

# بررسی تشکیل اتصال نیتریدی بر آنالیزی فازی، ریزساختار و خواص مکانیکی دیرگدازهای منیزیا-گرافیت

مهدی مهرآذین<sup>۱</sup>، امیرعباس نوربخش<sup>۲\*</sup>، سیدعلی حسن زاده تبریزی<sup>۳</sup>

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

۲- دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

۳- دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

\*anourbakhs@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۴/۰۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۸/۱۳)

## چکیده

دیرگدازهای منیزیا-گرافیت، بدلیل خواص مناسب که عمدتاً به حضور گرافیت و اتصال کربنی و تطابق بهینه منیزیا با شرایط فولادسازی ارتباط می یابد، کاربرد وسیعی در صنعت فولاد یافته است. از عمده معایب این دسته دیرگدازها، عدم اتصال مناسب در درجه حرارت بالا می باشد. در کار تحقیقاتی حاضر سعی گردیده با استفاده از منیزیا فیوزد، گرافیت و نیترید کردن سیلیسیم در اتمسفر ازت، فاز نیتریدی تشکیل و تاثیر آن بر خواص فیزیکی، مکانیکی، آنالیز فازی و ریزساختاری بررسی گردد. نتایج نشان داد که حضور همزمان فازهای فورستریت و نیترید سیلیسیم باعث ایجاد خواص بهینه ترمومکانیکی می گردد و استحکام فشاری  $24 \text{ kN/mm}^2$  را در نمونه بهینه می توان مشاهده نمود.

## واژه‌های کلیدی:

منیزیا-گرافیت، نیترید سیلیسیم، نیتریداسیون، خواص مکانیکی.

## ۱- مقدمه

کاهش مقاومت به شوک حرارتی اشاره کرد [۱]. در ابتدا جهت بهبود خواص اتصال در بدنه های منیزیا - گرافیت از اتصال رسی استفاده میشد که این اتصال باعث بهبود خواص مکانیکی سرد در آجرهای منیریا-گرافیتی می گردید ولی به- دلیل اینکه دیرگدازها در دمای بالا کاربرد دارند و تحت فشار از طرف مذاب هستند، اتصال رسی دردمای بالا تحت نیرو و دما، شروع به خزش کرده و باعث دفرمه شدن و تخریب کوره و در

آجرهای منیزیا-گرافیت کاربرد وسیعی در صنعت دیرگداز و بخصوص صنایع فولاد یافته اند. این دیرگدازها بدلیل حضور گرافیت، مقاومت به پوسته ای شدن و مقاومت به خوردگی عالی از خود نشان داده و به طور وسیعی در کنورتور و کوره های قوس الکتریکی استفاده می شوند. در استفاده از این نوع از دیرگداز ضعفهایی نیز دیده می شود که در این مورد می توان به پائین بودن استحکام در دمای بالا، اکسیداسیون گرافیت و



همچون SiC و Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> محدود می گردد [۱۱].

## ۲- مواد اولیه و فرآیند انجام آزمایش

### ۲-۱- مواد اولیه

مواد مورد استفاده جهت ساخت دیرگداز، منزیبای فیوزد (KMA-DENMAG)، گرافیت (چین)، سیلیکون فلزی (Elkem) که آنالیز شیمیایی ترکیبات آن در جدول (۱) آورده شده و چسب کلسیم لیگنوسولفونات می باشد.

استفاده از نانو ذرات سیلیسیم نشان داد که با استفاده از نانو ذرات سیلیسیم و در نتیجه بهبود فرایند سینتیکی تشکیل اتصال نیتريدی می توان قبل از تشکیل فاز مذاب اتصال نیتريدی را شکل داده که باعث بهبود خواص مکانیکی و شوک پذیری قطعه می گردد [۱۰].

سرامیک های غیر اکسیدی موادی که بصورت همزمان دارای استحکام، مقاومت سایشی، پایداری فیزیکی و شیمیایی و همچنین خنثی بودن شیمیایی در دمای بالا باشند به موادی

جدول (۱): آنالیز مواد اولیه

MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	
99.1	0.50	0.19	0.04	0.07	0.01	---	منزیبای فیوزد
---	---	1.7	0.65	0.89	---	96.8	گرافیت
0.22	0.21	98.50	0.69	0.36	---	---	سیلیکون

جدول (۲) - فرمولاسیون نمونه ها

کد نمونه	%Si	دما
M1	2	1350
M2	4	1350
M3	6	1350
M4	8	1350
M5	2	1450
M6	4	1450
M7	6	1450
M8	8	1450

