

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



تاثیر افزودن نانو ذرات زیر کونیا (Nano-ZrO_2) بر خواص دیرگدازهای منیزیا - دولومایی

ارائه دهنده: سلمان قاسمی کهریزسنگی^۱

سلمان قاسمی کهریزسنگی^۲، علی نعمتی^۳

Email: Salman.gh1367@gmail.com

چکیده:

دیرگدازهای منیزیا - دولومایی به دلیل توانایی تولید فولاد تمیز، عملکرد دمایی و مقاومت به خوردگی بالا و همچنین صرفه اقتصادی این نوع دیرگدازها، به دلیل وجود منابع فراوان از دولومیت در ایران، مورد توجه صنایع مختلفی از جمله صنعت فولاد، شیشه سازی، تولید آهک و غیره قرار گرفته اند. در کنار مزایای فوق استفاده از دیرگدازهای منیزیا - دولومایی به دلیل مقاومت به هیدراتاسیون ضعیف، با محدودیت روبه رو شده است. در تحقیق حاضر به بررسی تاثیر نانو ذرات اکسید زیرکونیم (Nano-ZrO_2) با تکیه بر بهبود مقاومت به هیدراتاسیون دیرگدازهای منیزیا - دولومایی حاوی ۳۵٪ اکسید کلسیم (CaO) پرداخته شده است. پس از فرمولاسیون، نمونه های استوانه ای شکل با ابعاد ۳۰ mm * ۳۰ با فشار ۹۰ MPa تهیه و در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت خشک و در نهایت فرآیند زینترینگ در دمای 1650°C با نرخ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام شد. ویژگی هایی از جمله دانسیته بالک، تخلخل ظاهری، استحکام فشاری سرد نمونه ها و تست مقاومت به هیدراتاسیون بر روی نمونه ها انجام شده است. بررسی ریزساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز فازی با استفاده روش پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شده است. نتایج نشان می دهد که استحکام فشاری سرد نمونه ها با افزودن نانو ذرات اکسید زیرکونیم تا ۶٪ وزنی افزایش می یابد اما با افزایش میزان افزودنی تا ۸٪ وزنی، به دلیل ایجاد میکرو ترک های ناشی از استحاله تبدیل زیرکونیای تتراگونال به مونوکلینک و هم-چنین تشکیل فاز انبساطی زیرکونات کلسیم (CaZrO_3)، استحکام فشاری کاهش یافته است. به دلیل کاهش میزان CaO موجود در دولوما با تشکیل فاز زیرکونات کلسیم (CaZrO_3)، مقاومت به هیدراتاسیون نمونه ها افزایش یافت.

کلمات کلیدی: دیرگداز، منیزیا - دولومایی، هیدراتاسیون، زیرکونات کلسیم.

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد دانشگاه صنعتی شریف

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد دانشگاه صنعتی شریف

^۳ دانشیار دانشگاه صنعتی شریف

مقدمه:

دیرگدازهای منیزیا- دولومایی محصولات قلیایی مخلوط شده‌ای از دولومای زینتر شده (یا ذوبی) و منیزیای زینتر شده (یا ذوبی) هستند که درصد منیزیا در آن‌ها در محدوده 50-80 درصد وزنی است. درصد بالای منیزیا باعث بوجود آمدن خواص مناسبی نظیر افزایش مقاومت به خوردگی توسط سرباره، افزایش مقاومت به هیدراتاسیون، افزایش استحکام گرم و افزایش مقاومت به سایش می‌شود، که مجموع این مزایا خواص مطلوبی را برای دیرگدازهای منیزیا- دولومایی ایجاد می‌نماید [1، 2، 3]. این دیرگدازها که در سال‌های دور مورد استفاده در صنایعی مختلف از جمله فولاد، سیمان، شیشه و غیره قرار گرفته‌اند، اخیراً نیز مورد توجه تولید کنندگان دیرگدازها واقع شده‌اند [2].

دیرگدازهای قلیایی متعارف در صنعت سیمان مانند دیرگدازهای منیزیا- کرومیتی به علت انبساط حجمی زیاد در کوره سرشکن می‌شود. از طرفی دیرگدازهای منیزیا- اسپینلی نیز با وجود ثبات حجمی خوب در سطوح داغ بوسیله مذاب کلینکر خورده می‌شود [4]. بر طبق آزمایشات انجام شده دیرگدازهای دولومیتی بخصوص منیزیا- دولومایی با توجه به مقاومت خوب در برابر مذاب کلینکر (اگرچه مقاومت به هیدراتاسیون کمی دارند) به خوبی می‌توانند در صنعت سیمان جایگزین شوند. در چند سال اخیر در کشورهای مختلف از جمله ژاپن این دیرگدازها در سطح وسیعی در صنعت سیمان به کار می‌روند. از طرف دیگر دیرگدازهای حاوی آهک خواص بسیار مناسبی برای اکسیژن زدایی و گوگرد زدایی در تولید فلزات و فرآوری غیر فلزات و همچنین برای تصفیه سوپر آلیاژهای پایه نیکل، آلیاژهای مغناطیسی و غیره دارند. ولی از آنجا که آمادگی این دیرگدازها برای آبدار شدن زیاد است در نسوزهای جدید تلاش‌های بسیار زیادی برای افزایش مقاومت به آبدار شدن این دیرگدازها انجام شده است [5، 6، 7].

