

## سنتز و مشخصه‌یابی پودر قالب بدون فلورین حاوی ترکیبات سرامیکی نظیر

## اکسیدهای تیتانیوم، بور، روی و سدیم

احمد رضا عارف پور\*، احمد منشی، ابراهیم کرمان، اکبر چمی

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

\* arefpour.a@gmail.com

## چکیده:

در این تحقیق هدف سنتز و مشخصه‌یابی یک پودر قالب بدون فلورین با استفاده از ترکیبات سرامیکی نظیر اکسیدهای تیتانیوم، بور، روی و سدیم می‌باشد. بدین منظور در این تحقیق، ۱۲ نمونه پودری با استفاده از ترکیباتی نظیر اکسیدهای تیتانیوم، بور، سیلیسیم، سدیم، روی، لیتیم، کلسیم، منیزیم، منگنز، پتاسیم، فلورین و کلینکر سیمان پرتلند تهیه گردید. به منظور مشخصه‌یابی نمونه‌های آزمایشگاهی از آزمایش‌های ویسکومتر شیاری، الگوی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز حرارتی هم‌زمان در این تحقیق استفاده گردید. نتایج مطالعات نشان داد که با تشکیل فازهایی نظیر ژلنت، آکرامنیت، نفلین، پروسکایت،  $B_2SiO_5$  و  $Na_2ZnSiO_4$  تشکیل ذرات کریستالی در زمینه شیشه و مطابقت دماهای ذوب و تبلور نمونه بدون فلورین با پودر اصلی، یک پودر قالب بدون فلورین با استفاده از اکسیدهای تیتانیوم، بور، روی و سدیم سنتز و مشخصه‌یابی گردید. این پودر در مقیاس آزمایشگاهی ساخته شد و دارای گرانبروی، تبلور، بسیار مشابهی با پودر اصلی بود. این نمونه از پودر قالب بدون فلورین می‌تواند جایگزین مناسبی برای پودر قالب اصلی باشد.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۲ خرداد ۱۳۹۶

پذیرش: ۵ آذر ۱۳۹۶

## کلید واژه:

پودر قالب بدون فلورین، گرانبروی، دمای ذوب، دمای تبلور، ترکیبات سرامیکی

## ۱- مقدمه

در صنعت ریخته‌گری مداوم فولاد به منظور تولید محصولات بهینه، پودرهای قالب کاربرد زیادی دارند. مهمترین وظیفه پودرهای قالب روانسازی بین دیواره‌های قالب و پوسته منجمد شده فولادی می‌باشد که فلورین در این مورد نقش مهمی را ایفا می‌نماید. از طرفی نشر مواد فرار شامل ترکیب‌های فلورایددار باعث آلودگی محیط زیست می‌شود [۱].

پودرهای قالب به طور عمده از اکسیدهای سرامیکی نظیر اکسید کلسیم، سیلیسیم، آلومینیوم و سدیم با مقدار کمی فلورین و کربن تشکیل شده‌اند [۱]. این پودرها در فرآیند ریخته‌گری مداوم تختال‌های فولادی به منظور حفاظت فلز مذاب از اکسیداسیون، جلوگیری از اتلاف حرارت، روانسازی و ... کاربرد دارند [۵-۲]. بسیاری از خواص فیزیکی این پودرها نظیر گرانبروی، دمای تبلور و دمای ذوب وابسته به ترکیب شیمیایی آنها می‌باشد. در میان تمامی ترکیب‌های



منظور در این تحقیق از آزمایش‌های ویسکومتر شیاری، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون حرارتی هم‌زمان (STA) استفاده گردید و نتایج بهینه ارائه شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق از کلینکر سیمان پرتلند به دلیل میزان پایین‌تر بودن درصد گوگرد موجود در آن به عنوان ترکیب پایه در ساخت نمونه‌های آزمایشگاهی استفاده شد. سایر مواد اولیه استفاده شده در این پژوهش ترکیباتی نظیر سیلیس ( $\text{SiO}_2$ )، کربنات سدیم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )، فلورین ( $\text{CaF}_2$ )، اکسید بور ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )، اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ )، اکسید روی ( $\text{ZnO}$ )، اکسید منیزیم ( $\text{MgO}$ )، اکسید منگنز ( $\text{MnO}$ ) و کربنات کلسیم ( $\text{CaCO}_3$ ) بودند.

### ۲-۲- روش‌های انجام آزمایش

در این تحقیق از یک نوع پودر قالب سرعت بالا مورد استفاده در فرآیند ریخته‌گری مداوم فولاد ساخت کشور ایتالیا به عنوان مرجع استفاده گردید. (جدول ۱). از آنجایی که کربن در این پودر تأثیری بر روی گرانیروی و تبلور پودر قالب ندارد، به منظور بررسی دقیق‌تر و بهینه‌تر گرانیروی و تبلور نمونه‌های آزمایشگاهی، پودر قالب ذکر شده در دمای  $750^\circ\text{C}$  به مدت زمان ۲۴ ساعت دگرپوره گردید.

آنالیز XRF آن مطابق با جدول ۲ می‌باشد. با توجه به نسبت اکسید کلسیم به اکسید سیلیسیم پودر قالب که برابر  $0/94$  است ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0/94$ ) و با توجه به مقادیر جداول ۱ و ۲، ۱۲ نمونه پودری بر اساس مواد اولیه ذکر

تشکیل دهنده پودرهای قالب، فلورین به دلایل تکنیکی خاصی نظیر تاثیر بر کاهش دمای ذوب، گرانیروی و ایجاد ذرات کریستالی فاز کاسپیدین در فیلم سرباره مذاب جریان یافته در فضای میان پوسته فولادی منجمد شده و قالب مسی، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶-۱۰]. اما انتشار ترکیب‌های سمی نظیر HF به دلیل حضور فلورین و خوردگی تجهیزات و اسیدی شدن آب‌های سرد کننده، یک معضل زیست محیطی بوده و این امر سبب شده است تا جایگزین ساختن فلورین با ترکیب‌های غیر مضر نظیر اکسید تیتانیوم یکی از موضوع‌های مورد توجه در زمینه پودرهای قالب در سال‌های اخیر باشد [۱۱-۱۵].

بر اساس تحقیقات انجام شده در سال‌های اخیر توسط ون و همکارانش با افزودن ۶-۱ درصد وزنی اکسید تیتانیوم به ترکیب شیمیایی پودر قالب باعث کاهش گرانیروی و در مقادیر بالاتر باعث افزایش گرانیروی پودر قالب می‌گردد. همچنین اکسید لیتیم در مقادیر کمتر از ۲ درصد وزنی باعث کاهش گرانیروی می‌گردد. افزودن مقادیر بین ۱۰-۲ درصد وزنی اکسید بور، باعث کاهش گرانیروی پودرهای قالب می‌شود. تحقیقات در سال‌های اخیر نشان داد که استفاده از مقادیر کمتر از ۲ درصد وزنی اکسید بور در ترکیب شیمیایی پودر قالب باعث ایجاد یک گرانیروی ایتیم و قابل قبول پودر قالب شده و استفاده از مقادیر بالاتر از ۱۰ درصد وزنی اکسید بور باعث افزایش گرانیروی پودر قالب می‌گردد [۱۶-۱۸].

در این پژوهش، هدف سنتز و مشخصه‌یابی یک نمونه آزمایشگاهی از پودر قالب بدون فلورین با استفاده از تلفیقی از ترکیبات اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ )، اکسید بور ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )، اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) و اکسید سدیم ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) بود. بدین



شده ساخته شد. ترکیب شیمیایی این نمونه‌ها بر اساس اساس چند دقیقه آسیاب‌کاری (حدود ۳ دقیقه) مخلوط و درصد وزنی در جدول ۳ آورده شده است. مواد اولیه بر آماده سازی شدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی پودر اصلی

Chemical composition	Weight percentage
LOI	15- 18
C <sub>(total)</sub>	7-9
C <sub>(free)</sub>	4.5 – 6.5
SiO <sub>2</sub>	28 – 29.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 – 2.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 – 5
CaO	26 – 28
MgO	5 – 6
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	6 – 8
MnO	4 – 6
F <sup>-</sup>	3 – 4
S	< 0.3
H <sub>2</sub> O (120°C)	< 0.8

جدول ۲- آنالیز XRF پودر اصلی دکربوره شده

Chemical composition	Weight percentage
CaO	35.99
SiO <sub>2</sub>	31.06
Na <sub>2</sub> O	8.78
MnO	5.95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.59
MgO	5.58
F <sup>-</sup>	4.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.67
SO <sub>3</sub>	0.387
TiO <sub>2</sub>	0.275
K <sub>2</sub> O	0.199
LOI*	0.63



جدول ۳- ترکیب شیمیایی نمونه‌های آزمایشگاهی ساخته شده بر اساس درصد وزنی.

