

بررسی اثر عناصر انتقالی نانو بر تحولات فازی و ریزساختاری دیرگدازهای کم کربن MgO-C

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حسین رستگار^{۱*}، محمد باوند وندچالی^۱، علی نعمتی^۲، فرهاد گلستانی فرد^۳

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، گروه مهندسی متالورژی و مواد، تهران، ایران

^۲ دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

^۳ دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

* h.rastegar@srbiau.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۲ آبان ۱۳۹۸

کلید واژه:

نانو ذرات آهن، کاتالیست، نانو
لوله‌های کربنی، الیاف سرامیکی

چکیده:

در این تحقیق اثر افزودن نیترات آهن به عنوان پیش ماده کاتالیستی جهت تشکیل درجای نانو ذرات Fe در رزین‌های فنولیک و تأثیر آن بر ریزساختار دیرگدازهای MgO-C بررسی شده است. بدین ترتیب جهت بررسی ریزساختار و سیستم اتصال دیرگداز، رزین‌های بدون افزودنی و حاوی افزودنی به فاز زمینه دیرگداز MgO-C افزوده شد. نمونه‌های آماده شده در دماهای ۸۰۰°C، ۱۰۰۰°C، ۱۲۰۰°C و ۱۴۰۰°C در اتمسفر احیایی پخت شد و جهت بررسی فازهای تشکیل شده در زمینه دیرگداز و بررسی‌های ریزساختاری از XRD و FESEM استفاده شد. در این تحقیق درصد آهن نسبت به رزین ۰ و ۶ درصد وزنی انتخاب شد. نتایج نشان داد نیترات آهن در طول فرآیند پخت در اتمسفر احیایی تبدیل به نانو ذرات آهن با اندازه متوسط ۶۰ تا ۸۰ nm می‌شود. تشکیل درجای نانو ذرات آهن و تأثیر کاتالیستی آن، منجر به گرافیت شدن کربن حاصل از پیرولیز رزین فنولیک از دمای ۸۰۰°C شد و با افزایش دما نانو لوله‌های کربنی توخالی و بامبو شکل و کربن پوست پیازی در ریزساختار تشکیل و بر مقدار آن‌ها افزوده شد. از طرفی با حضور نانو ذرات آهن، سرعت انجام برخی واکنش‌های ریزساختار در فاز زمینه دیرگداز در حین فرآیند پخت بهبود یافت و مورفولوژی فازهای تشکیل شده در ریزساختار بعد از فرآیند پخت به مقدار قابل توجهی از حالت ذره‌ای به الیافی تغییر کرد. نتایج حاصل از بررسی‌های ریزساختاری نشان داد الیاف Al_4C_3 و AlN از دمای ۱۰۰۰°C تشکیل شده و با افزایش دما به ۱۲۰۰°C الیاف رشد و مقدار آن‌ها نیز افزایش یافت. همچنین در دمای ۱۲۰۰°C الیاف MgO و $MgAl_2O_4$ نیز تشکیل شد که با افزایش دما به ۱۴۰۰°C تراکم آن‌ها به مقدار قابل توجهی افزایش یافت. حضور نانو ذرات Fe در نمونه‌ها باعث قوی‌تر شدن نقش آنتی‌اکسیدان Al در تشکیل فازهای سرامیکی شد. مشاهدات ریزساختاری نشان داد عمدتاً الیاف سرامیکی در فاز اتصال و بین اگریگیت‌ها تشکیل می‌شوند و فرآیند تشکیل الیاف و نانو لوله‌های کربنی تشکیل شده غالباً از طریق دو سازوکار بخار-مایع-جامد (V-L-S) و بخار-جامد (V-S) بوده است.