مقاومت به هیدراتاسیون این نوع از دیرگدازها از طریق کربناسیون سطح و پوشش دهی فسفاتی سطح دیرگداز، پوشش دهی با قیر و قطران مورد بررسی قرار گرفته است. اما استفاده از پوشش کربنی (کربناتی) ایجاد شده ممکن است در دمای بالای 900°C تجزیه شده و نقش محافظت کنندگی خود از آهک فعال را از دست بدهد. همچنین پوشش‌های فسفاتی منجر به ورود فسفر به داخل مذاب فولاد می‌شود. استفاده از قیر و قطران نیز به دلیل مشکلات زیست محیطی کم‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرد [8].

در بررسی‌های دیگر استفاده از ترکیبات مختلف از قبیل Fe_2O_3 ، V_2O_5 و SiO_2 که با ایجاد فازهای با نقطه ذوب پایین باعث بهبود مقاومت به هیدراتاسیون این نوع از دیرگدازها می‌شود بررسی شده است. بررسی‌های فوق اگرچه با نتایج قابل قبولی همراه بوده است اما محدودیت‌هایی در بعضی از خواص از جمله کاهش استحکام گرم، کاهش دیرگدازی و کاهش مقاومت در برابر سرباره را به همراه داشته است. در فعالیت حاضر تاثیر نانو ذرات زیرکونیا به عنوان یک افزودنی مناسب جهت بهبود مقاومت به هیدراتاسیون دیرگدازهای منیزیا- دولومایی مورد بررسی قرار گرفته است [2، 3، 5، 6، 9، 10، 11].

فعالیت های تجربی:

در فعالیت حاضر برای تهیه منیزیا و دولوما مورد نیاز از منیزیت معدن بیرجند و دولومیت زفره اصفهان، که پس از خریدار، به مدت 3 ساعت در دمای 1000 درجه کلسینه شد، استفاده شده است. آنالیز شیمیایی منیزیا و دولوما مورد استفاده در جدول (1) آورده شده است. همچنین از زیرکونیا تثبیت نشده آفریقای جنوبی با خلوص 96٪ و با ساختار مونوکلینیک (بادلیت) با آنالیز شیمیایی مطابق جدول (2) به عنوان افزودنی در تهیه و ساخت نمونه ها استفاده شده است.

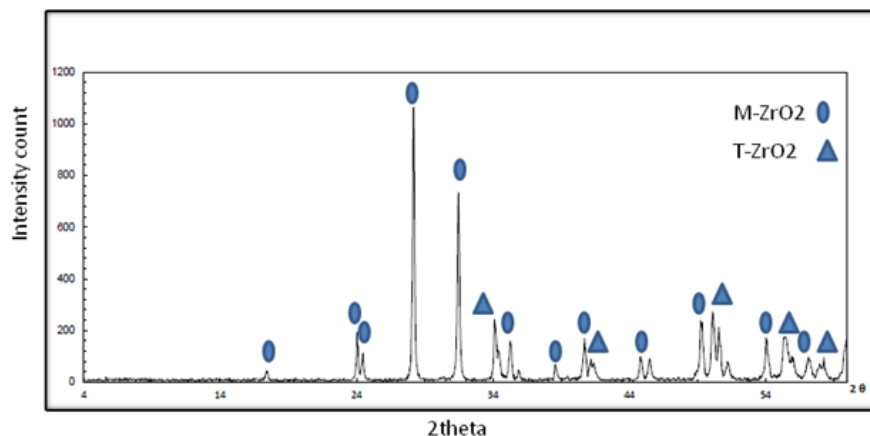
جدول 1- آنالیز شیمیایی منیزیا و دولوما مصرفی

اکسید	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
ماده							
منیزیا (wt%)	97.5	1/91	0/02	0/02	0/5	0/03	0/02
دولوما (wt%)	2/02	96/8	0/02	0/02	1/1	0/02	0/02

جدول 2- آنالیز شیمیایی زیرکونیا مصرفی

HfO ₂	ZrO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
wt(%)	wt(%)	wt(%)	wt(%)	wt(%)	wt(%)	wt(%)	wt(%)	wt(%)
0/02	96/58	0/20	2/39	0/05	0/29	0/02	0/22	0/19

زیرکونیای مورد استفاده در این پژوهش در اندازه 85 nm و در مقادیر 0،2،4،6،8 درصد وزنی استفاده شده است. الگوی پراش آن نیز در شکل (1) آمده است. همانگونه که در شکل (1) مشاهده می شود زیرکونیای مورد استفاده تا حدودی به دلیل وجود رناخالصی های موجود از قبیل CaO و MgO تثبیت شده است.



شکل 1- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) زیرکونیای مورد استفاده.

دانه بندی استفاده شده در این پژوهش برای پودرهای اصلی (منیزیا و دولوما) در محدوده (0/2-0 mm, 0/7-0/2, 1-0/7) مورد استفاده قرار گرفته است. فرمولاسیون نمونه های مختلف در جدول (3) آورده شده است.

جدول 3- فرمولاسیون نمونه های شامل زیرکونیا.

