۶۲	۱۰۰۳	-۱/۷۴۰
M1-1600	۲/۹۶	۱۹/۴۱	۹۳۲	-۱/۹۹۱
S1-1600	۲/۸۶	۲۲/۷	۹۹۷	-۱/۵۳۷
S1-1400	۲/۷۳	۲۵/۸۹	۸۸۶	-۰/۶۱۱

### ۳-۴- بررسی خواص دیر گدازه‌ای منیزیا- کرومیت در حضور گروه‌های سیلان

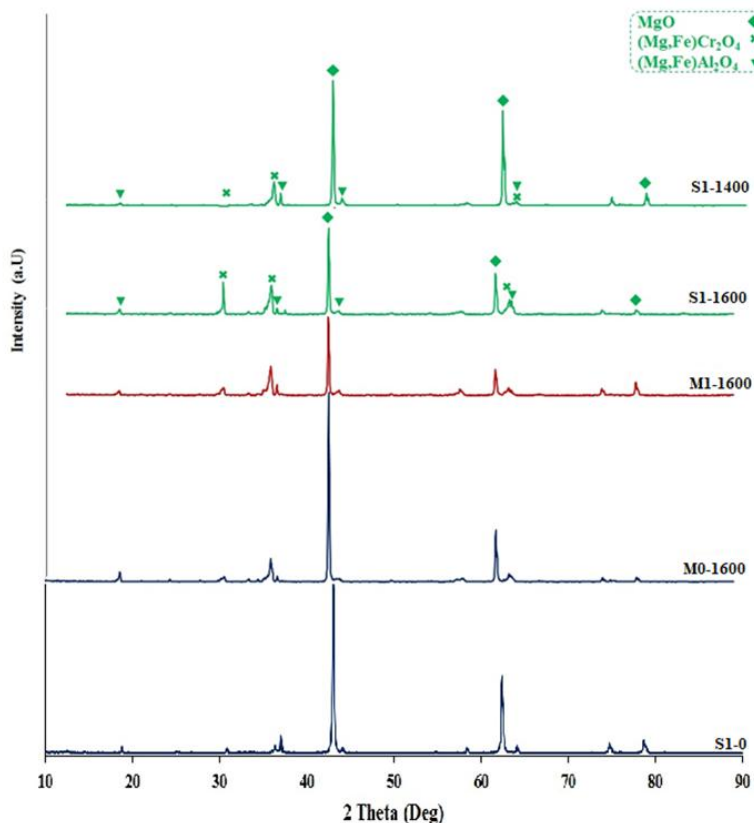
### ۳-۴-۱- بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی سرد دیر گدازه‌ای منیزیا- کرومیت

در جدول (۲) به بررسی مقایسه میانگین خواص فیزیکی (دانسیته بالک، درصد تخلخل ظاهری و تغییرات ابعادی خطی) و خواص مکانیکی سرد (CCS) نمونه‌های منیزیا کرومیت بدون افزودنی، همراه با ۱٪ افزودنی نانو  $MgCr_2O_4$  و همچنین ۱٪ نانو  $MgCr_2O_4$  عاملدار شده با گروه‌های سیلان پرداخته شده است در مقایسه نمونه‌های با افزودنی‌های عاملدار شده و عاملدار نشده (نمونه M1, S1) مشاهده می‌گردد که استحکام فشاری نمونه S1 بیش از نمونه M1 می‌باشد که این می‌تواند به دلیل توزیع یکنواخت‌تر نانو ذرات در ماتریس دیرگداز منیزیا- کرومیت باشد. از سوی دیگر به منظور بررسی مکانیزم بهبود خواص در حضور نانو ذرات عاملدار شده در بررسی‌های PLC دو عامل اصلی تأثیرگذار می‌باشد: (۱) انقباض ناشی از پخت و (۲) انبساط ناشی از تشکیل اسپینل‌های ثانویه، بنابراین انقباض کمتر در نمونه‌ها می‌تواند

