فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۶، شماره‌ی ۲، تابستان ۱۳۹۶

سنتز و مشخصه‌یابی پودر قالب بدون فلورین حاوی ترکیبات سرامیکی نظیر اکسیدهای تیتانیوم، بور، روی و سدیم

احمدرضا عارف پور*، احمد منشی، ابراهیم کرمیان، اکبر چمی

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

* arefpour.a@gmail.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۲ خرداد ۱۳۹۶

پذیرش: ۵ آذر ۱۳۹۶

کلید واژه:

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

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 هم زمان در این تحقیق استفاده گردید. نتایج مطالعات نشان داد که با تشکیل فازهایی نظیر ژلنیت، آکرمانیت، نفلین، پروسکایت، Na_2ZnSiO_4 و B_2SiO_5 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 گرانروی، تبلور، بسیار مشابهی با پودر اصلی بود. این نمونه از پودر قالب بدون فلورین می‌تواند جایگزین مناسبی برای پودر قالب اصلی باشد.

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 گرانروی، دمای تبلور و دمای ذوب وابسته به ترکیب شیمیایی آنها می‌باشد. در میان تمامی ترکیب‌های

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]

تشکیل دهنده پودرهای قالب، فلورین به دلایل تکنیکی خاصی نظیر تاثیر بر کاهش دمای ذوب، گرانروی 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[۱۰-۶]. اما انتشار ترکیب‌های سمی نظیر HF به دلیل حضور فلوئور و خوردگی تجهیزات و اسیدی شدن آب‌های سرد کننده، یک معضل زیست محیطی بوده و این امر سبب شده است تا جایگزین ساختن فلوئور با ترکیب‌های غیر مضر نظیر اکسید تیتانیوم یکی از موضوع‌های مورد توجه در زمینه پودرهای قالب در سال‌های اخیر باشد [۱۵-۱۱].

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 گرانروی و در مقادیر بالاتر باعث افزایش گرانروی پودر قالب می‌گردد. همچنین اکسید لیتیم در مقادیر کمتر از ۲ درصد وزنی باعث کاهش گرانروی می‌گردد. افزودن مقادیر بین ۱۰-۲ درصد وزنی اکسید بور، باعث کاهش گرانروی 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 گرانروی اپتیمم و قابل قبول پودر قالب شده و استفاده از مقادیر بالاتر از ۱۰ درصد وزنی اکسید بور باعث افزایش گرانروی پودر قالب می‌گردد [۱۸-۱۶].

در این پژوهش، هدف سنتز و مشخصه‌یابی یک نمونه آزمایشگاهی از پودر قالب بدون فلورین با استفاده از تلفیقی از ترکیبات اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اکسید بور (B_2O_3)، اکسید روی (ZnO) و اکسید سدیم (Na_2O) بود. بدین منظور در این تحقیق از آزمایش‌های ویسکومتر شیاری، الگوی پراش پرتوایکس (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 (SiO_2)، کربنات سدیم (Na_2CO_3)، فلورین (CaF_2)، اکسید بور (B_2O_3)، اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اکسید روی (ZnO)، اکسید منیزیم (MgO)، اکسید منگنز (MnO) و کربنات کلسیم ($CaCO_3$) 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 گرانروی و تبلور پودر قالب ندارد، به منظور بررسی دقیق‌تر و بهینه‌تر گرانروی و تبلور نمونه‌های آزمایشگاهی، پودر قالب ذکر شده در دمای ۷۵۰℃ به مدت زمان ۲۴ ساعت دکربوره گردید.

آنالیز XRF آن مطابق با جدول ۲ می‌باشد. با توجه به نسبت اکسید کلسیم به اکسید سیلیسیم پودر قالب که برابر ۰/۹۴ است (CaO/SiO_2 = ۰/۹۴) و با توجه به مقادیر جداول ۱ و ۲، ۱۲ نمونه پودری بر اساس مواد اولیه ذکر

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]

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

جدول ۱- ترکیب شیمیایی پودر اصلی

Chemical composition	Weight percentage
LOI	15- 18
$C_{(total)}$	7-9
$C_{(free)}$	4.5 – 6.5
SiO_2	28 – 29.5
Fe_2O_3	1 – 2.5
Al_2O_3	3 – 5
CaO	26 – 28
MgO	5 – 6
$Na_2O + K_2O$	6 – 8
MnO	4 – 6
F^-	3 – 4
S	< 0.3
H_2O (120ºC)	< 0.8

جدول ۲- آنالیز XRF پودر اصلی دکربوره شده

Chemical composition	Weight percentage
CaO	35.99
SiO_2	31.06
Na_2O	8.78
MnO	5.95
Al_2O_3	5.59
MgO	5.58
F^-	4.50
Fe_2O_3	2.67
SO_3	0.387
TiO_2	0.275
K_2O	0.199
LOI*	0.63

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]

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

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	Na_2O	F^-	K_2O	TiO_2	Li_2O	ZnO	C	B_2O_3	S
V_{10}	36.63	33.12	2.62	1.52	6.31	5.92	9.15	2.12	0.35				2.25		0.004
V_{11}	36.36	33.76	2.67	1.55	6.43	6.03	9.33	1.08	0.36				2.42		0.004
V_{12}	36.07	34.43	2.72	1.6	6.56	6.15	9.51		0.36				2.6		0.004
S_4	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_5	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_6	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_{13}	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_{14}	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_{15}	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_{10}	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_{11}	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_{12}	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

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

۲-۳- بررسی مقایسه گرانروی

این آزمون با استفاده از کوره دما بالا و ویسکومترهای شیاری به منظور مقایسه گرانروی نمونه‌های آزمایشگاهی با گرانروی 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 گرانروی آنها با همدیگر قابل مقایسه بود.

۲-۴- بررسی تبلور

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

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مقایسه گرانروی

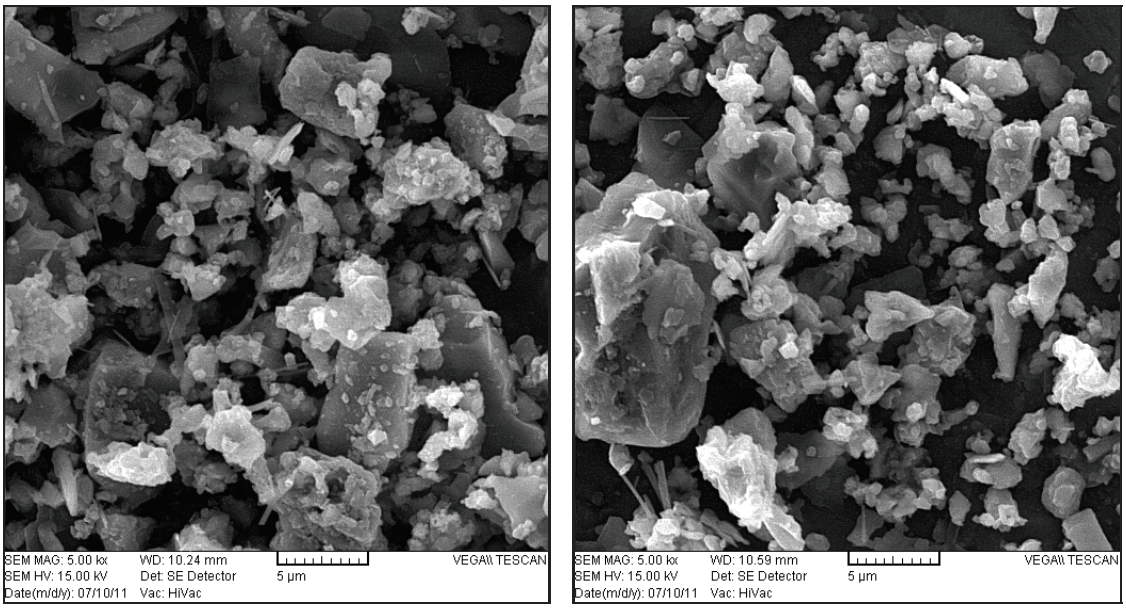
۳-۱-۱- بررسی اثر اکسید کلسیم (CaO)

