

## بررسی اثر $TiO_2$ بر خواص جرم‌های ریختنی آلومینا- اسپینل

ابوالحسن نجفی، حسین سرپولکی، فرهاد گلستانی فرد و رحیم نقی‌زاده

**چکیده:** در تحقیق حاضر اثر افزودن  $TiO_2$  بر خواص جرم‌های ریختنی آلومینا - اسپینل بحث و بررسی شده است. بهمین منظور سه ترکیب به منظور انجام آزمایشات و بررسی خواص در نظر گرفته شده که این ترکیبات شامل ۶ درصد  $TiO_2$  (SP-6T)، ۹ درصد  $TiO_2$  (SP-9T) و ترکیبات بدون  $TiO_2$  (SP) می‌باشند. سپس از روش زینترینگ در حالت جامد در محدوده دمایی  $1000-1600^\circ C$  جهت پخت تمام ترکیبات بهره گرفته شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد، حضور  $TiO_2$  در این ترکیبات باعث بهبود فرآیند زینترینگ در دماهای بالا می‌شود. آنالیز فازی حاصل از این ترکیبات نیز آشکار می‌سازد که در اثر واکنش  $TiO_2$  با  $CaO$  در دماهای بالاتر از  $900^\circ C$  و تشکیل فاز CT، فرآیند زینترینگ بهبود یافته و منجر به افزایش دانسیته و استحکام سرد این قطعات می‌شود. همین‌طور  $TiO_2$  با  $Al_2O_3$  در دماهای بالاتر از  $1400^\circ C$ ، فاز AT ( $Al_2O_3-TiO_2$ ) را تشکیل می‌دهد که در اثر تشکیل این فاز (تیالیت) نیز فرآیند زینترینگ بهبود می‌یابد. به‌طور کلی در این تحقیق ثابت شد که استفاده از  $TiO_2$  در ساخت جرم‌های ریختنی آلومینا - اسپینل باعث افزایش دانسیته می‌گردد. به‌طوری که این مقدار در دمای  $1600^\circ C$  به مقدار  $3/68 \text{ gr/cm}^3$  می‌رسد. همچنین با افزایش  $TiO_2$  (تا ۹ درصد)، دانسیته، استحکام فشاری سرد و در نهایت درصد تغییرات خطی پایدار (PLC) در دمای حدود  $1600^\circ C$  بهبود یافته، ولی خواص گرم نمونه‌ها کاهش می‌یابد. به‌طوری‌که هرچه مقدار  $TiO_2$  بیشتر شود استحکام خمشی گرم و نیز دیرگدازی تحت بار ثابت این قطعات نیز کمتر می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** جرم‌های ریختنی، دانه بندی، جریان پذیری، تیتانیا، آلومینا، اسپینل

### ۱. مقدمه

درسال‌های اخیر پیشرفت‌های مهمی در زمینه جرم‌های دیرگداز ریختنی به‌منظور کاربرد در صنایع متالورژی انجام شده است. در ابتدای تولید این نوع محصولات، جرم‌های سنتی با مقادیر نسبتاً زیاد سیمان، قسمت عمده‌ای از محصولات تولیدی را تشکیل می‌دادند. اما وجود  $CaO$  زیاد در سیمان منجر به کاهش خواص دمای بالای این محصولات می‌شد که در نهایت به‌طور محسوسی منجر به تولید جرم‌های کم سیمان (Low Cement Castable) و بسیار کم سیمان (Ultra Low Cement Castable) در ده سال

تاریخ وصول: ۸۴/۴/۱۲

تاریخ تصویب: ۸۵/۵/۱۰

ابوالحسن نجفی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه.  
ab\_najafi@iust.ac.ir  
دکتر حسین سرپولکی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران.  
hsarpoolaky@iust.ac.ir  
دکتر فرهاد گلستانی فرد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران.  
golestanifard@iust.ac.ir  
دکتر رحیم نقی‌زاده، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران.  
rnaghizadeh@iust.ac.ir

گذشته شد. این مواد می‌توانند در قالب و یا در محل نصب ریخته شده و به عنوان جداره دیرگداز داخلی مخازن تهیه و حمل مذاب استفاده شوند.

امروزه جرم‌های ریختنی متراکم، با استفاده از ذرات و اندازه‌های مختلف حتی تا چند سانتی‌متر نیز تهیه می‌گردند و ممکن است برای جریان‌پذیری بهتر آنها به هنگام نصب، از عملیات ویبره و یا ارتعاشات مکانیکی استفاده شود. برخی از این نوع جرم‌ها نیز بدون عملیات ویبره کردن نصب می‌شوند که به آنها جرم‌های دیرگداز ریختنی خود روان (Self Flow Castable) می‌گویند [۱-۲].

جرم‌های ریختنی با مقدار تخلخل کم براساس رعایت اصول مربوط به توزیع اندازه ذرات ابداع شدند. دستیابی به فشردگی بالا در جرم‌های ریختنی و ملاترها پس از تحقیقات فورناس و آندرگ در سال ۱۹۳۰ میلادی ممکن شد [۳-۴]. فورناس برای رسیدن به بیشترین فشردگی ذرات در این محصولات، یک رابطه ریاضی را با دو نوع متفاوت توزیع دانه‌بندی ابداع کرد که یک نوع دانه‌بندی گسسته براساس مخلوط کردن ۲، ۳ و یا چند اندازه دانه و دیگری توزیع دانه‌بندی پیوسته ذرات است. امروزه ثابت شده است که توزیع دانه‌بندی گسسته دارای خواص کارپذیری ضعیفی است. اما

پارامترهای  $D_L=5000\mu\text{m}$ ، فاکتور  $q$  معادل  $0.22$  و  $D_{\min}=50\mu\text{m}$  انتخاب گردید.