۱- مقدمه

در این تحقیق اثر افزودن نیترات آهن به عنوان پیش ماده کاتالیستی جهت تشکیل درجای نانو ذرات Fe در رزین های فنولیک و تأثیر آن بر ریزساختار دیرگدازهای MgO-C بررسی شده است. بدین ترتیب جهت بررسی ریزساختار و سیستم اتصالی دیرگداز، رزین های بدون افزودنی و حاوی افزودنی به فاز زمینه دیرگداز MgO-C افزوده شد. نمونه های آماده شده در دماهای 800°C ، 1000°C ، 1200°C و 1400°C در اتمسفر احیایی پخت شد و جهت بررسی فازهای تشکیل شده در زمینه دیرگداز و بررسی های ریزساختاری از XRD و FESEM استفاده شد. در این تحقیق درصد آهن نسبت به رزین ۰ و ۶ درصد وزنی انتخاب شد. نتایج نشان داد نیترات آهن در طول فرآیند پخت در اتمسفر احیایی تبدیل به نانو ذرات آهن با اندازه متوسط ۶۰ تا ۸۰ nm می شود. تشکیل درجای نانو ذرات آهن و تأثیر کاتالیستی آن، منجر به گرافیت شدن کربن حاصل از پیرولیز رزین فنولیک از دمای 800°C شد و با افزایش دما نانو لوله های کربنی توخالی و بامبو شکل و کربن پوست پیازی در ریزساختار تشکیل و بر مقدار آن ها افزوده شد. از طرفی با حضور نانو ذرات آهن، سرعت انجام برخی واکنش های ریزساختار در فاز زمینه دیرگداز در حین فرآیند پخت بهبود یافت و مورفولوژی فازهای تشکیل شده در ریزساختار بعد از فرآیند پخت به مقدار قابل توجهی از حالت ذره ای به الیافی تغییر کرد. نتایج حاصل از بررسی های ریزساختاری نشان داد الیاف Al_4C_3 و AlN از دمای 1000°C تشکیل شده و با افزایش دما به 1200°C الیاف رشد و مقدار آن ها نیز افزایش یافت. همچنین در دمای 1200°C الیاف MgO و MgAl_2O_4 نیز تشکیل شد که با

افزایش دما به 1400°C تراکم آن ها به مقدار قابل توجهی افزایش یافت. حضور نانو ذرات Fe در نمونه ها باعث قوی تر شدن نقش آنتی اکسیدان Al در تشکیل فازهای سرامیکی شد. مشاهدات ریزساختاری نشان داد عمدتاً الیاف سرامیکی در فاز اتصالی و بین اگریگیت ها تشکیل می شوند و فرآیند تشکیل الیاف و نانو لوله های کربنی تشکیل شده غالباً از طریق دو سازوکار بخار-مایع جامد (V-L-S) و بخار-جامد (V-S) بوده است.

با توجه به موارد فوق، در این تحقیق از نیترات آهن به عنوان پیش ماده حاوی نانو ذرات کاتالیستی Fe جهت گرافیت شدن کربن آمورف حاصل از پیرولیز رزین فنولیک استفاده شد و سپس نانو ذرات Fe تشکیل شده به صورت درجا در کنار آنتی اکسیدان Al به کامپوزیت زمینه دیرگداز MgO-C در حالت با گرافیت و بدون گرافیت، اضافه شده و مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- فعالیت های تجربی

به منظور بررسی تأثیر رزین های اصلاح شده (حاوی افزودنی آهن) بر تحولات فازی و ریزساختاری دیرگدازهای منیزیا-کربن، ترکیب زمینه دیرگداز با فرمولاسیون های ارائه شده در جدول ۱ آماده شد. همانطور که در جدول ۱ مشاهده می شود از رزین فنولیک (نوالاک) ایرانی مایع با ۷۰ درصد کربن ثابت، منیزبای ذوبی چینی با خلوص ۹۷/۵ درصد MgO، گرافیت پولکی چینی با ۹۵ درصد کربن ثابت، پودر Al بحرینی با خلوص ۹۹/۷ درصد Al، اتانول و نیترات آهن ۹ آب-ه شرکت Merck استفاده شد. جهت بررسی دقیق تر اثر افزودنی آهن در زمینه دیرگداز دو سری به صورت با گرافیت و بدون گرافیت



جهت بررسی فازهای تشکیل شده در کامپوزیت زمینه دیرگداز از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. برای انجام این آزمون از تابش پرتو $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $1.5406 \text{ \AA}$ آنکستروم در یک دستگاه XRD از شرکت Philips استفاده شد. برای بررسی‌های ریزساختاری نمونه‌های زمینه دیرگداز MgO-C از میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع گسیل میدانی (FESEM) با مدل MIRA3 TESCAM استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی‌های فازی و ریزساختاری

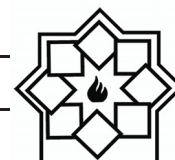
در شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس به ترتیب نمونه‌های MC0 و MC6 پخت شده در دماهای 800°C ، 1000°C ، 1200°C و 1400°C در بستر کربن به مدت ۳ ساعت، نشان داده شده است. فازهای اصلی موجود در دمای 800°C پریکلاس و Al می‌باشد که در هر دو نمونه حاوی رزین معمولی و اصلاح شده با درصد‌های مختلف فازهای تشکیل شده یکسان می‌باشد. در دماهای 1000°C ، 1200°C و 1400°C فازهای موجود اصلی پریکلاس و اسپینل می‌باشند که پیک‌های اصلی اسپینل در 2θ حدود 37° درجه تشکیل شده است. وقتی فلز Al به عنوان آنتی‌اکسیدان به ترکیب دیرگداز MgO-C افزوده می‌شود علاوه بر جلوگیری از اکسیداسیون کربن، می‌تواند منجر به تشکیل فازهای سرامیکی از قبیل Al_4C_3 ، Al_2O_3 ، AlN و MgAl_2O_4 در محدوده دمایی 700°C تا 1600°C شود [۶]. در نمونه‌های پخت شده در 1000°C کمی Al_4C_3 تشکیل می‌شود که مقدار آن بسیار محدود است و پیک‌های آن در 2θ های

