

## بررسی به کارگیری بایندهای سولفاتی به جای بایندهای فسفاتی در جرمهای مورد مصرف در پلاستر تاندیش

سید موسی سیادتی\* و احمد منشی\*\*

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۷/۶/۱۷ - دریافت نسخه نهایی: ۸۸/۴/۳۰)

چکیده - یکی از عواملی که باعث بلوکه شدن<sup>۱</sup> دو لایه کاری و دایمی تاندیش<sup>۲</sup> و در نتیجه مصرف زیاد مواد نسوز و ایجاد هزینه‌های بالایی می‌شود مواد اتصال دهنده‌ای هستند که با افزایش دما باعث ایجاد فازهای نقطه ذوب پایین مانند اغلب بایندهای<sup>۳</sup> فسفاتی مورد استفاده در صنعت می‌شوند. در دماهای بالا این بایندها، با ایجاد فازهای مذاب، باعث واکنش بین دو لایه دایمی و کاری شده که در نتیجه در قسمتهایی از تاندیش، این دو جرم در هم نفوذ کرده، به هم می‌چسبند و سبب مشکل شدن فرایند تخلیه پوسته باقیمانده و آسیب رساندن به لایه دایمی می‌شوند. در این تحقیق به بررسی استفاده از بایندهای سولفاتی همچون اسید سولفامیک، سولفات آلومینیوم، آمونیوم، منیزیم، کلسیم، سدیم و پتاسیم به جای بایندهای فسفاتی متداول مورد استفاده در ترکیب جرمهای تاندیش و تقابل بین اجزای بایندهای فسفاتی و سولفاتی با جز MgO پرداخته شده است. مطالعات ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تحلیل فازی با پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که در میان بایندهای سولفاتی مورد مطالعه سولفات منیزیم با توجه به بررسی خواص و ریزساختار بهترین گزینه است. این بایندها در دمای پایین استحکام مناسبی به جرم می‌دهد و در دمای بالا به SO<sub>3</sub> و MgO تجزیه می‌شود. SO<sub>3</sub> به صورت گاز تبخیر شده و MgO اکسید دیرگدازی است که با اکسید میزبان که معمولاً از همان جنس MgO است واکنش نمی‌دهد. ذوب نشدن و واکنش نکردن این بایندها فرایند دی اسکالینگ یا تخلیه پوسته باقیمانده را آسان و از تخریب لایه دایمی جلوگیری می‌کند و همچنین با عدم زینترینگ شدید لایه جرم پلاستر تاندیش بحث عایق بودن حرارتی آن بیشتر جلوه می‌کند.

واژگان کلیدی: لایه کاری، تاندیش، بایندها، بانددهای سولفاته، بانددهای فسفاته

\* - دانشیار

\* - کارشناسی ارشد

# Investigating Sulphate Binders Replacement for Phosphate Binders in Tundish Plasters

S.M. Siadati, and A. Monshi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology (IUT), Isfahan, 84156, Iran

**Abstract:** *One of the main reasons for the blocking and sticking of the expendable layer in tundish plaster to the permanent layer and the subsequent increase in refractory consumption and associated costs is the use of low-melting phosphate binders. At high temperatures in continuous casting of steel, phosphate binders provide low-melting point melts which cause reactions between the two consuming and permanent layers, so that deskulung becomes difficult and the permanent layer is damaged. In this work, the using sulphate binders such as sulphamic acid and sulphates of aluminum, magnesium, ammonium, sodium, potassium, and calcium are studied as substitute binders. Some of the plaster properties manipulated by these different binders, namely cold crushing strength (CCS), Bulk Density (B.D), and Apparent Porosity (AP%), were measured according to ASTM. Studies by SEM and XRD showed that magnesium sulphate would be the best selection as a binder in tundish plaster. This binder provides strength at low temperatures, but dissociates to MgO and SO<sub>3</sub> at high temperatures. SO<sub>3</sub> evaporates and MgO is an oxide with a high melting point that does not react with the host oxide, usually MgO. No melting or reaction occurred and deskulung was easy without any damage to the permanent layer.*

**Keywords:** Working layer, Tundish, Binder, Sulphate bonds, Phosphate bonds.

## ۱- مقدمه

صنعت آهن و فولاد با مصرف حدوداً ۷۰٪ مواد دیرگداز، مهمترین مصرف کننده این محصولات است [۱]. تاندیش ریخته گری پیوسته یکی از واحدهای مصرف کننده دیر گدازها در صنایع فولادسازی است. امروزه از تاندیش تنها به عنوان یک ظرف میانی برای انتقال فولاد مذاب از پاتیل به قالب ریخته گری نام برده نمی شود، بلکه آن را به عنوان آخرین مرحله ای که در آن خواص مورد نظر را می توان تامین کرد و همچنین محفظه ای برای تصفیه نهایی فولاد مذاب و کاهش آخالهای آن قبل از ورود به قالب ریخته گری می شناسند [۲ و ۳].

دیرگدازهای به کار رفته در جداره تاندیش شامل سه لایه دیرگداز با وظایف مختلف است. در لایه اول که لایه ایمنی نیز نامیده می شود از آجرهای شاموتی به منظور محافظت و نگهداری بدنه فولادی تاندیش در زیر دمای بحرانی آن در طول عملکرد تاندیش استفاده می شود. لایه دوم که لایه دایمی نامیده می شود از جرمهای ریختنی کم سیمان یا از آجرهای با میزان آلومینای بالا تشکیل شده است. در نهایت خارجیتترین لایه در داخل تاندیش لایه مصرفی یا لایه کاری است که در

حقیقت نوعی جرم دیر گداز پایه منیزیتی است. از مهمترین وظایف این لایه میتوان به موارد زیر اشاره کرد [۴]:

- ۱) جلوگیری از تخریب لایه های دیرگداز تاندیش در حین کندن مذاب منجمد شده پس از پایان فرایند ریخته گری پیوسته
- ۲) جلوگیری از تلفات حرارتی
- ۳) محافظت آجرهای لایه ایمنی از آسیبهای حرارتی و شیمیایی ناشی از تماس مستقیم با مذاب فلز
- ۴) کاهش میزان ناخالصیهای اکسیدی

پس از اعمال لایه کاری به تاندیش، تاندیش به آن ۱۲ ساعت فرصت داده می شود تا در هوا خشک شده و سپس به مدت ۳ تا ۵ ساعت در دمای ۵۰-۶۰°C حرارت داده می شود. همچنین قبل از عملکرد تاندیش و مذاب ریزی، به علت پایین بودن مقاومت به شوک حرارتی منیزیت مورد استفاده در ترکیب جرم، تاندیش به مدت ۲ تا ۳ ساعت در دمای ۱۲۵-۱۲۰°C پیشگرم می شود [۵]. عمر متداول لایه کاری تاندیش ۷ تا ۸ ذوب است که پس از گذشت این زمان لازم است لایه کاری جدیدی بر روی تاندیش اعمال شود. در حال حاضر از منیزیت به عنوان مهمترین ذرات نسوز

مصرفی در جرمهای تاندیش با حداقل میزان ۸۵٪ وزنی MgO استفاده می‌شود [۶]. در ترکیب این جرمها علاوه بر منیزیت از افزودنی‌هایی برای مقاصد خاص نیز استفاده می‌شود که از مهمترین گروه افزودنیها، بایندها، همچنین به منظور کاهش دانسیته و ایجاد خاصیت عایقی میتوان از انواع الیاف، مواد منبسط شده و نیز گلوله‌های سرامیکی تو خالی و سبک در ترکیب جرم استفاده کرد. از بنتونیت، بال کلی و میکرو سیلیس برای ایجاد پلاستیسیته کافی و بالا بردن قابلیت چسبندگی نیز در ترکیب جرم استفاده می‌شود [۷].