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	F <sup>-</sup>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	ZnO	C	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S
V <sub>10</sub>	36.63	33.12	2.62	1.52	6.31	5.92	9.15	2.12	0.35				2.25		0.004
V <sub>11</sub>	36.36	33.76	2.67	1.55	6.43	6.03	9.33	1.08	0.36				2.42		0.004
V <sub>12</sub>	36.07	34.43	2.72	1.6	6.56	6.15	9.51		0.36				2.6		0.004
S <sub>4</sub>	31.71	32.9	2.6	1.51	6.27	5.88	9.09	0.53	1.93	5.27	0.42		1.9		0.004
S <sub>5</sub>	31.71	32.9	2.6	1.51	6.27	5.88	9.09	0.53	0.35	5.27	0.42	1.58	1.9		0.004
S <sub>6</sub>	31.71	32.9	2.6	1.51	6.27	5.88	9.09	0.53	0.35	5.27	0.42		1.9	1.58	0.004
V <sub>13</sub>	32.08	32.5	2.57	1.5	6.19	5.81	8.98	1.04	2.42	5.2			1.71		0.004
V <sub>14</sub>	32.72	33.14	2.62	1.52	6.31	5.92	9.16	1.06	0.35	5.3	0.11		1.78		0.004
V <sub>15</sub>	31.7	32.9	2.6	1.5	6.26	5.87	9.08	0.53	0.35	5.26	0.1	2.1	1.8		0.004
W <sub>10</sub>	30.93	32.9	1.51	2.6	6.3	5.9	10.22		0.35	4.2		2.1	1.97	1.05	0.004
W <sub>11</sub>	30.93	32.9	1.51	2.6	6.3	5.9	10.22		0.35	3.2		3.2	1.97	1.05	0.004
W <sub>12</sub>	30.93	32.9	1.51	2.6	6.3	5.9	10.22		0.35	2.2		4.2	1.97	1.05	0.004

## ۲-۴- بررسی تبلور

در این تحقیق به منظور مشخصه‌یابی و بررسی تبلور نمونه‌ها از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون حرارتی هم‌زمان (STA) استفاده گردید.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مقایسه گرانیروی

#### ۳-۱-۱- بررسی اثر اکسید کلسیم (CaO)

به منظور بررسی اثر اکسید کلسیم بر گرانیروی پودر قالب با استفاده از کربنات کلسیم در این تحقیق نمونه‌های V<sub>10</sub>، V<sub>11</sub>، V<sub>12</sub> با هدف کاهش و حذف فلورین و افزایش و جایگزینی کربنات کلسیم به جای فلورین آماده گردید. نمونه V<sub>10</sub> شامل ۴ گرم فلورین و ۴ گرم کربنات کلسیم بود.

در شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از پودر شاهد و پودرهای تحقیقاتی آورده شده است که مورفولوژی و میانگین اندازه ذرات پودرها را نشان می‌دهد.

### ۲-۳- بررسی مقایسه گرانیروی

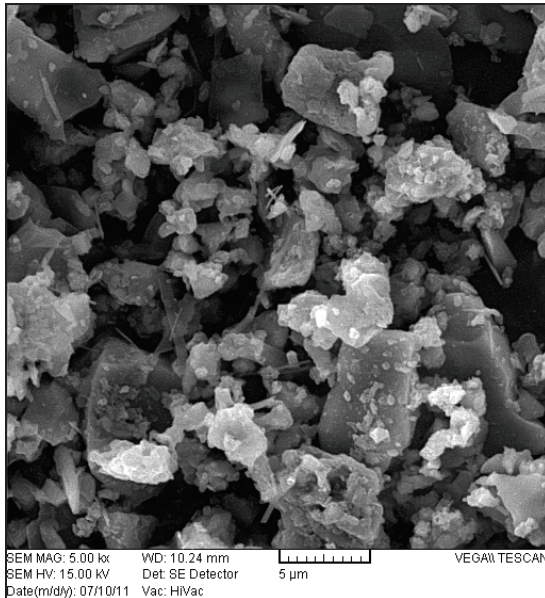
این آزمون با استفاده از کوره دما بالا و ویسکومترهای شیاری به منظور مقایسه گرانیروی نمونه‌های آزمایشگاهی با گرانیروی پودر شاهد انجام شد؛ بدین ترتیب که نمونه‌ها به صورت قرص شکل در ویسکومتر شیاری قرار داده شد و ویسکومتر درون کوره قرار داده شد.

دمای کوره ابتدا در دمای ۴۰۰°C پیشگرم شد و نمونه‌ها ۱ ساعت در این دما پیشگرم گردید. در نهایت دمای کوره تا دمای ۱۲۰۰°C افزایش داده شد. در این دما نمونه‌ها بر روی ویسکومتر شیاری ذوب شدند و گرانیروی آنها با همدیگر قابل مقایسه بود.

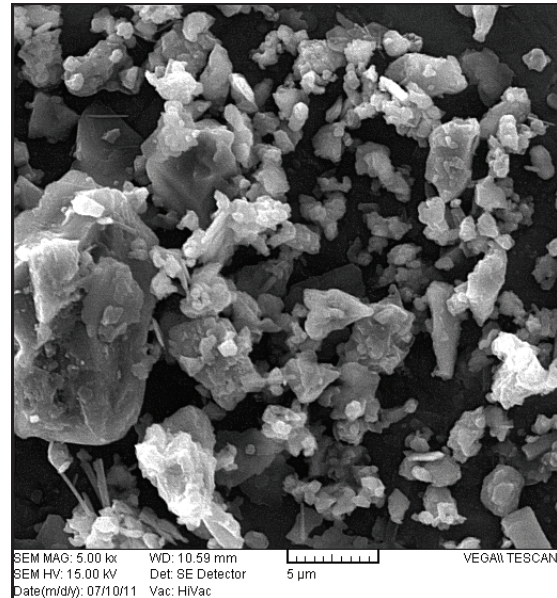


در جدول ۳ آورده شده است و با مقادیر فوق تطابق دارد. همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، گرانروی هر سه نمونه در مقایسه با گرانروی پودر شاهد افزایش یافته است.

نمونه  $V_{11}$  شامل ۲ گرم فلورین و ۵ گرم کربنات کلسیم بود. نمونه  $V_{12}$  شامل ۶ گرم کربنات کلسیم بود و حذف فلورین در این نمونه انجام گردید. درصد وزنی این سه نمونه



ب



الف

شکل ۱- (الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پودر شاهد، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از پوره‌های تحقیقاتی.

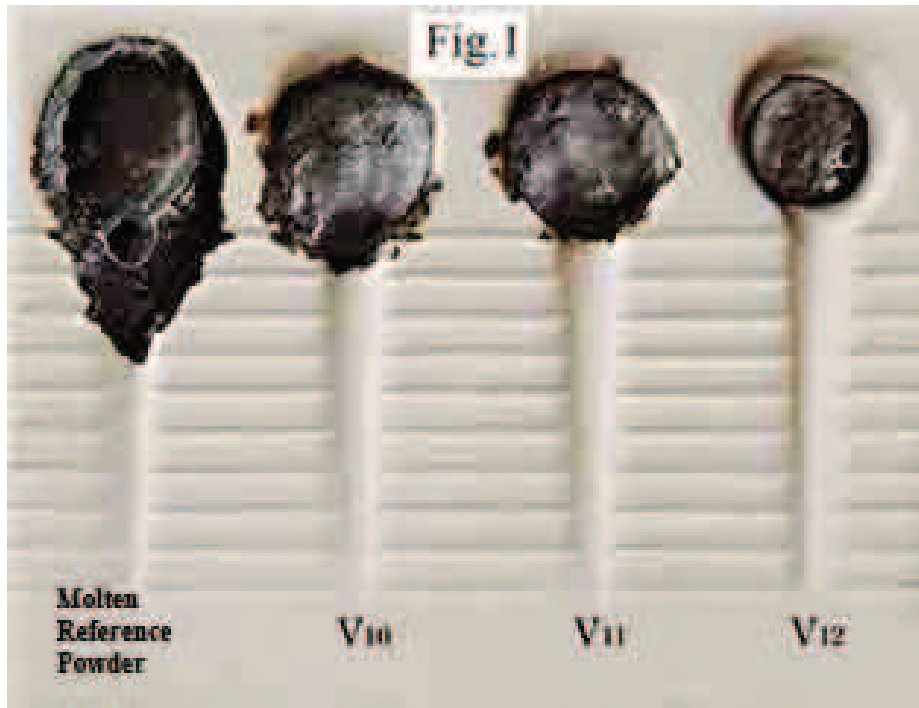
ویوتکتیکی را در دمای  $1360^{\circ}\text{C}$  ایجاد می‌نمایند (شکل ۲). وجود فلورین در کنار اکسید کلسیم، نقطه ذوب اکسید کلسیم را به حوالی دمای  $1360^{\circ}\text{C}$  و نقطه ویوتکتیک می‌رساند و مقادیر کمی از فلورین در کنار اکسید کلسیم نیز قادر است منطقه خمیری ایجاد نماید (شکل ۲). دلیل این موضوع که فلورین در اکسید کلسیم حل نمی‌گردد این است که اکسید کلسیم ساختاری نظیر نمک طعام دارد که اکسیژن در موقعیت FCC نشسته و کلسیم در موقعیت اکتاهدرال روی یال واقع شده است. جابه جایی یک یون کلسیم از موقعیت نظیر FCC در فلورین به محل اکتاهدرال در ساختار اکسید کلسیم امکان‌پذیر نیست. در فلورین هر یون کلسیم ۸ یون فلوئور در اطراف خود گرفته و کاهش

به عبارت دیگر افزودن کربنات کلسیم به نمونه‌ها باعث ویسکوز شدن آنها شده است. کربنات کلسیم در اثر حرارت به اکسید کلسیم و دی اکسید کربن تجزیه شده است و با خروج گاز دی اکسید کربن، اکسید کلسیم در سیستم باقی مانده است. شواهد نشان می‌دهد که با کاهش فلورین که یک ترکیب روانساز قدرتمند است و جایگزینی اکسید کلسیم، سیالیت کم شده و دلیل آن دیرگداز بودن اکسید کلسیم است که نقطه ذوبی حدود  $2600^{\circ}\text{C}$  دارد. این مسئله باعث دیرگداز شدن نمونه‌ها می‌شود. به عبارت دیگر بیش‌تر از آنکه اکسید کلسیم نقش پیوند شکنی در سیلیس را ایجاد نماید، خاصیت دیرگدازی خود را ارائه می‌دهد. از طرفی دیگر اکسید کلسیم و فلورین نیز در یکدیگر حل نمی‌شوند



همسایگی مانع دیگری برای هر گونه جابه جایی کلسیم در دو ساختار می‌باشد.