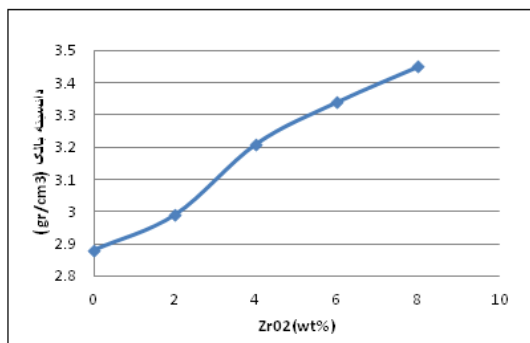
MC ₃₅ Z ₈	MC ₃₅ Z ₆	MC ₃₅ Z ₄	MC ₃₅ Z ₂	MC ₃₅ Z ₀	کد نمونه	نوع مواد اولیه
					قطر الک	
29/46	40/32	41/18 13/72	42/04	42/90	0/7-1mm	منیزیا (MgO) (wt%)
13/15	13/44	7/48	14/01	14/30	0/7-0/2mm	
7/17	7/33		7/64	7/80	0-0/2mm	
21/25	21/17	22/17	22/63	23/10	0/7-1mm	دولوما (MgO.CaO) (wt%)
7/08	7/23	7/39	7/54	7/70	0/2-0/7mm	

3/86	3/94	4/03	4/11	40/20	0-0/2mm	
8	6	4	2	0		(Nano-ZrO ₂) (wt%)

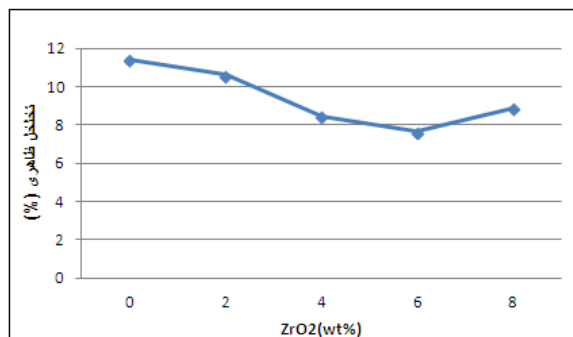
عملیات مخلوط کردن به کمک مخلوط کن آزمایشگاهی و با افزودن 5٪ وزنی روغن هیدرولیک و PVA به عنوان بایندر به نمونه‌ها انجام شد. سپس نمونه‌ها در قالب استوانه ای با ابعاد 30*30 mm تحت فشار 90 MPa تهیه و در دمای 110°C به مدت 24 ساعت خشک و در نهایت عملیات پخت نمونه‌ها در دمای 1650°C با سرعت 5°C/min انجام شد. خواص فیزیکی شامل تست دانسیته بالک و تخلخل ظاهری و مقاومت به هیدراتاسیون و همچنین خواص مکانیکی از قبیل استحکام فشاری (CCS) سرد بر روی نمونه‌ها بر مبنای استاندارد ASTM صورت پذیرفت. به منظور بررسی‌های فازی از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و بررسی ریز ساختاری نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM/EDS) کمک گرفته شده است.

بحث و نتیجه گیری :

بررسی تغییرات اشکال (2 و 3) روند تغییرات دانسیته بالک و تخلخل ظاهری برای نمونه‌های فاقد و شامل درصدهای مختلف (0, 2, 4, 6, 8 wt%) از نانو ذرات زیرکونیا را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود تفاوت زیادی بین تخلخل ظاهری و دانسیته بالک نمونه‌های فاقد و شامل نانوذرات زیرکونیا وجود دارد. با افزایش میزان افزودنی نانو ذرات زیرکونیا تا 6٪ وزنی، دانسیته بالک نمونه‌ها روند افزایشی و تخلخل ظاهری روند کاهشی داشته است. اما با افزایش بیش تر نانو ذرات زیرکونیا تا 8٪ وزنی، روند تغییرات تخلخل ظاهری به مقدار اندکی افزایش داشته است و در بین نمونه‌ها، نمونه MC₃₅Z₆ دارای بیشترین مقدار دانسیته بالک و کمترین مقدار تخلخل ظاهری می باشد.

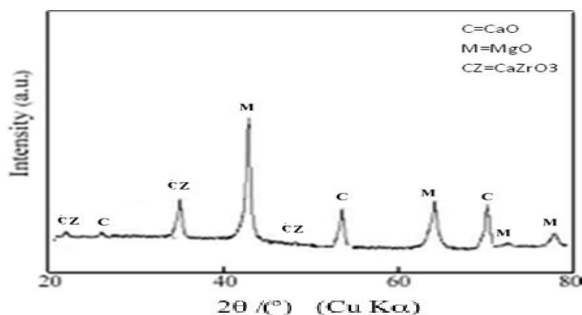
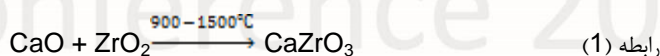


شکل 2- نمودار تغییرات دانسیته بالک برای نمونه های شامل 0, 2, 4, 6 و 8٪ نانو ذرات زیرکونیا و زینتر شده در دمای 1650°C.



شکل 3- نمودار تغییرات دانسیته بالک برای نمونه های شامل 0، 2، 4، 6 و 8٪ نانو ذرات زیرکونیا و زینتر شده در دمای 1650°C.