یکی از مشکلات مطرح موجود در استفاده از تاندیش، پدیده بلوکه شدن است که باعث ایجاد هزینه‌های بالا و مصرف زیاد مواد می‌شود. این اتفاق وقتی رخ می‌دهد که در قسمتهایی از تاندیش دو لایه کاری و دایمی در هم نفوذ کرده و به هم می‌چسبند در نتیجه، هنگام برگرداندن تاندیش، عوامل سرباره و مذاب باقیمانده به صورت قفل شده در جرم قرار گرفته و از آن خارج نمی‌شود. در این حالت به تاندیش حالت بلوکه اطلاق می‌شود.

عموماً دو عامل اصلی باعث چسبیدن دو لایه کاری و دایمی تاندیش به هم می‌شوند. یکی اینکه، در تناوبهای بالا، سرباره تقریباً تا کل ضخامت لایه کاری نفوذ کرده و با لایه دایمی واکنش می‌کند که نتیجه آن چسبیدن دو لایه به هم و مشکل کردن فرایند تخلیه پوسته باقیمانده می‌شود [۸]. عامل دوم به بایندها، سرباره و افزودنی‌های جرم برمی‌گردد، و بایندهای متداول مورد استفاده در ترکیب جرمهای تاندیش شامل سیلیکاتهای فلزات قلیایی و یا فسفاتهای فلزات قلیایی و یا ترکیبی از هر دو هستند. وجود اکسیدهای قلیایی در ترکیب این بایندها در دماهای بالا می‌تواند باعث تشکیل فاز مذاب و واکنش این فاز مذاب با لایه دایمی شود که منجر به ذوب دو لایه و بلوکه شدن آنها می‌گردد. در نتیجه این عمل، تخلیه پوسته باقیمانده لایه کاری دشوار شده و به لایه دایمی در هنگام فرایند تخلیه پوسته باقیمانده آسیب می‌رساند. تغییر ترکیب لایه دایمی که توسط ذوب دو لایه ایجاد می‌شود ضریب انبساط حرارتی سطح لایه دایمی را افزایش

می‌دهد. اختلاف به وجود آمده در میزان انبساط سطح و باقیمانده لایه دایمی، منجر به پوسته‌ای شدن لایه دایمی نیز می‌شود [۹ و ۱۰]. همچنین وجود ناخالصیها در ترکیب جرم باعث پایین آمدن دیرگدازی جرم و بلوکه شدن دو لایه می‌شود [۱۰ و ۱۱] که بدین منظور استفاده از مواد عاری از ترکیبات فلزات قلیایی می‌تواند راهگشای این مشکل باشد.

تحقیقات زیادی استفاده از سیلیکاتهای سدیم یا آب شیشه را در جرمهای تاندیش که در دماهای بالا، باعث افزایش استحکام می‌شوند گزارش کرده‌اند [۱۲-۱۵]. این بایندها با ایجاد فازهای شیشه‌ای در دماهای بالا باعث بهبود فرایند زیتترینگ<sup>۴</sup> و در نتیجه افزایش استحکام می‌شوند [۱۳ و ۱۵].

دسته دیگر از بایندهایی که شدیداً مورد استفاده قرار می‌گیرند بایندهای فسفاتی پایه سدیمی‌اند که از آن جمله می‌توان به تری پلی فسفات سدیم، منو فسفات سدیم و هگزامتا فسفات سدیم اشاره کرد.

طبیعت چند ظرفیتی اتم فسفر که منجر به اتصال متقاطع می‌شود و همچنین واکنشهای شیمیایی که بین اگریگیت‌های<sup>۵</sup> نسوز و بایندها اتفاق می‌افتد، باعث افزایش استحکام جرمهای حاوی این بایندها در دماهای پایین می‌شود، اتصالهای فسفاتی ناشی از به کارگیری این بایندها عمدتاً در محدوده دمای ۱۸۰۰-۱۰۰۰°C به تدریج به اکسیدهای سازنده فاز اتصال تجزیه می‌شوند [۱۶]. در میان این اکسیدها، اکسید شیشه ساز فسفر (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) که اصلترین جز بایندها است تا دمای حدود ۱۸۰۰°C تبخیر نشده و باعث به وجود آمدن مشکلاتی می‌شود. در دماهای بالا این اکسید با دیگر اکسیدهای آزاد شده مانند CaO و Na<sub>2</sub>O تشکیل فازهای شیشه‌ای داده و باعث زیتترینگ دو لایه کاری و دایمی به هم می‌شود. بنابراین در هر صورت با به کارگیری بایندهای فسفاتی، هر چند که این بایندها شامل فلزات قلیایی نباشد به خاطر تجزیه این بایندها و آزاد شدن اکسید فسفر که اکسید شیشه ساز قوی است و واکنش این اکسید با ناخالصیهای مثل SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O و K<sub>2</sub>O که از طریق مواد اولیه وارد می‌شود فازهای زود ذوب تشکیل شده که زیتترینگ لایه کاری و دایمی

جدول ۱- تحلیل اکسیدی منیزیت زیتری مورد استفاده

L. O. I	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	سایز دانه (mm)	دانسیته بالک (gr/cm <sup>3</sup> )
۰/۲	۰/۱	۰/۳	۰/۸	۳/۳	۴/۵	۹۱	۰-۱	۳/۳۳

اولیه اصلی استفاده شد که تحلیل اکسیدی آن در جدول (۱) نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود منیزیای انتخابی دارای مقادیر عمده ای از اکسید منیزیم به عنوان اکسید اصلی است.

از آنجایی که مهمترین هدف این تحقیق، اثر نوع بایندر مصرفی بر خواص جرم روکش تاندیش میباشد از وارد کردن سایر افزودنیها در ترکیب جرم خودداری شده تا فقط اثر افزودن بایندر بررسی شود.

برای بررسی اثر نوع بایندر بر خواص فیزیکی و مکانیکی جرم، نظیر دانسیته، تخلخل و استحکام فشاری سرد و تقابل بین اجزای بایندرهای سولفاتی و فسفاتی با جز MgO، نمونه هایی در قالب فولادی با ابعاد ۵×۵×۵cm با ترکیب ذکر شده در جدول (۲) شکل داده شد، سپس نمونه ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق خشک شده و در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲ ساعت حرارت دیدند، سپس تعدادی از نمونه ها در دمای ۱۱۰۰°C به مدت ۳ ساعت و تعدادی دیگر در دمای ۱۴۰۰°C به مدت ۳ ساعت مطابق با برنامه حرارتی مشخص در کوره الکتریکی حرارت دیدند سپس مطابق با استانداردهای ASTM C-133-97 و ASTM C-20-92 به ترتیب استحکام فشاری سرد و دانسیته و تخلخل ظاهری نمونه ها اندازه گیری شد. همچنین مطالعات فازشناسی با استفاده از روش پراش اشعه ایکس (XRD) توسط دستگاه پراش پرتو ایکس شرکت فیلیپس مدل MPD-X'PERT تحت ولتاژ ۴۰ kv و جریان ۳۰mA انجام شد و مطالعات ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل X230 شرکت فیلیپس به منظور بررسی بهتر ارتباط بین ریزساختار و خواص نمونه ها انجام گرفت.

و در نتیجه تخلیه پوسته باقیمانده مشکل را در پی دارد [۱۷]. همچنین حتی در اثر واکنشهایی که بین اگریگیت های MgO و بایندرهای فسفاتی رخ می دهد ترکیبات با نقطه ذوب پایین نظیر Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> و Mg(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> تشکیل می شود که این فازهای مذاب نیز باعث به وجود آمدن مشکلات مربوط به فرایند تخلیه پوسته باقیمانده می شود [۷].