آماده سازی نمونه ها ابتدا با مخلوط کردن مواد اولیه با استفاده از یک مخلوط کن هوبارت ۵ لیتری و با افزودن مقدار آب لازم و سپس شکل دادن نمونه ها به ترتیب با ریختن در قالب، ارتعاش، ماندن در هوای مرطوب و هوای محیط، خشک شدن و پخت با برنامه حرارتی مشخص انجام گرفت. در نهایت آزمایشاتی شامل اندازه گیری استحکام فشاری سرد طبق استاندارد (DIN-51067)، دانسیته و تخلخل طبق استاندارد (DIN-51056)، دیرگدازی تحت بار طبق استاندارد (DIN-51053)، استحکام خمشی گرم طبق استاندارد (DIN-51048)، تغییرات خطی پایدار طبق استاندارد (ASTM C 179-85)، آنالیز عنصری با استفاده از فلورسانس اشعه X (XRF)، آنالیز فازی به روش پراش اشعه X (XRD) با استفاده از دستگاه X-Ray Philips Xpert و اشعه  $\text{CuK}\alpha$  و بررسی های ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپی الکترونی روبشی و با استفاده از دستگاه SEM+EDS Cambridge S-360 انجام گرفت.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱. تاثیر افزودن $\text{TiO}_2$ بر دانسیته و تخلخل

در شکل ۱ تغییرات دانسیته و تخلخل ظاهری قطعات ساخته شده پس از خشک شدن و پخت در دماهای مختلف نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می گردد، تفاوت آشکاری بین دانسیته و تخلخل نمونه های بدون  $\text{TiO}_2$  و نمونه های حاوی  $\text{TiO}_2$  از دمای  $1200^\circ\text{C}$  -  $1000^\circ\text{C}$  به بالاتر وجود دارد که نشان دهنده تاثیر افزایش  $\text{TiO}_2$  در فرایند زینتر می باشد. همان طور که در شکل ۲ مشخص است ابتدا در دمای  $900^\circ\text{C}$  حدود جوانه زنی فاز تیتانات کلسیم (CT) از واکنش  $\text{TiO}_2$  و  $\text{CaO}$  موجود در سیمان انجام می شود. با تشکیل این فاز، زینترینگ در اثر تشکیل فلاکس شروع و دانسیته نمونه های حاوی  $\text{TiO}_2$  نسبت به نمونه اولیه، کمی افزایش می یابد [۴]. این روند همچنان تا دمای  $1400^\circ\text{C}$  با پایدار شدن فاز تیتانات آلومینیوم (AT) ادامه دارد که در این محدوده دمایی فرایند زینترینگ از طریق تشکیل این فاز فعال تر می شود. شکل ۲ نمایی از اتصال ذرات در اثر تشکیل فاز AT را نشان می دهد [۵].

در دماهای حدود  $1600^\circ\text{C}$  در اثر انحلال یون  $\text{Ti}^{4+}$  و خروج یون  $\text{Al}^{3+}$  از شبکه اسپینل و همین طور تشدید فرایند زینترینگ در اثر وجود فاز AT، روند افزایش دانسیته و کاهش تخلخل در ترکیب روی خواهد داد [۳].

البته همان طور که قبلا نیز ذکر شد در نمونه هایی که عاری از  $\text{TiO}_2$  بودند در اثر تشکیل و تکمیل فرایند زینترینگ (از دمای  $1200^\circ\text{C}$  به بالا) و همین طور انحلال آلومینا در شبکه اسپینل (در دماهای بالاتر از  $1400^\circ\text{C}$ ) دانسیته افزایش و تخلخل های موجود در ترکیب کاهش می یافتند که در اثر حضور فاز CT در دماهای بین  $900$  تا

توزیع دانه بندی پیوسته باعث ایجاد کارپذیری بهتر، مصرف آب کمتر و فشردگی بهتر جرم می گردد که در نهایت منجر به کاهش انقباض و افزایش استحکام محصول خواهد شد [۶-۵].

امروزه در حدود نیم قرن است که اسپینل آلومینا - منیزیا در ساخت مواد دیرگداز مصرفی در فرآیندهای متالورژیکی و صنایع دما بالا به کار می رود.

در ابتدا اسپینل های کرومیتی تا حد بسیاری در صنایع فولادسازی، کوره های دوار سیمان، شیشه و صنعت مس استفاده می شدند که به علت مسایل زیست محیطی ناشی از باطله های فوق در اثر تبدیل یون  $\text{Cr}^{3+}$  موجود در کرومیت به یون  $\text{Cr}^{6+}$ ، استفاده از این مواد در کاربردهای فوق محدود گردید [۸-۷]. در سالهای اخیر، اسپینل آلومینا- منیزیا ( $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ) به عنوان یک ماده مناسب در صنعت دیرگداز به شدت مورد توجه قرار گرفته است. در نتیجه، تولید اگریگیت های اسپینلی  $\text{Mg-Al}$  برای استفاده در دیرگدازهای شکل دار و بی شکل به حد فزاینده ای در این صنعت متداول شد. اهمیت این مواد به خواص عالی شیمیایی، حرارتی و مکانیکی آنها برمی گردد [۹]. روش تولید اسپینل از سال ۱۹۰۵ شناخته شد و در سال ۱۹۱۶ دیاکرام فازی دوتایی  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  مشخص گردید [۱۰].

اما اسپینل علی رغم مزیت و برتری های تولید، یک سری محدودیت هایی نیز دارد. فاکتورهای محدود کننده شامل فرآیندهای آماده سازی، خلوص مواد اولیه، واکنش پذیری، دمای کلسیناسیون، دمای زینترینگ بالا و ... می باشند [۱۰].

در این تحقیق اثر افزودن  $\text{TiO}_2$  بر اسپینل آلومینات - منیزیم بررسی شده است. افزودن  $\text{TiO}_2$  به منظور تسهیل در فرایند زینترینگ و با هدف بهبود مقاومت در برابر شوک حرارتی، کاهش دمای پخت، بهبود تراکم و در نهایت بالا بردن استحکام سرد (CCS) صورت گرفته و نتایج آن مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

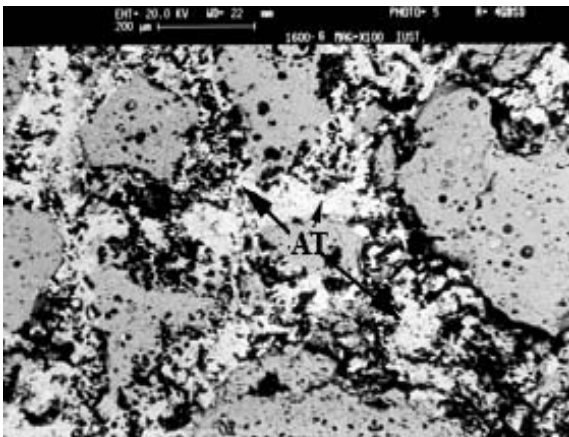
#### ۲. انتخاب مواد اولیه نمونه سازی و انجام آزمایشات