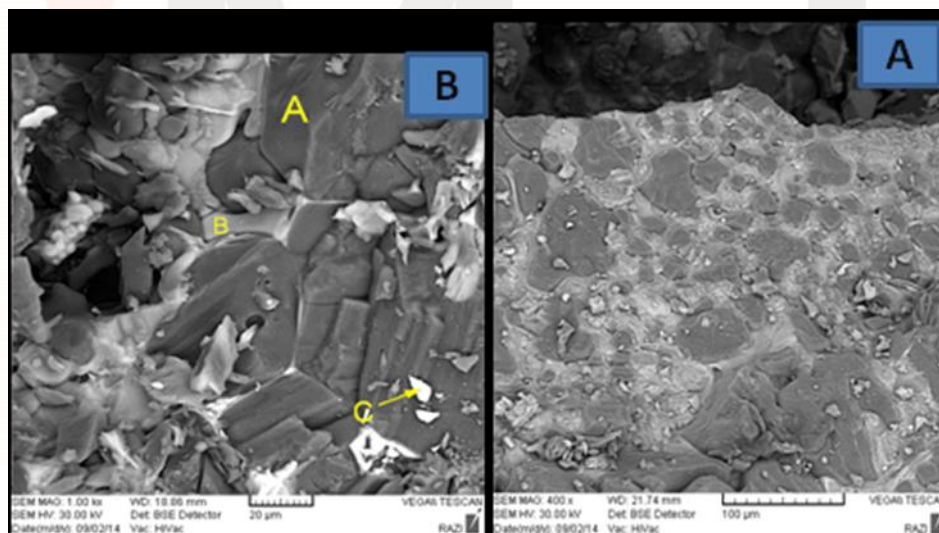
به طور کلی در سیستم های دیرگداز با اتصال سرامیکی تخلخل ظاهری و دانسیته بالک از یک سو تابع توزیع اندازه ذرات و دانسیته هریک از اجزا و از سوی دیگر به فرآیند زینترینگ و انجام واکنش های در حین فرآیند پخت که با تغییرات حجمی همراه هستند، وابسته می باشد [4]. با افزایش میزان زیرکونیا به نمونه ها و جایگزینی در سیستم، به دلیل دانسیته بالاتر زیرکونیا باعث افزایش دانسیته کل سیستم شده است. با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) (شکل 4)، با افزایش میزان افزودنی، فازهای بوجود آمده شامل دو فاز اصلی کلسیا (CaO) و منیزیا (MgO) همراه با فاز زیرکونات کلسیم (CaZrO₃)، که بر اثر واکنش بین کلسیا (CaO) موجود در دولوما و نانو ذرات زیرکونیا (ZrO₂)، مطابق واکنش رابطه (1) بوجود آمده است، می باشد.



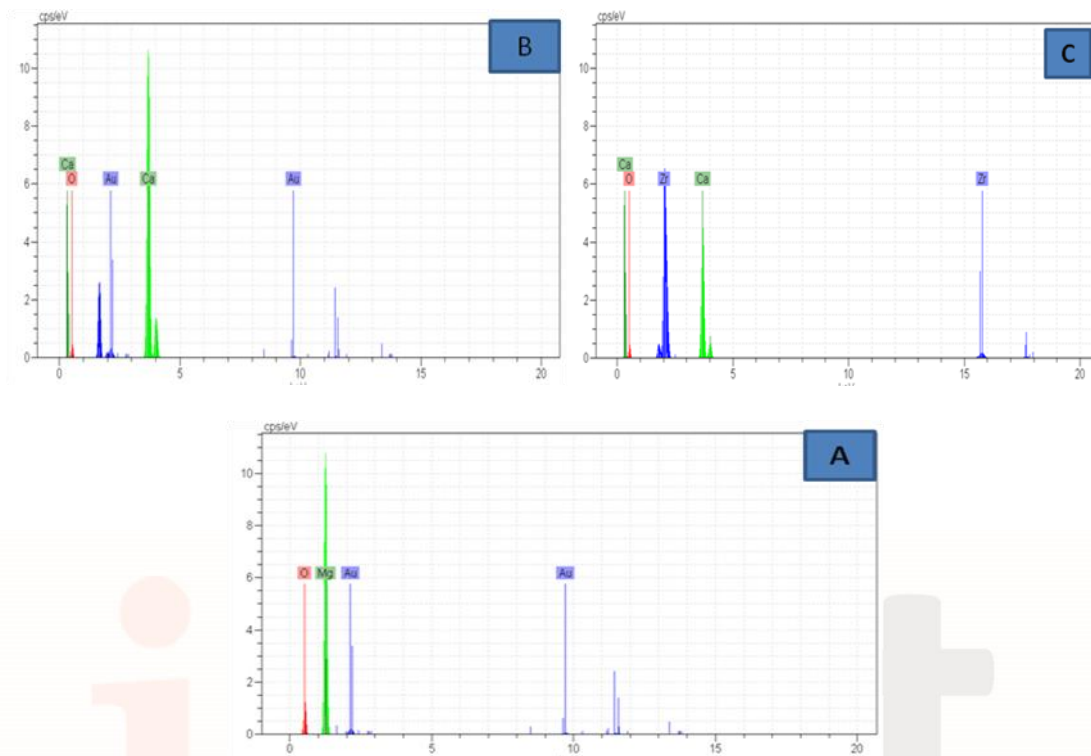
شکل 3- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه MC35Z6 زینتر شده در دمای 1650 °C.

تشکیل فاز انبساطی زیرکونات کلسیم (CaZrO_3) منجر به کاهش تخلخل ها و تراکم بیشتر نمونه ها شده است. با مقایسه تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نمونه های MC_{35} و MC_{35}Z_6 (شکل 4) مشاهده می شود که نمونه MC_{35}Z_6 دارای تراکم بیشتری می باشد. آنالیز عنصری (EDS) (شکل 5) تشکیل فاز زیرکونات کلسیم (نقاط سفید رنگ) در مرزخانه های منیزیا- کلسیا را نشان می دهد. این شکل نشان می دهد که زیرکونیا نقش موثری را در تراکم بدنه دیرگداز بازی می کند.

اما همان گونه که مشاهده می شود نمونه شامل 8٪ وزنی نانوذرات زیرکونیا دارای تخلخل ظاهری بیشتری می باشد. دلیل این افزایش تخلخل، تشکیل میکرو ترک هایی هستند که به خاطر انبساط حجمی فاز زیرکونات کلسیم و یا به دلیل عدم تطابق رفتار حرارتی فازهای اصلی زمینه یعنی منیزیا ($\alpha_{\text{MgO}} = 13/5 * 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)، کلسیا ($\alpha_{\text{CaO}} = 13/8 * 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) و فاز زیرکونات کلسیم بوجود آمده در شبکه ($\alpha_{\text{CaZrO}_3} = 7 * 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) تشکیل شده اند.