دیده شده است که گاهی از بایندرهای آلی همچون دکسترین، نشاسته، قیر ورزینها در ترکیب جرمها استفاده میشود است اما این بایندرها به خاطر مشکلاتی چون افت شدید استحکام در محدوده دمایی ۵۰۰-۶۰۰°C و ایجاد تخلخل زیاد و کم کم کنار گذاشته شده اند. همچنین بایندرهای آلی منجر به احیای اکسید آهن در لایه دایمی و ایجاد CO شده که نهایتاً در این مورد نیز قطرات مذاب فولاد منجر به چسبندگی لایه کاری ولایه دایمی خواهد شد [۱۸].

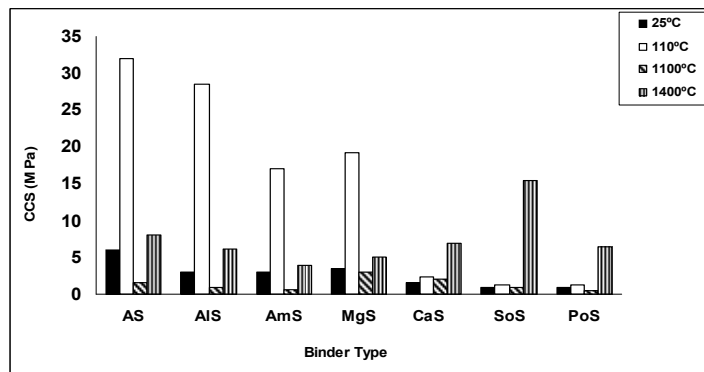
اکسید سدیم در اغلب بایندرهای مورد استفاده در ترکیب جرمها وجود دارد که علاوه بر ایجاد فازهای زود ذوب، می تواند به لایه دایمی نفوذ کرده و آلومین α را به آلومین β تبدیل کند. در اثر این تغییر فاز، تغییرات حجمی حدود ۱۵٪ به وجود می آید. این تغییر حجمی زیاد باعث پوسته ای شدن سطح لایه دایمی و کاهش استحکام آن نیز می شود [۱۸ و ۱۹]. در تحقیق حاضر بررسی مفصلی بر روی تعدادی بایندر سولفاتی برای جایگزینی این بایندرها به جای بایندرهای فسفاتی، برای کمتر کردن مشکلات مربوط به فرایند تخلیه پوسته باقیمانده تاندیش انجام شده است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از منیزیای زیتر شده ایرانی به عنوان ماده

جدول ۲- کد و درصد وزنی اجزای اصلی نمونه‌های مورد آزمایش

کد نمونه	بایندر (۴٪/وزنی)	اگریگیت نسوز (۹۶٪/وزنی)	مقدار آب لازم (%)
AS	اسید سولفامیک	MgO	۱۰
AlS	سولفات آلومینیوم	MgO	۱۱/۷
AmS	سولفات آمونیوم	MgO	۱۱
MgS	سولفات منیزیوم	MgO	۱۰
CaS	سولفات کلسیم	MgO	۱۲/۵
SoS	سولفات سدیم	MgO	۱۱/۵
PoS	سولفات پتاسیم	MgO	۱۱/۵



شکل ۱- استحکام فشاری سرد نمونه‌ها در دماهای مختلف عملیات حرارتی

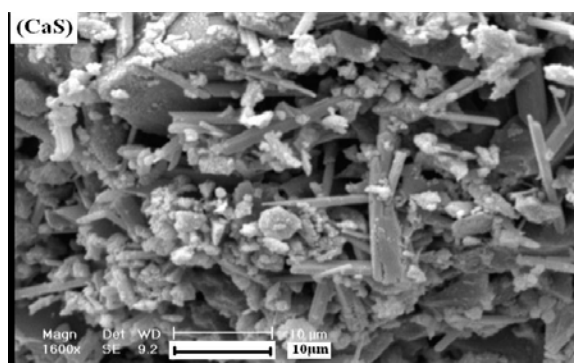
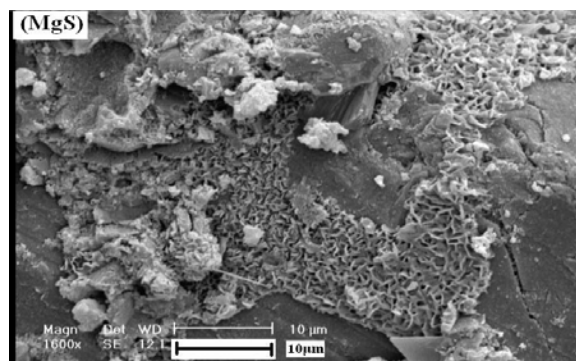
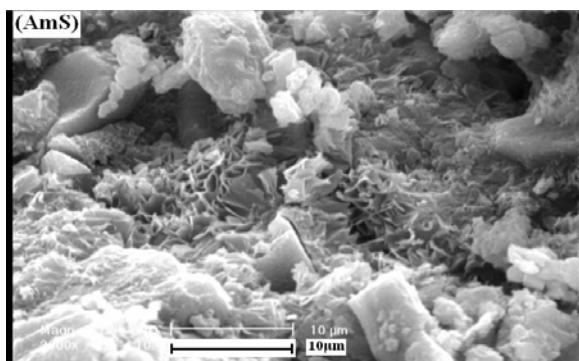
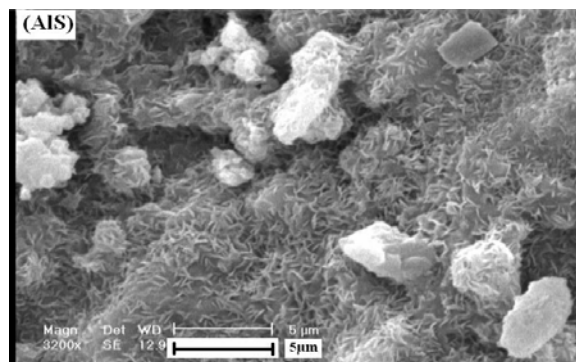
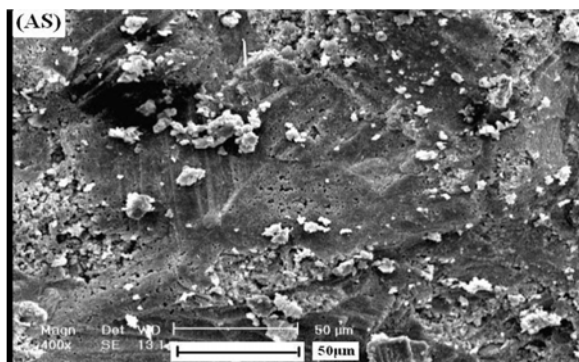
### ۳- بحث و نتایج

شکل (۱) مقادیر استحکام فشاری سرد نمونه‌ها را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود تفاوت فاحشی در مقادیر استحکام بعضی نمونه‌ها در دماهای مختلف مشاهده می‌شود. نمونه AS بالاترین استحکام را در دمای محیط دارد. این نمونه به سرعت گیرش یافت. همچنین گیرش آن با آزاد شدن گرمای نسبتاً زیادی همراه بود که این گرمای آزاد شده در زودتر خشک شدن و رسیدن به استحکام مناسب بی تاثیر نبود.

با افزایش دما و حرارت دیدن نمونه‌ها در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲ ساعت، افزایش استحکام در همه نمونه‌ها مشاهده می‌شود. در این دما، نمونه‌های AS و AIS بیشترین استحکام را دارد. مقادیر استحکام نمونه‌های MgS و AmS تقریباً نزدیک به

هم هستند. در حالی که مقادیر استحکام سه نمونه دیگر با ۴ نمونه ذکر شده تفاوت زیادی دارد.

علت استحکام زیاد نمونه‌های AS، AIS، MgS و AmS را در خاصیت اسیدی این بایندها می‌توان جستجو کرد. این بایندهای اسیدی وقتی در کنار MgO بازی قرار می‌گیرند به دلیل تمایل بالا برای واکنش، با یکدیگر به سرعت واکنش کرده و ضمن ایجاد  $Mg(OH)_2$  و ترکیبات پیچیده‌ای از اکسید منیزیوم و سولفات، باندهای مستحکم را به وجود می‌آورند که گاهی این اتصالات از لحاظ استحکام، با اتصال ناشی از سیمان سورل مطابقت می‌کند [۲۰]. باندهای سولفاته ایجاد شده از طریق جابه‌جایی ذرات نسوز در سراسر نمونه پراکنده می‌شوند به طوری که توزیع نسبتاً یکنواختی از آنها در تمام نمونه صورت می‌گیرد [۲۱].