### ۲-۲- روش انجام آزمایش

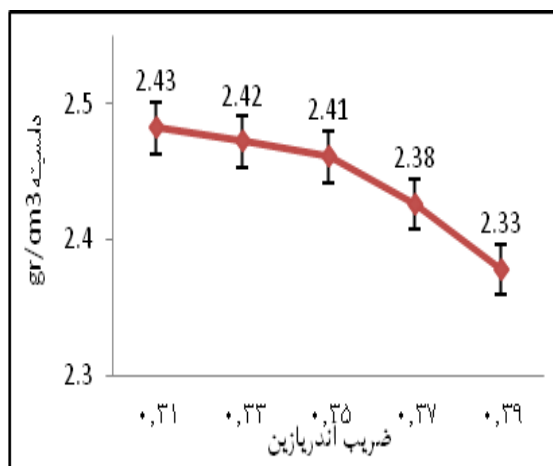
به منظور بدست آوردن فشردگی بهینه از مدل آندریازین (رابطه ۱)، با ضریب n در محدوده ۰/۳۹-۰/۳۱ و دانه بندی های (۱ mm)، (۲-۳ mm)، (۳-۴ mm) استفاده گردید.

رابطه (۱)

$$CPFT = (d^n - d_{min}^n) / (D^n - d_{max}^n) \times 100$$

نمونه های مورد بررسی طبق جدول (۲) با ۱٪ وزنی ترکیب کلسیم لیگنوسولفونات به عنوان اتصال اولیه و همچنین ۱٪ وزنی آب برای شکل دهی تهیه گردید. نمونه ها پس از شکل دهی جهت پخت در کوره کنترل اتمسفر تحت گاز نیتروژن (N<sub>2</sub>) در دمای ۱۳۵۰°C و ۱۴۵۰°C قرار گرفت.

انتخاب و در ادامه مورد استفاده قرار گرفت.



شکل (۲): نمودار تغییرات دانشیه با ضرایب آندریازین ۰/۳۱-۰/۳۹

در ادامه و با توجه به نقش گرافیت در دیرگدازهای صنعت فولاد، جهت ساخت نمونه‌ها از (۵)٪ وزنی گرافیت در فرمولاسیونها استفاده گردید.

### ۳-۲- بهینه سازی اثر مقدار سیلیکون بر تشکیل فاز نیتريدی

در بدنه منیزیا گرافیت

#### ۳-۲-۱- بررسی تشکیل اتصال نیتريدی توسط الگوی پراش

اشعه X

نمونه هایی با درصدهای مختلف ۲-۴-۶-۸٪ سیلیکون در دو دمای ۱۳۵۰°C و ۱۴۵۰°C تحت اتمسفر تحت پخت در اتمسفر ازت قرار گرفت. علت انتخاب دمای ۱۳۵۰°C، کاهش احتمالی فازهای مذاب و بهینه سازی خواص ترمومکانیکی و دیدگاههای اقتصادی بود.

نمونه های بدست آمده طبق استاندارد DIN51048 مورد بررسی استحکام فشاری سرد قرار گرفت. دانشیه و تخلخل نمونه ها نیز توسط روش غوطه وری و تحت استاندارد ASTM C830 (2011) اندازه گیری گردید.

برای بررسی تشکیل اتصال نیتريدی از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) ساخت شرکت Philips هلند مدل ۳۰۴۰ و دستگاه تبدیل فوریه اشعه مادون قرمز (FT-IR) مدل PerkinElmer استفاده گردید. همچنین برای بررسی مورفولوژی فاز نیتريدی و تشکیل آن از آنالیز SEM/EDX مدل فیلیپس استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تعیین مقدار بهینه دانه بندی با استفاده از روابط