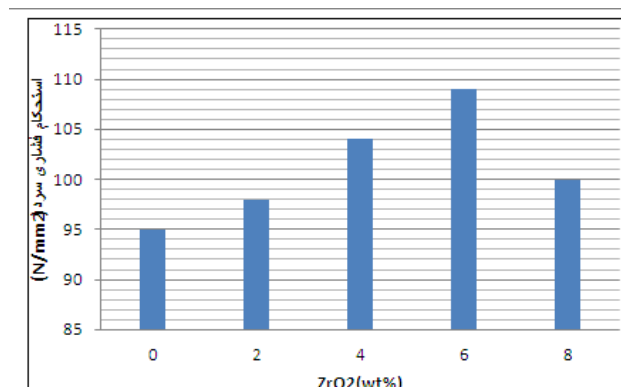


شکل 4- (A) نمونه MC_{35} (B) نمونه MC_{35}Z_6 و زیتتر شده در دمای 1650°C .



شکل ۵- آنالیز شیمیایی عنصری (EDS، نقاط ۱) A فاز منیزیا ۲) B فاز کلسیا و ۳) C فاز زیرکونات کلسیم.

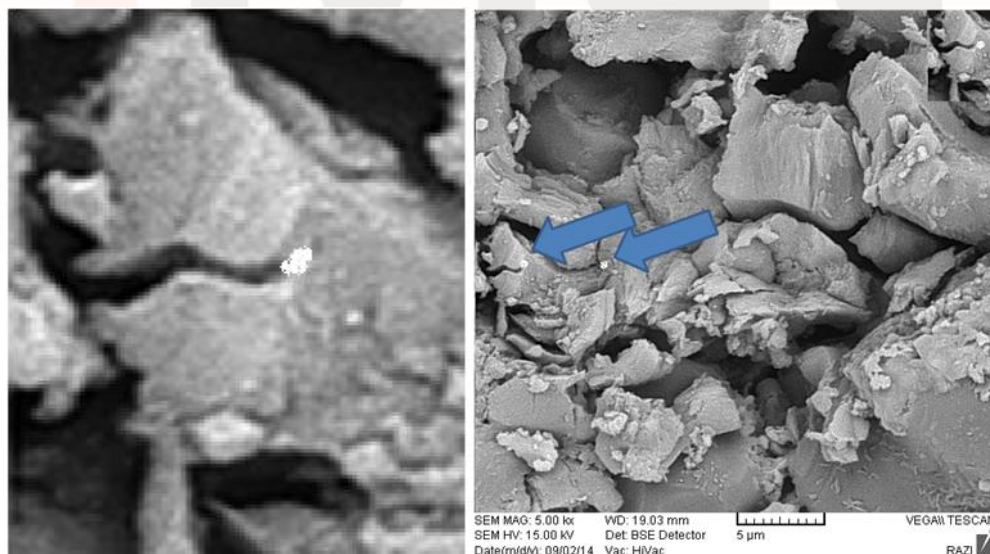
شکل (۶) نمودار تغییرات استحکام فشاری سرد نمونه‌های شامل و فاقد نانو ذرات اکسید زیرکونیا را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش نانو ذرات زیرکونیا تا ۶٪ استحکام فشاری سرد نسبت به نمونه فاقد نانوذرات زیرکونیا افزایش یافته و با افزایش بیشتر نانوذرات زیرکونیا این پارامتر کاهش یافته است.



شکل ۶- استحکام فشاری سرد (CCS) نمونه‌های ۰، ۲، ۴، ۶، ۸٪ وزنی اکسید آهن و زینتر شده در دمای ۱۶۵۰.

مجموعه‌ای از عوامل مختلف بر استحکام مکانیکی نمونه‌ها موثر است. عامل اول ایجاد میکرو ترک‌ها و مخصوصاً میزان تخلخل است که به علت عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی فاز زیرکونات کلسیم با زمینه بوجود آمده که باعث ضعف ساختاری نمونه‌ها می‌گردد. عامل دوم ترک‌های بوجود آمده ناشی از انبساط حجمی فاز زیرکونات کلسیم در طی فرآیند زینترینگ نمونه‌ها می‌باشد. همچنین عامل دیگر تشکیل میکرو ترک-ها را می‌توان به انبساط حجمی بوجود آمده طی سرمایش نمونه‌ها و انجام استحاله ناشی از تبدیل زیرکونیای تتراگونال به مونوکلینیک (T-M) نسبت داد. زیرکونیا در دمای پایین ساختار مونوکلینیک دارد و در دمای حدود 1460°C به طور برگشت پذیری ساختار آن به تتراگونال تبدیل می‌شود و این ساختار نیز در دمای بالای 1700°C به طور برگشت ناپذیری به ساختار مکعبی تبدیل می‌شود. ساختار تتراگونال نسبت به مونوکلینیک ساختار متراکم تری دارد و بنابراین استحاله تتراگونال به مونوکلینیک با انبساط حجمی همراه است. انبساط حجمی زیاد ناشی از تبدیل زیرکونیای تتراگونال به زیرکونیای مونوکلینیک سبب ایجاد ریز ترک‌ها شده است.