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل آلومینای تبولار ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) با دانه بندی (۵-۰ mm)، سیمان دیرگداز نوع سکار ۷۱ (Lafarge)، اسپینل غنی از آلومینا AR78 (Alcoa) با دانه بندی (۱-۰ mm)، آلومینای راکتیو RA15 (Alcan)، آلومینای کلسینه شده (Pecheney)، اکسید تیتانیوم (Merck ( $\text{TiO}_2$ ))، پلی متا اکریلات سدیم (Darvan 7S) به عنوان روانساز و اسید سیتریک به عنوان کندکننده گیرش بودند.

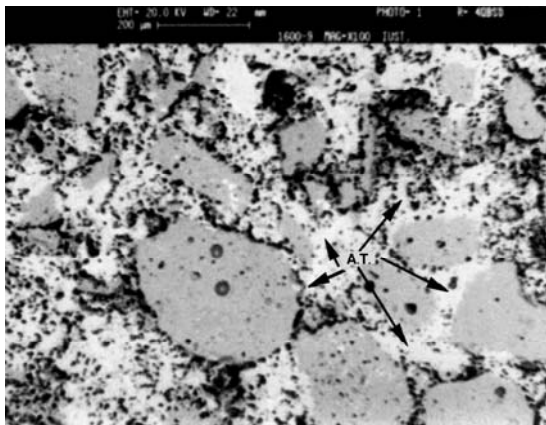
سه ترکیب انتخابی در این تحقیق شامل SP یا نمونه های بدون  $\text{TiO}_2$ ، SP-6T نمونه های حاوی ۶٪  $\text{TiO}_2$  و SP-9T نمونه های حاوی ۹٪  $\text{TiO}_2$  می باشند که در دو مورد آخر  $\text{TiO}_2$  به جای آلومینای ریز دانه در ترکیب جایگزین شده است. در این تحقیق برای تعیین دانه بندی مناسب از معیار آندریازن اصلاح شده با

البته این نکته قابل ذکر است که مطابق شکل ۱ ترکیبات حاوی  $TiO_2$  (SP-6T و SP-9T) در مقایسه با ترکیب بدون  $TiO_2$  در دمای  $110^\circ C$  دارای دانسیته کمتر و تخلخل بیشتری می‌باشند. زیرا ترکیبات حاوی  $TiO_2$  سیالیت (Flow) کمتری از خود نشان می‌دهند که در نهایت موجب محبوس شدن حباب‌های موجود در ترکیب خواهد شد [۴].

شکل ۴ تصویر ریزساختاری میکروسکوپی الکترونی با استفاده از الکترونهای برگشتی (SEM/BSI) نمونه‌های حاوی ۶ درصد  $TiO_2$  پخته شده در دمای  $(1600^\circ C/2h)$  در بزرگنمایی  $(\times 800)$  را نشان می‌دهد. شکل ۵ نیز تصویر ریزساختاری (SEM/BSI) نمونه حاوی ۹ درصد  $TiO_2$  پخته شده در دمای  $(1600^\circ C/2h)$  در بزرگنمایی  $(\times 800)$  را نشان می‌دهد. همان طور که در تصاویر فوق ملاحظه می‌شود، ترکیبات حاوی ۹ درصد  $TiO_2$  دارای تراکم بیشتری هستند. زیرا فرآیند زینترینگ در نمونه حاوی ۹ درصد  $TiO_2$  نسبت به نمونه حاوی ۶ درصد  $TiO_2$  تشدید شده است که در نهایت باعث مستحکم شدن اتصال بین ذرات دیرگداز می‌شوند.

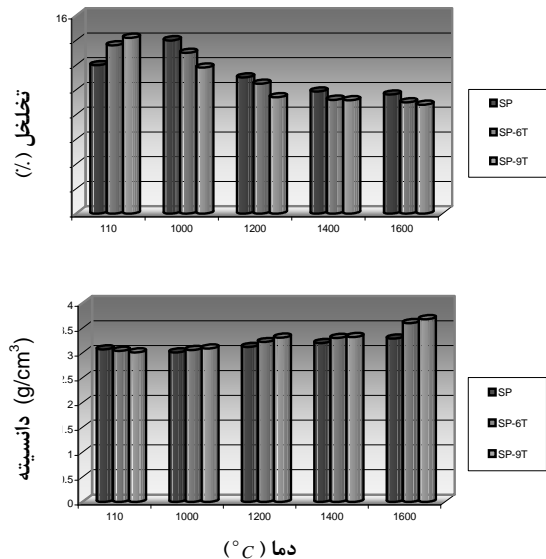


شکل ۴. تصویر ریزساختاری نمونه حاوی ۶ درصد  $TiO_2$  پخته شده در دمای  $(1600^\circ C/2h)$  در بزرگنمایی  $(\times 800)$

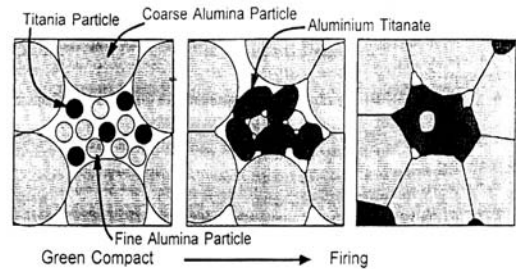


شکل ۵. تصویر ریزساختاری نمونه حاوی ۹ درصد  $TiO_2$  پخته شده در دمای  $(1600^\circ C/2h)$  در بزرگنمایی  $(\times 800)$

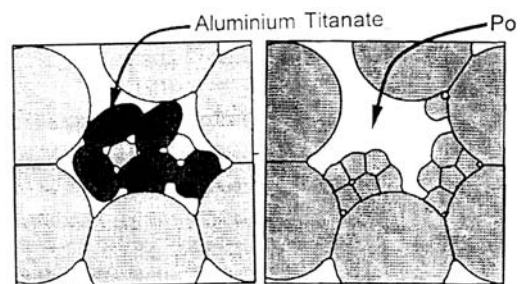
$1400^\circ C$  و فاز AT (از دمای حدود  $1300^\circ C$  به بالا) این فرآیند بهبود می‌یابد. در تصاویر زیر مقایسه‌ای بین تراکم ترکیبات حاوی  $TiO_2$  و بدون  $TiO_2$  مطابق شکل ۳ شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود در دماهای بالا، تشکیل فاز AT باعث بهبود فرآیند زینترینگ و در نهایت باعث بهبود دانسیته و کاهش تخلخل شده است [۴].