##### توزیع آندریازین

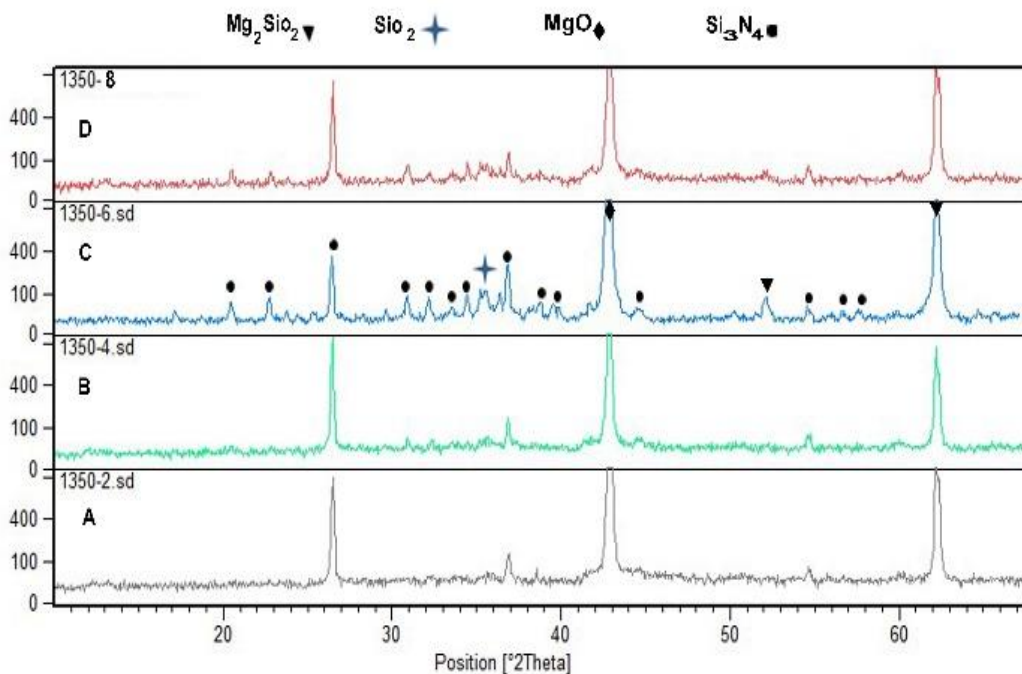
نحوه تغییرات دانه بندیهای مورد نیاز و همچنین تغییرات دانشیه بر حسب مقادیر مختلف ضریب آندریازین در شکل ۱ و جدول (۳) نمایش داده شده است.

جدول (۳): ترکیب اندازه ذرات با ضرایب آندریازین بین ۰/۳۱-۰/۳۹

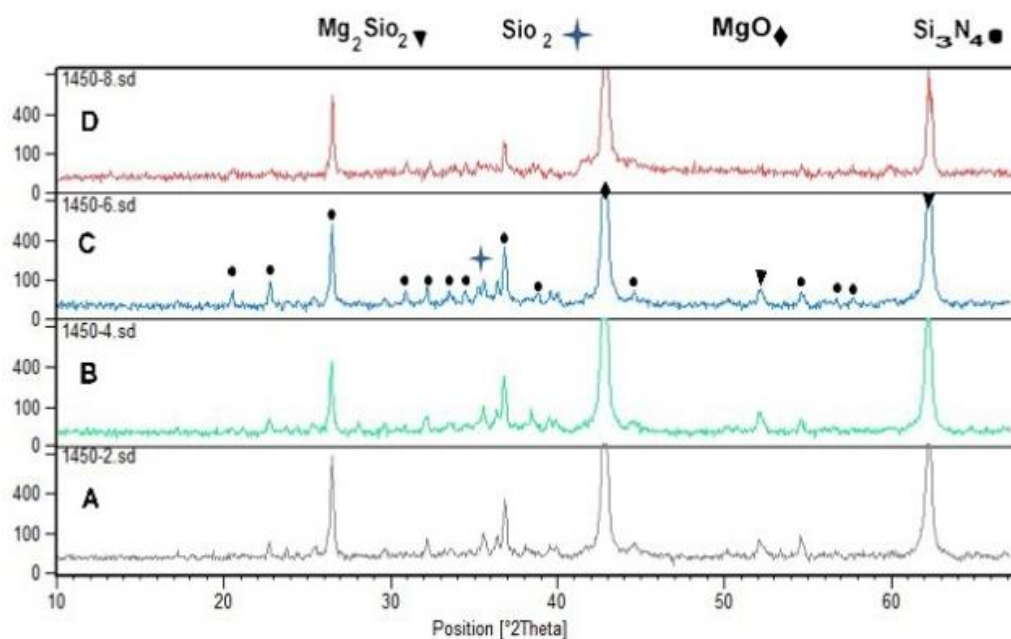
	A	B	C	D	E
n دانه بندی	0.31	0.33	0.35	0.37	0.39
0-1mm	71.9	69.5	68	66.5	64.4
1-2mm	16.6	17.9	18.7	19.5	20.6
2-3mm	11.5	12.6	13.3	14	15
Total	100	100	100	100	100

با اندازه گیری دانشیه نمونه ها با توجه به جدول شماره ۳ مشخص گردید، نمونه A با دانشیه ۲/۴۳gr/cm<sup>3</sup>، نمونه بهینه بوده که دارای ضریب آندریازین ۰/۳۱ است (شکل ۲).