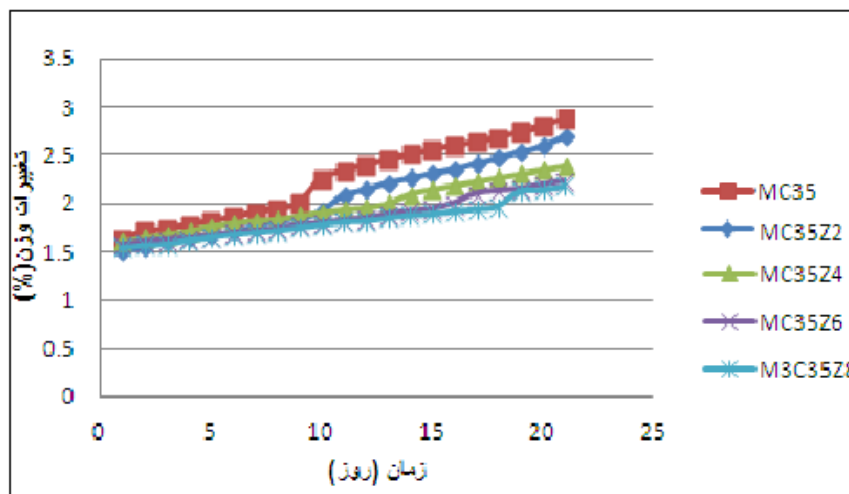
از سوی دیگر پارامتر دیگری که بر خواص مکانیکی بدنه تاثیر می‌گذارد، مکانیزم چقرمگی شناخته شده ای از زیرکونیا، یعنی انحراف ترک‌ها (Crack deflection) است. این مکانیزم در تقابل با تاثیر میکرو ترک‌ها عمل می‌کند و باعث افزایش استحکام نمونه می‌گردد. با افزایش درصد زیرکونیا در بدنه، قابلیت فعال شدن این مکانیزم افزایش می‌یابد. تا جاییکه در 8٪ زیرکونیا، میکرو ترک‌ها و احتمالاً ترک‌های رشد یافته، توسط دانه‌های زیرکونیا منحرف می‌شوند (شکل 7). این فرآیند باعث افزایش استحکام قطعه می‌گردد بنابراین آنچه خواص بدنه‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد برآیند تاثیر این نیروهای مخالف است. در نتیجه می‌توان افت استحکام نمونه شامل 6٪ وزنی زیرکونیا را به ایجاد میکرو ترک‌ها و عامل افزایش مجدد استحکام نمونه 8٪ وزنی زیرکونیا را به مکانیزم انحراف ترک‌ها (Crack deflection) در سیستم نسبت داد.



شکل 7- تصویر SEM نمونه MC35Z8 زینتر شده در دمای 1650، حاکی از مکانیزم انحراف ترک توسط ذرات زیرکونیا در بزرگ‌نمایی‌های مختلف.

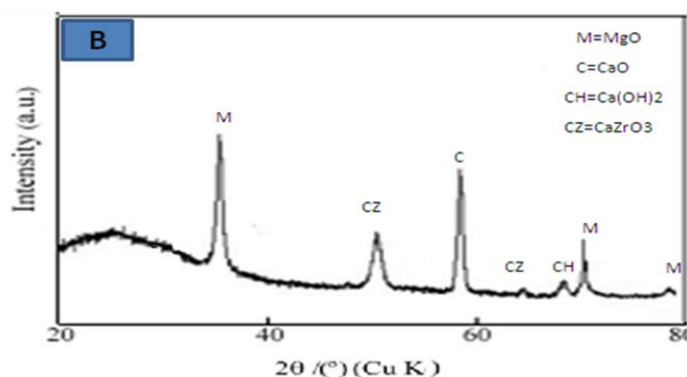
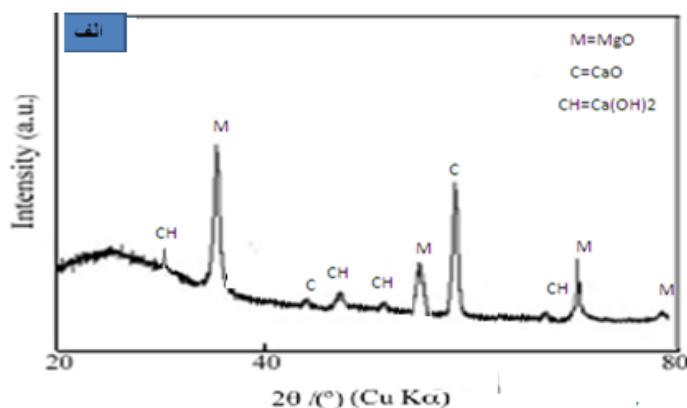
در مجموع با توجه به نمودار شکل (6) با افزایش نانوذرات زیرکونیا استحکام فشاری سرد افزایش می‌یابد.

شکل ۸- تاثیر افزودن نانو ذرات زیرکونیا بر مقاومت به هیدراتاسیون دیرگدازهای منیزیا - دولومایی شامل ۳۵٪ وزنی CaO را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش میزان نانو ذرات زیرکونیا مقاومت به هیدراتاسیون نمونه‌ها افزایش پیدا کرده است.



شکل ۸- نمودار تغییرات وزن بر حسب زمان برای نمونه‌های شامل ۰، ۲، ۴، ۶، ۸٪ وزنی نانو ذرات زیرکونیا.