تهیه شد تا در آزمایشات مربوطه نقش افزودنی آهن در تشکیل ساختار بلوری کربن و الیاف سرامیکی و تحولات فازی صورت گرفته در حضور و بدون گرافیت مورد بررسی قرار گیرد. بدین ترتیب ابتدا محلول اتانول و نیترات آهن با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای محیط آماده و سپس رزین فنولیک به محلول حاصل اضافه و به مدت ۱ ساعت همزده شد. سپس رزین‌های آماده شده به ترکیب پودرهای زمینه حاوی منیزیا، گرافیت و Al اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شد. ترکیب آماده شده به مدت ۱۲ ساعت پیرسازی^۱ شد و سپس به صورت قرص‌های با قطر ۲۰ mm تحت فشار ۱۰۰ MPa پرس شد. قرص‌های آماده شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای 200°C قرار داده شده و سپس در بستر کربن در بوت‌های آلومینایی با نرخ ۳ درجه بر دقیقه به دماهای 800°C ، 1000°C ، 1200°C و 1400°C رسید و به مدت ۳ ساعت در این دماها پخت شد. ترکیب نمونه‌ها طوری تنظیم شد که مقدار فلز آهن پیش ماده نسبت به رزین در ترکیب صفر و ۶ درصد وزنی باشد.

جدول ۱- فرمولاسیون نمونه‌های مختلف زمینه دیرگداز MgO-C

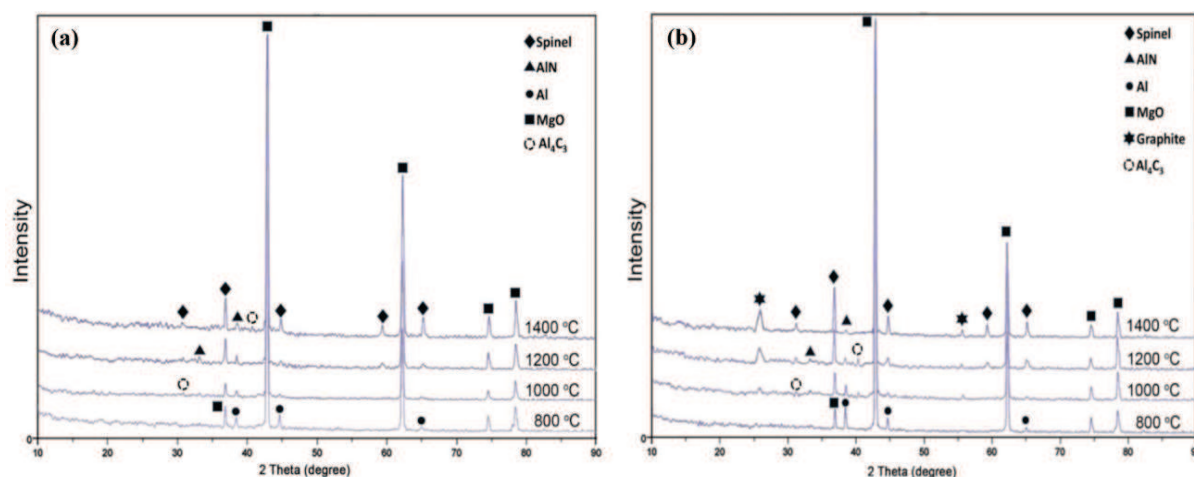
مواد اولیه	ترکیب			
	MC6	MC0	MCG6	MCG0
پودر منیزیای ذوبی	۸۷	۸۷	۸۶	۸۶
پودر Al	۶	۶	۸/۵	۸/۵
گرافیت	-	-	۵/۵	۵/۵
رزین فنولیک (PR)	-	۷	-	۷
رزین فنولیک (PRF-6)	۷	-	۷	-
هگزادی متیل آمین	۰/۷	۰/۷	۰/۷	۰/۷