انرژی آزاد صورت گرفته است. در حالیکه در اکسید کلسیم عدد همسایگی ۶ برای کلسیم وجود دارد. اختلاف در عدد



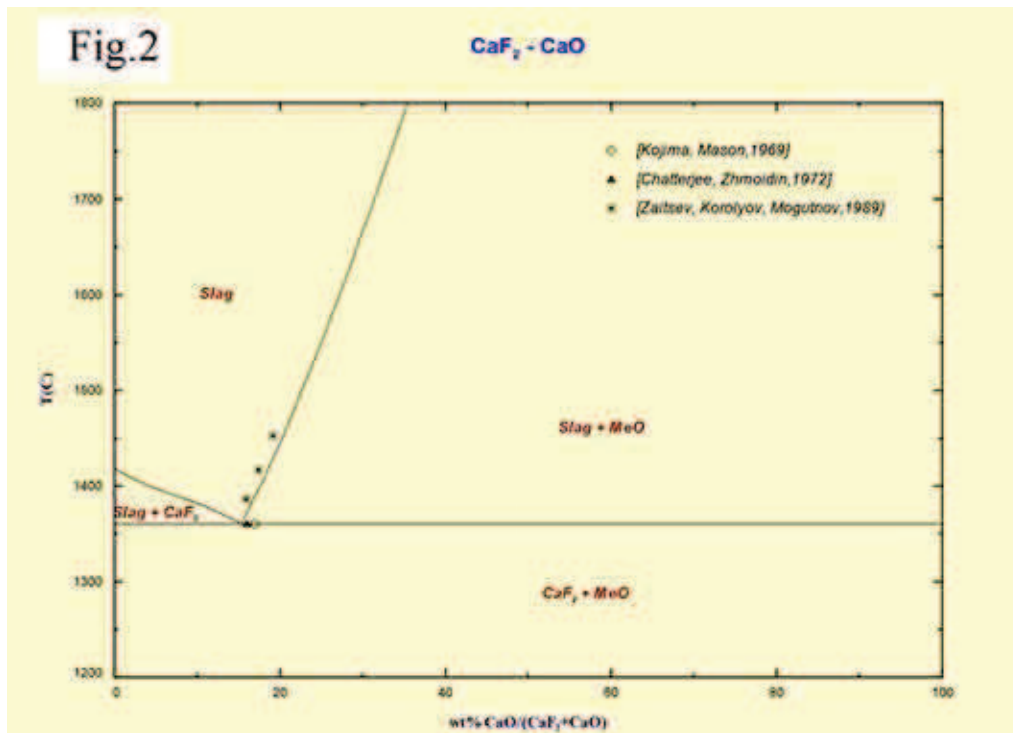
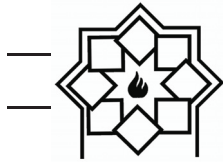
شکل ۲- طرحواره ویسکومتر شیاری نمونه‌های گروه V.

اکسید پتاسیم و ۱/۰۴ درصد وزنی فلئور است، می‌توان با توجه به شکل ۴ اینگونه توضیح داد که اکسید پتاسیم در کنار اکسید تیتانیوم و فلئور یک مجموعه‌ای از ترکیب پیوندشکن تشکیل داده است که گرانیروی قابل مقایسه و مناسبی با گرانیروی پودر شاهد ایجاد نموده است. اما در نمونه‌های  $V_{14}$  و  $V_{15}$  استفاده از اکسیدهای روی و لیتیم در کنار اکسید تیتانیوم و فلئور مجموعه‌ای از یک ترکیب شیشه‌ساز ایجاد نموده است که باعث ویسکوز شدن نمونه‌های  $V_{14}$  و  $V_{15}$  گردیده است.

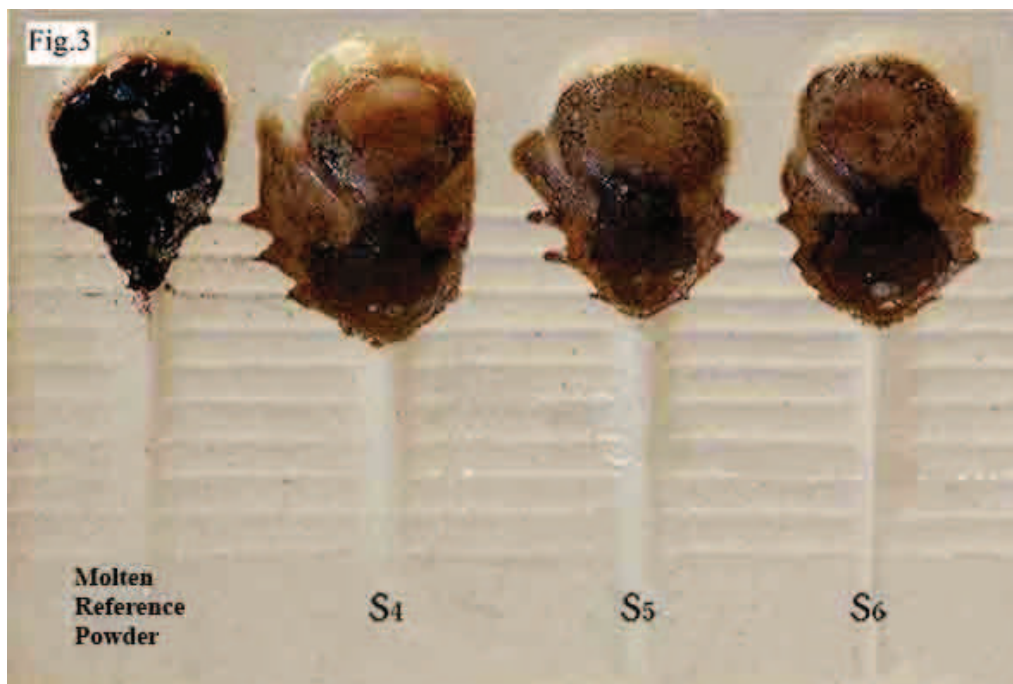
شکل ۴ مقایسه گرانیروی نمونه‌های  $V_{13}$ ،  $V_{14}$  و  $V_{15}$  با پودر شاهد را نشان می‌دهد.

### ۳-۱-۲- بررسی اثر تلفیقی از اکسیدهای سدیم، لیتیم، تیتانیوم، بور، روی و پتاسیم

با توجه به شکل ۳ می‌توان اینگونه استنباط نمود که نمونه‌های  $S_5$  و  $S_6$  دارای گرانیروی قابل مقایسه‌ای با پودر شاهد می‌باشند و نمونه  $S_4$  با مقدار کمی افزایش سیالیت همراه است که قابل قیاس با پودر شاهد نیست. شکل ۳ بیانگر این موضوع می‌باشد. در نمونه‌های  $S_5$  و  $S_6$  اکسیدهای روی و بور در کنار اکسید تیتانیوم نقش ترکیبات پیوندشکن را ایفا نموده و باعث ایجاد روانسازی مناسب گردیده است. در نمونه  $V_{13}$  که شامل ۵/۲ درصد وزنی اکسید تیتانیوم، ۲/۴۲ درصد وزنی



شکل ۳- دیاگرام  $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ .



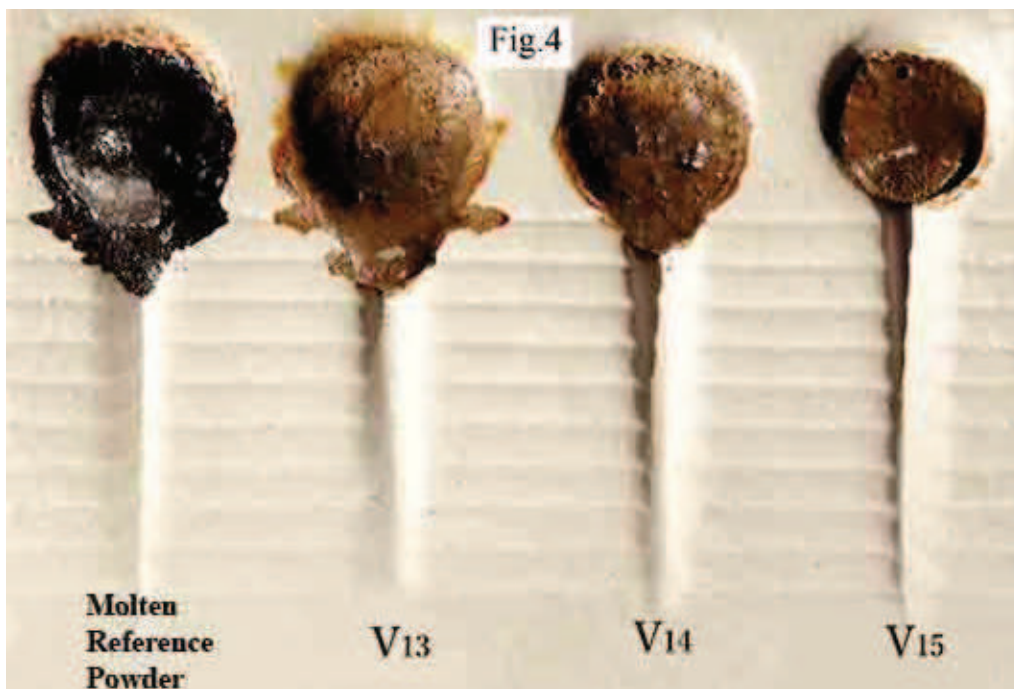
شکل ۴- طرحواره ویسکومتر شیاری نمونه‌های گروه S.