### ۳-۴-۲- بررسی آنالیز فازی دیر گدازه‌ای منیزیا- کرومیت

بررسی آنالیز فازی XRD دیر گدازه‌ای منیزیا کرومیت، بدون افزودنی (M0) در حضور ۱٪ افزودنی  $(M1) MgCr_2O_4$  و ۱٪ افزودنی  $MgCr_2O_4$  عاملدار شده با گروه سیلان (S1) در شکل (۹) آورده شده است. همان‌گونه که به خوبی قابل مشاهده است، در حضور گروه سیلان، شدت فاز اسپینل افزایش یافته که این به دلیل توزیع یکنواخت نانو ذرات در حضور گروه‌های عاملی می‌باشد بنابراین تشکیل فازهای اسپینلی تشویق یافته و شدت این فازها افزایش می‌یابد. لذا می‌توان چنین اظهار نمود که ذرات نانو ساختار عاملدار شده با

گروه‌های سیلان می‌تواند نقش عامل جوانه زا در فاز اسپینل دیر گدازه‌ای منیزیا- کرومیت را ایفا نماید [۱۲]. از سوی دیگر با مقایسه آنالیز فازی نمونه M1-1600 با نمونه S1-1400 نیز چنین می‌توان بیان نمود که این دو نمونه تقریباً دارای شدت یکسانی از فاز اسپینل می‌باشند که با توجه به عدم حضور این فاز در نمونه S-0 که نمونه زینتر نشده می‌باشد، اثبات می‌گردد که اسپینل ایجاد شده ناشی از تشکیل اسپینل‌های ثانویه می‌باشند که این اسپینل‌های ثانویه بر روی خواص استحکام مکانیکی گرم تأثیر گذار خواهد بود.

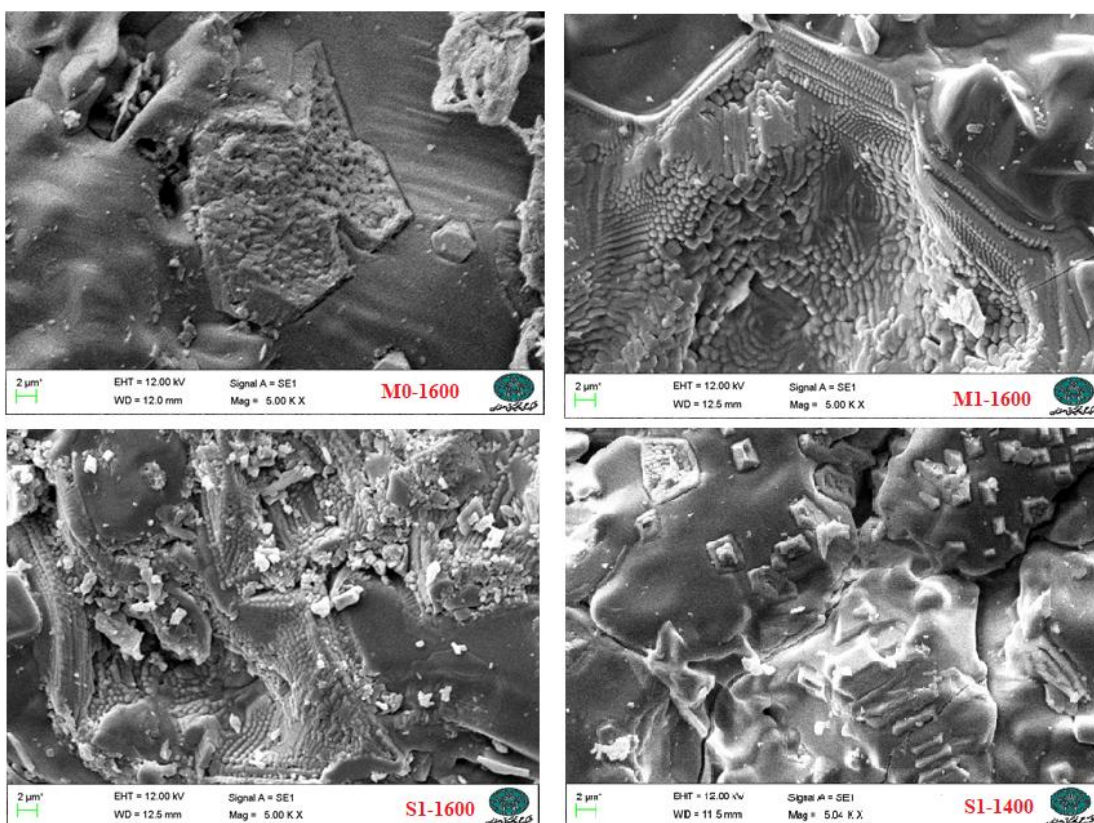


شکل (۹): بررسی آنالیز فازی دیر گدازه‌ای منیزیا- کرومیت در حضور و عدم حضور گروه‌های عاملی