با توجه به بررسی های انجام گرفته نمونه A، به عنوان نمونه بهینه



شکل (۳): الگوی پراش اشعه ایکس در ۲-۸٪ سیلیکون در دمای ۱۳۵۰ °C



شکل (۴): الگوی پراش اشعه ایکس در ۲-۸٪ سیلیکون در ۱۴۵۰ °C

بررسی های انجام گرفته نمونه شامل ۶٪ سیلیکون در دمای ۱۴۵۰°C به صورت نسبی شامل فازهای بیشتری از نیتريد سيليسيم و فورستريت بوده و همچنين فاقد سيليكون باقیمانده می باشد. به

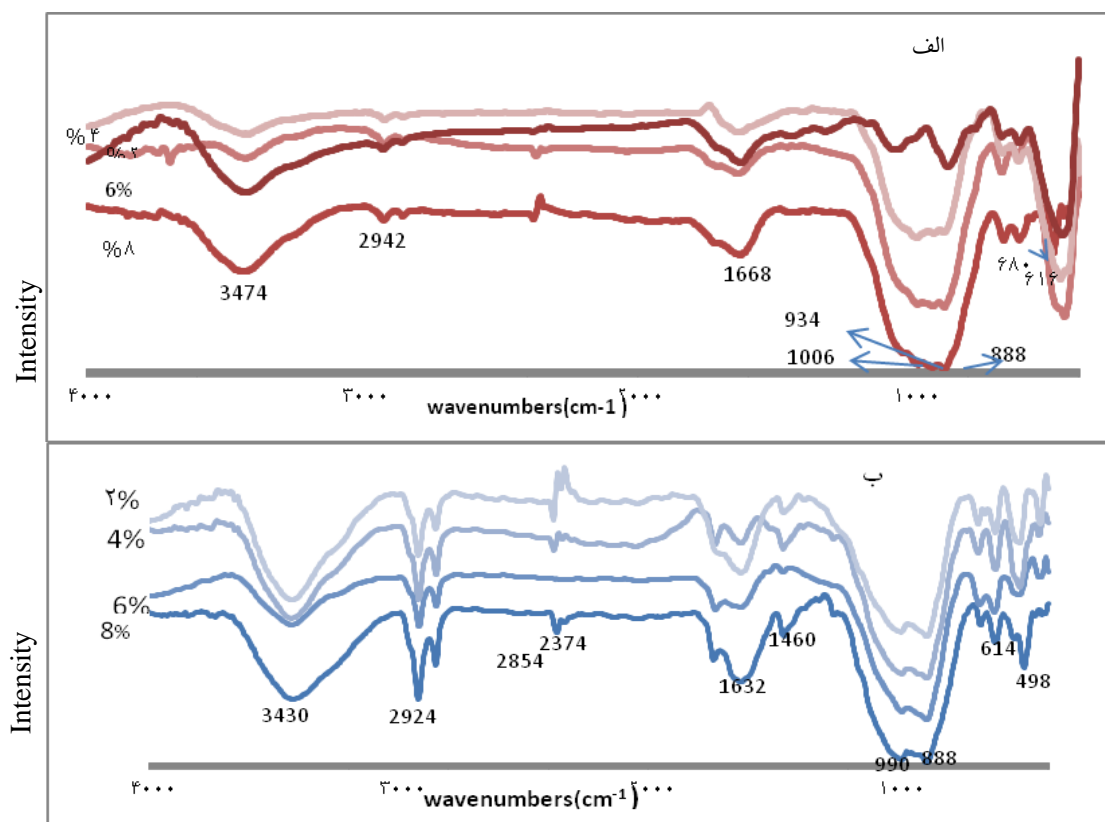
نتایج پخت نمونه های در دمای ۱۳۵۰°C در شکل شماره ۳ و در دمای ۱۴۵۰°C با درصد های متفاوت در شکل شماره ۴ نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می گردد با توجه به