مقایسه‌ای با گرانیروی پودر شاهد حاصل نموده است. نمونه‌های  $W_{11}$  و  $W_{12}$  به طور کامل ویسکوز شده‌اند. می‌توان این‌گونه استنباط نمود که استفاده از حدود ۴ درصد وزنی اکسید تیتانیوم در ترکیب شیمیایی پودر قالب به عنوان عامل جوانه‌زا در کنار اکسیدهای سرامیکی می‌تواند روانسازی مناسبی برای پودر قالب حاصل نماید. از طرف دیگر افزودن اکسیدهای سرامیکی نظیر اکسید روی با مقادیر بالای ۳-۴ درصد وزنی به عنوان یک ترکیب شیشه‌ساز عمل می‌نماید و باعث ویسکوز شدن پودر قالب می‌گردد.

در نمونه  $W_{10}$ ،  $W_{11}$ ،  $W_{12}$ ، فلورین از ترکیب نمونه‌ها به طور کامل حذف شده است و از ترکیبی از اکسیدهای تیتانیوم، سدیم، بور و روی به عنوان جایگزین فلورین استفاده شده است. همانطور که در شکل ۵ و جدول ۳ مشاهده می‌شود، مقادیر اکسید بور و اکسید سدیم در این نمونه‌ها ثابت در نظر گرفته شده است. به علاوه مقدار اکسید تیتانیوم و اکسید روی به ترتیب در نمونه‌های  $W_{10}$ ،  $W_{11}$ ،  $W_{12}$  کاهش و افزایش یافته است.

در شکل ۵ ملاحظه می‌گردد که نمونه  $W_{10}$  یک نمونه بدون فلورین است که گرانیروی بسیار مناسبی و قابل



شکل ۵- طرحواره ویسکومتر شیاری نمونه‌های گروه V.

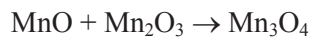
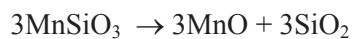
فلورین ( $CaF_2$ )، کوراندوم ( $Al_2O_3$ )، سیلیکات منگنز ( $MnSiO_3$ )، کربنات سدیم ( $Na_2CO_3$ )،  $CaAl_2O_4$  و  $CaMg(SiO_3)_2$  را نشان داد. پس از دکربوره کردن این پودر و حرارت دادن آن تا دمای

### ۳-۲- بررسی آنالیز فازی

در این تحقیق از پودر قالب اصلی الگوی پراش پرتو ایکس تهیه گردید (شکل ۶). الگوی پراش پرتو ایکس این پودر فازهای ولاستونیت ( $CaSiO_3$ )، سیلیکا ( $SiO_2$ )،

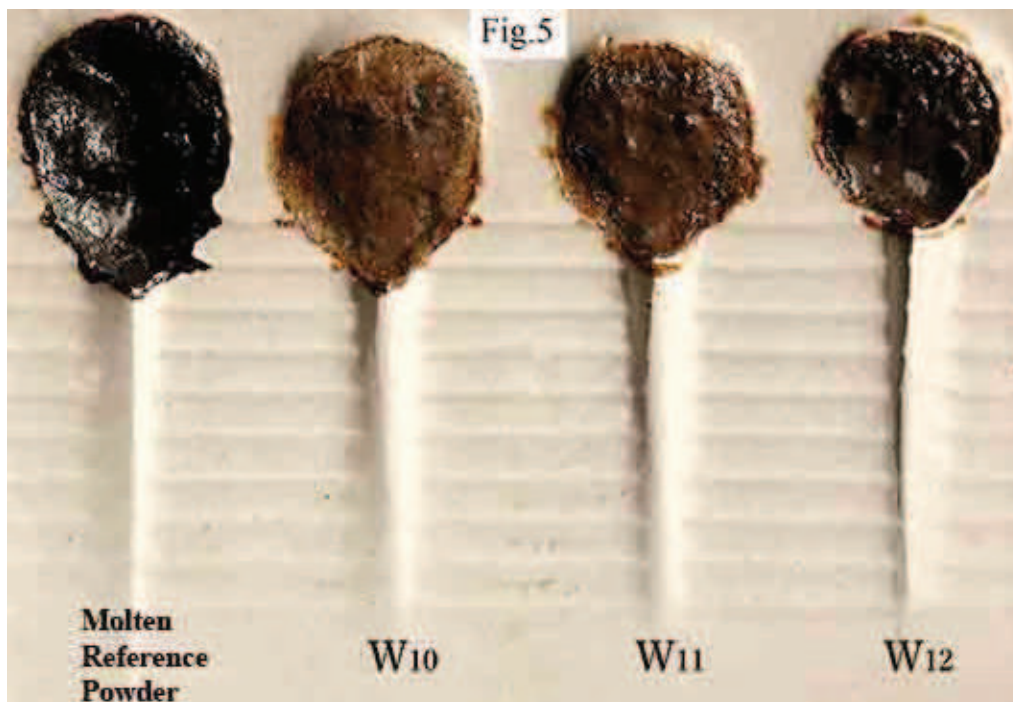


است. به علاوه فاز  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  با ولاستونیت واکنش نموده و فاز آکرمائیت ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) به دست آمده است. در نهایت فاز سیلیکات منگنز در اثر حرارت دهی و فعل و انفعالات واکنش های زیر به فاز  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  تبدیل شده است.

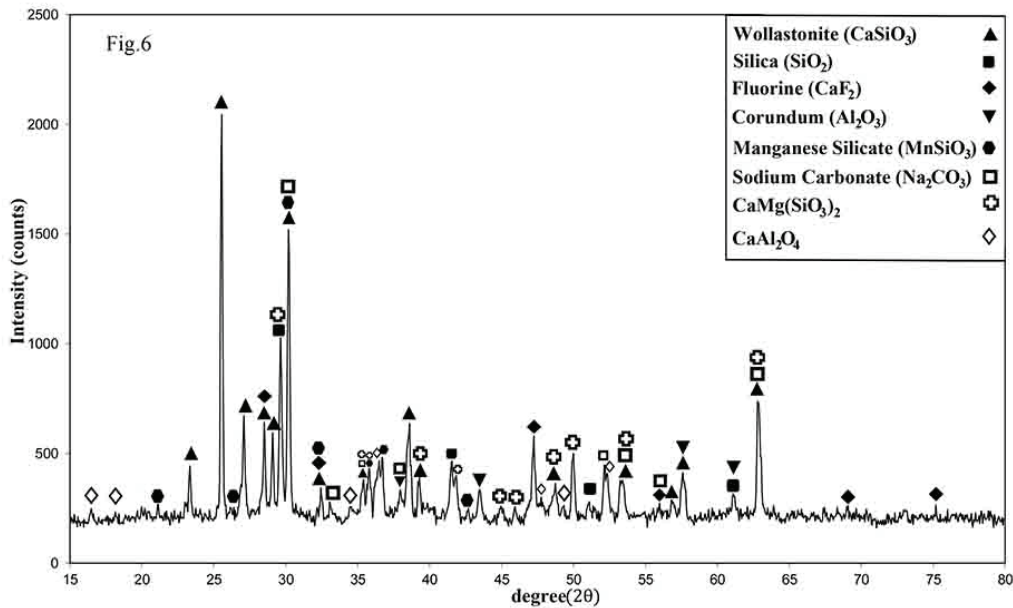
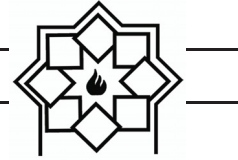


از طرف دیگر از واکنش بین  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  و ولاستونیت فاز ژلنیت نیز می تواند حاصل شود.

$1200^\circ\text{C}$ ، این پودر، پودر شاهد نام گذاری و از آن الگوی پراش پرتو ایکس تهیه گردید. شکل ۷ الگوی پراش پرتو ایکس پودر شاهد را نشان می دهد. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس این پودر، می توان نتیجه گرفت که در اثر حرارت دادن پودر اصلی، واکنش هایی بین ترکیبات آن صورت گرفت و فازهای جدید در پودر شاهد حاصل گردیده است. در اثر حرارت، فازهای کورانوم و ولاستونیت با هم واکنش نموده و فاز جدید ژلنیت ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) حاصل گردید. فلورین نیز با ولاستونیت واکنش نموده و فاز جدید کاسپیدین ( $\text{Ca}_4\text{F}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) حاصل شده است. کربنات سدیم با کوراندم و سیلیکا واکنش کرده و فاز جدید نفلین ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) ایجاد شده



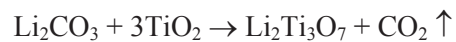
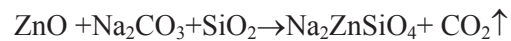
شکل ۶- طرحواره ویسکومتر شیاری نمونه های گروه W.



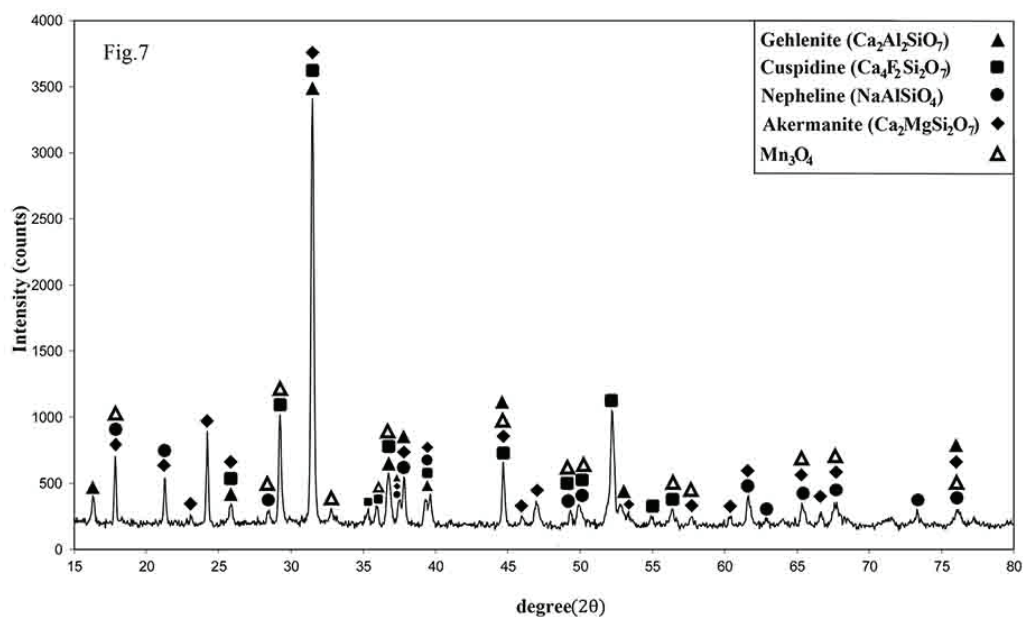
شکل ۷- الگوی پراش پرتو ایکس پودر اصلی.