شکل ۱. تغییرات دانسیته و تخلخل ظاهری نمونه‌های ساخته شده در دماهای پخت مختلف

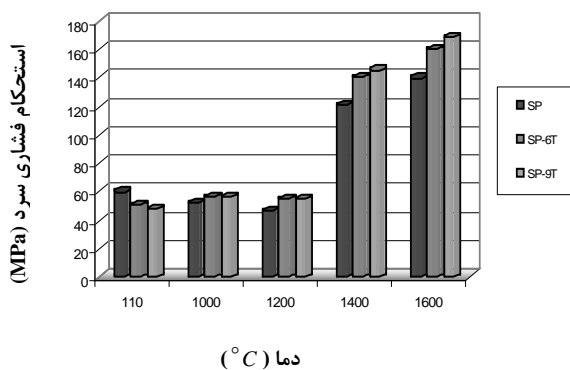


شکل ۲. اتصال ذرات در اثر فرآیند زینترینگ از طریق تشکیل فاز AT [۵]

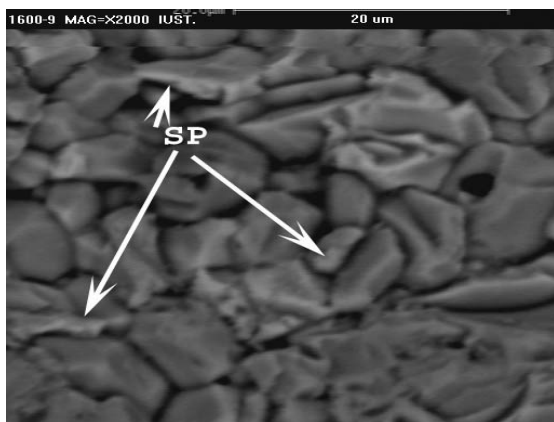


شکل ۳. مقایسه بین تراکم دو ترکیب حاوی  $TiO_2$  و بدون  $TiO_2$  در دماهای پخت مختلف [۵]

آلومینیوم AT دارند. به طوری که در نمونه حاوی ۹ درصد  $TiO_2$  این موضوع بیشتر به چشم می‌خورد. همانطور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، در دمای  $1000^{\circ}C$  در نمونه‌های حاوی  $TiO_2$  به دلیل فرآیند زینترینگ در اثر تشکیل فاز CT و ایجاد فاز مایع، استحکام نمونه کاهش می‌یابد که این روند در نمونه حاوی ۹ درصد  $TiO_2$  به چشم می‌خورد. در دمای  $1200^{\circ}C$  به دلیل کامل شدن فاز CT و پیشرفت فرآیند زینترینگ در این محدوده، استحکام افت می‌کند که این روند در دمای  $1400^{\circ}C$  به حد بالای خود می‌رسد. علت آن نیز معمولاً به خاطر حضور فاز AT در دمای  $1400^{\circ}C$  است که فرآیند زینترینگ را بهبود می‌بخشد و در نهایت باعث ضعیف شدن اتصال بین ذرات می‌شود. شکل ۱۰ تصویر ریزساختاری (SEM/BSI) نمونه حاوی ۹ درصد  $TiO_2$  که در دمای  $(1600^{\circ}C/2h)$  پخته شده است را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود مورفولوژی دانه‌های آلومینا ( $Al_2O_3$ ) در اثر واکنش با تیتانیا ( $TiO_2$ ) تغییر کرده و لبه دانه‌های آلومینا گرد شده است. لذا این فرآیند، استحکام محصولات زینتر شده را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۳].



شکل ۶. تغییرات استحکام نسبت به دمای پخت برای نمونه‌های (SP، SP-6T و SP-9T)



شکل ۷. تصویر ریزساختاری نمونه حاوی ۹ درصد  $TiO_2$  پخته شده در دمای  $(1600^{\circ}C/2h)$  در بزرگنمایی  $(\times 2000)$

۲-۳. بررسی اثر افزودن  $TiO_2$  بر استحکام فشاری سرد (CCS) شکل ۶ تغییرات استحکام فشاری سرد نمونه‌های حاوی  $TiO_2$  (SP-9T و SP-6T) و نمونه عاری از  $TiO_2$  (SP) را نسبت به دمای پخت نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود استحکام خشک نمونه‌های حاوی  $TiO_2$  کمتر از نمونه عاری از  $TiO_2$  است. این موضوع به افزایش تخلخل و کاهش دانسیته در اثر افزودن تیتانیا ( $TiO_2$ ) به ترکیب مربوط می‌شود. زیرا میزان تخلخل تاثیر مستقیمی بر استحکام خشک دارد که این مقدار در نمونه حاوی ۹ درصد  $TiO_2$  کمترین حد خود را دارا می‌باشد. در اثر بالا رفتن دما و تشکیل فاز CT در دماهای حدود  $1000^{\circ}C$ ، فرآیند زینترینگ آغاز می‌شود. در صورتی که در نمونه‌های عاری از  $TiO_2$  در دماهای حدود  $1400^{\circ}C$  این فرآیند اتفاق می‌افتد. این مقایسه نشان می‌دهد که در نمونه‌هایی که حاوی  $TiO_2$  هستند، روند افزایش استحکام از دمای  $900^{\circ}C$  آغاز می‌شود و در نمونه حاوی ۹ درصد  $TiO_2$  این روند بیشتر به چشم می‌خورد.