### ۳-۴-۳ بررسی ریزساختاری (SEM) دیر گدازه‌ای منیزیا- کرومیت

همان‌گونه که در تصویر ۱۰ مشاهده می‌گردد، در نمونه M0-1600 حضور فازهای اسپینل ثانویه به‌ندرت دیده می‌شود. این در حالی است در نمونه M1-1600 حضور فازهای اسپینل به خوبی مشاهده می‌گردد؛ که این به دلیل تشویق جوانه‌زنی و رشد فازهای اسپینلی در حضور نانو افزودنی  $MgCr_2O_4$  می‌باشد؛ اما حضور این فاز در یک‌دانه مشخص است. این در حالی است که حضور فازهای اسپینل ثانویه در نمونه S1-1600 به خوبی

در همه‌ی سطح مشخص می‌باشد که به دلیل توزیع یکنواخت نانو افزودنی‌ها و در نتیجه توزیع اسپینل‌های ثانویه می‌باشد. از سوی دیگر در نمونه S1-1400 با وجود دمای پایین پخت حضور جوانه‌های اسپینل در بخش‌های مختلف نمونه قابل مشاهده است و مهم دیگر در ارتباط با این ریزساختار اتصال مستقیم بین دانه‌ها بدون فاز مایع می‌باشد که باعث اتصال مستقیم بیشتر بین دانه‌ها گردیده که این امر می‌تواند باعث افزایش استحکام مکانیکی گرم گردد.



شکل (۱۰): بررسی ریزساختاری نمونه‌های منیزیا- کرومیت

دیرگداز تعیین‌کننده خواص نهایی قطعه است، لذا با توجه به هم رده بودن خواص این دو نمونه می‌توان چنین اظهار نمود که می‌توان با روش عاملدار کردن شیمیایی دمای پخت را حدود  $200^{\circ}C$  کاهش داد که صرفه اقتصادی بسزایی خواهد داشت.

### ۳-۴-۴ بررسی استحکام خمشی گرم نمونه‌های M1-1600, S1-1400

به منظور اثبات فرضیات فوق نمونه‌ها مورد آنالیز HMOR قرار گرفتند است. در این راستا نمونه M1-1600 دارای استحکام خمشی  $5/95 MPa$  بوده در حالی که نمونه S1-1400 دارای استحکام خمشی حدود  $5/75 MPa$  بوده که در رده‌ی نمونه M1-1600 می‌باشد و از آنجا که خواص مکانیکی گرم

[2] Z. Huizhong, H. Shoutian & W. Houzhi, "The influence of nano-  $Fe_2O_3$  on sintering and mechanical performance of magnesia- chrome refractory", Unitcer, pp. 284-287, 2003.

[3] Y. Jingkun, D. Shuping & G. Xinkul, "Effect of additives on the densification of magnesia- chrome refractory", Unitcer, pp. 102-105, 2003.

[4] M. Bavand-Vandchali, H. Laeh & B. Fotouhi-Ardakani, "Effect of  $TiO_2$  and  $ZrO_2$  on the properties and microstructure of MgO-chrome refractory co-clinker", Unitcer, 2009.

[5] H. Zargar, "Sintering studies of magnesia-chromite refractory composites", Doctor of Philosophy Tizzies, 2014.

[6] A. R. Studrat & V. C. Pandolfelli. "Surface chemistry as a tool for the development of advanced refractory casrables. Chapter 12, Refractory handbook, CRC Press, pp. 335-367, 2004.

[7] W. C. Allen, "The series  $MgCr_2O_4 - MgFe_2O_4$ ", J. American ceramic society, vol. 51, pp. 485-490, 1968.