^۱ age

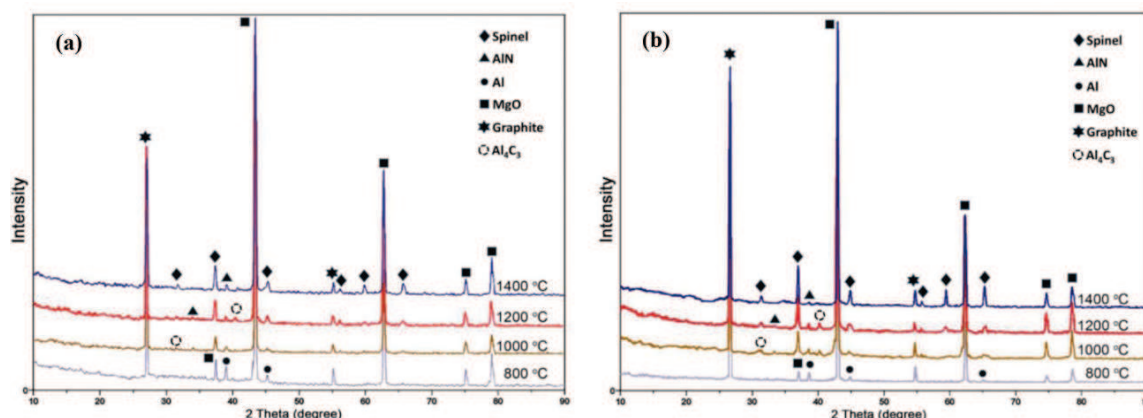


در دمای 1400°C به مرور از سیستم خارج شده است. نکته قابل توجه در نمونه MC0 عدم حضور فاز گرافیتی در 2θ حدود 26° درجه می باشد که نشان دهنده آن است که کربن حاصل از پیرولیز رزین فنولیک معمولی بصورت آمورف می باشد. در نمونه های MC6 که از رزین اصلاح شده استفاده شده است بعد از دمای پخت 1200°C مقداری پیک ضعیف گرافیتی قابل مشاهده است که نشان دهنده گرافیت شدن کربن حاصل از پیرولیز رزین فنولیک می باشد. در شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های MCG0 و MCG6 پخت شده در دماهای 800°C ، 1000°C ، 1200°C و 1400°C نشان داده شده است. تفاوت چندانی در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های بدون گرافیت و حاوی گرافیت مشاهده نمی شود به طوری که فازهای اصلی در دمای 800°C پریکلاس و Al و در دماهای 1000°C ، 1200°C و 1400°C فازهای اسپینل و گرافیت می باشد یعنی فقط به دلیل حضور گرافیت پولکی در ترکیب اولیه پیک گرافیت به الگوها اضافه شده است.

حدود 40° مشاهده می شود. مقداری فلز Al نیز در دمای 1000°C ممکن است باقی بماند که پیک های آن در $2\theta=38/7^{\circ}$ مشاهده می شود. با افزایش دمای پخت به 1200°C نیز فازهای اصلی پریکلاس و اسپینل می باشد و به دلیل افزایش دما به شدت پیک اسپینل افزوده شده و مقدار آن بیشتر شده است. در نمونه های MC6 پخت شده در دمای 1200°C بر شدت پیک Al_4C_3 افزوده شده است اما در نمونه های MC0 پخت شده در دماهای 1000°C و 1200°C پیک Al_4C_3 در شکل ۱ مشاهده نمی شود. بنابراین می توان گفت حضور افزودنی حاوی آهن در نمونه های زمینه دیرگاز MgO-C می تواند روی تشکیل فاز Al_4C_3 تأثیر مثبت داشته باشد. در نمونه های پخت شده در دمای 1400°C فازهای اصلی پریکلاس و اسپینل کماکان مشاهده می شود ولی باز هم به دلیل افزایش دما به شدت پیک های اسپینل افزوده شده است. در نمونه های MC6 در دمای 1400°C پیک های Al_4C_3 مشاهده نمی شود زیرا به دلیل واکنش های انجام شده (در بخش ۲-۳ توضیح داده شده است) در طی فرآیند پخت



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X نمونه (a) MC0 و (b) MC6 پخت شده در دماهای مختلف