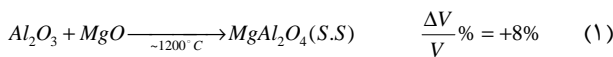
در اثر افزایش دما تا  $1400^{\circ}C$  و تشکیل فاز AT فرآیند زینترینگ تشدید می‌شود که این امر باعث بالا رفتن استحکام سرد در این مرحله می‌شود. با بالا رفتن دما تا  $1600^{\circ}C$  و تکمیل فرآیند زینترینگ در اثر تشکیل فاز AT و همینطور انحلال  $Ti^{4+}$  و خروج  $Al^{3+}$  از شبکه اسپینل که باعث انبساط در ساختار اسپینل می‌شود، تراکم زمینه افزایش یافته و تخلخل‌های نمونه تا حد امکان کاهش می‌یابند. در نتیجه این عملیات استحکام سرد نمونه‌ها افزایش خواهد یافت [۳]. البته لازم به ذکر است که حضور  $TiO_2$  در ترکیب موجب به تاخیر افتادن انحلال یون  $Al^{3+}$  در داخل شبکه اسپینل می‌شود، زیرا انحلال  $Ti^{4+}$  طبق نظریه هیوم - روتری سریع‌تر از یون  $Al^{3+}$  در داخل شبکه اسپینل اتفاق می‌افتد [۶] که در اثر این فرآیند با افزایش ثابت شبکه انبساط بیشتری در زمینه به وجود خواهد آمد [۳].

شکل ۷ تصویر ریزساختاری (SEM/BSI) نمونه حاوی ۹ درصد  $TiO_2$  پخته شده در دمای  $(1600^{\circ}C/2h)$  را در بزرگنمایی  $(\times 2000)$  نشان می‌دهد. آنالیز EDS از دانه‌های اسپینل موجود در شکل ۸ نشان می‌دهد که در دمای  $1600^{\circ}C$ ،  $TiO_2$  در داخل شبکه اسپینل حل شده است. طبیعی است که در اثر انحلال  $Ti^{4+}$  در اسپینل، پدیده جایگزینی یونی در داخل ساختار اتفاق افتاده و نهایتاً باعث خروج یون  $Al^{3+}$  از این شبکه می‌شود [۵].

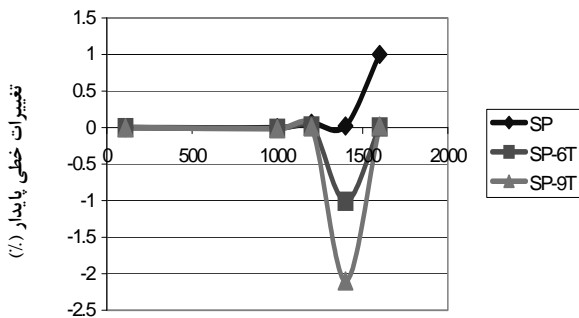
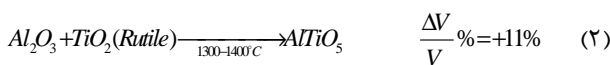
### ۳-۳. تاثیر افزودن $TiO_2$ بر استحکام خمشی گرم (HMOR)

شکل ۹ تغییرات استحکام خمشی گرم نمونه‌های حاوی  $TiO_2$  (SP-9T و SP-6T) و نمونه عاری از  $TiO_2$  (SP) نسبت به دماهای پخت مختلف را نشان می‌دهد. به طور کلی افزودن  $TiO_2$  تاثیر منفی بر استحکام گرم نمونه‌های اسپینلی دارد، زیرا این ترکیبات میل به تشکیل فازهای زود ذوب مانند تیتانات کلسیم CT و تیتانات

درصد انقباض خطی نمونه‌های پخته شده را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. دانسیته‌های تئوری  $MgO$ ،  $\alpha-Al_2O_3$ ،  $MgAl_2O_4$ ،  $TiO_2$  (Rutile) و  $AlTiO_5$  به ترتیب  $3/581$ ،  $3/987$ ،  $3/587$ ،  $4/250$  و  $3/702$  ( $g/cm^3$ ) می‌باشد. در واکنش زیر آلومینا ( $Al_2O_3$ ) با منیزیا ( $MgO$ ) واکنش کرده و اسپینل ( $MgAl_2O_4$ ) را تشکیل می‌دهند که در اثر این واکنش،  $8\%$  انبساط حجمی در نمونه به وجود خواهد آمد [۵].

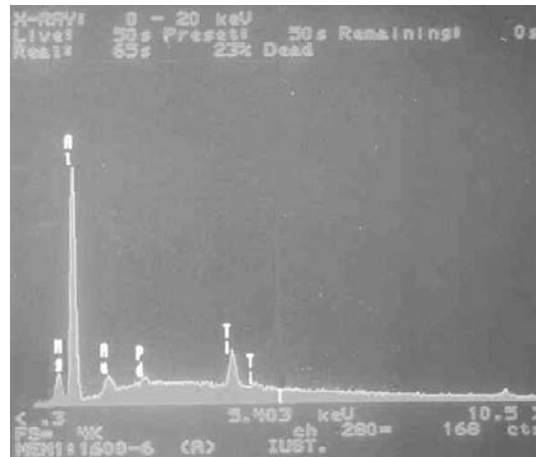


همین طور آلومینا ( $Al_2O_3$ ) با تیتانیا  $TiO_2$  واکنش کرده و تیتالیت را تشکیل می‌دهد که  $11\%$  انبساط حجمی به همراه دارد [۵].