به منظور بررسی اثر اکسید کلسیم بر گرانروی پودر قالب با استفاده از کربنات کلسیم در این تحقیق نمونه‌های V_{10}، V_{11}، V_{12} با هدف کاهش و حذف فلورین و افزایش و جایگزینی کربنات کلسیم به جای فلورین آماده گردید. نمونه V_{10} شامل ۴ گرم فلورین و ۴ گرم کربنات کلسیم بود.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]

نمونه V_{11} شامل ۲ گرم فلـورین و ۵ گـرم کربنـات کلـسیم بود. نمونه V_{12} شامل ۶ گرم کربنـات کلـسیم بـود و حـذف فلورین در این نمونه انجام گردید. درصد وزنی این سه نمونه در جدول ۳ آورده شده است و با مقـادیر فـوق تطـابق دارد. همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، گرانروی هر سـه نمونه در مقایسه با گرانروی پودر شاهد افزایش یافته است.



ب الف

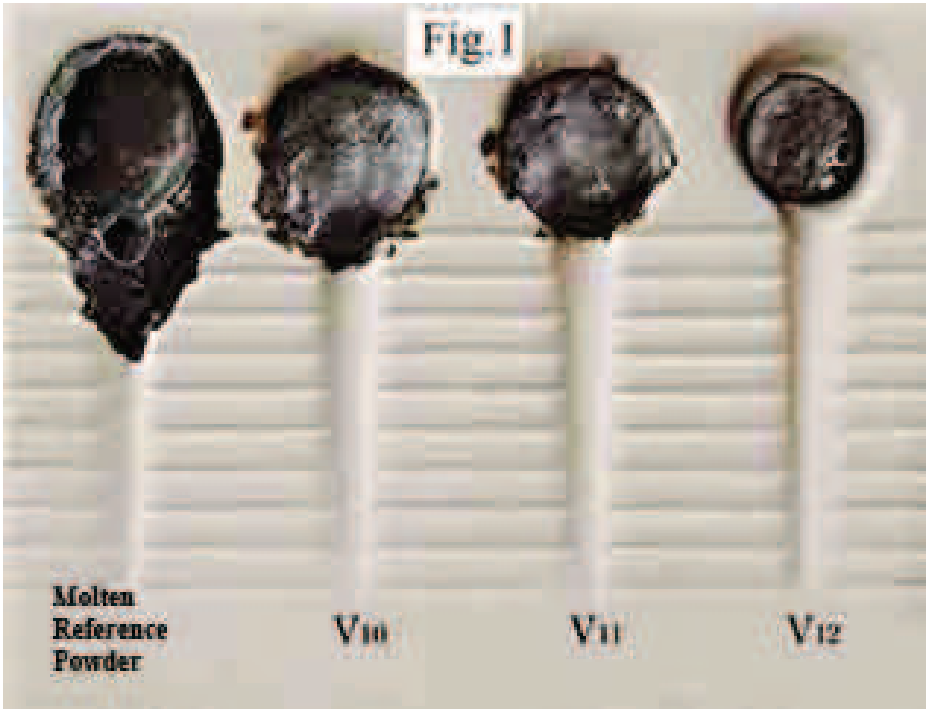
شکل ۱- (الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پودر شاهد، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از پورهای تحقیقاتی.

به عبارت دیگر افزودن کربنات کلسیم بـه نمونـه‌هـا باعـث ویسکوز شدن آنها شده است. کربنات کلسیم در اثر حـرارت به اکسید کلسیم و دی اکسید کربن تجزیه شده اسـت و بـا خروج گاز دی اکسید کربن، اکسید کلسیم در سیـستم بـاقی مانده است. شواهد نشان می‌دهد که با کـاهش فلـورین کـه یـک ترکیـب روانـساز قدرتمنـد اسـت و جـایگزینی اکـسید کلسیم، سیالیت کم شده و دلیـل آن دیرگـداز بـودن اکـسید کلسیم است که نقطه ذوبی حدود ۲۶۰۰°C دارد. این مسئله باعث دیرگداز شدن نمونه‌ها می‌شود. به عبارت دیگر بیش‌تر از آنکه اکسید کلسیم نقش پیوند شکنی در سیلیس را ایجـاد نماید، خاصیت دیرگدازی خـود را ارائـه مـی‌دهـد. از طرفـی دیگر اکسید کلسیم و فلورین نیز در یکدیگر حل نمـی‌شـوند ویوتکتیکی را در دمای ۱۳۶۰°C ایجاد می‌نمایند (شـکل۲). وجود فلـورین در کنـار اکـسید کلـسیم، نقطـه ذوب اکـسید کلـسیم را بـه حـوالی دمـای ۱۳۶۰°C و نقطـه یوتکتیـک می‌رساند و مقادیر کمی از فلورین در کنار اکسید کلسیم نیـز قادر است منطقه خمیری ایجاد نماید (شـکل۲). دلیـل ایـن موضوع که فلورین در اکسید کلسیم حل نمی‌گردد این است که اکـسید کلـسیم سـاختاری نظیـر نمـک طعـام دارد کـه اکـسیژن در موقعیـت FCC نشـسته و کلـسیم در موقعیـت اکتاهدرال روی یال واقع شده است. جابه جـایی یـک یـون کلسیم از موقعیت نظیر FCC در فلورین به محل اکتاهدرال در ساختار اکسید کلسیم امکان‌پذیر نیـست. در فلـورین هـر یون کلسیم ۸ یون فلوئور در اطراف خود گرفتـه و کـاهش

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]

انرژی آزاد صورت گرفته است. در حالیکه در اکسید کلسیم عدد همسایگی ۶ برای کلسیم وجود دارد. اختلاف در عدد همسایگی مانع دیگری برای هر گونه جابه جایی کلسیم در دو ساختار می‌باشد.



شکل ۲- طرحواره ویسکومتر شیاری نمونه‌های گروه V.