دو فاز  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  و  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$  در کریستالیزاسیون این پودرها، این فازها زود ذوب محسوب می‌گردند و باعث ایجاد یک گرانیوی و تبلور بهینه برای پودر قالب می‌شوند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه  $\text{V}_{13}$  در شکل ۹ فازهایی نظیر پودر شاهد و پروسکایت را نشان داد که با مقایسه این الگو با الگو پراش پرتو ایکس پودر شاهد می‌توان نتیجه گرفت که این نمونه رفتار کریستالی مشابهی با پودر شاهد دارد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه  $\text{W}_{10}$  در شکل ۱۰ که نمونه بدون فلورین است، فازهای ژلنیت، نفلین، آکرامنیت،  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ، پروسکایت،  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$  و  $\text{B}_2\text{SiO}_5$  را نشان داد که با ایجاد فازهای جدید در این نمونه و تطابق اکثریت پیکها در این الگو با الگوی پراش پرتو ایکس پودر شاهد می‌توان نتیجه گرفت که تبلور این نمونه بسیار مشابه تبلور پودر شاهد است و می‌تواند جایگزین مناسبی برای پودر شاهد در مقیاس آزمایشگاهی باشد.

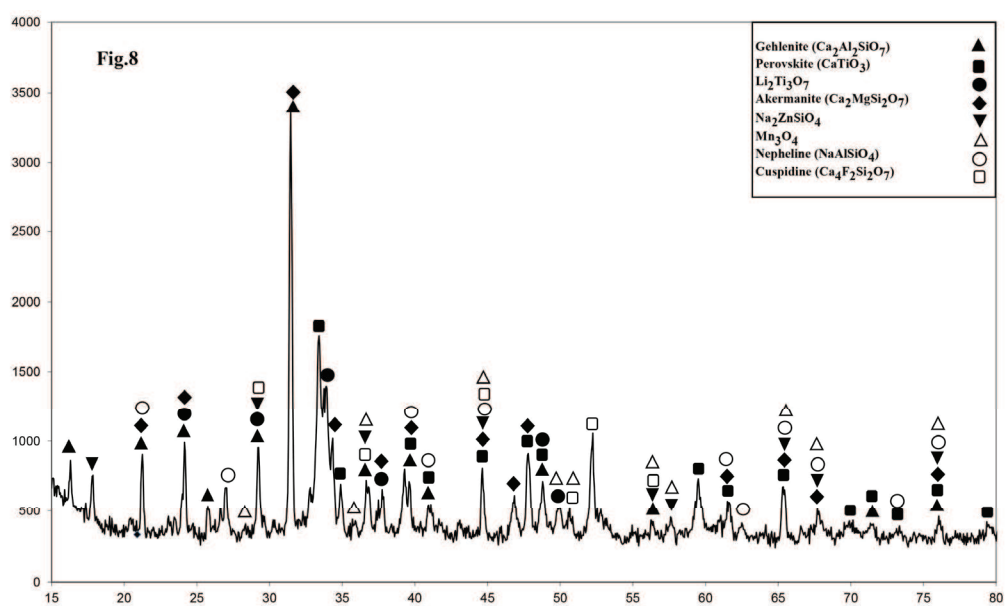
در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه  $\text{S}_5$  (شکل ۸) که در آن نمونه، مقدار فلورین کاهش یافته است، فازهای ژلنیت، آکرامنیت، نفلین، کاسپیدین و  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  همانند فازهای الگوی پراش پرتو ایکس پودر شاهد یافت شد که پیکهای این فازها تطابق قابل قبولی با پیکهای فازهای پودر شاهد داشت. از طرف دیگر با افزودن اکسیدهای تیتانیوم، لیتیوم و روی به این نمونه، فازهای جدید در اثر واکنش‌های زیر حاصل گردید:



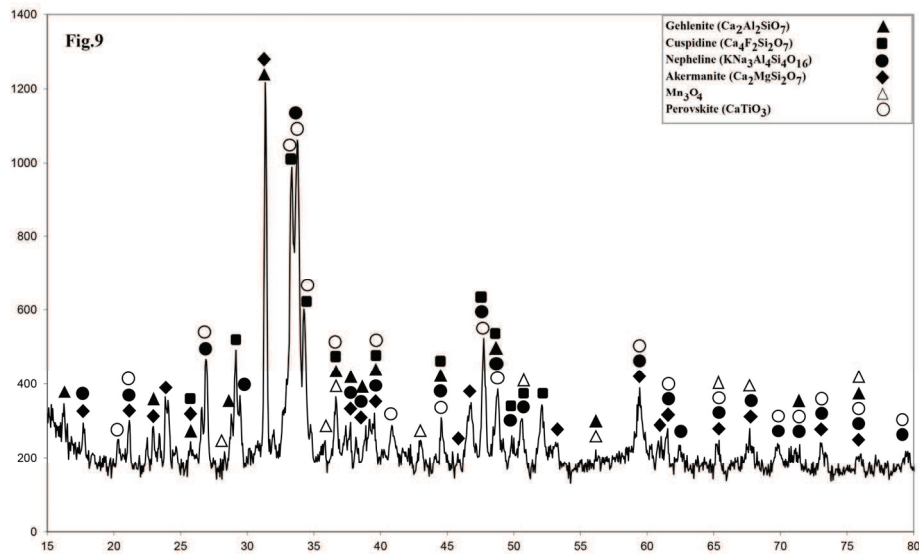
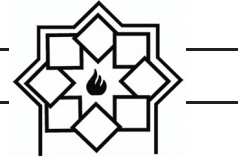
با تشکیل فازهایی نظیر پروسکایت،  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  و  $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$  می‌توان این گونه استنباط نمود که فاز پروسکایت در بررسی تبلور پودرهای قالب به عنوان عامل جوانه‌زا عمل نموده و باعث بهینه سازی تبلور این پودرها می‌گردد. از طرف دیگر با تشکیل



شکل ۸- الگوی پراش پرتو ایکس پودر شاهد.



شکل ۹- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه S5.

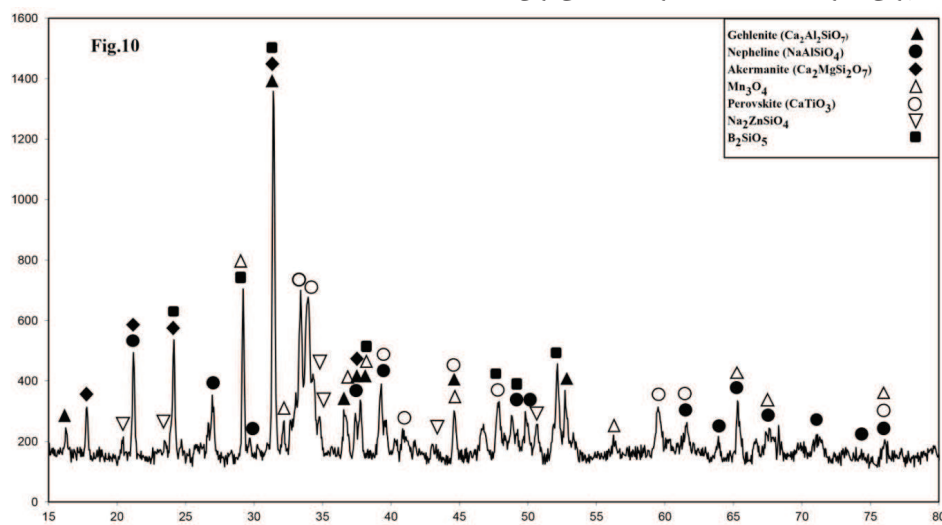


شکل ۱۰- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه  $V_{13}$ .