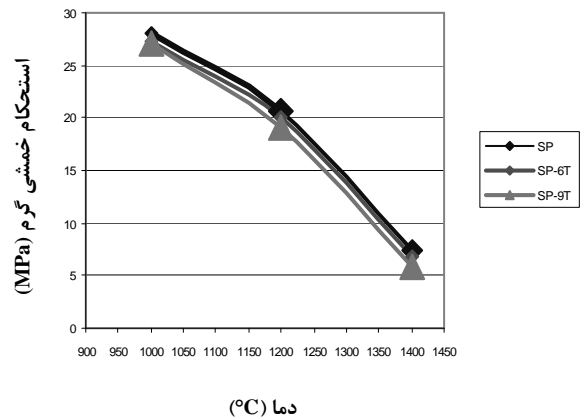


شکل ۱۱. نمودار تغییرات PLC با دما برای نمونه‌های SP، SP-6T و SP-9T

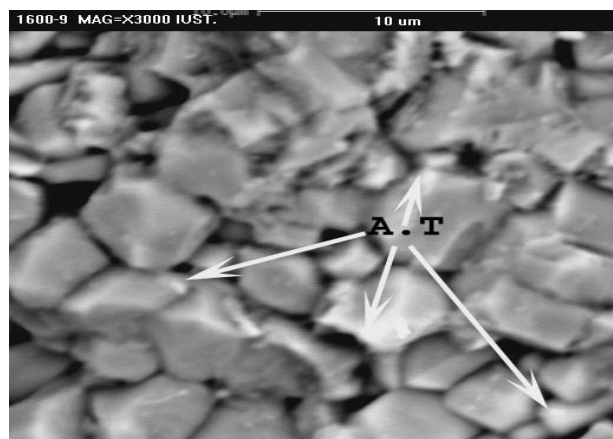
همانطور که ملاحظه می‌شود از دمای  $1000^\circ C$  انقباض نمونه‌های حاوی  $TiO_2$  به دلیل تشکیل فلاکس در زمینه آغاز می‌شود که در دمای  $1200^\circ C$  به دلیل تشکیل فاز  $CA_2$  در ترکیب، انبساط ساختاری نیز در زمینه به وجود می‌آید. در دمای  $1400^\circ C$  به علت تشدید فرآیند زینترینگ و نیز وجود فاز CT در نمونه، بالاترین حد در انقباض روی خواهد داد. البته لازم به ذکر است که در این دما چون میزان فاز AT بسیار کم است تاثیر آنچنانی بر تغییرات حجمی ندارد. از دمای  $1400^\circ C$  به بالا (حدود  $1550^\circ C$ ) به دلیل کریستالیزه شدن و رشد فاز  $CA_6$  و انحلال  $Ti^{4+}$  در اسپینل و خروج  $Al^{3+}$  از این شبکه، انبساط در زمینه مشاهده می‌شود [۳]. لازم به تذکر است که چون فرآیند زینترینگ در این محدوده دمایی ( $1600^\circ C$ ) تکمیل می‌شود، تاثیر این فرآیند نیز بر نمونه‌ها مشهود خواهد بود [۵]. شکل ۱۲ تصویر ریزساختاری (SEM/BSI) نمونه پخته شده در دمای  $(1600^\circ C/2h)$  در بزرگنمایی  $(\times 2000)$  را نشان می‌دهد. آنالیز EDS (مطابق شکل ۱۳) از لبه‌های روشن دانه‌های آلومینا نشان می‌دهد که تیتانیا به طور گسترده‌ای با دانه‌های آلومینا واکنش داده و فاز تیتالیت را تشکیل داده است.



شکل ۸. آنالیز EDS از دانه‌های اسپینل



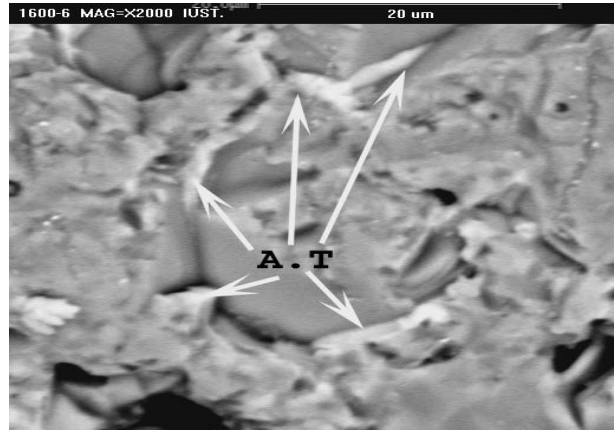
شکل ۹. تغییرات استحکام گرم نسبت به دماهای پخت برای نمونه‌های SP، SP-6T، SP-9T و SP



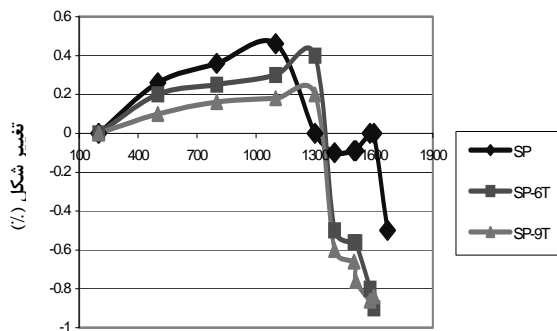
شکل ۱۰. تصویر ریزساختاری نمونه حاوی ۹ درصد  $TiO_2$  پخته شده در دمای  $(1600^\circ C/2h)$  در بزرگنمایی  $(\times 3000)$

۳-۴. بررسی اثر افزودن  $TiO_2$  بر تغییرات طولی پایدار (PLC) با افزایش  $TiO_2$  و افزایش دمای زینتر، تغییر در ابعاد نمونه‌های حاوی  $TiO_2$  در دماهای بالا کاملاً مشهود است. شکل ۱۱ تغییرات

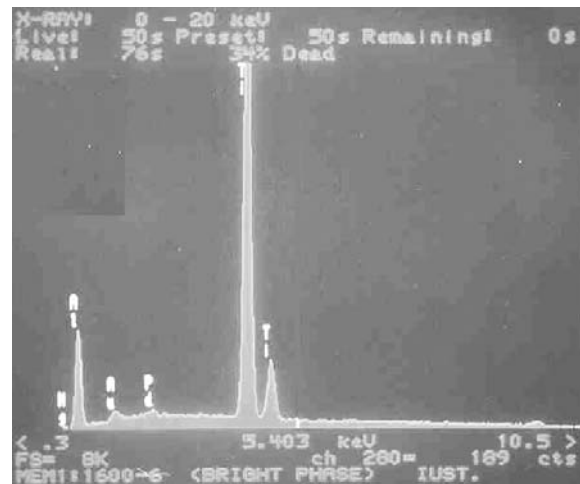
۳-۶. بررسی تغییرات فازی در حین پخت در اثر افزودن  $TiO_2$  در این قسمت ابتدا توضیحات مختصری در رابطه با مشخصات دو فاز CT و AT آورده می شود. فاز CT ( $CaO \cdot TiO_2$ ) از خانواده پروسکایت با نسبت استوکیومتری ۱:۱ می باشد. طبق دیاگرام فازی  $TiO_2$ -CaO در شکل ۱۵ این ترکیب با درصدهای ۴۱/۱٪ و ۵۸/۹٪  $TiO_2$  تشکیل می شود. ساختار بلورین این فاز می تواند به صورت اورتورمبیک و یا منوکلینیک باشد. دمای تشکیل این فاز در حوالی  $900^\circ C$  می باشد و در حضور  $Al_2O_3$  در دماهای حوالی  $1470^\circ C$  تجزیه می شود. نقطه ذوب این فاز  $1915^\circ C$  می باشد [۸].