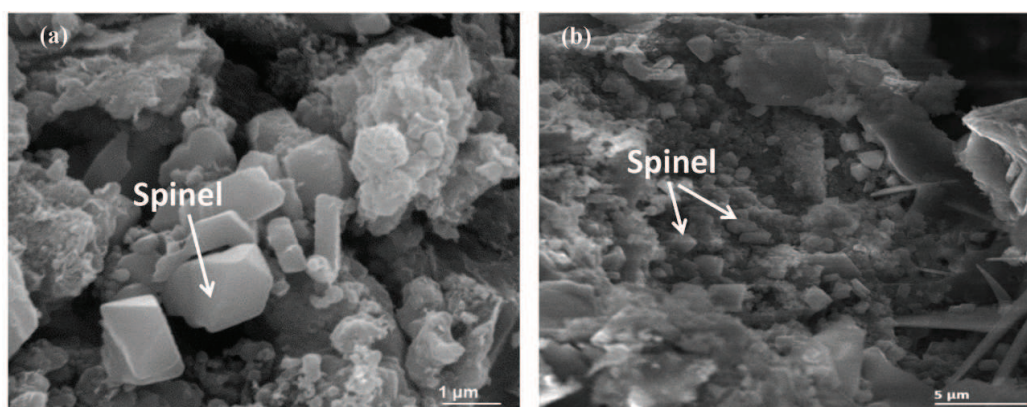


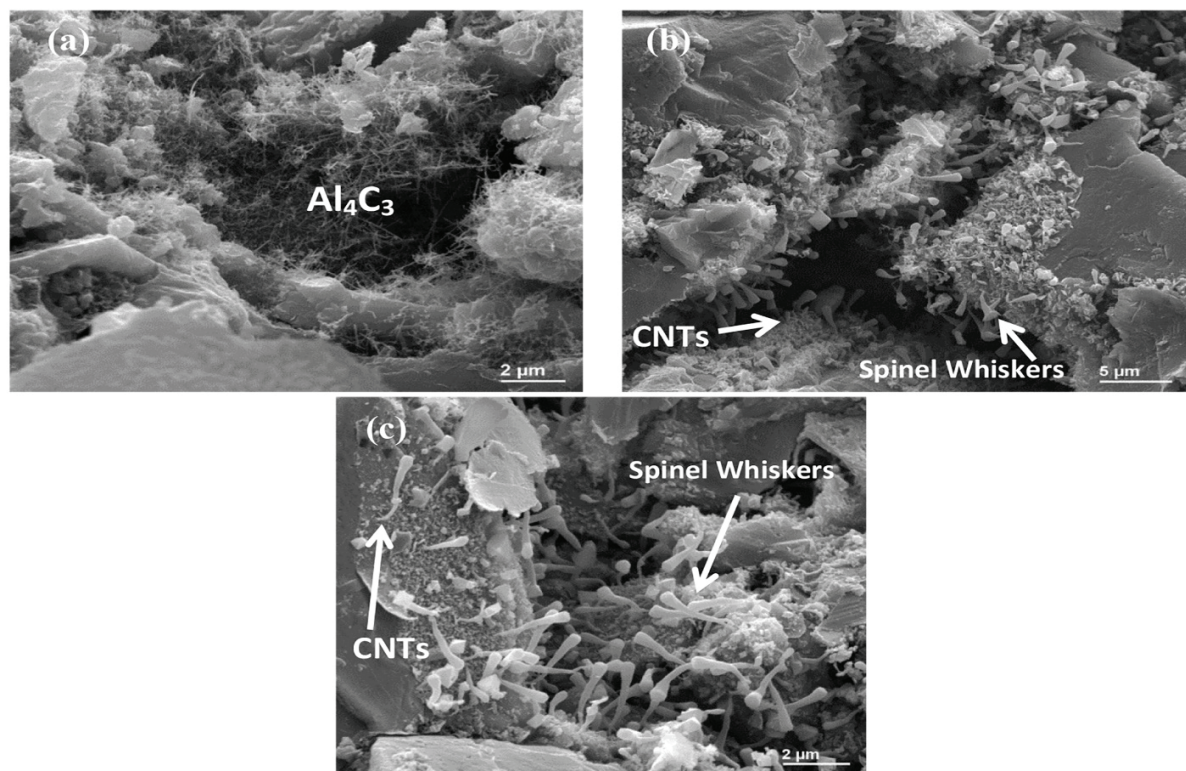
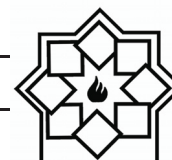
شکل ۲- الگوی پراش اشعه X نمونه (a) MCG0 و (b) MCG6 پخت شده در دماهای مختلف

کرده است (شکل ۴-ا). با افزایش دمای پخت به 1200°C و 1400°C (شکل ۴-ب) مشاهده می‌شود، بر مقدار ویسکرها سرامیکی و نانو لوله‌های کربنی افزوده شده و همچنین اندازه آنها زیاد می‌شود. با افزایش دمای پخت به 1400°C (شکل‌های ۴-ج) در نمونه‌های MC6 مورفولوژی ریزساختار بیشتر به سمت ویسکری شدن می‌رود که احتمالاً به دلیل حضور نانو ذرات Fe می‌باشد. بیشتر ویسکرها که شامل اسپینل $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$ ، MgO می‌باشند سطح صاف و شکل مستقیم و سوزنی دارند و برخی نیز در یک طرفشان یک مقدار ضخامت بیشتری دارند که نشان دهنده حضور ذرات آهن می‌باشد.