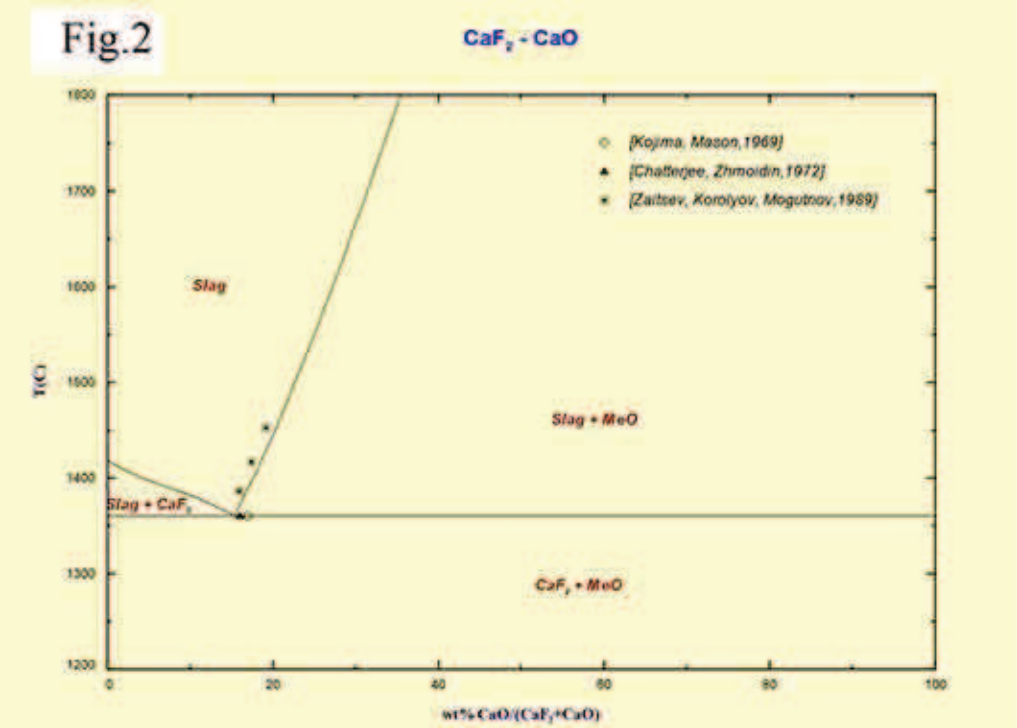
۳-۱-۲- بررسی اثر تلفیقی از اکسیدهای سدیم، لیتیم، تیتانیوم، بور، روی و پتاسیم

با توجه به شکل ۳ می‌توان اینگونه استنباط نمود که نمونه‌های S_5 و S_6 دارای گرانروی 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 اکسید پتاسیم و ۱/۰۴ درصد وزنی فلوئور است، می‌توان با توجه به شکل ۴ اینگونه توضیح داد که اکسید پتاسیم در کنار اکسید تیتانیوم و فلوئور یک مجموعه‌ای از ترکیب پیوندشکن تشکیل داده است که گرانروی قابل مقایسه و مناسبی با گرانروی پودر شاهد ایجاد نموده است. اما در نمونه‌های V_{14} و V_{15} استفاده از اکسیدهای روی و لیتیم در کنار اکسید تیتانیوم و فلوئور مجموعه‌ای از یک ترکیب شیشه‌ساز ایجاد نموده است که باعث ویسکوز شدن نمونه‌های V_{14} و V_{15} گردیده است.

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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]



شکل ۳- دیاگرام $CaF_2 - CaO$.



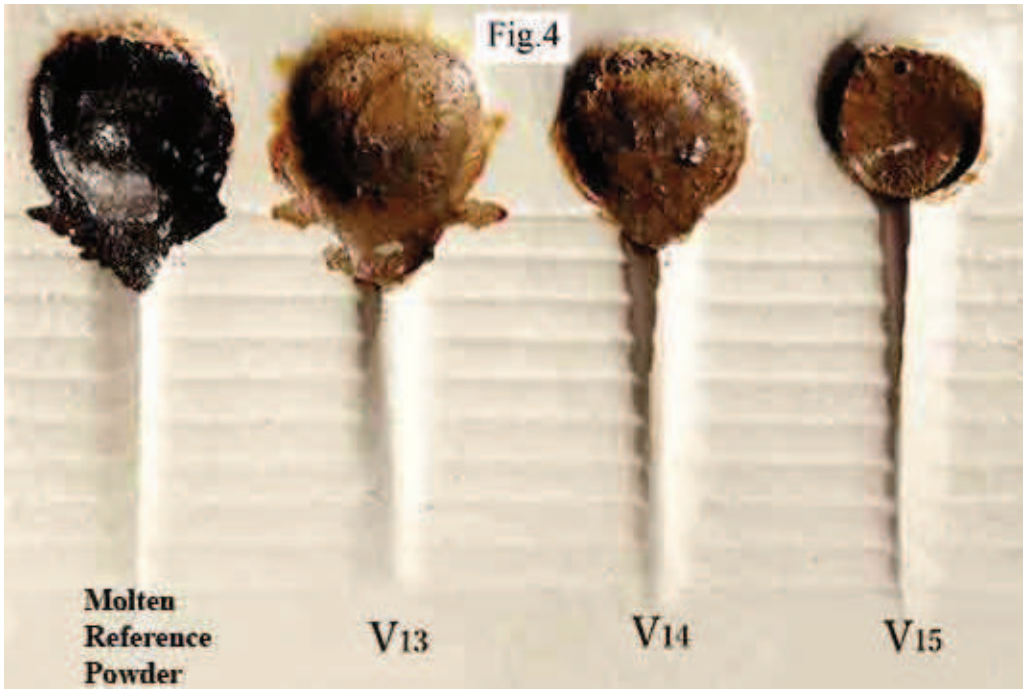
شکل ۴- طرحواره ویسکومتر شیاری نمونه‌های گروه S.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]

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 گرانروی بسیار مناسبی و قابل مقایسه‌ای با گرانروی 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 ۴-۳ درصد وزنی به عنوان یک ترکیب شیشه‌ساز عمل می‌نماید و باعث ویسکوز شدن پودر قالب می‌گردد.



شکل ۵- طرحواره ویسکومتر شیاری نمونه‌های گروه V.

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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]

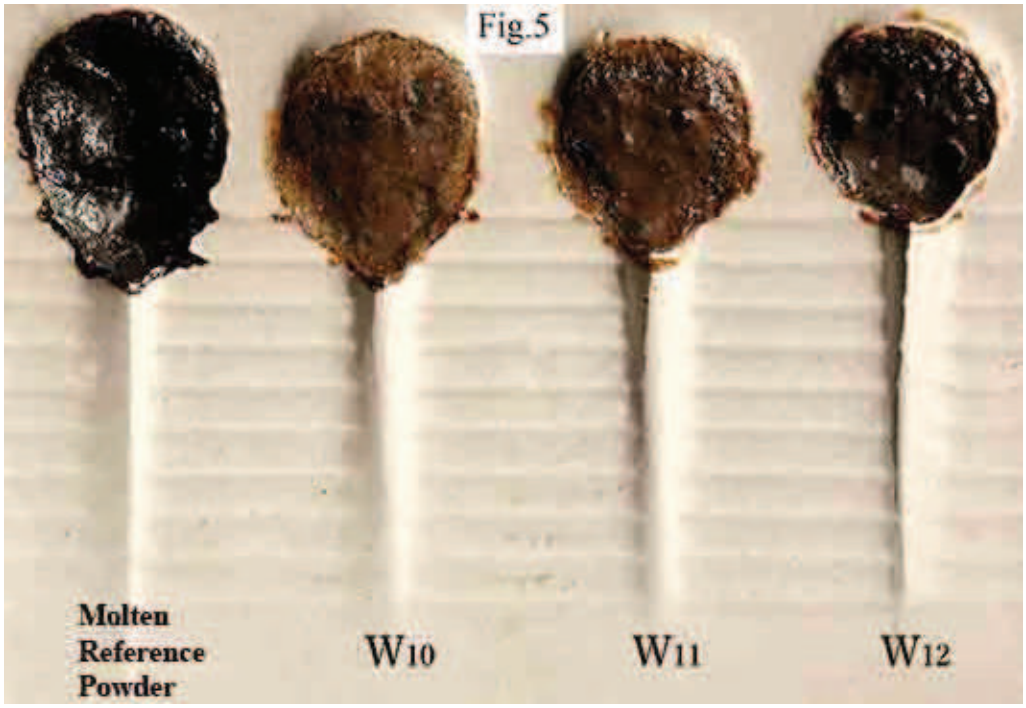
۱۲۰۰°C، این پودر، پودر شاهد نام‌گذاری و از آن الگوی پراش پرتو ایکس تهیه گردید. شکل ۷ الگوی پراش پرتو ایکس پودر شاهد را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس این پودر، می‌توان نتیجه گرفت که در اثر حرارت دادن پودر اصلی، واکنش‌هایی بین ترکیبات آن صورت گرفت و فازهای جدید در پودر شاهد حاصل گردیده است. در اثر حرارت، فازهای کوراندوم و ولاستونیت با هم واکنش نموده و فاز جدید ژلنیت ($Ca_2Al_2SiO_7$) حاصل گردید. فلورین نیز با ولاستونیت واکنش نموده و فاز جدید کاسپیدین ($Ca_4F_2Si_2O_7$) حاصل شده است. کربنات سدیم با کوراندم و سیلیکا واکنش کرده و فاز جدید نفلین ($NaAlSiO_4$) ایجاد شده است. به علاوه فاز $CaMg(SiO_3)_2$ با ولاستونیت واکنش نموده و فاز آکرمانیت ($Ca_2MgSi_2O_7$) به‌دست آمده است. در نهایت فاز سیلیکات منگنز در اثر حرارت‌دهی و فعل و انفعالات واکنش‌های زیر به فاز Mn_3O_4 تبدیل شده است.