شکل ۲- تصاویر SEM از نمونه‌های حرارت دیده در  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت

باندهای سولفات که بستگی مستقیمی به مقدار  $\text{SO}_3$  در ترکیب بایندر دارد، ربط داد به طوری که بایندر اسید سولفامیک با مقدار  $0.82/5$  وزنی  $\text{SO}_3$  (جدول ۳) که منجر به خاصیت اسیدی بیشتر آن می‌شود ( $\text{pH} \approx 3$ ) بالاترین استحکام را در بین نمونه‌ها داراست. همچنین مقدار بیشتر و ریزتر فازهای سوزنی در نمونه AIS که سبب بیشتر شدن استحکام نسبت به نمونه‌های MgS و AmS شده است را در تصاویر SEM می‌توان به خوبی مشاهده کرد. مقادیر دانسیته بالک و درصد حجمی تخلخل باز در این نمونه‌ها نیز تایید کننده تراکم یافتن خوب نمونه‌ها و در نتیجه

شکل (۲) تصاویر SEM نمونه‌ها را پس از حرارت دیدن به مدت ۲ ساعت در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. پیوستگی یکنواخت به دلیل واکنش شدید بایندر - اگریگت نسوز در نمونه AS به وضوح مشاهده می‌شود به طوری که این نمونه در نیروهای بالا به صورت ناگهانی و ترد (داخل دانه‌ای) می‌شکند. همچنین در سه نمونه AIS، MgS و AmS باندهای سولفات را به صورت سوزنهای ریز در هم رفته‌ای که باعث افزایش استحکام شده‌اند مشاهده می‌کنیم. مقدار استحکام بالای ۴ نمونه مذکور را می‌توان به مقدار

جدول ۳- مقایسه خواص مکانیکی و شیمیایی بایندهای سولفاتی در حین مصرف

SO <sub>3</sub> %	pH	$\frac{\sigma(1400^{\circ}\text{C})}{\sigma(1100^{\circ}\text{C})}$	استحکام فشاری سرد (M Pa)				فرمول شیمیایی	بایندر
			۱۴۰۰°C	۱۱۰۰°C	۱۱۰°C	۲۵°C		
۸۲/۵	۱/۳	۵/۳	۸	۱/۵	۳۲	۶	H <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> H	اسید سولفامیک
۷۰	۳/۶	۶/۲	۶/۲	۱	۲۸/۵	۳	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	سولفات آلومینیوم
۶۱	۴/۱	۵/۷	۴	۰/۷	۱۷	۳	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	سولفات آمونیوم
۶۶	۴/۴	۱/۷	۵	۳	۱۹/۳	۳/۵	MgSO <sub>4</sub>	سولفات منیزیم
۵۸	۱۱/۲	۳/۵	۷	۲	۲/۳	۱/۵	CaSO <sub>4</sub>	سولفات کلسیم
۵۶	۸/۹	۱۵/۵	۱۵/۵	۱	۱/۲	۱	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	سولفات سدیم
۴۶	۹/۴	۱۶	۶/۴	۰/۴	۱/۲	۱	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	سولفات پتاسیم

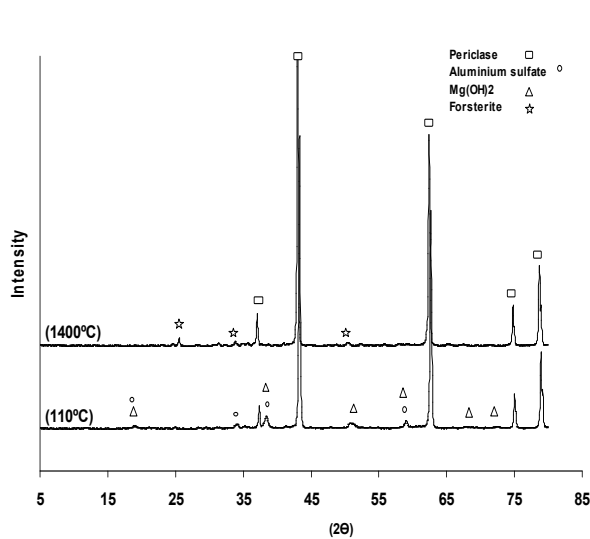
جدول ۴- مقادیر دانسیته بالک و درصد حجمی تخلخل باز نمونه‌ها در دماهای مختلف

دانسیته بالک (g/cm <sup>3</sup> )			درصد تخلخل ظاهری			نمونه
۱۴۰۰°C	۱۱۰۰°C	۱۱۰°C	۱۴۰۰°C	۱۱۰۰°C	۱۱۰°C	
۲/۴۹	۲/۵۱	۲/۶۲	۲۳/۹	۲۵/۲	۱۱/۳	AS
۲/۵	۲/۴۳	۲/۶۷	۲۸	۳۱	۱۱	AlS
۲/۵	-	۲/۶۴	۳۱	-	۱۱	AmS
۲/۵۳	۲/۵۴	۲/۶۴	۲۱	۲۲/۷	۱۱/۲	MgS
۲/۴۵	۲/۴۳	۲/۴	۲۴	۲۳	۲۴	CaS
۲/۵۱	-	-	۲۳	-	-	SoS
۲/۴۸	-	-	۲۸/۵	-	-	PoS

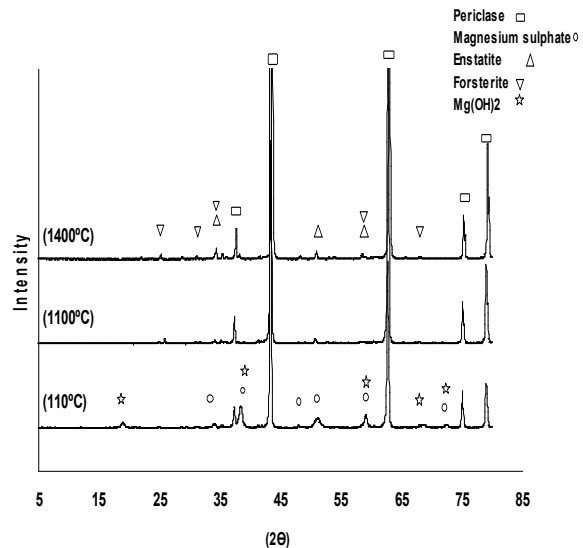
استحکام بالای آنهاست، جدول (۴).