شکل ۱۲. تصویر ریزساختاری نمونه پخته شده در دمای  $(1600^\circ C/2h)$  در بزرگنمایی  $(\times 2000)$

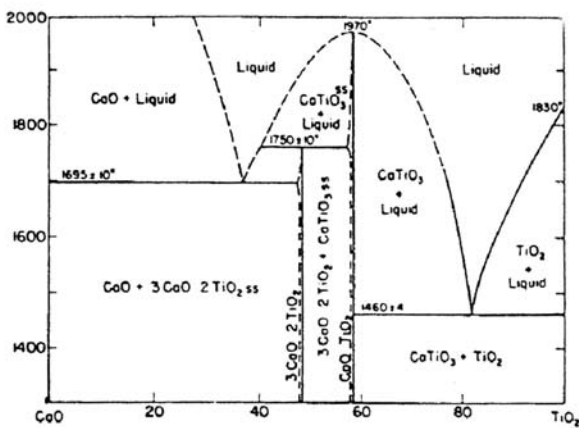


شکل ۱۴. دیرگدازی تحت بار نمونه های (SP، SP-9T، SP-6T) و SP



شکل ۱۳. آنالیز EDS از لبه های روشن دانه های آلومینا

CaO-TiO<sub>2</sub>



شکل ۱۵. دیاگرام دوتایی CaO - TiO<sub>2</sub> [۹]

فاز AT از واکنش آلومینا ( $\alpha-Al_2O_3$ ) و  $TiO_2$  (روتایل) از طریق فرآیند زینترینگ به وجود می آید [۵]. ساختار بلورین آن رومبندریک است. نقطه ذوب آن  $1860^\circ C$  می باشد و در دماهای حدود  $1400^\circ C$  تشکیل می شود. تصویر آن زیر میکروسکوپ پلاریزان چند رنگی بوده و دارای ساختار غیر ایزوتروپ می باشد. به طوریکه رنگ آن از سفید تا سبز متمایل به آبی تغییر می کند. طبق دیاگرام دوتایی  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  شکل ۱۶ این ترکیب با درصدهای

۳-۵. بررسی اثر افزودن  $TiO_2$  بر دیرگدازی تحت بار (RUL)

شکل ۱۴ دیرگدازی تحت بار در نمونه های حاوی  $TiO_2$  و نمونه عاری از  $TiO_2$  را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود در نمونه عاری از  $TiO_2$  تغییر شکل بعد از دمای  $1670^\circ C$  اتفاق می افتد که در نمونه های حاوی ۶٪  $TiO_2$  و ۹٪  $TiO_2$  این مقدار در دماهای پایین تری مشاهده می شود.

به طور کلی کاهش ظرفیت تحمل بار در دماهای بالا تا حد بسیاری متأثر از تشکیل فلاکس و فازهای با نقطه ذوب پایین در ترکیب می باشد [۷]. وجود  $TiO_2$  در سیستم ( $Al_2O_3$  -  $CaO$  -  $TiO_2$ ) باعث تشکیل فاز CT در دماهای متوسط و تشکیل فاز AT در دماهای بالا می شود که در اثر تشکیل این دو فاز، فرآیند زینترینگ آسان و اتصالات تضعیف می گردد. در نتیجه در اثر اعمال بار ثابت، هرچقدر درصد  $TiO_2$  بالاتر رود (تا ۹٪) میزان دیرگدازی تحت بار ثابت در دمای کمتری اتفاق می افتد.

۴. نتیجه گیری

۱- تصاویر میکروسکوپی نمونه‌های پخته شده بدون  $TiO_2$  در دمای  $1400^\circ C$  نشان می‌دهد که دلیل بالا رفتن استحکام سرد، افزایش زینترپذیری ذرات بسیار ریز در زمینه است و دلیل افزایش استحکام در دمای  $1600^\circ C$  کریستالیزه شدن و رشد فازهای  $CA_6$  در داخل زمینه می‌باشد.

۲- افزودن  $TiO_2$  در ترکیب باعث تسریع فرآیند زینترینگ و در نهایت پر کردن تخلخل‌ها می‌شود که این موضوع باعث افزایش تراکم و کاهش تخلخل در ساختار می‌شود.

۳- افزودن  $TiO_2$  در ترکیب به علت انحلال  $TiO_2$  در دانه‌های آلومینا و تشکیل فاز تیالیت (AT)، تسریع در فرآیند زینترینگ و در نهایت تضعیف اتصال ذرات در دماهای بالا، تاثیر منفی بر استحکام گرم نمونه‌های پخته شده می‌گذارد.

۴- تاثیر  $TiO_2$  بر تغییرات خطی پایدار (PLC) بسیار حایز اهمیت است به طوری که در دماهای بالا تغییرات خطی نمونه‌ها را بهبود می‌دهد و در نهایت میزان شوک‌پذیری قطعات را بهتر می‌کند.

۵- آنالیز فازی نمونه‌های تهیه شده نشان داد که فازهای تشکیل شده در اثر افزودن  $TiO_2$ ، عبارتند از: کلسیم-تیانات ( $CaO.TiO_2$ ) که تشکیل آن در دمای  $900^\circ C$  شروع و تا دمای  $1472^\circ C$  تجزیه می‌شود و تیالیت ( $Al_2O_3.TiO_2$ ) که تشکیل آن از دمای  $1300^\circ C$  شروع و در دمای  $1600^\circ C$ ، به بیشینه مقدار خود می‌رسد.