$$3MnSiO_3 \rightarrow 3MnO + 3SiO_2$$

$$2MnO + 1/2\ O_2 \rightarrow Mn_2O_3$$

$$MnO + Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$$

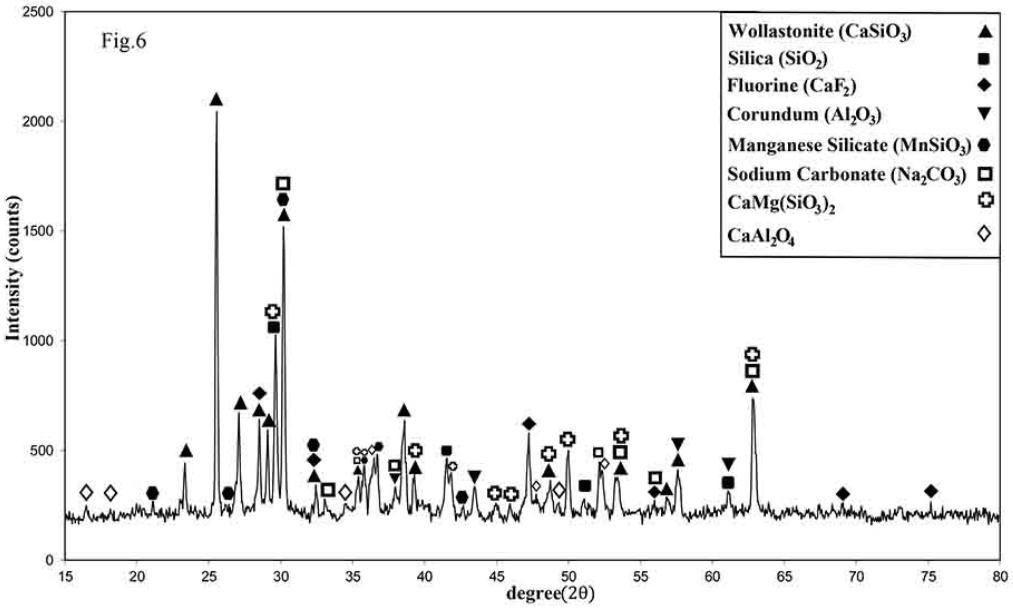
از طرف دیگر از واکنش بین $CaAl_2O_4$ و ولاستونیت فاز ژلنیت نیز می‌تواند حاصل شود.



شکل ۶- طرحواره ویسکومتر شیاری نمونه‌های گروه W.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]



شکل ۷- الگوی پراش پرتو ایکس پودر اصلی.

در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه S_5 (شکل ۸) که در آن نمونه، مقدار فلورین کاهش یافته است، فازهای ژلنیت، آکرمانیت، نفلین، کاسپیدین و Mn_3O_4 همانند فازهای الگوی پراش پرتوایکس پودر شاهد یافت شد که پیک‌های این فازها تطابق قابل قبولی با پیک‌های فازهای پودر شاهد داشت. از طرف دیگر با افزودن اکسیدهای تیتانیوم، لیتیم و روی به این نمونه، فازهای جدید در اثر واکنش‌های زیر حاصل گردید:

$$TiO_2 + CaSiO_3 \rightarrow CaTiO_3 \text{ (پروسکایت)} + SiO_2$$

$$ZnO + Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2ZnSiO_4 + CO_2\uparrow$$

$$Li_2CO_3 + 3TiO_2 \rightarrow Li_2Ti_3O_7 + CO_2\uparrow$$

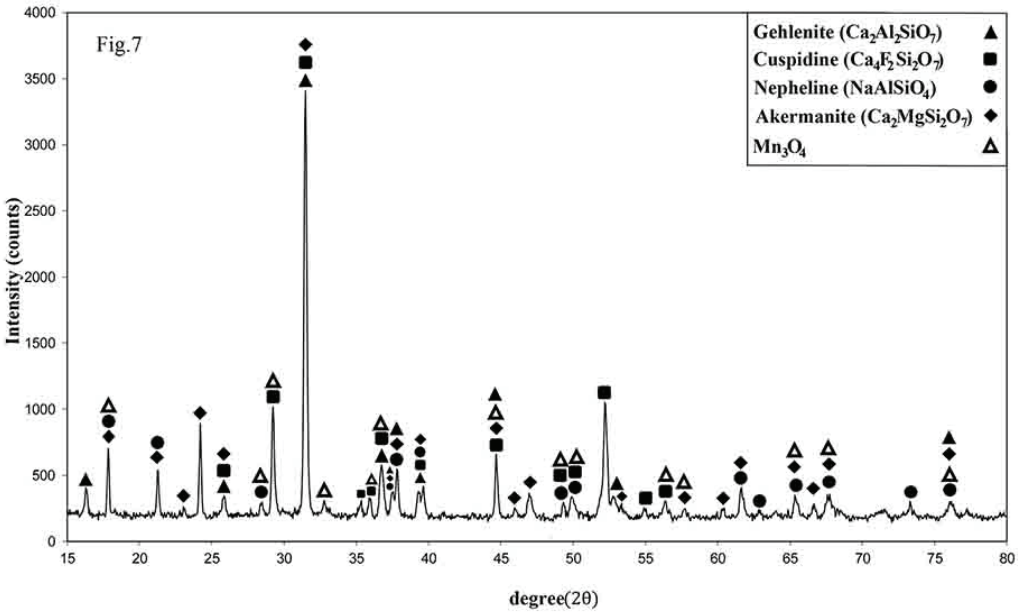
با تشکیل فازهایی نظیر پروسکایت، Na_2ZnSiO_4 و $Li_2Ti_3O_7$ می‌توان این‌گونه استنباط نمود که فاز پروسکایت در بررسی تبلور پودرهای قالب به عنوان عامل جوانه‌زا عمل نموده و باعث بهینه سازی تبلور این پودرها می‌گردد. از طرف دیگر با تشکیل دو فاز Na_2ZnSiO_4 و $Li_2Ti_3O_7$ در کریستالیزاسیون این پودرها، این فازها زود ذوب محسوب می‌گردند و باعث ایجاد یک گرانروی و تبلور بهینه برای پودر قالب می‌شوند.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه 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.