در سه نمونه دیگر با وجود اینکه مقادیر نسبتاً زیادی SO<sub>3</sub> در ساختار بایندها وجود دارد اما به دلیل خاصیت بازی ذاتی این بایندها، هیچ‌گونه واکنش شیمیایی ما بین بایندها و ذرات آگریگیت به منظور تشکیل باندهای سولفاته و در نتیجه افزایش استحکام صورت نمی‌گیرد. نکته جالب رفتار مشابه دو بایندر سولفات سدیم و پتاسیم است که نزدیک بودن مقادیر pH این دو بایندر، تأیید کننده رفتار مشابه شان است. با افزایش دما تا ۱۱۰۰°C و نگهداری نمونه‌ها به مدت ۳

ساعت در این دما، شاهد افت نسبتاً شدید استحکام نمونه‌های با خاصیت اسیدی هستیم که مقدار این افت، به دمای تجزیه بایندر و مقدار باندهای سولفاته بستگی دارد. در نمونه AS با ۸۲/۵٪ وزنی SO<sub>3</sub> در ساختار بایندر، افت استحکام زیادی را شاهد هستیم. با افزایش دما، باندهای سولفاته این نمونه در دمای حدود ۲۰۰°C به صورت گاز SO<sub>3</sub> از نمونه خارج می‌شود. که منجر به افزایش تخلخل نمونه و کاهش استحکام می‌شود. همچنین از فرمول شیمیایی این بایندر پیداست که بقیه اجزای بایندر (H,N) نیز می‌توانند از نمونه خارج شده و بر مقدار

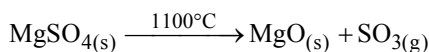


شکل ۴- مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه AIS دو دمای ۱۱۰ و ۱۱۰۰°C

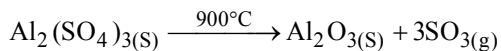


شکل ۳- مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه MgS در سه دمای ۱۱۰ و ۱۱۰۰ و ۱۴۰۰°C

به صورت زیر نشان داد [۱۶]:



چنین واکنشی برای سولفات آلومینیوم به شکل مقابل است:



از واکنش بالا نیز پیداست که حجم گازهای خروجی از نمونه AIS سه برابر حجم گازهای خروجی از نمونه MgS است. این عامل باعث به وجود آمدن تخلخل بیشتر و در نتیجه کاهش بیشتر استحکام می شود.

مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه MgS در دو دمای ۱۱۰ و ۱۱۰۰°C در شکل ۳ تایید می کند که باندهای سولفات در این نمونه به شدت کاهش یافته و در دمای ۱۴۰۰°C کاملاً این باندها از بین رفته اند. شکل های ۴ و ۵ نیز نمایانگر فازهای موجود در نمونه های به ترتیب Als و Ams هستند.

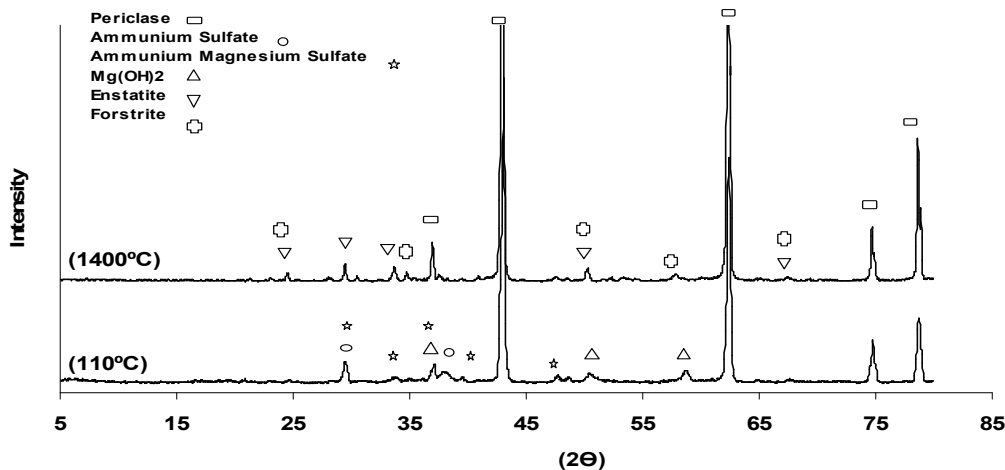
با نگهداری نمونه ها در دمای ۱۴۰۰°C به مدت ۳ ساعت، استحکام همه نمونه ها افزایش می یابد. اصلیت ترین دلیل برای این افزایش استحکام، شروع زیتتر سرامیکی نمونه ها در دماهای بالای حدود ۱۲۰۰°C است. همان طور که مشاهده می شود نمونه های MgS و Ams کمترین استحکام را در این دما دارند.

تخلخل نمونه بیفزایند.

چنین اتفاقی برای نمونه AmS نیز در ۱۰۰°C بالاتر می افتد و تمام  $\text{SO}_3$  بایندر و دیگر اجزای آن از نمونه خارج می شود. از آنجایی که دمای تجزیه این بایندر کمی بیشتر از دمای تجزیه بایندر اسید سولفامیک است، نمونه فرصت کمتری داشته تا در دماهای بالاتر از دمای تجزیه، رسیدن به دمای ۱۱۰۰°C زیتتر شود. در نتیجه مقدار استحکام این نمونه کمتر از نمونه AS است. اطلاعات جدول (۴) نیز نشان می دهد که در نمونه های با خاصیت اسیدی در اثر تجزیه باندهای سولفات مقدار تخلخل در دمای ۱۱۰۰°C نسبت به دمای ۱۱۰°C بیش از دو برابر شده است که این امر منجر به کاهش دانسیته نمونه ها می شود. در نمونه هایی که استحکام پایینی داشتند امکان اندازه گیری دانسیته و درصد حجمی تخلخل باز وجود نداشت.

دو بایندر سولفات آلومینیوم و سولفات منیزیم به ترتیب در دماهای حدود ۹۰۰ و ۱۱۵۰°C تجزیه شده وافت استحکام را سبب می شوند. به دلیل بیشتر بودن  $\text{SO}_3$  در ساختار سولفات آلومینیوم و پایتتر بودن دمای تجزیه این بایندر، افت استحکام بیشتری را نسبت به نمونه شامل سولفات منیزیم شاهدیم. تجزیه سولفات منیزیم را می توان





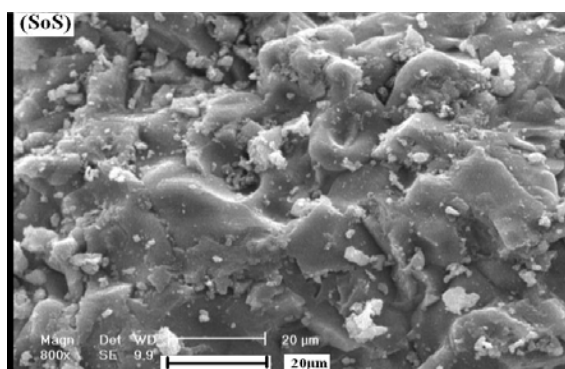
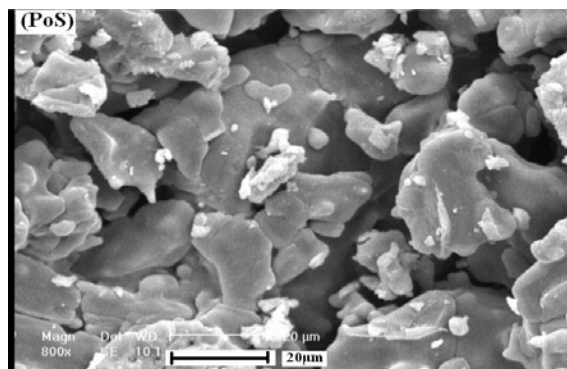
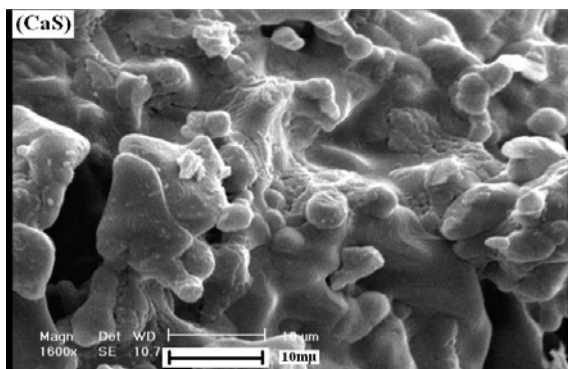
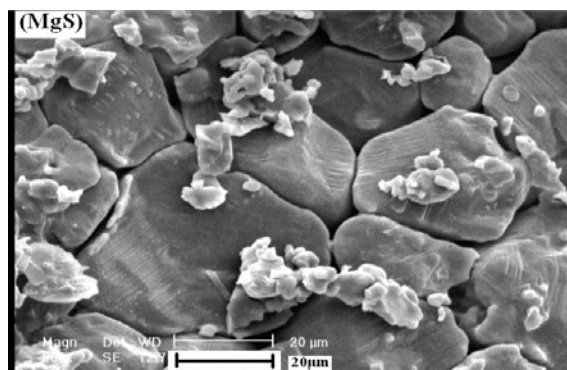
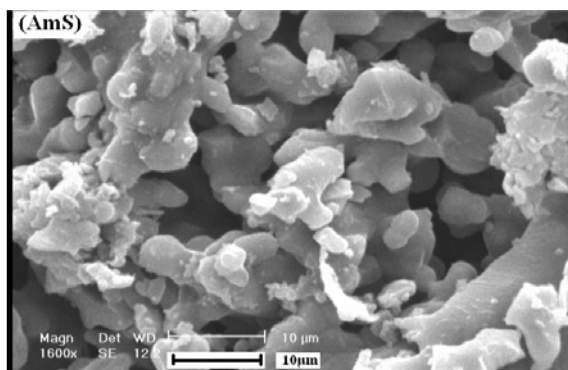
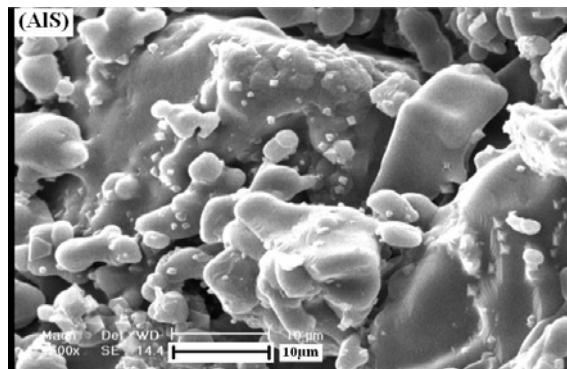
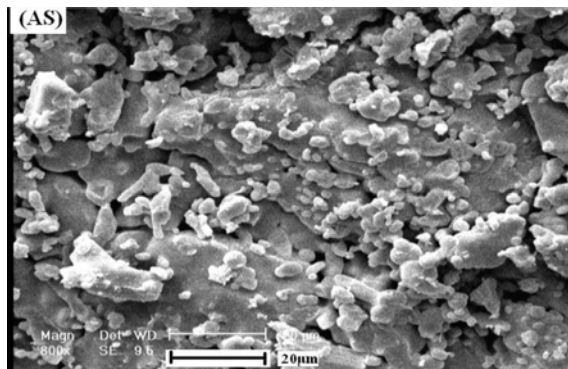
شکل ۵- مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه AMS در دو دمای ۱۱۰°C و ۱۴۰۰°C