مشاهده است. از طریق مقایسه طیف نمونه با طیف گرفته شده مربوط به MgO می توان ارتعاشات موجود در  $682 \text{ cm}^{-1}$  را به اکسید منیزیم نسبت داد و همچنین سیگنال  $1732 \text{ cm}^{-1}$  تاییدی بر حضور MgO می باشد. طیف موجود در فرکانس  $1090 \text{ cm}^{-1}$  توسط ارتعاشات کششی نامتقارن Si-N-Si پوشیده شده است که می توان به سیلیکون نسبت داد. سیگنال موجود در  $888 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات Si-O نسبت داده می شود. همانطور که در شکل ۵ ملاحظه می شود با افزایش درصد سیلیکون در نمونه اولیه و پخت آن در دمای  $1350^\circ\text{C}$  و  $1450^\circ\text{C}$  افزایش مقدار پیک Si-N مربوط به ارتعاش کششی Si-N-Si قابل مشاهده می - باشد از طریق مقایسه شکل (۵) - الف و ب مربوط به طیف های FT-IR در دماهای  $1350^\circ\text{C}$  و  $1450^\circ\text{C}$  مشخص گردید که پیک های مربوط به Si-N-Si با شدت بیشتری در دمای  $1450^\circ\text{C}$  قابل مشاهده است.

همین دلیل این ترکیب به عنوان نمونه بهینه انتخاب گردید. لازم بذکر است با افزایش میزان سیلیکون به ۸٪ وزنی و احتمال واکنش بین لایه سطحی  $\text{SiO}_2$  روی سیلیکون و پودر منیزیا، فاز مذاب بیشتری حادث شده و از شدت پیک های مربوط به فازهای کریستالی نیتريد سیلیسیم و فورستريت كاسته شده است. این موضوع و تشکیل فازهای مذاب باقیمانده می تواند باعث تشکیل فازهای مذاب با ضریب انبساطی متفاوت و ایجاد تخلخل در بدنه پس از سرد شدن نیز شده باشد.

### ۲-۲-۳- بررسی تشکیل اتصال نیتريدی توسط دستگاه FT-IR

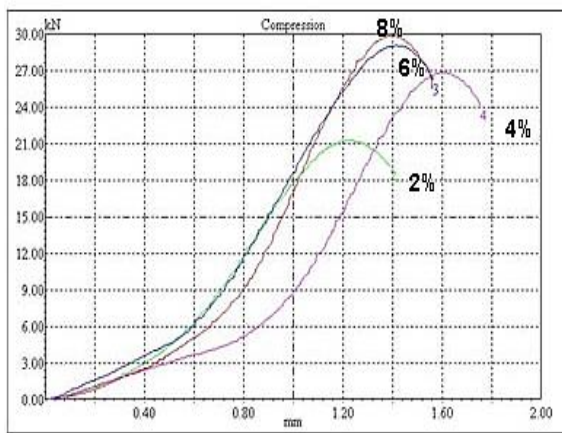
با توجه به بررسی های انجام شده بر روی طیف FT-IR نمونه ها، سیگنال  $3430 \text{ cm}^{-1}$  و  $1630 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات مربوط به آب ساختاری در نمونه ها نسبت داده می شود. ارتعاشات کششی نامتقارن Si-N-Si را می توان در  $987 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده نمود. همچنین ارتعاشات کششی متقارن Si-N-Si در  $470 \text{ cm}^{-1}$  قابل



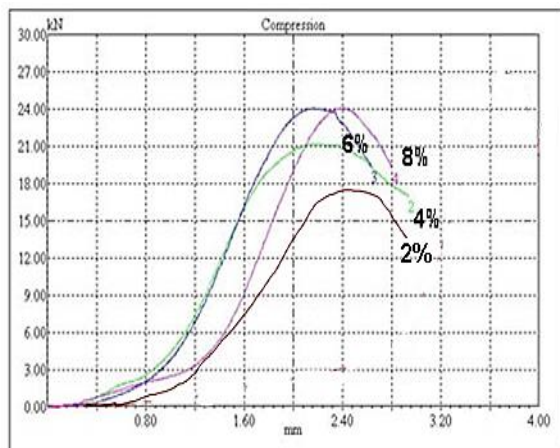
شکل (۵): آنالیز FT-IR از نمونه های ۲-۴-۶-۸٪ سیلیکون: (الف): در دمای  $1350^\circ\text{C}$  و (ب): در دمای  $1450^\circ\text{C}$