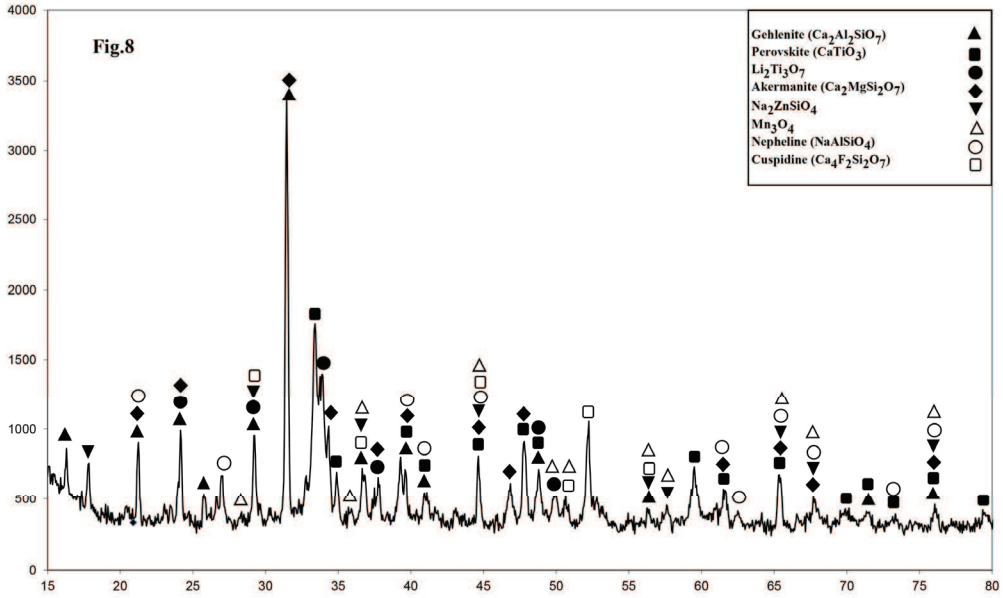
الگوی پراش پرتو ایکس نمونه W_{10} در شکل ۱۰ که نمونه بدون فلورین است، فازهای ژلنیت، نفلین، آکرمانیت، Mn_3O_4، پروسکایت، Na_2ZnSiO_4 و B_2SiO_5 را نشان داد که با ایجاد فازهای جدید در این نمونه و تطابق اکثریت پیک‌ها در این الگو با الگوی پراش پرتو ایکس پودر شاهد می‌توان نتیجه گرفت که تبلور این نمونه بسیار مشابه تبلور پودر شاهد است و می‌تواند جایگزین مناسبی برای پودر شاهد در مقیاس آزمایشگاهی باشد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]



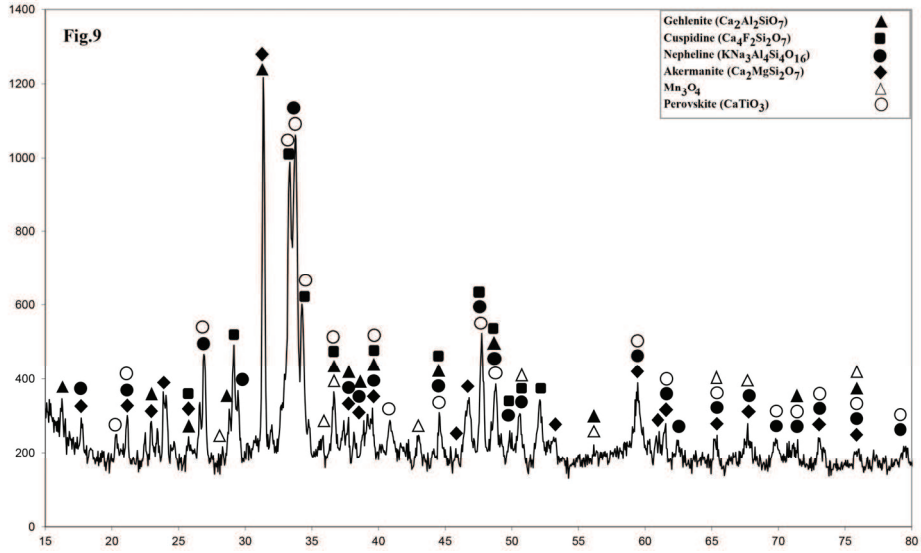
شکل ۸- الگوی پراش پرتو ایکس پودر شاهد.



شکل ۹- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه S_5.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

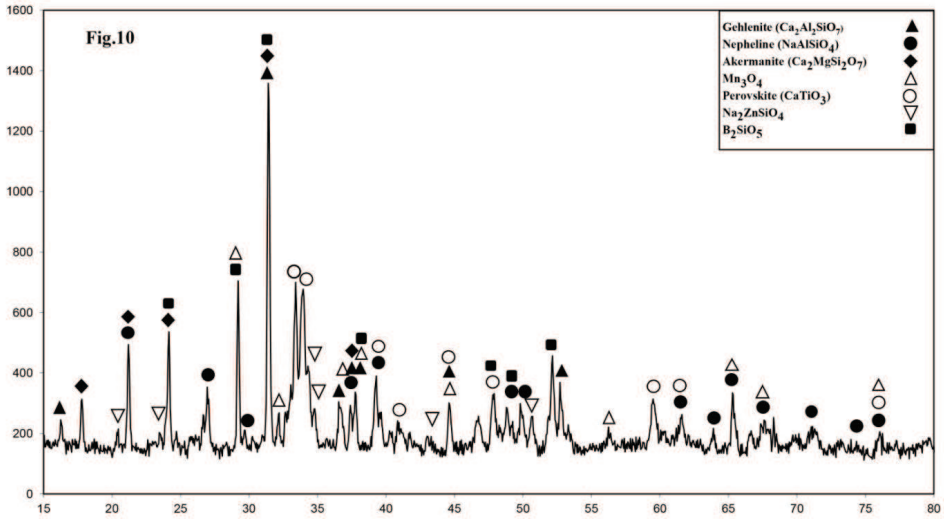
[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]