شکل ۳ تصویر SEM نمونه‌های MC0 و MCG0 پخت شده در دمای 1400°C را نشان می‌دهد. در این شکل‌ها مشاهده می‌شود که ذرات اسپینل در ریزساختار تشکیل شده است و هیچگونه اثری از تشکیل نانو ذرات کربنی از قبیل کربن پوست پیازی یا نانو لوله‌های کربنی مشاهده نمی‌شود که دلیل آن عدم توانایی گرافیت‌شدن کربن حاصل از پیرولیز رزین فنولیک در این نمونه‌ها می‌باشد.

شکل ۴ تصاویر ریزساختاری نمونه‌های MC6 پخت شده در دماهای 1000°C ، 1200°C و 1400°C نشان می‌دهد. در این نمونه‌ها مشاهده می‌شود از دمای 1000°C مورفولوژی به سمت تشکیل ویسکرها سرامیکی تغییر

شکل ۳- ریزساختار نمونه (a) MCO و (b) MCG0 پخت شده در دمای 1400°C



شکل ۴- ریزساختار نمونه نمونه MC6 پخت شده در دمای (a) ۱۰۰۰ °C (b) ۱۲۰۰ °C و (c) ۱۴۰۰ °C

۳-۲- بررسی‌های ترمودینامیکی واکنش‌های دما بالا

با بررسی نتایج آنالیز فازی و ریزساختاری نمونه‌های زمینه دیرگداز MgO-C مشاهده شد با استفاده از افزودنی نانو Fe در ترکیب دیرگداز در نمونه‌های بدون گرافیت (MC0 و MC6) کربن حاصل از رزین فنولیک در طول فرآیند پخت به صورت کریستالی در آمده و دمای گرافیت شده آن به طور محسوسی کاهش می‌یابد که مکانیزم آن در مقاله قبلی ما توضیح داده شده است [۱۸]. علاوه بر کربن آمورف و تبدیل آن به کربن کریستالی، فازهای قابل تشکیل در زمینه دیرگدازهای MgO-C شامل Al_4C_3 ، AlN ، MgO ، اسپینل و گرافیت بود که برخی از این فازها با افزودن نانو Fe به شکل ویسکری مشاهده شد.

از طرفی در کنار این ویسکرها و در فضاهای بین دانه‌ای که رزین به عنوان بایندر حضور داشته و همچنین روی اگریگیت‌های MgO نانو لوله‌های کربنی به صورت درهم پیچیده شده تشکیل شده‌اند.

با افزودن نانو ذرات Fe به نمونه‌های دیرگداز حاوی گرافیت مورفولوژی ساختار تغییر قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهد. شکل ۵ تصاویر ریزساختاری نمونه MC6 پخت شده در دماهای به ترتیب ۱۰۰۰ °C، ۱۲۰۰ °C و ۱۴۰۰ °C را نشان می‌دهد. با حضور نانو ذرات Fe در نمونه‌های دیرگداز MC6 و افزایش دما مشخص می‌شود تراکم ویسکرها و سرامیکی و نانو لوله‌های کربنی افزایش می‌یابد و در فاز اتصال روی سطح اگریگیت‌ها تشکیل می‌شود.

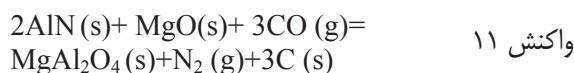
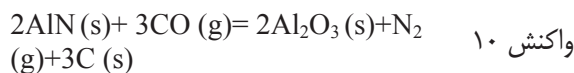
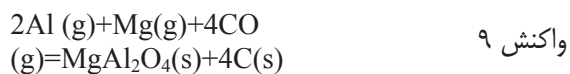
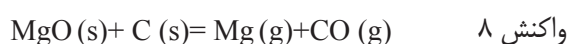
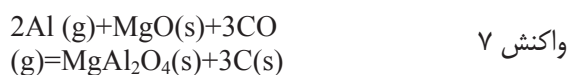
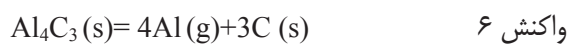
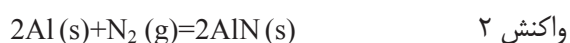
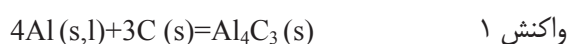


نمونه‌ها نفوذ کند. حضور Al گازی در واکنش ۷ یعنی Al_4C_3 تجزیه می‌شود و شرایط ترمودینامیکی و اتمسفر ایجاد شده و فشارهای جزئی سیستم به سمتی می‌رود که واکنش ۶ پیشرفت و Al گازی تولید شود. سپس در اثر نفوذ اتمسفر به اطراف نمونه‌ها (g) Al با MgO و CO اطراف آن واکنش داده که منجر به رسوب $MgAl_2O_4$ روی سطح اگریگیت‌های MgO می‌شود (واکنش ۷).