بیشترین تاثیر را به خاطر دو اکسیدگداز  $\text{Na}_2\text{O}$  و  $\text{K}_2\text{O}$  در افزایش زیتترینگ قطعه دارند و همچنین سولفات منیزیم به دلیل نداشتن ناخالصیهای گداز آور کمترین تاثیر را در افزایش استحکام نمونه در دماهای بالا دارد. به عبارت دیگر مقدار افزایش استحکام نمونه MgS در دمای  $1400^\circ\text{C}$  بیشتر مربوط به افزایش دما و زیتترینگ سرامیکی است تا زیتترینگ در اثر فازهای مذاب، اما در سایر نمونهها فاز مذاب تشکیل شده باعث افزایش استحکام در این دما نسبت به دمای  $1100^\circ\text{C}$  می شود. مقایسه الگوی XRD از نمونه CaS در دو دمای  $110^\circ\text{C}$  و  $1400^\circ\text{C}$  نیز نشان می دهد که بایندر سولفات کلسیم تا این دما تجزیه نشده و در نمونه باقی می ماند. این بایندر در دمای حدود  $1450^\circ\text{C}$  به صورت لعاب سفید رنگی ذوب می شود، چنانکه در تصویر SEM شکل (۶) ذوب شدن این بایندر و در برگرفتن ذرات نسوز که منجر به افزایش استحکام شده است به وضوح مشاهده می شود. برای مقایسه خواص بایندرهای فسفاتی متداول مورد استفاده در ترکیب جرمها با بایندرهای سولفاتی مورد آزمایش، آزمایشات مشابهی بر روی سه بایندر هگزامتافسفات سدیم (HMP)، تری پلی فسفات سدیم (TPP) و مونو سدیم فسفات (MSP) نیز صورت گرفت تا مقایسه این بایندرها در شرایط آزمایشگاهی یکسان راحت تر و بهتر انجام شود. چنانکه از شکل (۸) پیداست این بایندرها در دماهای بالای

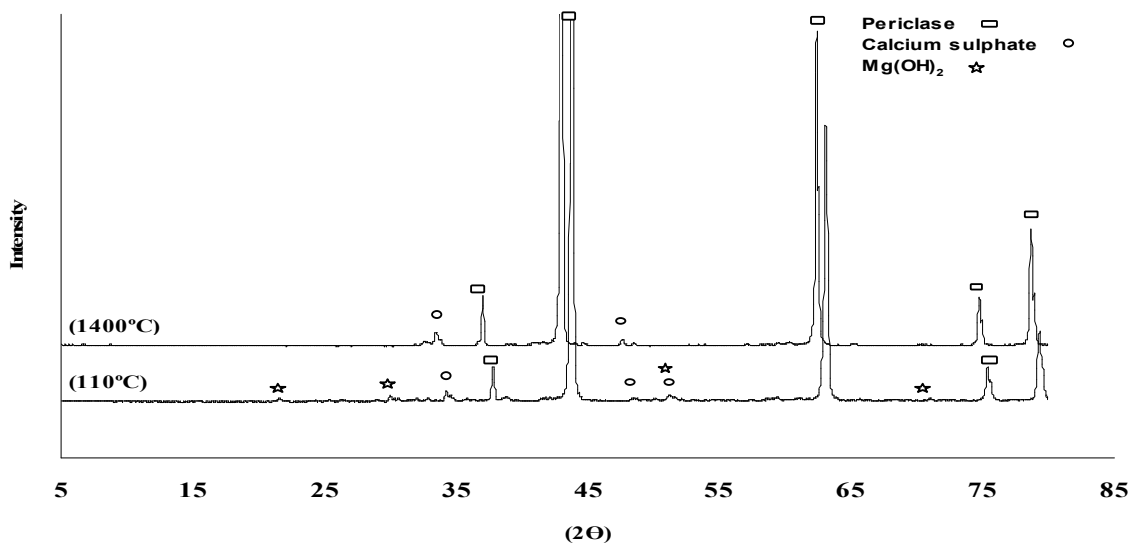
دلیل استحکام نسبتا کم نمونه MgS در تصویر SEM شکل (۶) نیز مشخص است. همان طور که مشاهده می شود هیچ گونه فاز مذابی بین دانه های منیزیت مشاهده نمی شود. اما در سایر نمونهها مقداری فاز مذاب که بین دانه ها روان شده و آنها را در بر گرفته، مشاهده می شود.

در نمونه AIS،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  باقیمانده از تجزیه سولفات آلومینیوم با MgO و ناخالصیهای وارد شده از منیزیت مانند  $\text{SiO}_2$  واکنش کرده و فازهای مذاب را به وجود آورده که استحکام را افزایش داده است. الگوی XRD نمونهها در دمای  $1400^\circ\text{C}$  نشان می دهد که مقداری انستاتیت ( $\text{MgSiO}_3$ ) و فورستريت ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) در اثر وجود ناخالصیها تشکیل می شود که تا حدودی به افزایش استحکام کمک می کند.