### ۳-۴- بررسی استحکام فشاری سرد با اتصال نیتریدی در بدنه منیزیا-گرافیت

از نتایج به دست آمده از آزمایشات استحکام فشاری سرد در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$  برای نمونه های شامل ۲-۴-۶-۸٪ سیلیکون مشاهده گردید که مقادیر ۶ و ۸٪ سیلیکون از استحکام بالاتری برخوردار بوده اند و تغییرات چندانی بین این دو نمونه مشاهده نگردید. نتایج نشان داد مقادیر بیشتر فاز نیتریدی تشکیل شده در نمونه منیزیا-گرافیتی باعث تغییر در استحکام و خواص مکانیکی گردیده است.



شکل (۸): استحکام فشاری سرد نمونه های حاوی ۲-۸٪ سیلیکون در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$

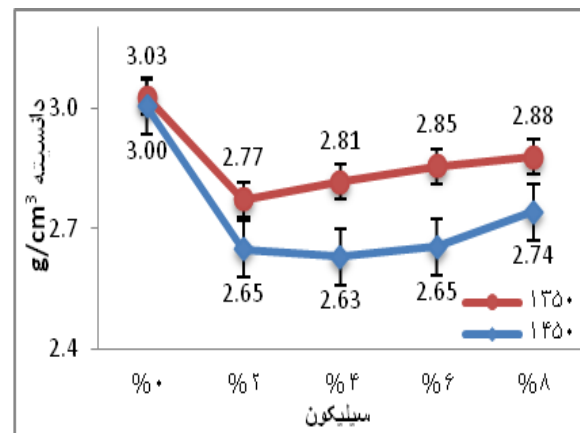


شکل (۹): استحکام فشاری سرد نمونه های حاوی ۲-۸٪ سیلیکون در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$

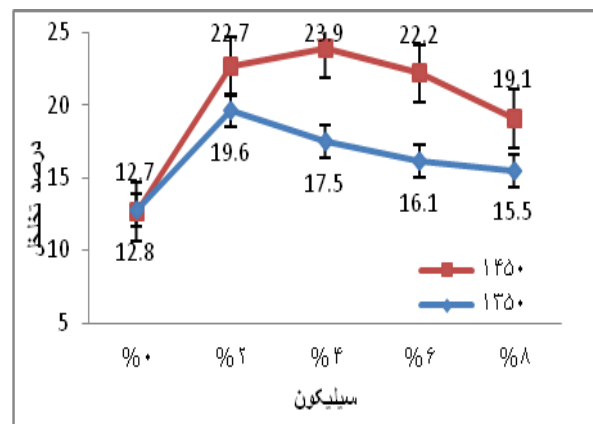
روند افزایش استحکام در نمونه های ۲-۸٪ وزنی سیلیکون در هر

### ۳-۳- بررسی دانسیته و تخلخل بدنه های منیزیا-گرافیت با اتصال نیتریدی

بررسی دانسیته و تخلخل نمونه های منیزیا-گرافیت شامل درصدهای مختلف سیلیکون و پخته شده در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$  و  $1450^{\circ}\text{C}$  در شکل ۶ و ۷ آورده شده است. همانگونه که از این اشکال استنباط می گردد با افزایش درصد سیلیکون، دانسیته ابتدا کاهش یافته و سپس با افزایش مقدار سیلیکون و تبدیل آن به فاز نیترید سیلیسیم از کاهش دانسیته جلوگیری به عمل آمده است. این روند در مورد تخلخل نمونه ها نیز قابل مشاهده می باشد. ذکر این نکته ضروری است که به دلیل اختلاف دانسیته نیترید سیلیسیم و سیلیکون فازی تشکیل بیشتر نیترید سیلیسیم باعث کاهش نسبی دانسیته و یا افزایش تخلخل خواهد گردید.