[8] G. C. Ulmer, "Oxidation- reduction reactions and equilibrium phase relation at  $1300^\circ C$  at oxygen pressures from  $E^{-14}$  atm for the spinel solid solution series  $FeCr_2O_4 - MgCr_2O_4$  and  $FeCr_2O_4 - MgAl_2O_4$ ", Penn. State. Univ. University Park, 1964.

[9] J. R. Rait, "An X-Ray investigation into the constitution of chrome ores", Iron Steel Inst. (London) Spec. Rept, vol. 32, pp. 175-209, 1946.

[10] L. V. Morozova & V. P. Popov, "Synthesis and investigation of magnesium chromium spinel", Glass Phys. Chem, vol. 36, pp. 86-91, 2010.

[11] S. Li, X. Jia & Y. Qi "Synthesis of nano crystalline magnesium chromite spinel by cutrate sol gel method", Advanced Materials research, vol. 284, pp. 730-733, 2011.

[12] N. Lotfian, A. A. Nourbakhsh, S. N. Mirsattari, A. Saberi Kenneth & J. D. Mackenzie, "A comparison of the effect of nanostructured  $MgCr_2O_4$  and  $FeCr_2O_4$  additions on the microstructure and mechanical properties of direct-bonded magnesia-chrome refractories", Ceramics International, vol. 46, pp. 747-754, 2020.

[13] M. Sabzi, S. M. Mirabedini, J. Zohuriaan-Mehr & M. Atai, "Surface modification of  $TiO_2$  nanoparticles with silane coupling agent and investigation

#### ۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر نانو ذرات  $MgCr_2O_4$  به صورت موفقیت آمیزی با روش سیترا نیترا سنتز گردیدند. به منظور توزیع پذیری بهتر نانو از روش عاملدار کردن شیمیایی با گروه‌های سیلان استفاده شد که نتایج FTIR و XRD حاکی از حضور این گروه‌ها بر روی سطح نانو ذرات سنتز شده می‌باشد. همچنین نتایج UV-VIS و DLS حاکی از بهبود توزیع پذیری نانو ذرات در حضور گروه‌های سیلان می‌باشند. بررسی‌های فازی از نمونه‌های دیرگداز نشان‌دهنده‌ی افزایش تشکیل فاز اسپینل در حضور این افزودنی‌ها به‌خصوص در حضور افزودنی‌های عاملدار شده می‌باشد؛ که علت افزایش تشکیل فاز اسپینل، توزیع یکنواخت نانو ذرات و در نتیجه جوانه‌زنی همگن تر فاز اسپینل در کل نمونه می‌باشد؛ که این نتایج در بررسی‌های ریزساختاری نیز به خوبی نشان داده شده است. نتایج فوق با بررسی‌های تغییرات ابعادی نیز در تطابق بوده و هرچه درصد انقباض کمتر باشد نشان‌دهنده‌ی افزایش تشکیل اسپینل‌های ثانویه است که با انبساط همراه است و اثر انقباض ناشی از پخت را می‌تواند کاهش دهد. در نهایت مقایسه استحکام مکانیکی گرم و سرد نمونه S1-1400 و M1-1600 نشان داد که خواص این نمونه‌ها در یک رده بوده و لذا می‌توان دمای پخت را  $200^\circ C$  کاهش داد.

#### ۵- سپاسگزاری

بدین‌وسیله نویسندگان این مقاله از همکاری آزمایشگاه و پرسنل دانشگاه آزاد اسلامی شهرضا و همچنین مدیریت و پرسنل شرکت فرآورده‌های نسوز مهر گداز جهت مشارکت‌های سازنده خود نهایت تشکر را دارا می‌باشند.

#### ۶- مراجع

[1] A. Azhari, F. Golestani-Fard & H. Sarpoolaki, "Effect of nano iron oxide as an additive on phase and microstructural evolution of Mag-Chrome refractory matrix", J. Eur. Ceram. Soc, vol. 29, pp. 2679-2684, 2009.