با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) فازهای اصلی ایجاد شده در نمونه فاقد افزودنی (شکل ۹ الف و ب) شامل دو جز اصلی آهک (CaO) و پریکلاز (MgO) و هم‌چنین فاز هیدروکسید کلسیم (Ca(OH)_2) می‌باشند. اما در نمونه‌های شامل نانو ذرات زیرکونیا علاوه بر سه فاز قبلی فاز زیرکونات کلسیم (CaZrO_3)، که در نتیجه واکنش میان زیرکونیا و اکسید کلسیم موجود در دولوما، ایجاد شده است نیز مشاهده می‌شود. عدم مشاهده پیک مربوط به زیرکونیا با افزایش درصد نانو ذرات زیرکونیا، به دلیل تبدیل بخش اعظم زیرکونیا به زیرکونات کلسیم فاز زیرکونیای واکنش نکرده در سیستم وجود ندارد و یا مقدار آن بسیار ناچیز و قابل شناسایی نبوده است. کاهش میزان و شدت پیک‌های مربوط به هیدروکسید کلسیم نشان دهنده بهبود مقاومت به هیدراتاسیون نمونه‌ها با افزودن نانو ذرات زیرکونیا می‌باشد.

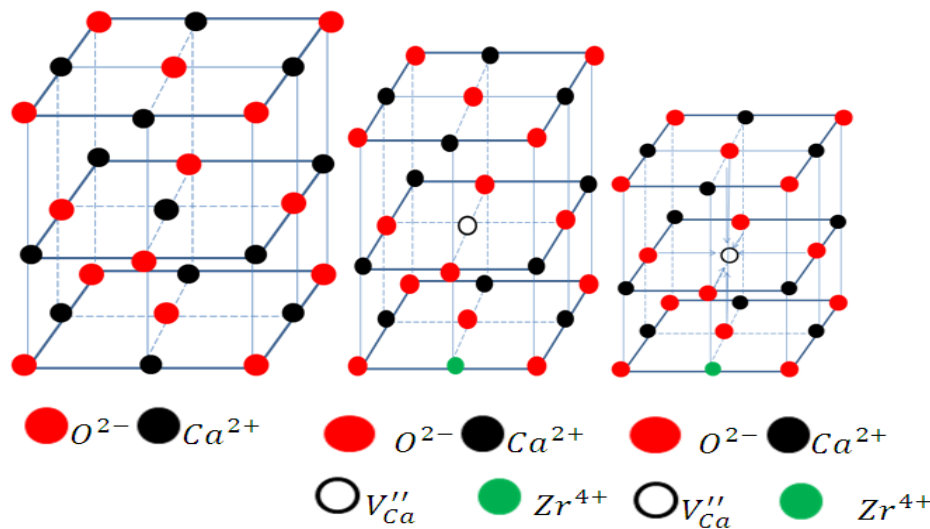


شکل 9- آگوی پراش اشعه X (الف) نمونه MC35 (ب) MC35Z6.

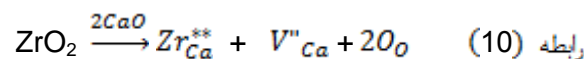
فاز زیرکونات کلسیم (CaZrO_3) بوجود آمده دارای نقطه ذوب حدود 2435°C می‌باشد. تشکیل این فاز از طریق مکانیزم حالت جامد می‌باشد. این فاز در دمای بین 900°C - 1500°C بوجود می‌آید و تشکیل آن با انبساط حجمی همراه است که میزان این انبساط در دمای 1500°C حدود 11٪ گزارش شده است. فاز زیرکونات کلسیم (CaZrO_3) از نظر شیمیایی پایدار بوده و استحاله پلی مرفیک در آن مشاهده نشده است و از تمایل به هیدراتاسیون بالاتری نسبت به کلسیا برخوردار می‌باشد. تشکیل این فاز منجر به کاهش کلسیا موجود در بدنه که از تمایل به هیدراتاسیون بالایی برخوردار است می‌شود و در نتیجه مقاومت به هیدراتاسیون را بهبود می‌بخشد.

با حل شدن نانو ذرات زیرکونیا در زمینه دیرگداز به علت اختلاف ظرفیت اتمی یون‌های Zr^{4+} و Ca^{2+} ، با جایگزینی یک یون زیرکونیم با ظرفیت چهار به جای یون کلسیم با ظرفیت دو، می‌بایستی یک یون کلسیم از آن خارج شود که باعث ایجاد حفره کاتیونی در شبکه می‌شود. با ورود یون زیرکونیا، تعداد یون‌های با بار منفی: $\text{Zr}^{4+} = 2:1$ (O^{2-}) نسبت به حالت قبل از ورود یون زیرکونیا: $\text{Ca}^{2+} = 1:1$ (O^{2-}) افزایش پیدا می‌کند که امر همین باعث ازدیاد یون‌های منفی و کمبود یون‌های مثبت می‌شود. به منظور حفظ نسبت بار در سیستم (خنثی بودن شبکه)، باید جای خالی کاتیون با انحلال یون در فاز CaO بوجود آید. جاهای خالی بوجود آمده در دانه‌ها توسط اتم‌ها احاطه

شده است. با ورود یون Zr^{4+} در سیستم MgO-CaO، افزایش جاهای خالی یون Ca^{2+} بوجود آمده است (رابطه 2). انرژی مهاجرت جاهای خالی یون Ca^{2+} در هر شش جهت یکسان می باشد و احتمال حرکت به هر سمت امکان پذیر می باشد و باعث متراکم شدن شبکه و کاهش اندازه دانه های CaO می شود. (شکل 10). واکنش دیگر شبکه در برابر حفظ نسبت مواضع آنیونی و کاتیونی، جابجایی یک یون اکسیژن از شبکه است که ایجاد حفره های آنیونی را در پی دارد. در هر دو صورت، تشکیل این حفرات باعث افزایش نفوذ و در نهایت تسهیل فرآیند زینترینگ می شود که همین امر باعث ایجاد ساختار متراکم تر و مقاوم در برابر هیدراتاسیون می شود.