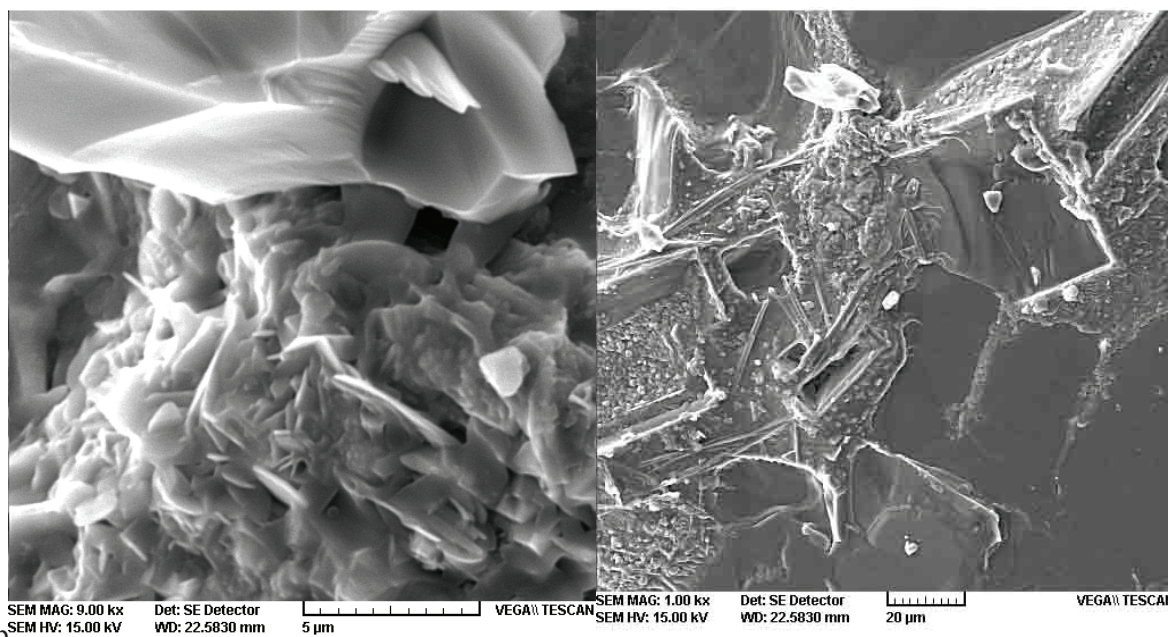
نتیجه گرفت که در همه تصاویر، ذرات کریستالی سفید رنگ در هر سه نمونه و پودر شاهد در زمینه شیشه تشکیل شده است که با تشکیل شدن ذرات کریستالی در زمینه شیشه، به گرانبوی و تبلور پودرهای قالب کمک می‌نماید. شایان ذکر است که ذرات کریستالی سفید رنگ در زمینه شیشه هنگام ذوب نمونه‌ها در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  با نطفه‌سازی اکسیدهای سرامیکی نظیر اکسید تیتانیوم اتفاق افتاده است.

### ۳-۳- بررسی ریز ساختار نمونه‌ها

در این تحقیق از پودر شاهد، نمونه‌های  $S_5$ ،  $V_{13}$  و  $W_{10}$  تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی‌های ۱۰۰۰، ۹۰۰۰ و ۱۶۰۰۰ تهیه گردید. همان‌گونه در شکل‌های ۱۱ تا ۱۴ مشاهده می‌شود، از مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر شاهد با تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های  $S_5$ ،  $V_{13}$  و  $W_{10}$  می‌توان

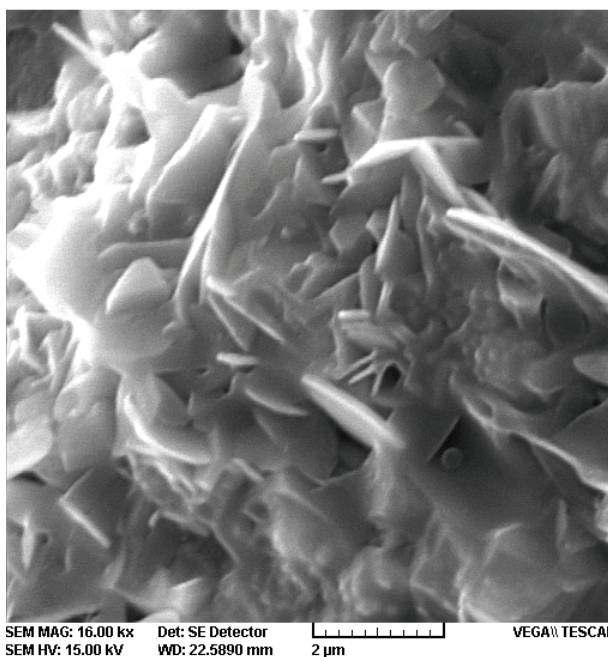


شکل ۱۱- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه  $W_{10}$ .



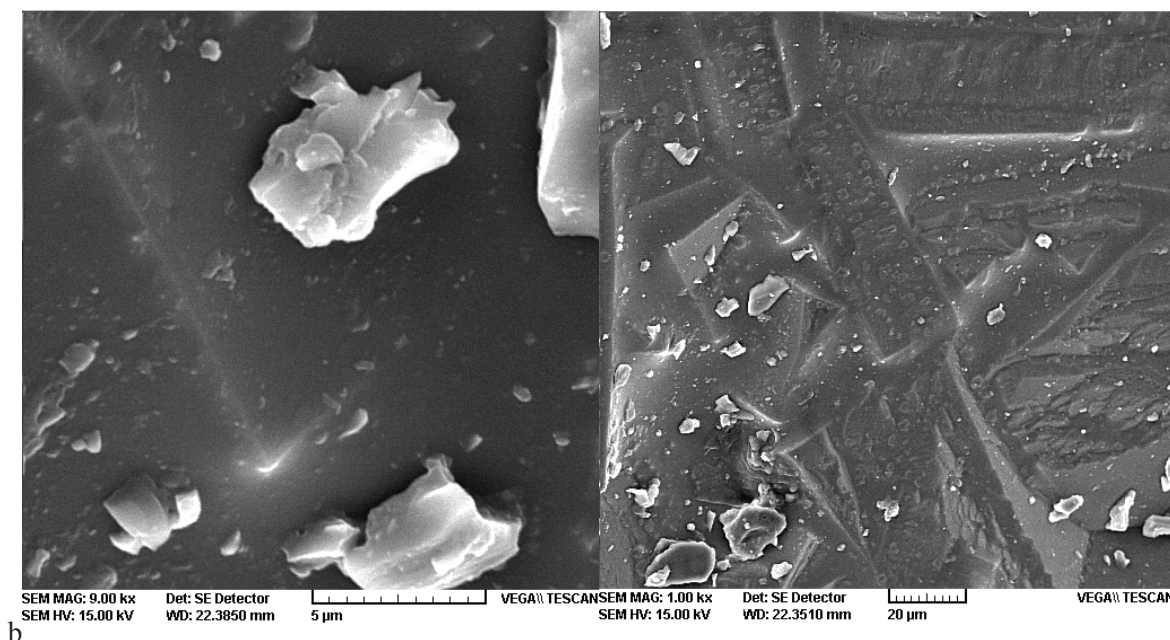
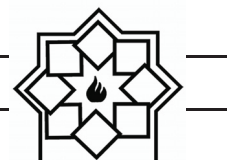
b

a



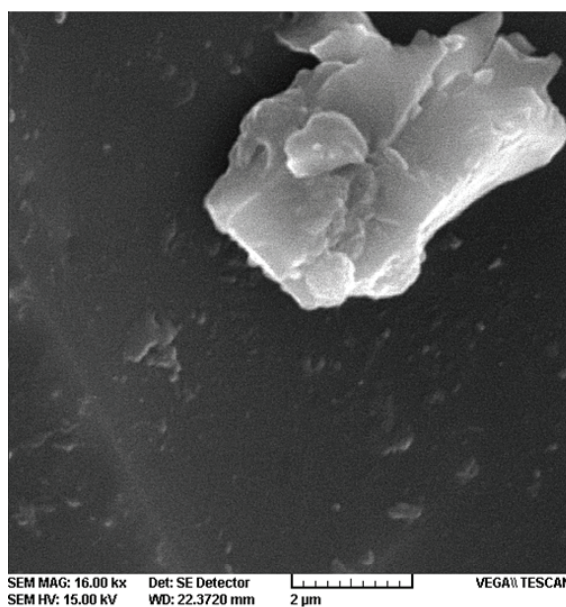
c

شکل ۱۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر شاهد.



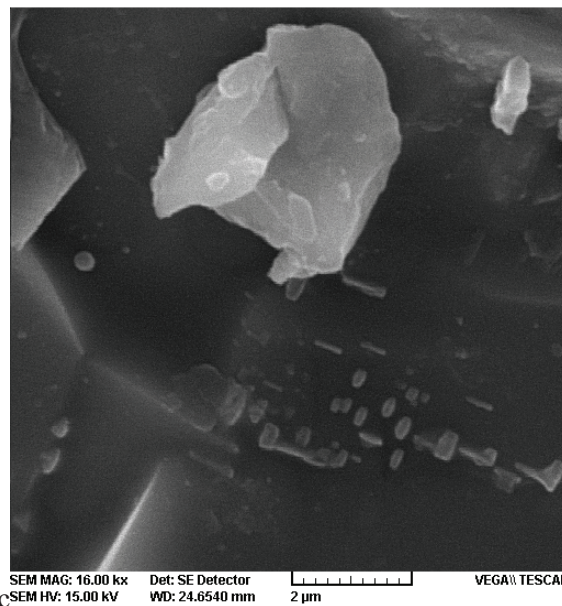
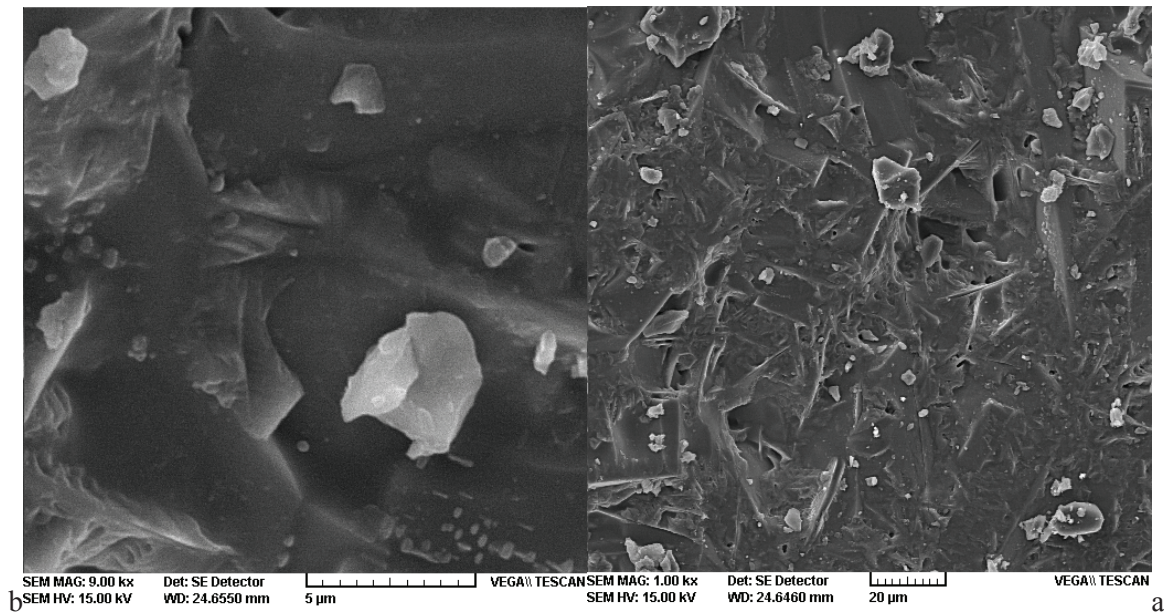
b

a



c

شکل ۱۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه  $S_5$ .