با افزایش دما به $1400^\circ C$ فشار جزئی گاز Al و گاز Mg افزایش می‌یابد. دلیل افزایش گاز Mg واکنش MgO با C طی واکنش ۸ می‌باشد. با تشکیل Mg گازی حاصل از واکنش ۸، از دمای $1300^\circ C$ به بالاتر واکنش ۹ که به صورت گاز-گاز می‌باشد نیز علاوه بر واکنش ۷ که به صورت گاز-جامد است می‌تواند منجر به تشکیل $MgAl_2O_4$ می‌شود. یعنی در دماهای بالاتر از $1300^\circ C$ دلیل تشکیل $MgAl_2O_4$ احتمالاً انجام پذیری هر دو واکنش ۷ و ۹ می‌باشد.

$MgAl_2O_4$ حاصل از واکنش ۷ غالباً روی سطح اگریگیت‌های MgO و در زمینه دیرگاز می‌تواند تشکیل شود و $MgAl_2O_4$ حاصل از واکنش ۹ غالباً در زمینه و فاز اتصالی تشکیل می‌شود که در نتیجه انتقال راحت‌تر اجزای گازی می‌باشد. این دو نوع $MgAl_2O_4$ دارای مورفولوژی متفاوتی می‌باشد یعنی $MgAl_2O_4$ در واکنش ۷ به صورت ذره ای و در واکنش ۹ به صورت ویسکر می‌تواند باشد که به دلیل فاز گازی Mg و Al به عنوان واکنش دهنده‌ها برای تشکیل $MgAl_2O_4$ در واکنش ۹ می‌باشد. با افزایش نفوذ اتمسفر در نمونه‌ها و بالا رفتن مقدار (g) CO و (g) N_2 در سیستم احتمالاً مقدار AIN کاهش می‌یابد زیرا با افزایش

در فرآیند پخت دیرگاز MgO-C با توجه به اتمسفر احیایی ایجاد شده و در حضور کربن و اکسیژن و با انتخاب ترکیب زمینه دیرگاز و انتخاب فلز Al به عنوان آنتی اکسیدان می‌توان گفت واکنش‌های ۱-۱۲ می‌تواند اتفاق بیفتد. فاز Al_4C_3 و AIN طی واکنش‌های ۱ و ۲ می‌تواند تشکیل شود و با افزایش دمای پخت و اتمسفر ایجاد شده مقدار Al_4C_3 کاهش یافته و مقدار AIN و $MgAl_2O_4$ و کربن افزایش می‌یابد (واکنش‌های ۳-۵) [۱۹-۲۲].



(g) Al که منجر به تشکیل ویسکرهای Al_4C_3 و AIN می‌شود می‌تواند از طریق واکنش ۶ به وجود آید و در داخل



مقدار CO (g) احتمال اکسید شدن AlN طبق واکنش ۱۰ وجود دارد و اگر این واکنش اتفاق افتد Al_2O_3 تشکیل می شود و نهایتاً طبق واکنش ۱۱ می تواند به MgAl_2O_4 تبدیل شود. نکته قابل توجه در تأثیر فلز Al در تشکیل نانو لوله های کربنی و کربن های کریستالی ناشی از پیرولیز رزین های فنولیک می توان گفت این است که به طور کلی با افزودن فلز Al به عنوان آنتی اکسیدان به دیرگداز MgO-C در حضور نانو ذرات کاتالیستی همچون آهن باعث کاهش فشار جزئی اکسیژن و ترکیبات اکسیدی و افزایش فشار هیدروکربن ها در زمینه دیرگداز می شود [۲۲-۲۳]. این تأثیر منجر به بهبود شرایط برای رشد نانو لوله های کربنی و کربن کریستالی می شود.

در مورد تشکیل ویسکرها MgO می توان گفت، MgO حاصل از اکسیداسیون گاز Mg حاصل از واکنش ۱۲ می تواند دارای مورفولوژی های مختلفی باشد. در یک حالت می تواند به صورت یک لایه متراکم روی ذرات MgO تشکیل شود و یا به صورت ذره ای در فضای بین ذرات رسوب کند و در حالتی دیگر احتمال تشکیل ویسکرها MgO نیز می باشد. Yamagochi پیشنهاد داد [۱۵] با کنترل فشار جزئی اکسیژن از طریق فشارهای جزئی CO و CO_2 می توان در ترکیب MgO ، Al_2O_3 و گرافیت ویسکرها MgO را سنتز کرد. در سنتز ویسکرها MgO با افزایش مقدار گاز Mg احتمال تشکیل ویسکر MgO روی سطح آن افزایش می یابد.