- [24] A. Brichni, H. Hammi, S. Aggoun & M. Adel, "Optimization of magnesium oxychloride cement properties by silica glass", *Advances in Cement Research*, vol. 28, pp. 1-10, 2016.
- [25] M. Yan, D. Yang, Y. Deng, P. Chen, H. Zhou & X. Qiu "Influence of pH on the behavior lignosulfonate macromolecules in aqueous solution", *colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, vol. 371, 50-58, 2010.
- [26] D. Yang, X. Qiu, Y. Pang & M. Zhou, "Physicochemical properties of calcium lignosulfonate with different molecular weights as dispersant in aqueous suspension", *Journal of dispersion science and technology*, vol. 29, pp. 1296-1303, 2008.
- [27] M. Abboud, T. Sahlabji, M. Abu Haija & A. A. EI-Zahhar, "Synthesis and characterization of lignosulfonate/amino functionalized SBA-15 nanocomposite for the adsorption of methylene blue from wastewater", *New journal of chemistry*, vol. 44, pp. 2291-2302, 2020.
- [28] Sh. Zhou, L. Wu, M. Xiong, Q. He & G. Chen, "Dispersion and UV-VIS properties of nanoparticles in coating", *Journal of dispersion and technology*, vol. 25, pp. 417-433, 2004.
- [29] J. Njuguna, O. Arda Vanli & R. Liang, "A review of spectral methods for dispersion Characterization of carbon nanotubes in aqueous suspension", *Journal of spectroscopy*, 2015.
- [30] م. خلیلی و م. پویامهر، "ساخت و بررسی خواص دیر گدازه‌ای ریختنی آلومینا اسپینلی، با استفاده از سیمان آلومینا بالا، حاوی آلومینا و دولومیت". *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۹، شماره ۱، صفحه ۱۵۸-۱۴۳، ۱۳۹۴.
- [14] C. A. Dincer, N. Yildiz, N. Aydogan & A. Calimil, "A comparative study of  $Fe_3O_4$  nanoparticles modified with different silane compounds", *Applied surface science*, vol. 318, pp. 297-304, 2014.
- [15] B. Peng, C. Takia, H. Razavi-khosroshahi & M. Fuji, "Effect of silane modification on CNTs/silica composites fabricated by a non-firing process to enhance interfacial property and dispersability", *Advanced powder technology*, vol. 29, pp. 2091-2096, 2018.
- [16] M. J. De Andrade, M. D. Lima, R. Bonadiman & C. P. Bergmanm, "Nanocrystalline pirochromite spinel through solution combustion synthesis", *J. Mater. Res. Bull*, vol. 41, pp. 2070-2079, 2006.
- [17] S. Li, X. Jia & Y. Qi, "Synthesis of nano crystalline magnesium chromate spinel by citrate sol-gel method". *J. Adv. Mater. Res*, no. 284-286, pp. 730-733, 2011.
- [18] A. H. Taghvaei, H. Shokrollahi, A. Ebrahimi & K. Janghorban, "Soft magnetic composites of iron-phenolic and the influence of silane coupling agent on the magnetic properties" *Material chemistry and physics*, vol. 116, pp. 247-253, 2009.
- [19] Silane Coupling Agents - Shin-Etsu Silicone, [www.shinetsusilicone-global.com](http://www.shinetsusilicone-global.com), 2017.
- [20] J. Zhao, M. Milanova, A. M. C. G. Warmoeskerken & V. Dutschk, "Surface modification of  $TiO_2$  nanoparticles with silane coupling agents", *Colloids and surface A: Physicochemical and engineering aspects*, vol. 413, pp. 273-279, 2012.
- [21] A. Rabiee, "Silane modifying agents: introduction and application", *polymerization*, vol. 6, pp. 34-43, 2015.
- [22] M. Yamaura, R. L. Camilo, L. C. Sampaio, M. A. Maceddo, M. Nakamura & H. E. Toma, "Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane- coated magnetite nanoparticles", *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 279, pp. 210-217, 2004.
- [23] J. Hu, W. Zhao, R. Hu, G. Chang, C. Li & L. Wan, "Catalytic activity of spinel oxides  $MgCr_2O_4$  and  $CoCr_2O_4$  for methane combustion", *Materials Research Bulletin*, vol. 57, pp. 268-273, 2014.

## ۶- پی نوشت

- [1] Zhao  
 [2] Azhari et al  
 [3] Yu et al  
 [4] Peng et al  
 [5] Dincer et al  
 [6] DBM (Dead Burned Magnesia)