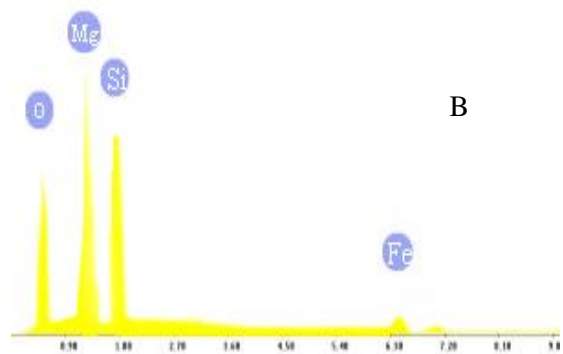
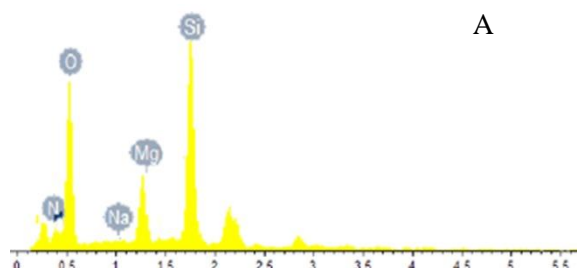
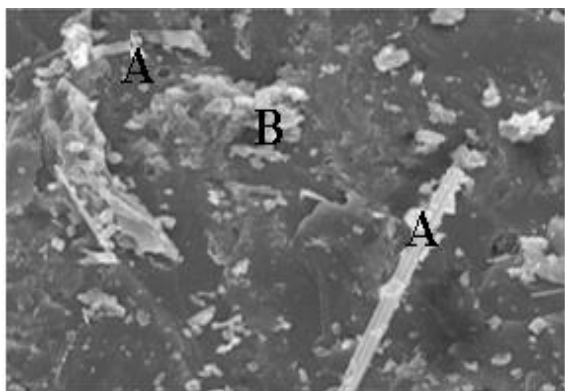


شکل (۶): دانسیته نمونه های ۰-۸٪ سیلیکون در دماهای  $1350^{\circ}\text{C}$  و  $1450^{\circ}\text{C}$



شکل (۷): درصد تخلخل در نمونه های ۰-۸٪ سیلیکون در دماهای  $1350^{\circ}\text{C}$  و  $1450^{\circ}\text{C}$

علاوه بر فاز نیتریدی که در تصاویر مشاهده می‌گردد، فاز فورستریت نیز با توجه به مطالعات XRD در زمینه تشکیل گردیده است.

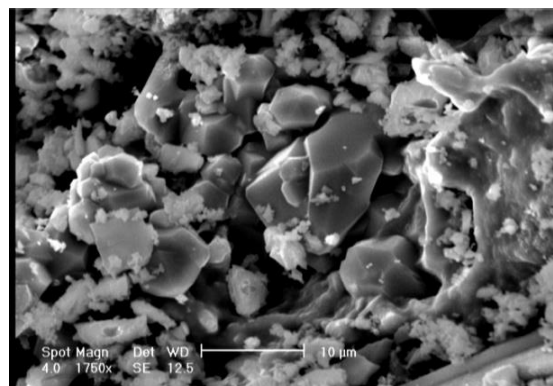


شکل (۱۲): آنالیز EDX نقطه A و B در ۶٪ در: (الف): دمای ۱۴۵۰°C و (ب): دمای ۱۴۵۰°C

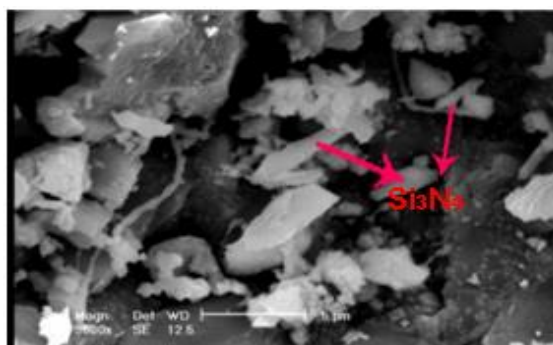
با توجه به تصویر آنالیز شیمیایی (EDX) که از ترکیب منیزیا-گرافیت با ۶٪ وزنی سیلیکون در دمای ۱۴۵۰°C می‌توان حضور فاز نیتریدی به صورت الیافی و فاز فورستریت در شکل ۱۲ مشاهده نمود.

دو نمونه قابل مشاهده می‌باشد. نکته قابل توجه، کاهش استحکام نمونه‌ها در دمای ۱۴۵۰°C نسبت به دمای ۱۳۵۰°C می‌باشد که می‌تواند بدلیل تغییر مورفولوژی فاز سوزنی  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  یا عبارتی تغییر نسبت  $\frac{L}{D}$  در این فاز کریستالی باشد [۷]. با افزایش دما از ۱۳۵۰°C به ۱۴۵۰°C احتمالاً فازهای شیشه درون ماتریس باعث رشد افراطی دانه‌ها در نمونه گردیده گردیده که به طبع آن باعث کاهش استحکام سرد در نمونه‌های ۱۴۵۰°C گردیده است (شکل ۸ و ۹).