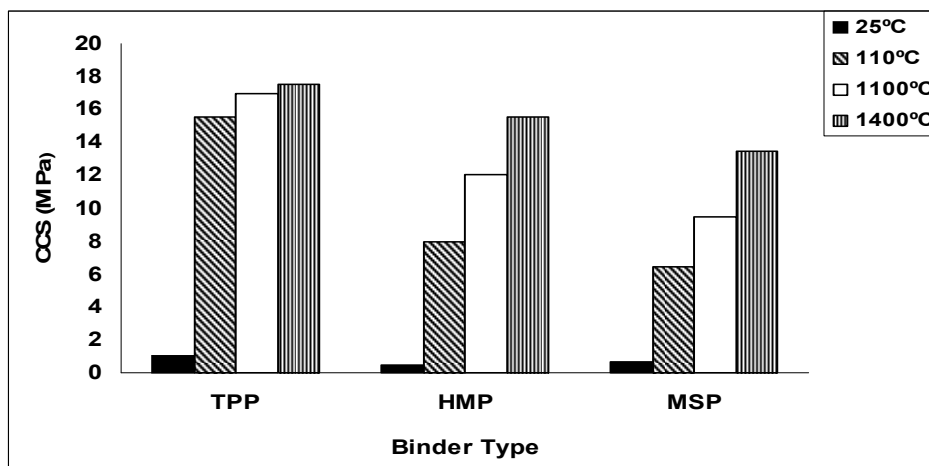
تصویر SEM از نمونه SoS (با بالاترین استحکام در دمای  $1400^\circ\text{C}$ ) نشان می دهد که مرز دانه ها به طور کامل از بین رفته و دانه ها در یکدیگر نفوذ کردند، دلیل این نفوذ زیاد و یکی شدن دانه ها حضور اکسید سدیم در ترکیب بایندر است که در دماهای بالا با خاصیت زودگدازی خود باعث زیتتر شدن دانه ها می شود. چنین حالتی برای نمونه PoS اما با شدت کمتری صورت گرفته است، در اینجا اکسید پتاسیم نقش گداز آوری را ایفا می کند. با مقایسه مقدار  $\frac{\sigma(1400^\circ\text{C})}{\sigma(1100^\circ\text{C})}$  نمونه ها، جدول (۳) مشخص می شود که بایندرهای سولفات پتاسیم و سولفات سدیم



شکل ۶- تصاویر SEM نمونه‌های حرارت دیده در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت.



شکل ۷- مقایسه الگوی پراش نمونه CaS در دو دمای ۱۱۰°C و ۱۴۰۰°C

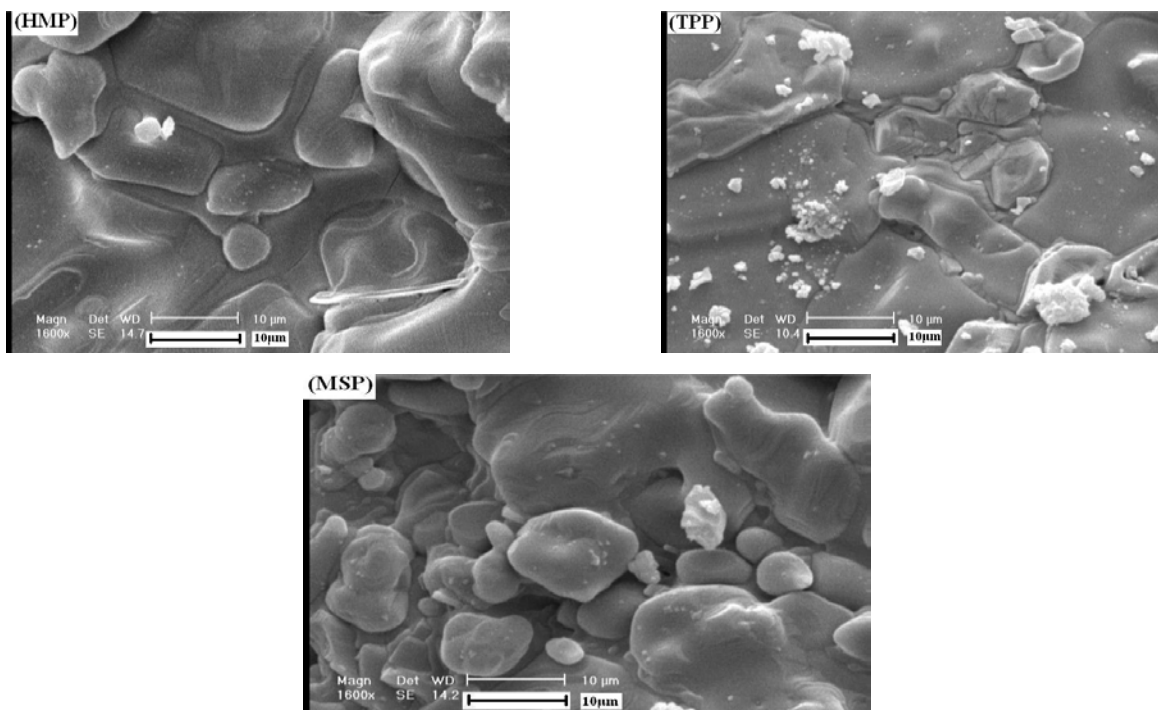


شکل ۸ - مقایسه استحکام فشاری سرد نمونه‌های فسفاتی در دماهای مختلف

بالایی که ایجاد می‌کند، دارد. در ترکیب همه نمونه‌ها مقدار کافی  $P_2O_5$  وجود دارد. حال بایندری که در ترکیب آن مقدار  $Na_2O$  بیشتری وجود داشته باشد، پتانسیل بالاتری برای ایجاد فازهای مذاب و بالا بردن استحکام دارد. همچنین در اثر واکنش بایندر فسفاتی با زمینه نسوز ( $MgO$ ) ترکیبات زود ذوبی نظیر  $Mg_3(PO_4)_2$  با نقطه ذوب  $1357^\circ C$  و  $Mg(PO_3)_2$  با نقطه ذوب  $1165^\circ C$  تشکیل می‌شود شکل (۱۰)، که این فازهای مذاب نیز باعث افزایش زیتترینگ قطعه و در نتیجه افزایش استحکام می‌شوند [۷].

$1000^\circ C$  استحکام زیادی را ارائه می‌کنند که با توجه به زیتترینگ شدید ناشی از استفاده از این بایندها خاصیت عایقی جرم پلاستر نیز کاهش یافته و در نتیجه برای این کاربرد مطلوب نیستند. تصاویر SEM از این سه نمونه در شکل (۹) نشان می‌دهد که چگونه فازهای مذاب حاصل از این بایندها در دمای بالا باعث اتصال قوی ذرات به هم شده‌اند.

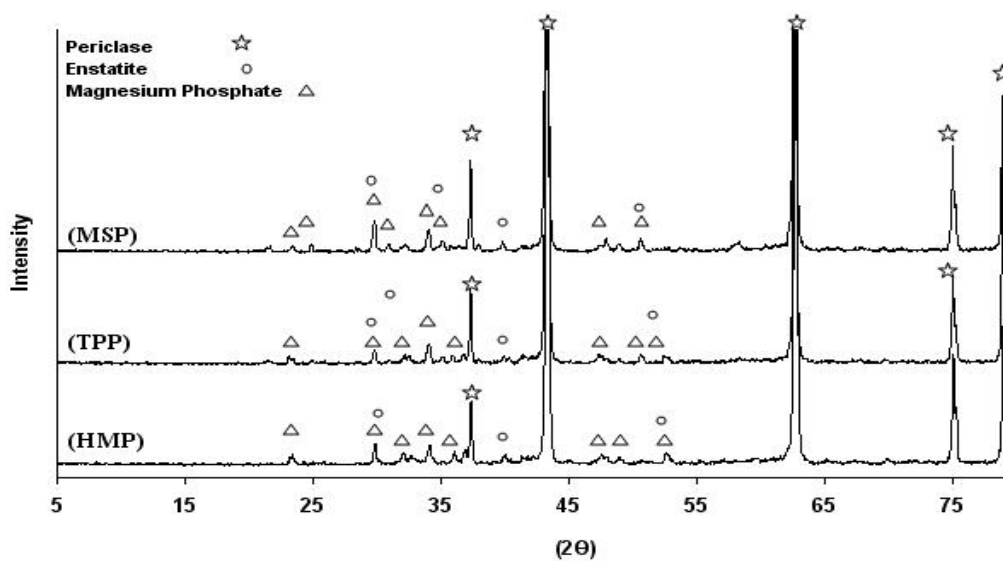
جدول (۵) و تصاویر SEM از این نمونه‌ها نشان می‌دهد که مقدار اکسید سدیم در ترکیب بایندر نقش موثرتری را در افزایش استحکام نسبت به اکسید فسفر، به علت گدازآوری