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

۳-۳- بررسی ریز ساختار نمونه‌ها

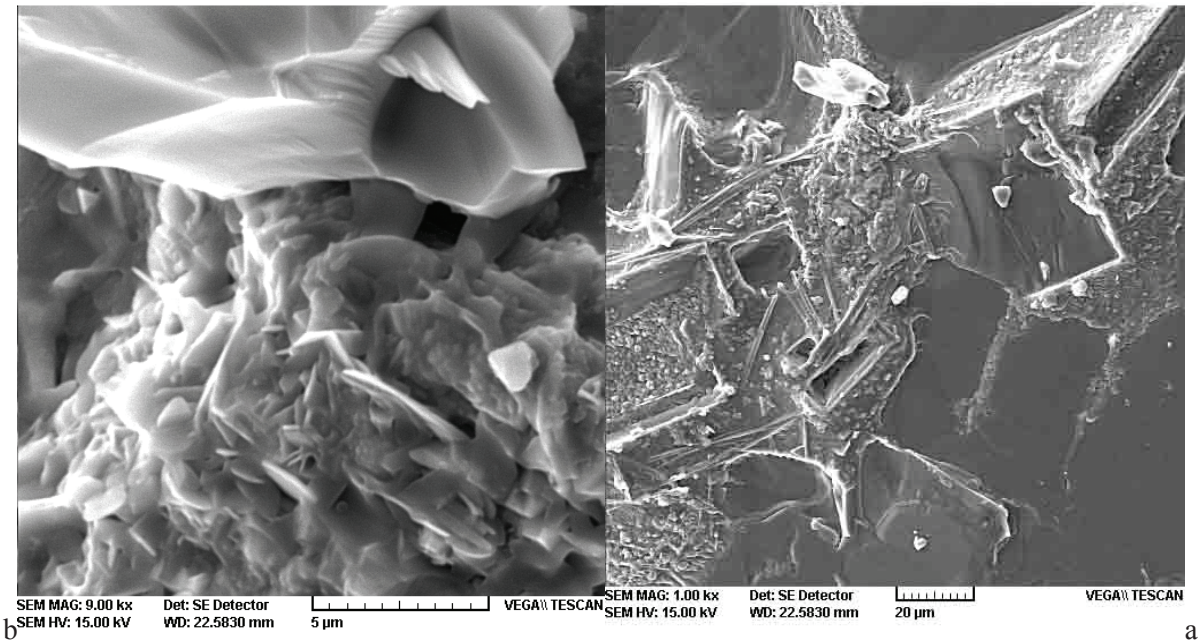
در این تحقیق از پودر شاهد، نمونه‌های S_5، V_{13} و W_{10} تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی‌های ۱۰۰۰، ۹۰۰۰ و ۱۶۰۰۰ تهیه گردید. همان‌گونه در شکل‌های ۱۱ تا ۱۴ مشاهده می‌شود، از مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر شاهد با تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های S_5، V_{13} و W_{10}، می‌توان 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 گرانروی و تبلور پودرهای قالب کمک می‌نماید. شایان ذکر است که ذرات کریستالی سفید رنگ در زمینه شیشه هنگام ذوب نمونه‌ها در دمای ۱۲۰۰°C با نطفه‌سازی اکسیدهای سرامیکی نظیر اکسید تیتانیوم اتفاق افتاده است.

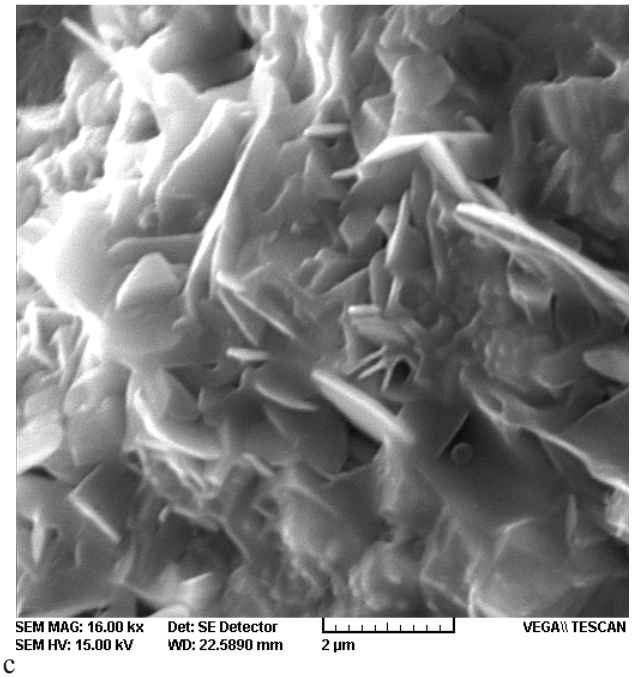


شکل ۱۱- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه W_{10} .

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]

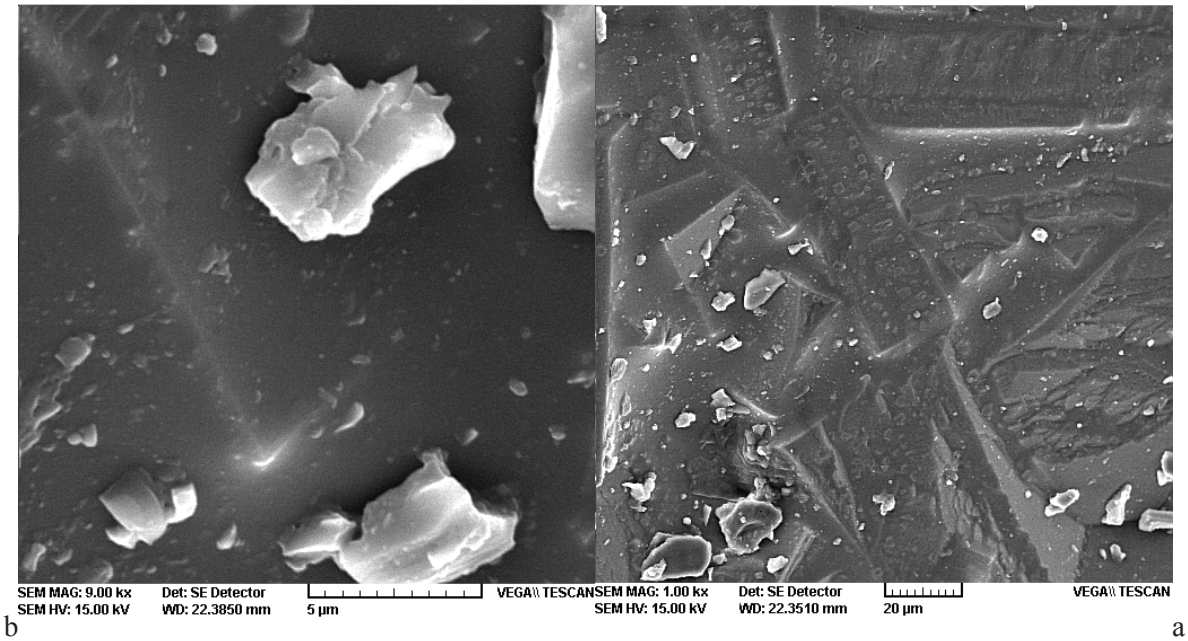


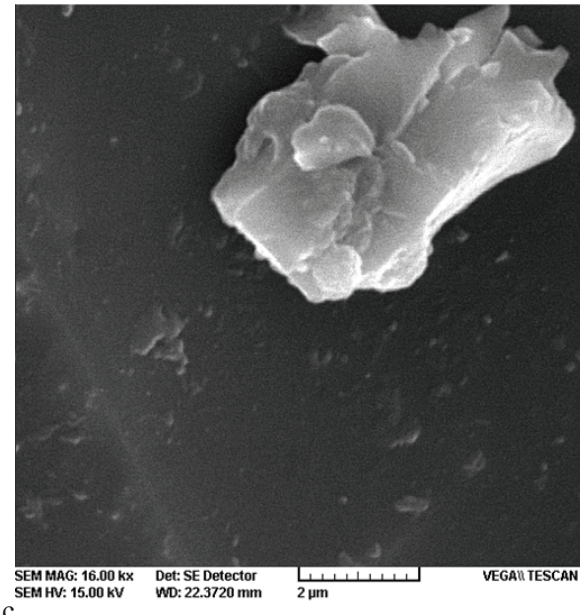


شکل ۱۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر شاهد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]