۳-۵- بررسی ریزساختار بدنه منیزیا-گرافیت با اتصال نیتریدی در نمونه‌های بهینه توسط SEM/EDX  
با توجه به بررسی‌های خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه ۶٪ وزنی سیلیکون بعنوان نمونه بهینه تحت بررسی ریزساختاری آنالیز فازی قرار گرفت (شکل ۱۰ و ۱۱ و ۱۲).



شکل (۱۰): تصویر SEM نمونه شامل ۶٪ سیلیکون و پخته شده در دمای ۱۴۵۰°C (۱۷۵۰ برابر)



شکل (۱۱): تصویر SEM نمونه شامل ۶٪ سیلیکون و پخته شده در دمای ۱۴۵۰°C (۳۵۰۰ برابر)



#### ۴- نتیجه گیری

تشکیل فاز نیتریدی در بدنه دیرگداز منیزیا-گرافیتی توسط فرآیند نیتريداسیون سیستم سیلیکون فلزی، به همراه فاز فورستریت می باشد و با افزایش مقدار سیلیکون و به تبع آن، فاز نیتریدی و با توجه به تشکیل باند واکنشی و مورفولوژی فاز نیتریدی، تخلخل افزایش و دانسیته کاهش می یابد. در همین راستا بهینه سازی میزان گرافیت و دانه بندی منیزیا جهت استحصال بدنه باند واکنشی منیزیا، بدنه منیزیا دانه های منیزیا-گرافیت ضروری می باشد و با توجه به تشکیل فازهای نیتریدی و فورستریت می توان چنین قضاوت نمود که بدنه فوق دارای خواص ترمومکانیکی مناسبی نیز می باشد.

#### ۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود وظیفه می دانند از همکاری های جناب آقای دکتر علیزاده، مسئول آزمایشگاه دستگاهی دانشگاه آزاد اسلامی شهرضا و همچنین جناب آقای مهندس چمی، کارشناس محترم آزمایشگاه تحقیقاتی دانشگاه آزاد نجف آباد تقدیر به عمل آورند.

#### ۶- مراجع

- [1] س. مهشید، "تاثیر اندازه منیزیا بر سینتیک اکسیداسیون دیرگدازهای منیزیا-گرافیتی در دماهای مختلف"، مجله مواد مهندسی، دوره ۱، شماره ۴، ۱۳۸۸.
- [2] ز.ع. نعمتی، "دیرگدازهای سرامیکی"، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۲.
- [3] S. K. Sadrezaad, Nemati & and et al, "Effect of Al Antioxidant on the Rate of Oxidation of Carbon in MgO-C Refractory", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 90, Issue. 2, pp. 509-515, 2007.
- [4] A. Yamaguchi & et al, "Behaviour of antioxidants added to carbon-containing Refractories", Journal Global Development of Refractories proceeding, Vol. 2, 1995.
- [5] F. F. Lange, "Phase Relations in the System Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO and Their Interrelation with Strength and Oxidation", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 61, Issue. 1-2, pp. 53-56, 1978.
- [6] H. Naef & M. Seegar, "the influence of carbon carriers and Antioxidants on service life of Magnesia Bricks for the oxygen steel converter", interceram, special, Issue 37-40, 1985.
- [7] G. Ziegler, J. Heinrich & G. Wotting, "Review Relationships between processing microstructure and properties of dense and reaction bonded silicon nitride", Journal of Material Science, pp. 3041-3086, 1987.
- [8] M. H. Bocanegra - Bernal & B. Matovic, "Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures", Materials Science and Engineering, Vol. 527A, pp. 1314-1338, 2010.
- [9] A. A. Nourbakhsh, F. Golestani-fard & H. R. Rezaie, "The effect of Si content, firing temperature and urea additive on the properties of nitride bonded SiC refractories", Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 48, No. 5, 2007.
- [10] S. Sharafi Zamir, M. Jafari, A. Abas Nourbakhsh & A. Monshi, "Phase Analysis and Study of the Microstructure of Cordierite-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites synthesis by Nano-and Micro-sized Silicon Particles", Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 555, Issue. 1, 2012.
- [11] L. Fa, Zh. Dongmei, Zh. Hua & Zh. Wancheng "Properties of reaction-bonded SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics", Materials Science and Engineering, Vol 431A, pp. 285-289, 2006.