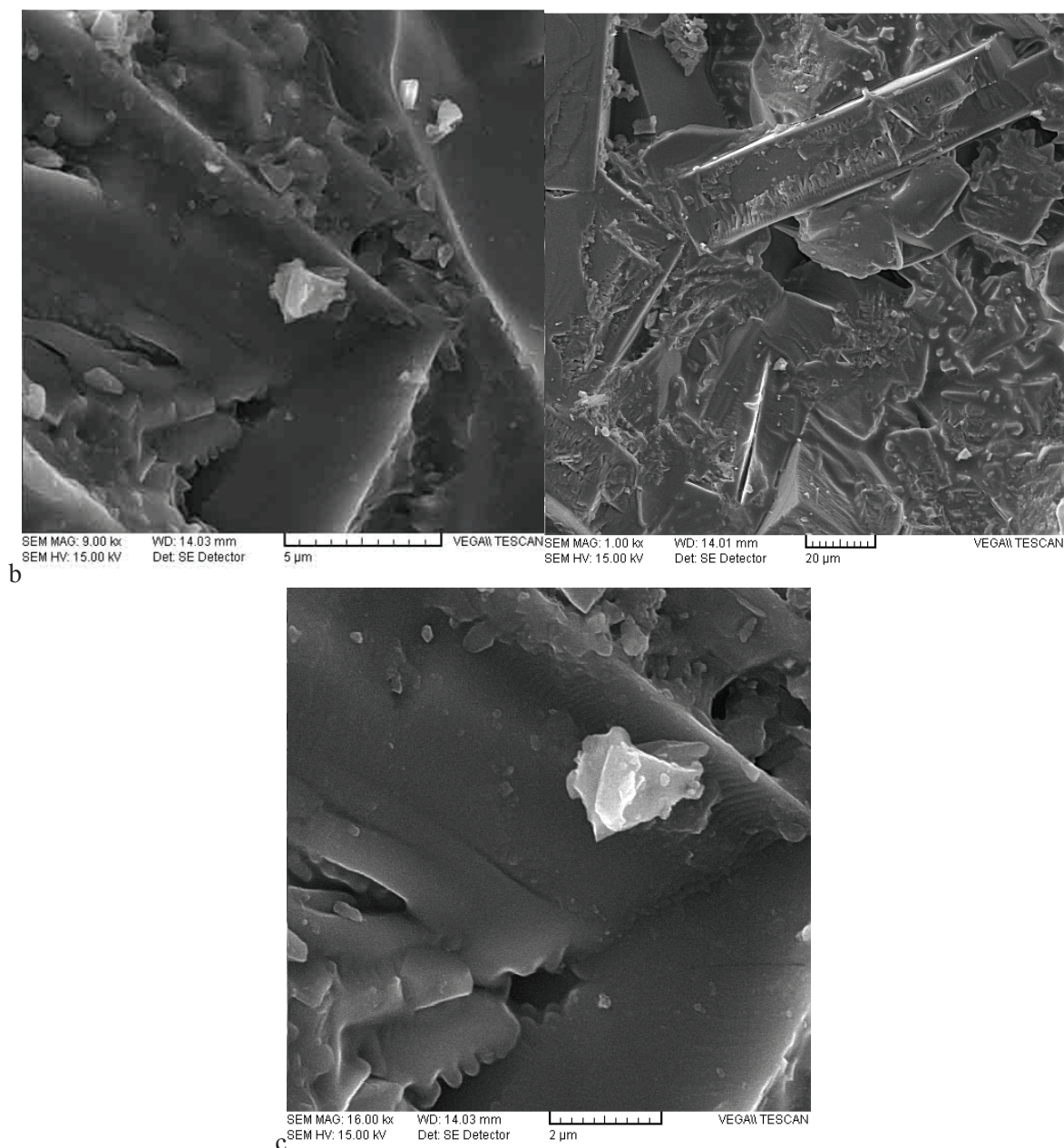
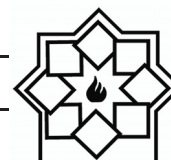


شکل ۱۴ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه V<sub>13</sub>.

### ۳-۴ - بررسی دماهای ذوب و تبلور

در این تحقیق از پودر اصلی و نمونه W<sub>10</sub> که نمونه بدون فلورین است، آنالیز حرارتی همزمان (STA) تهیه گردید. شکل ۱۵ آنالیز حرارتی همزمان پودر اصلی را نشان می‌دهد. آنالیز TGA پودر اصلی از دمای ۲۰۰°C تا ۱۲۰۰°C تداوم

در کاهش وزن را نشان داد که به نظر می‌رسد به علت خروج گاز دی اکسید کربن (CO<sub>2</sub>) و یا سوختن کربن باشد. زیرا کربن مستقل بوده و ترشوندگی نداشته و با خروج گاز از سیستم خارج می‌شود. به عبارت دیگر کربن با اکسیدها پیوند اشتراکی (C - C) ندارد.



شکل ۱۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه  $W_{10}$ .

مونو اکسید کربن باشد. در دمای  $1150^{\circ}\text{C}$  نیز یک پیک گرماگیر دیگر مشاهده گردید که دمای ذوب پودر اصلی را نشان داده است. به عبارت دیگر در این دما کل پودر، ذوب گردیده است. پس از رسیدن به دمای  $1250^{\circ}\text{C}$ ، در ادامه به هنگام سرد

آنالیز DTA پودر اصلی به هنگام گرم شدن، یک پیک گرمازا در حوالی دمای  $550^{\circ}\text{C}$  را نشان داده است که به احتمال زیاد به علت سوختن کربن است. در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  نیز یک پیک گرماگیر مشاهده گردید که به نظر می‌رسد، مربوط به آزاد شدن گاز دی اکسید کربن و

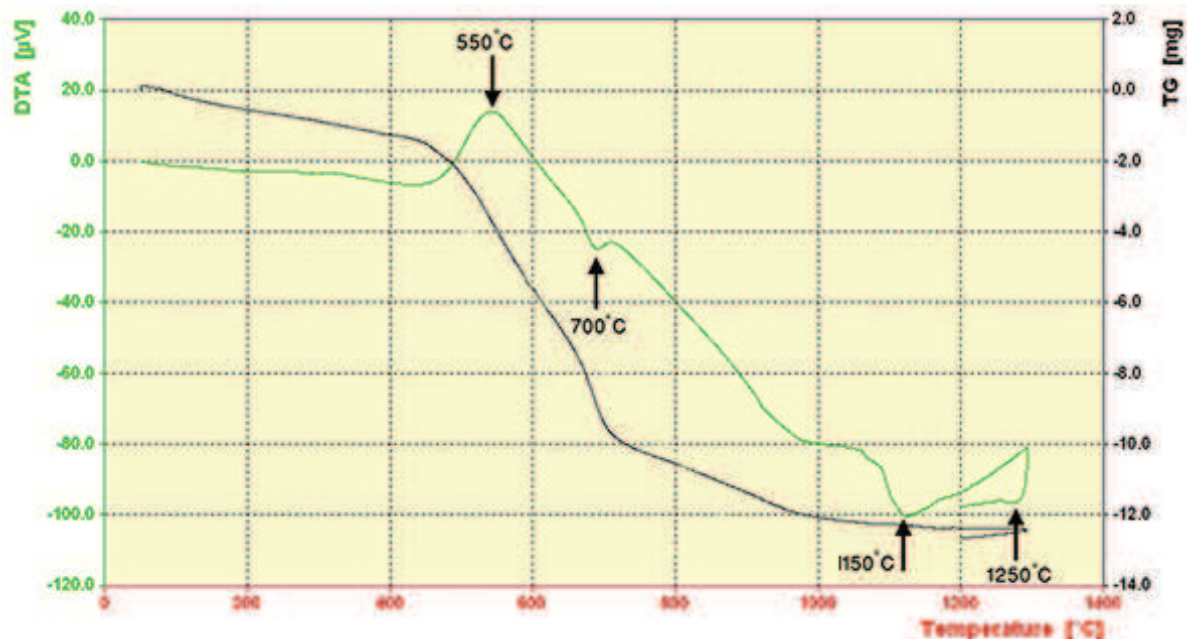


$$LOI = \frac{|\text{میزان کاهش وزن (میلی گرم)}|}{\text{وزن کل نمونه (میلی گرم)}} \times 100$$