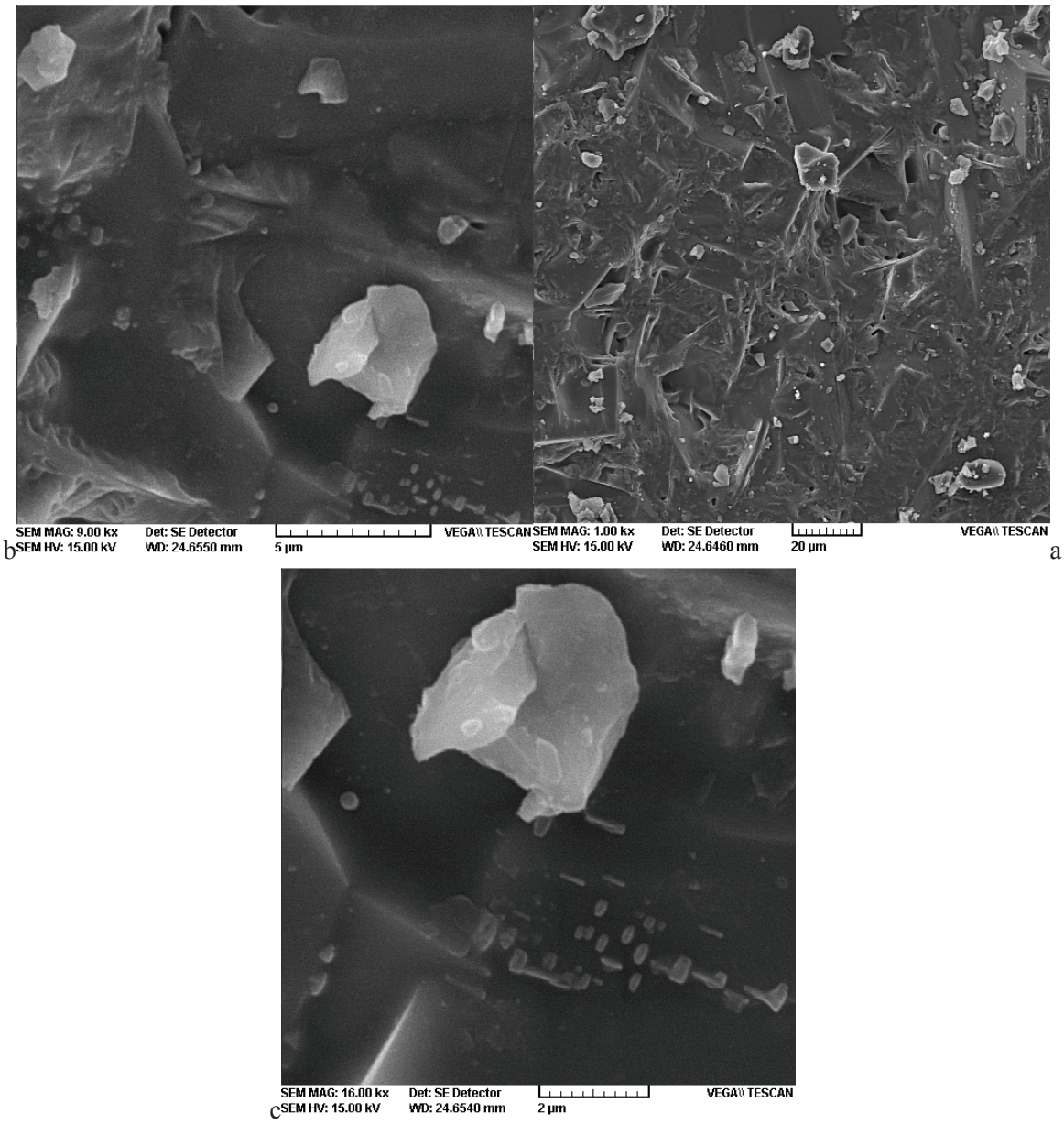




شکل ۱۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه S_5.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]



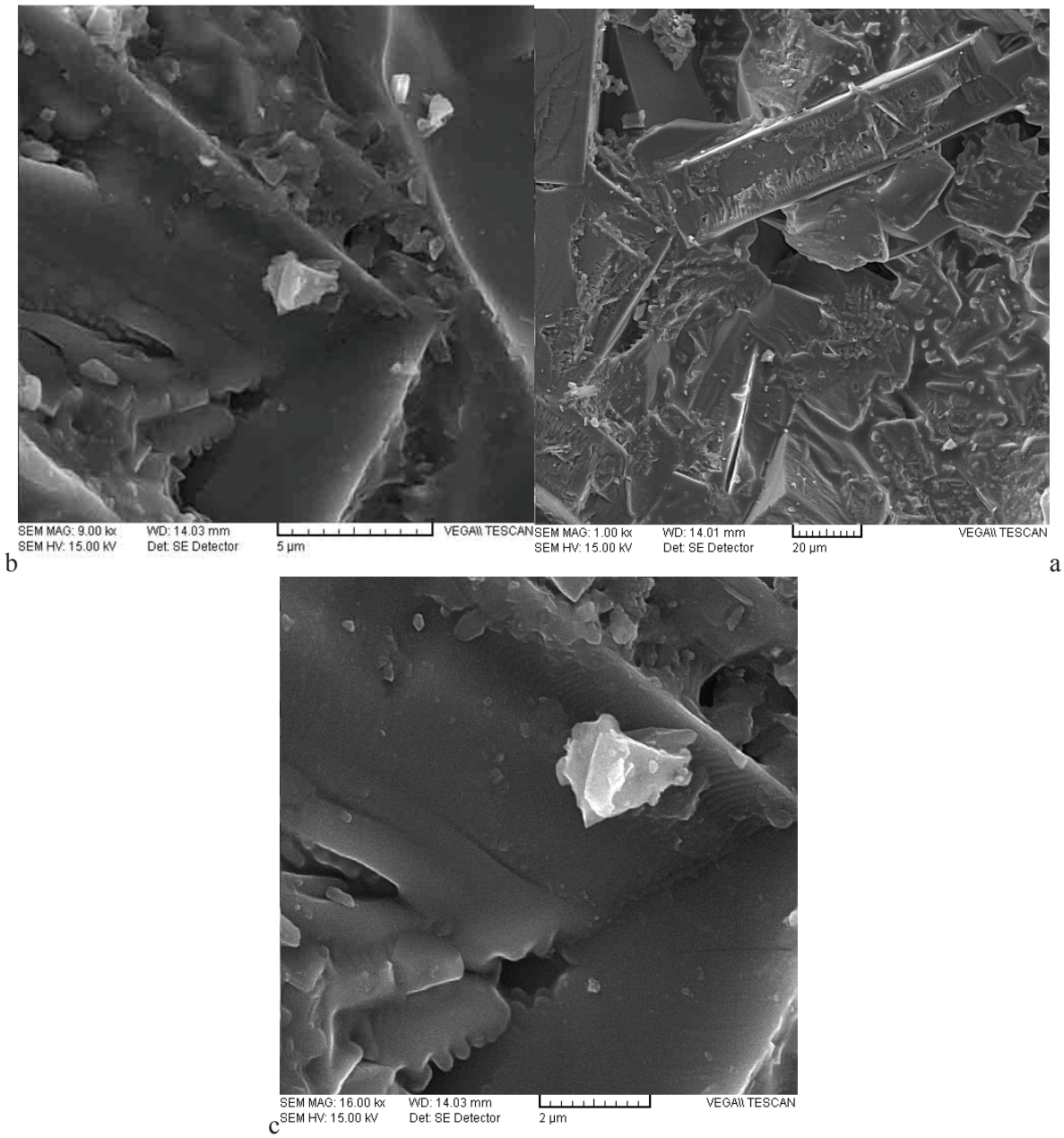
شکل ۱۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه V_{13}.

۳-۴- بررسی دماهای ذوب و تبلور

در این تحقیق از پودر اصلی و نمونه W_{10} 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 علّت خروج گاز دی اکسید کربن (CO_2) 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]



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

آنالیز DTA پودر اصلی به هنگام گرم شدن، یک پیک گرمازا در حوالی دمای ۵۵۰°C را نشان داده است که به احتمال زیاد به علّت سوختن کربن است.