شکل ۹- تصاویر SEM نمونه‌های فسفاتی بعد از حرارت دیدن در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت

جدول ۵ - اطلاعات شیمیایی بایندهای فسفاتی مورد آزمایش

بایندر	فرمول شیمیایی	$\text{P}_2\text{O}_5\%$	$\text{Na}_2\text{O}\%$
هگزامتافسفات سدیم	$(\text{NaPO}_3)_6$	۶۰/۶	۳۹/۴
تری پلی فسفات سدیم	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	۵۷/۶	۴۲/۱
مونو سدیم فسفات	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	۷۴/۲	۲۵/۸



شکل ۱۰- الگوی XRD نمونه‌های فسفاتی بعد از حرارت دیدن در  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت

## ۴- نتیجه گیری

این حیث مناسب ارزیابی شد. این بایندر استحکام نسبتا بالایی را در دماهای پایین به ارمغان می آورد، همچنین در دماهای میانی (دمای پیشگرم تاندیش) به دلیل تجزیه کمتر، افت استحکام کمتری دارد و در دماهای بالاتر به دلیل اینکه هیچ گونه فاز مذابی را در ترکیب ایجاد نمی کند از زینترشدن بیش از حد جرم جلوگیری کرده و در نتیجه باعث می شود فرایند تخلیه پوسته باقیمانده راحتتر و بدون آسیب رساندن به لایه دایمی صورت گیرد. همچنین چون خروج سولفاتها از ترکیب جرم در دماهای میانی و در هنگام پیشگرم تاندیش (قبل از مذاب ریزی) صورت می گیرد، هیچ گونه تغییر در ترکیب شیمیایی فولاد رخ نمی دهد.

در بایندهای سولفاتی با خاصیت اسیدی، هرچه مقدار  $SO_3$  در ترکیب بایندر بیشتر باشد، خاصیت اسیدی بایندر بیشتر شده و باندهای مستحکمتری را در دماهای پایتتر ایجاد می کند. اما در دماهای بالا (مثل دمای پیشگرم تاندیش قبل از عملکرد)، چنین بایندری به دلیل تجزیه بیشتر باندهای سولفاته و ایجاد تخلخل بیشتر، استحکام کمتری را ارائه می کند. مناسبترین بایندها برای استفاده در ترکیب جرمهای تاندیش باید دارای این خاصیت باشند که در دماهای پایین استحکام مناسبی را به وجود آورند و در دماهای بالا باعث زینترینگ شدید لایه کاری و بلوکه شدن دو لایه نشوند. با توضیحات بالا، بایندر سولفات منیزیم در بین بایندهای مورد مطالعه، از

## واژه نامه

- |             |              |              |
|-------------|--------------|--------------|
| 1. blocking | 3. binder    | 5. aggregate |
| 2. tundish  | 4. sintering |              |

## مراجع

1. Kataoka, S. I., "Refractories for Steelmaking in Japan," *Unitecr93 Conference. Proceeding*, pp. 1-27, Brazil, 1993.
2. Mazumdar, D., and Guthirw, R. I. L., "The physical and Mathematical Molding of Continuous Casting Tundish System," *ISIJ International*, Vol. 39, pp. 524-530, 1991.
3. Roush, J. E., "Effect of an Alternative Tundish Configuration Product Clean Less," *Steelmaking Conference Proceedings*, Vol. 78, pp. 559-561, 1995.
4. Johnson, H., and Hallum, G., "The Effect of Hot Pressing During Casting on Heat Transfer Through Sprayed and Dried Vibratable Tundish Linings," *44<sup>th</sup> International Colloquium on Refractories*, Aachen, 2001.
5. Andreas, P., "Tracing the Origin of Oxide Inclusions in Continuously Casted Steel Using Stable Oxygen Isotopes-An Interdisciplinary Approach," *Ph. D. Thesis*, Bonn, 2000.
6. Akselrod, L. M., Egorov, V., and Goryacheva, Z. E., "Mixture of a Base Composition: Consumable Lining of Tundish Ladles of Continuous Casting Machines," *Journal of Refractories and industrial Ceramics*, Vol. 37, No. 3-4, PP. 28-30, 1996.
7. Banerjee, S., *Monolithic Refractories, A Comprehensive Handbook*, Whesterwille, Ohio, American Ceramic Society, 1998.
8. Wu, J. A., and Yang, H. Y., "Petrographic Investigation of MgO-Based Tundish Coating Material Before and after Service," *British Ceramic Transaction*, Vol. 25, pp. 58-87, 1998.
9. Suk, M. O., Jo, S. K., and Kim, J. S., "Discharging properties of Tundish Slag Improved Hot-Tundish Recycling Proess," *Journal of Steel Reaearch*, Vol. 73, pp. 194-202, 2002.
10. Dody, J. A., Rumpeltin, J., and Charles, "Lightweight Sprayable Tundish Lining Composition," US Patent 5602063, 1997.
11. Paraskevi, G. L., and Christos, G. K., "Composition of Periclase and Calcium-Silicate Phases in Magnesite Refractories Drived from Natural Microcrystalline Magnesite," *Journal American Ceramic Society*, Vol. 86, No. 6, pp. 1568-1574, 2005.
12. Khoroshavin, L. B., and Perpelitsyn, A., "Binders of the New Generation," *Jornal of Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 41, Nos. 9-10, pp. 309-312, 2000.
13. Yousheng, L., Xiaoyun, Y., Jianghua, G., and Nan, L., "Magnesia Based Dry Vibrating Mix for Tundish," *Proceeding of ISR*, pp. 242-245, 2007.
14. Savchenko, Yu. I., Tabatchikova, S. N., Stepanova, I. A., Solodova, L. I., Perpelitsyn, V. A., Karpov, N. D.,

- and Andryushchenko, A. I., "A Magnesiosilicate Lining for Continuous Casting Machine Tundish Lining," *Refractories for Consumer*, No. 2, pp. 48-51, 1990.
15. Materikin, Y. V., and Molochkov, V. A. ," Refractory Linings of the Tundish of Continuous Billet Casting Machines (A Review), *Refractories for Consumer*, No. 1, pp. 51-57, 1983.
16. Stephen, C. C., and Gordon, L. B., *Handbook of Industrial Refractories Technology*, Noyes Publication Company, 1992.
17. Rezaie, H. R., Arianpoor, F., Naghizadeh, R., and Kazemi, F., "An Evaluation of the Effect of Different Phosphate Binders on the Properties and Microstructure of Tundish Coating Refractories," *49<sup>th</sup> International Feuerfest kolloquium*, pp. 203-206, Aachen, 2006 .
18. Stendera, J. W., "The Basic of Tundish Slurry Spray," *Refractories Applications and News*, Vol. 7, No. 6, pp. 26-31, 2002 .
19. Barker, B. J., " Basic Tundish Flux Composition for Steelmaking Processes," US Patent 6,179,895 B1, 2001 .
۲۰. محمودیان، ط. (ترجمه)، مواد دیرگداز (سرامیکهای دیرگداز)، انتشارات جانان، تهران، ۱۳۷۸.
21. Nagle, D. C., McCall, M. T., and Kim, I. H. ,"Refractory Composition Based on Magnesium Oxide and a Sulphamic Acid Binder," European Patent Application, 83302362. 5., 1983.