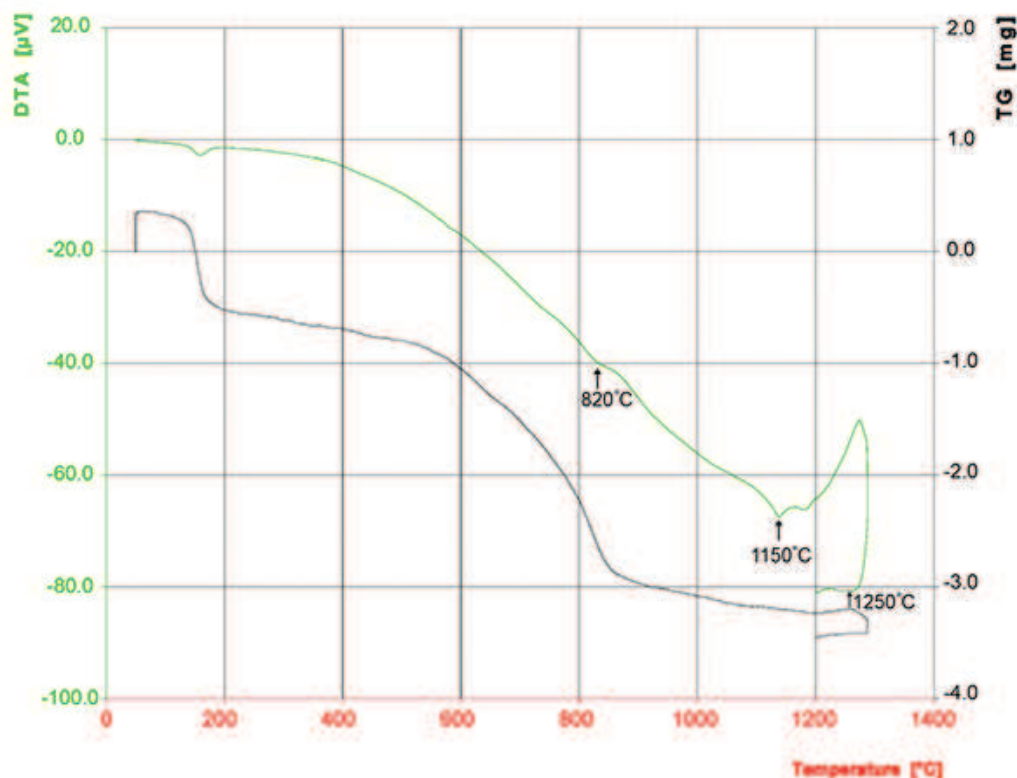
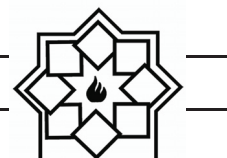
آنالیز DTA این نمونه به هنگام گرم شدن برای سوختن کربن پیکی دیده نشد. اما به نظر می‌رسد برای آزاد شدن گاز دی اکسید کربن در حوالی دمای  $820^{\circ}\text{C}$  یک پیک بسیار کوچک ظاهر گردیده است. در دمای  $1150^{\circ}\text{C}$  یک پیک گرماگیر دیگر مشاهده گردید که دمای ذوب نمونه است که این پیک مشابه با پیک دمای ذوب پودر اصلی است. به هنگام سرد شدن نمونه در حوالی دمای  $1250^{\circ}\text{C}$  یک پیک گرماگیر مشاهده گردید که دمای تبلور نمونه  $W_{10}$  است. با توجه به مشابهت پیک‌های دمای ذوب و تبلور پودر اصلی و نمونه  $W_{10}$  می‌توان نتیجه گرفت که نمونه  $W_{10}$  به لحاظ بررسی رفتار کریستالی می‌تواند جایگزین مناسبی برای پودر اصلی باشد.

شدن، در حوالی دمای  $1250^{\circ}\text{C}$  یک پیک گرماگیر را نشان داده که دمای تبلور پودر اصلی می‌باشد. این دما آغاز کریستالی شدن فازها بوده است.

شکل ۱۶ آنالیز حرارتی همزمان نمونه  $W_{10}$  را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز حرارتی همزمان نمونه  $W_{10}$  نشان داد که آنالیز TGA در حوالی دمای  $200^{\circ}\text{C}$  به احتمال زیاد خروج گاز دی اکسید کربن را نشان داده است که البته این امر با کاهش وزن همراه است و در حوالی دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  متوقف شده است. به دلیل آنکه با استفاده از کلینکر سیمان پرتلند تمامی عناصر لازم داده شده است که این موضوع در ریخته‌گری مداوم نکته مثبتی محسوب می‌شود و میزان خروج گاز دی اکسید کربن را به حداقل می‌رساند با توجه به رابطه زیر که رابطه مربوط به اتلاف حرارتی است، میزان کاهش وزن در این نمونه  $2/6$  میلی گرم و وزن کل نمونه  $34/8$  میلی گرم بوده است. درصد اتلاف حرارتی در این نمونه  $7/5$  بوده است که به مراتب از پودر شاهد کمتر می‌باشد.



شکل ۱۶- آنالیز حرارتی همزمان پودر اصلی.



شکل ۱۷- آنالیز حرارتی هم‌زمان  $W_{10}$ .

## مراجع

- [1] A. B. Fox, K. C. Mills, D. Lever, M. C. Bezerra, C. Valadares, I. Inamuno, J. J. Laraudogoitia and J. Gisby, "Development of fluoride-free mould fluxes for billet casting", ISIJ International, Vol. 45, No. 7, pp. 1051-1058, 2005.
- [2] K. C. Mills, A. B. Fox, R. P. Thackray and Z. Li, "The performance and properties of mould fluxes", Proceeding of 7<sup>th</sup> International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.
- [3] K. C. Mills and A. B. Fox, "The Role of Mould Fluxes in Continuous Casting-So Simple yet So Complex", ISIJ International, Vol. 43, No. 10, pp. 1479-1486, 2003.

## ۴- نتیجه‌گیری

با استفاده از اکسیدهای نظیر اکسیدهای تیتانیوم، سدیم، بور و روی، یک نمونه بدون فلورین از پودرهای قالب ریخته‌گری مداوم فولاد در مقیاس آزمایشگاهی ساخته شد که دارای گرانروی، تبلور، دماهای ذوب و تبلور بسیار مشابهی با پودر اصلی بود. این نمونه می‌تواند جایگزین مناسبی برای پودر قالب اصلی باشد. به علاوه با استفاده از اکسیدهای پتاسیم، تیتانیوم و لیتیم، یک نمونه از پودر قالب کم فلورین ( $V_{13}$ ) تهیه گردید که می‌تواند جایگزین مناسبی برای پودر قالب اصلی فلورین‌دار باشد. زیرا گرانروی و تبلور این دو نمونه کم فلورین قابل مقایسه با گرانروی و تبلور پودر اصلی بود.



- pp. 354-362, 2005.
- [13] A. Kondratiev, P. C. Hayes and E. Jak, "Development of a Quasi-chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-MgO-SiO}_2$  System. Part 1. Description of the Model and Its Application to the  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  and  $\text{CaO-MgO}$  Sub-systems", *ISIJ International*, Vol. 46, No. 3, pp.359-367, 2006.
- [14] A. Kondratiev, P. C. Hayes and E. Jak, "Development of a Quasi-chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-MgO-SiO}_2$  System. Part 2. A Review of the Experimental Data and the Model Predictions for the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-CaO-MgO-SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  Systems", *ISIJ International*, Vol. 46, No. 3, pp. 368-374, 2006.
- [15] A. Kondratiev, P. C. Hayes and E. Jak, "Development of a Quasi-chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-MgO-SiO}_2$  System. Part 3. Summary of the Model Predictions for the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$  System and Its Sub-systems", *ISIJ International*, Vol. 46, No. 3, pp. 375-384, 2006.
- [16] G. Wen, S. Sridhar, P. Tang, X. Qi and Y. Liu, "Development of Fluoride-free Mold Powders for Peritectic Steel Slab Casting", *ISIJ International*, Vol. 47, pp. 1117-1125, 2007.
- [17] X. Qi, G. H. Wen and P. Tang, "Investigation on heat transfer performance of fluoride-free and titanium-bearing mold fluxes", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 354, pp. 5444-5452, 2008.
- [18] A. Arefpour, A. monshi, A. Saidi, "Effects of Replacing Fluorine with Sodium and Titanium Oxides on Mold Powders Lubrication in Continuous Casting of Steel", *J. Advanced Materials and Processing*, Vol.3, No. 1, pp. 59-66, 2015.
- [4] P. Scheller, "Mass exchange at the metal-slag interface in the continuous casting process", *Proceeding of VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*, The South African Institute of Mining and Metallurgy, pp.411-415, 2004.
- [5] K. C. Mills and A. B. Fox, "Review of Mold Flux Performance and Properties", *Dept. of Materials, Imperial College*, 2002.
- [6] A. Yamauchi, K. Sorimachi and T. Sakuraya, "Effect of solidus temperature and crystalline phase of mould flux on heat transfer in countinuous casting mould", *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 29, No. 3, pp. 203-207, 2002.
- [7] A. Nowak and R. A. Bialecki, "The influence of liquid steel level fluctuations on the formation of oscillation marks", *Institute of Fluid Mechanics and Heat Transfer EURO THERM 82*, Gliwice-Cracow, 2005.
- [8] S. Y. Choi, D. H. Lee, D. W. Shin, J. W. Cho and J. M. Park, "Properties of F-free glass system as a mold flux: viscosity, thermal conductivity and crystallization behavior", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 345&346, pp. 157-160, 2004.
- [9] C. A. Pinherio, I. V. Samarasekera, J. K. Brimacombe, "Mold flux for continuous casting", *Iron and Steelmaker*, pp. 56-60, 2004.
- [10] M. Nakamoto, Y. Miyabayashi, L. Holappa and T. Tanaka, "A Model for Estimating Viscosities of Aluminosilicate Melts Containing Alkali Oxides", *ISIJ International*, Vol. 47, No. 10, pp. 1409-1415, 2007.
- [11] M. Nakamoto, J. Lee and T. Tanaka, "A Model for Estimation of Molten Silicate Slag", *ISIJ International*, Vol. 45, No. 5, pp. 651-656, 2005.
- [12] R. F. Brooks, A. T. Dinsdale and P. N. Quedstedt, "The measurement of viscosity of alloys –a review of methods, data and models", *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 16,