در دمای ۷۰۰°C نیز یک پیک گرماگیر مشاهده گردید که به نظر می‌رسد، مربوط به آزاد شدن گاز دی اکسید کربن و مونو اکسید کربن باشد. در دمای ۱۱۵۰°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 ۱۲۵۰°C، در ادامه به هنگام سرد

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

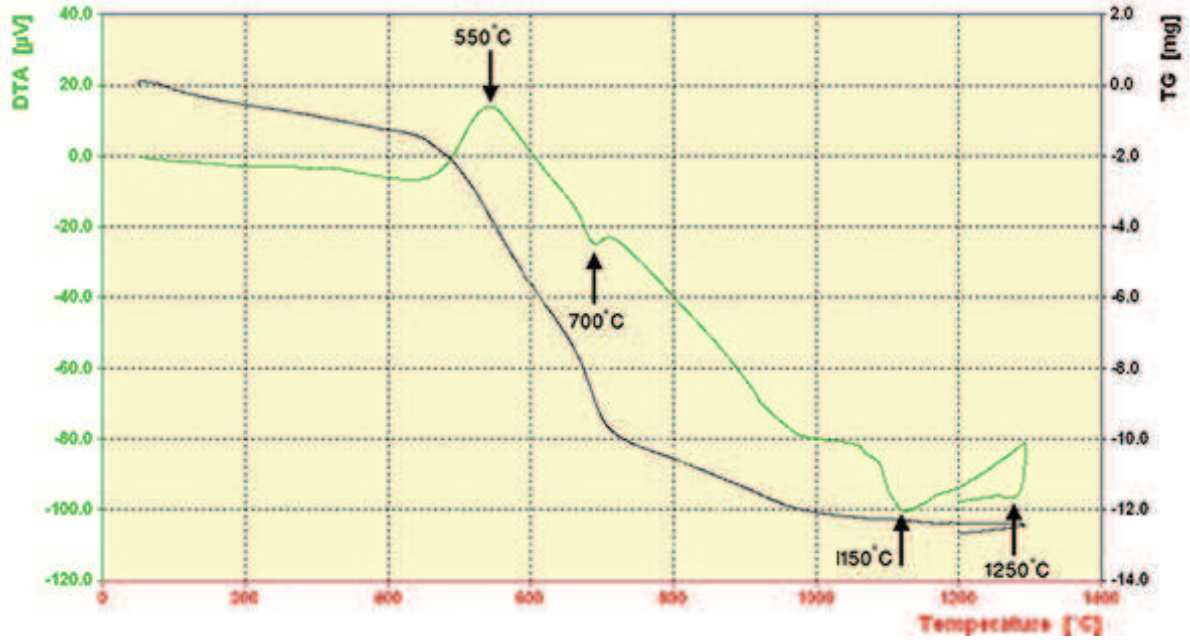
[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]

شدن، در حوالی دمای ۱۲۵۰°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 ۲۰۰°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 ۱۲۰۰°C متوقف شده است. به دلیل آنکه با استفاده از کلینکر سیمان پرتلند تمامی عناصر لازم داده شده است که این موضوع در ریخته گری 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 ۲/۶ میلی گرم و وزن کل نمونه ۳۴/۸ میلی گرم بوده است. درصد اتلاف حرارتی در این نمونه ۷/۵ بوده است که به مراتب از پودر شاهد کمتر می‌باشد.

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

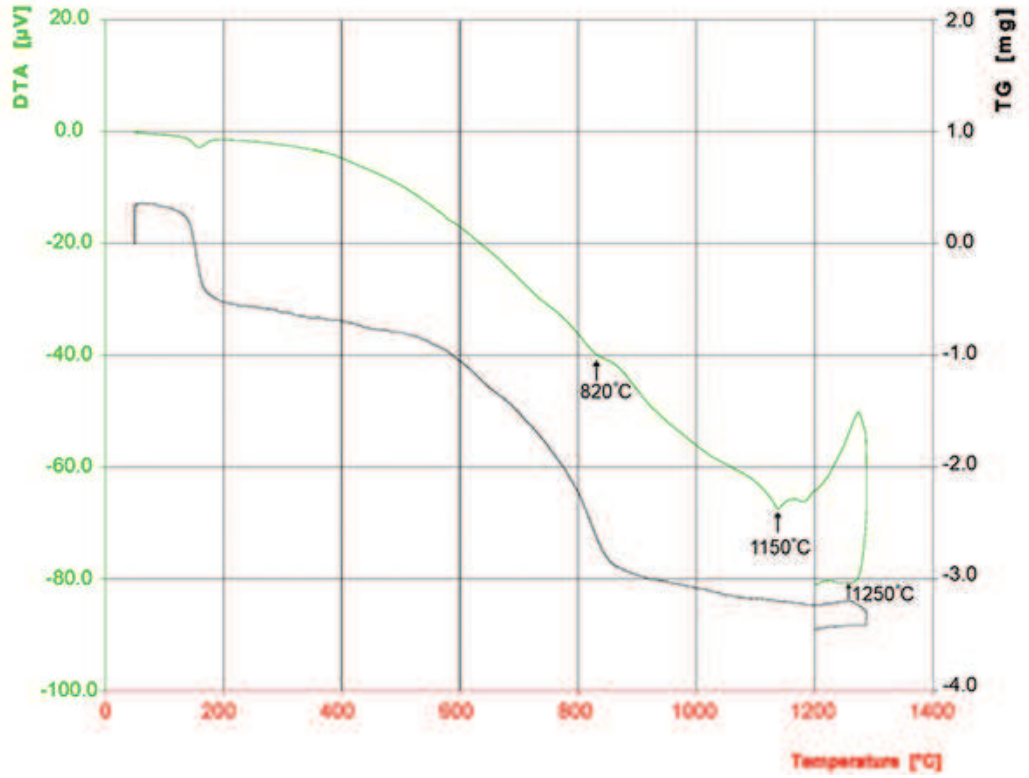
آنالیز DTA این نمونه به هنگام گرم شدن برای سوختن کربن پیکی دیده نشد. اما به نظر می‌رسد برای آزاد شدن گاز دی اکسید کربن در حوالی دمای ۸۲۰°C یک پیک بسیار کوچک ظاهر گردیده است. در دمای ۱۱۵۰°C یک پیک گرماگیر دیگر مشاهده گردید که دمای ذوب نمونه است که این پیک مشابه با پیک دمای ذوب پودر اصلی است. به هنگام سرد شدن نمونه در حوالی دمای ۱۲۵۰°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.



شکل ۱۶- آنالیز حرارتی هم‌زمان پودر اصلی.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]



شکل ۱۷- آنالیز حرارتی هم‌زمان W_{10}.

۴- نتیجه‌گیری

با استفاده از اکسیدهایی 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.

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 7th 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]

[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 EUROTHERM 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. Quested, "The measurement of viscosity of alloys –a review of methods, data and models", Meas. Sci. Technol., Vol. 16, 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 Al_2O_3-CaO-FeO-MgO-SiO_2 System. Part 1. Description of the Model and Its Application to the MgO, MgO_2, Al_2O_3-MgO and 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 Al_2O_3-CaO-FeO-MgO-SiO_2 System. Part 2. A Review of the Experimental Data and the Model Predictions for the Al_2O_3-CaO-MgO-CaO-MgO-SiO_2 and Al_2O_3-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 Al_2O_3-CaO-FeO-MgO-SiO_2 System. Part 3. Summary of the Model Predicitons for the Al_2O_3-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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1396.6.2.3.2]