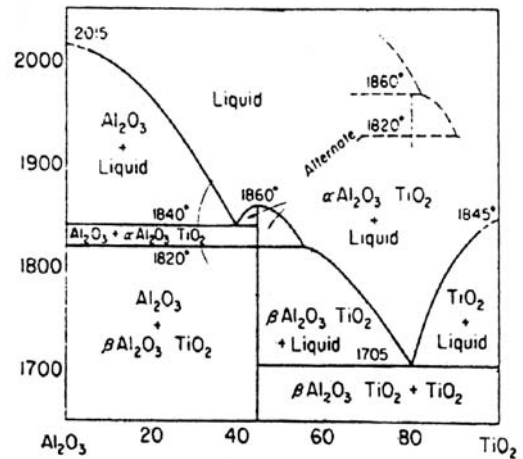
۶- تصاویر ریزساختاری از دانه‌های آلومینا، در دماهای  $1600^\circ C$  نشان می‌دهد که در اثر واکنش  $TiO_2$  با  $Al_2O_3$  مورفولوژی دانه‌های آلومینا تغییر کرده و سطح آن را گرد کرده است به طوری که لغزش ذرات بر روی هم در اثر اعمال بار راحت‌تر صورت می‌گیرد و استحکام گرم را کاهش می‌دهد.

قدردانی: ابوالحسن نجفی از کمک‌های آقای مهندس آریانیور تقدیر مینماید.

$Al_2O_3$  ۴۵ و  $TiO_2$  ۵۵ و نسبت استوکیومتری ۱:۱ به وجود می‌آید [۸].

در جدول ۱ فازهای شناخته شده موجود در نمونه‌های حاوی  $TiO_2$  در دماهای مختلف با استفاده از XRD آورده شده است. فازهای ایجاد شده در اثر افزودن  $TiO_2$  شدیداً به دما وابسته اند و معمولاً تشکیل آنها از دمای  $1000^\circ C$  شروع و تا دمای  $1600^\circ C$  ادامه دارد. همانطور که در جدول فوق مشهود است جوانه‌زنی فاز CT در نزدیکی دمای  $1000^\circ C$  از واکنش تیانیا ( $TiO_2$ ) و آلومینا ( $Al_2O_3$ ) به وجود می‌آید و در دمای  $1400^\circ C$ ، به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد [۴]. این فاز در حضور آلومینا ( $Al_2O_3$ ) در دمای حدود  $1470^\circ C$  شروع به تجزیه شدن می‌کند. در دمای حوالی  $1300^\circ C$  فاز AT از واکنش  $TiO_2$  و  $Al_2O_3$  شروع به جوانه‌زنی کرده و در دمای  $1600^\circ C$  به حد بالای خود می‌رسد [۴].

$Al_2O_3-TiO_2$



شکل ۱۶. دیاگرام دو تایی  $Al_2O_3-TiO_2$  [۹]

جدول ۱. تحولات فازی نسبت به دمای پخت در نمونه‌های حاوی  $TiO_2$

Phase فاز	مقدار فاز (Phase Content)									
	$1100^\circ C / 1rh$		$1200^\circ C / 1rh$		$1300^\circ C / 1rh$		$1400^\circ C / 1rh$		$1600^\circ C / 1rh$	
$\alpha - Al_2O_3$	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
$MgO.Al_2O_3$	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
$2CaO.Al_2O_3.6H_2O$	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-
$Al(OH)_3$	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$CaO.Al_2O_3$	-	X	X	X	X	X	-	-	-	-
$CaO.2Al_2O_3$	-	-	X	X	X	X	X	X	-	-
$CaO.6Al_2O_3$	-	-	-	-	-	-	X	X	X	X
	SP-6T	SP-9T	SP-6T	SP-9T	SP-6T	SP-9T	SP-6T	SP-9T	SP-6T	SP-9T
$CaO.TiO_2$	-	-	X	X	X	X	X	X	-	-
$Al_2O_3.TiO_2$	-	-	-	-	-	-	X	X	X	X

[2] Banerjee, S., "Monolithic Refractories Handbook", American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1998.

[3] Ishikawa, M., "Refractory Castables", Taikabutsu Overseas, 2000.

مراجع

[1] Shikano, H., "Refractories Handbook", TARJ Publications, 1998.

- [4] Funk, J.E., Dinger, D.R., "Particle Size Control for High Solid Castables", *Am. Ceram. Soc. Bull*, Vol.73, No.1, 1994.
- [5] Myhre, B., "The Effect of Particle-Size Distribution on Flow of Refractory Castables", Elkem Refractories, Internal Report, 1996.
- [6] Myhre, B., Hundvere, M., "Substitution of Reactive Alumina with Microsilica in Low Cement and Ultra Low Cement Castable", Elkem Refractories, Internal Report, 1996.
- [7] Cunha-Duncan, F.N., Bradt, R.C., "Synthesis of Magnesium Aluminate Spinels from Bauxites and Magnesia", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 85, No. 12, 1998, PP. 2995-3003.
- [8] Alper, A.M., "High Temperature Oxides", Academic Press, New York, 1971.
- [9] Sarkar, R., X Banerjee, R., "Effect of Addition of TiO<sub>2</sub> on Reaction Sintered MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spinels", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 20, 2000, PP. 2133-2141.
- [10] Perera, D.S., "Fabrication of Aluminum Titanates Castable", *British Ceramic Transactions*, Vol. 100, No. 2, 2001.
- [11] Taruta, S., Itou, Y., Takusagaw, N., "Influence of Aluminum Titanates Formation on Sintering of Bimodal Size-Distributed Alumina Powder Mixtures", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80, No. 3, 1997, PP. 551-556.
- [12] Reed-Hill, R.E., Abbaschian, R., "Physical Metallurgy Principles", Pws-Kent Publishing Company, Boston, 1973.
- [13] Chan, C.F., Huang, F.J., Ko, Y.C., "Refractoriness under Load of Alumina-Spinel Castables", *Interceram*, Vol. 46, No. 2, 1997.
- [14] Klein, C., "Manuals of Mineralogy", John-Wily, Edition 20, 1985.
- [15] Levin, E.M., Rabbins, C.R., Memuride, A.F., "Phase Diagrams for Ceramists", American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1985.