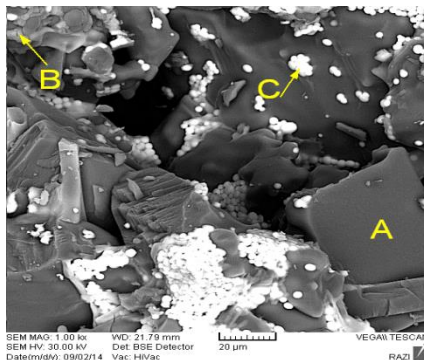


شکل 13- تاثیر ورود یون Zr^{4+} به داخل شبکه CaO.



همچنین حضور نانو ذرات زیرکونیا به تشکیل اتصالات مستقیم بین دانه های اصلی زمینه دیرگداز کمک می کند و منجر به کاهش مرزدانه در سیستم می شود که کاهش که از مکان های مستعد به هیدراته شدن هستند، باعث بهبود مقاومت به هیدراتاسیون می شود.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه دارای بیشترین مقاومت به هیدراتاسیون (MC35Z8) (شکل 11)، بیانگر توزیع دانه های زیرکونیای اولیه (زیرکونات کلسیم نهایی) در مرزدانه های منیزیا - دولوما و همچنین وجود تخلخل های بسته در سطح نمونه ها می باشد. به طور کلی استفاده از نانو ذرات زیرکونیا به دلیل توزیع آنها در مرزدانه ها و بهبود زینتر از طریق حالت جامد نمونه ها منجر به افزایش مقاومت به هیدراتاسیون می شود



شکل ۱۱- تصویر SEM نمونه MC35Z8.

نتایج:

- ۱- افزودن نانو ذرات زیرکونیا به بدنه دیرگدازهای منیزیا- دولومایی باعث ایجاد جاهای خالی کاتیونی و تسریع فرایند نفوذ و زینترینگ می‌شود که همین امر باعث افزایش دانسیته بالک و کاهش تخلخل ظاهری می‌شود.
- ۲- افزایش نانو ذرات زیرکونیا، منجر به استحکام فشاری سرد (CCS) می‌گردد.
- ۳- مقاومت به هیدراتاسیون دیرگدازهای منیزیا - دولومایی با افزودن نانو ذرات زیرکونیا به دلیل تشکیل فاز زیرکونات (CaZrO_3) کلسیم افزایش پیدا می‌کند.
- ۴- وجود ذرات منیزیا (MgO) و کلسیا (CaO) باعث تثبیت جزئی زیرکونیا، در حین فرآیند زینترینگ نمونه‌ها (در دمای 1650°C) می‌شود.

منابع:

- [1] کتاب دیرگدازهای سرامیکی، زیارتعلی نعمتی، تهران دانشگاه صنعتی شریف، موسسه انتشارات علمی چاپ اول، 1382.
- [2] F. Kashaninia, H. Sarpoolaky, R. Naghizade, A. R. Bagheri and Zamanipour, "improving hydration resistance of 2[Magnesia – Dolomite refractories by iron oxide addition", Iranian journal of material science & engineering, vol.8, no.4, December 2011.
- [3] زراعتی میترا، سرپولکی حسین، گلستانی فرد فرهاد، باوندچالی محمد، باقری علی رضا، پناهی علی "بررسی پارامترهای موثر بر ساخت و نوع افزودنی بر زینتر منیزیا-دولومای مصرفی در صنایع فولاد" سمپوزیوم فولاد 89.
- [4] کاظمی ارمان "تاثیر افزودن زیرکونیا بر خواص دیرگدازهای منیزیا- اسپینلی" دانشگاه صنعتی شریف، پایان نامه کارشناسی ارشد، سال 1387.
- [5] M. Hadian and B. Nazari "INFLUENCE OF MAGNESIA ADDITION ON HYDRATION OF IRANIAN DOLOMITE" Iranian Journal of Materials Science & Engineering Vol. 7, Number 3, Summer 2010.
- [6] ARUP GHOSH, TAPAS K. BHATTACHARYA, BARUNDEB MUKHERJEE, HIMANSU S. TRIPATHI, SAMIR K. DAS "EFFECT OF Fe₂O₃ ON THE DENSIFICATION AND PROPERTIES OF LIME" Ceramics – Silikáty 47 (2) 70-74 (2003).
- [7] A. G. M. Otham, M. A. Abuel, M. A. Serry "hydration – resistant lime refractories from Egypt lime stone and ilmenite raw materials" ceramics international 27(2001)801-807
- [8] Shujiang Chen and Pingge Lu "Improved Hydration Resistance of Synthesized Magnesia–Calcium Clinker by Surface Modification" J. Am. Ceram. Soc., 87 [12] 2164–2167 (2004).
- [9] J. Lee and H. S. Choi and S. J. Lee "effect of Fe₂O₃ addition on the hydration resistance of CaO" Journal of ceramic processing research .vol.13, no.5, pp.6406–650, 2012 Steel Institute, London, 1973
- [10] J. I. Prodriguez, B. Fernandez, J. C. Rendon, P. Pena, J. F. VALLE "Reaction Sintering of Mexican Dolomite – Zircon Mixtures" Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 44 [4] 245-250 (2005).
- [11] M. Chen, C. Lu, J. Yu "improvement in performance of MgO–CaO refractories by addition of nano –ZrO₂" Journal of the European ceramic society ,vol.27, pp. 4633-4638, 2007