۳-۳- مکانیزم های پیشنهادی برای تشکیل ویسکرها MgO و Al_2O_3

با بررسی های انجام شده می توان گفت پس از مهیا شدن شرایط لازم برای تشکیل ویسکرها MgO و Al_2O_3 می توان گفت که

مختلفی می تواند منجر به تشکیل آنها شود. به عنوان اولین شرط تشکیل این ویسکرها تشکیل فاز گازی و بالا بودن مقدار آنها به اندازه کافی بسیار حائز اهمیت می باشد. به طور کلی دو مکانیزم برای تشکیل این ویسکرها می تواند حاکم باشد:

۱- مکانیزم بخار-مایع-جامد (V-L-S)

در این مکانیزم نانو ذرات Fe به عنوان کاتالیست و فاز مایع (L) عمل می کند. گازهای تشکیل شده در سیستم از قبیل گاز Mg و گاز Al و گاز حاوی کربن همچون CO نقش فاز بخار (V) را ایفا می کند و ویسکر رشد کرده همان فاز جامد (S) می باشد. در نمونه هایی که ویسکرها MgO و Al_2O_3 غالباً در نوک آنها نانو ذرات Fe وجود دارد و رشد ویسکرها از آنجا شروع شده است این مکانیزم حاکم می باشد.

۲- مکانیزم بخار-جامد (V-S)

برای رشد ویسکرها MgO و Al_2O_3 می توان این مکانیزم فاز جامد (S) ویسکر MgO و Al_2O_3 را در نظر گرفت. در این مکانیزم فاز جامد (S) ویسکر MgO و Al_2O_3 می تواند به صورت یک لایه متراکم روی ذرات MgO تشکیل شود و یا به صورت ذره ای در فضای بین ذرات رسوب کند و در حالتی دیگر احتمال تشکیل ویسکرها MgO نیز می باشد. Yamagochi پیشنهاد داد [۱۵] با کنترل فشار جزئی اکسیژن از طریق فشارهای جزئی CO و CO_2 می توان در ترکیب MgO ، Al_2O_3 و گرافیت ویسکرها MgO را سنتز کرد. در سنتز ویسکرها MgO با افزایش مقدار گاز Mg احتمال تشکیل ویسکر MgO روی سطح آن افزایش می یابد.



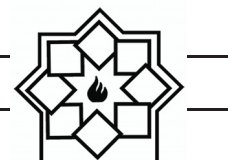
- [7] A. P. Tassot, P. Etinne, F. Wang, J. New concepts for steel ladle linings, in: UNITCER 07, pp. 462–462, 2007.
- [8] M. Luo, Y. Li, S. Jin, S. Sang, L. Zhao, Q. Wang, Y. Li, Microstructure and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes containing Al_2O_3 -C refractories with addition of polycarbosilane, *Ceram. Int.* 39, pp. 4831–4838, 2013.
- [9] B. Liu, J.L. Sun, G. S. Tang, K. Q. Liu, L. Li, Y. F. Liu, Effects of nanometer carbon black on performance of low-carbon MgO-C composites, *J. Iron Steel Res. Int.* 17, pp. 75–78, 2010.
- [10] T. Zhu, Y. Li, S. Sang, S. Jin, Y. Li, L. Zhao, X. Liang, Effect of nanocarbon sources on microstructure and mechanical properties of MgO-C refractories, *Ceram. Int.* 40, pp. 4333–4340, 2014.
- [11] T. Zhu, Y. Li, S. Sang, Z. Xie, Formation of nanocarbon structures in MgO-C refractories matrix: Influence of Al and Si additives, *Ceram. Int.* 42, pp. 18833–18843, 2016.
- [12] T. Zhu, Y. Li, S. Jin, S. Sang, N. Liao, Catalytic formation of one-dimensional nanocarbon and MgO whiskers in low carbon MgO-C refractories, *Ceram. Int.* 41, pp. 3541–3548, 2015.
- [13] B. Zhu, G. Wei, L. Xiangcheng, Z. Ma, Y. Wei, In-situ catalytic growth of MgAl_2O_4 spinel Whiskers in MgO-C refractories, *Int. J. Mater. Res.* 105, pp. 593–598, 2014.
- [14] X. Zhaohui, F. Ye, In-situ formation of spinel fibers in MgO-C refractory matrixes, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 24, pp. 896–902, 2009.
- [15] A. Yamaguchi, S. Hashimoto, Growth of magnesia whiskers, *Ceram. Int.* 18, pp. 301–305, 1992.
- [16] A. Y. S. Hoshimoto, Synthesis of Mg_2SiO_4 Whiskers by an Oxidation-Reduction Reaction, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1989–1991.
- [17] S. Hoshimoto, A. Yamaguchi, Synthesis

۴- نتیجه گیری

- با استفاده از افزودنی فلز آهن کربن آمرف حاصل از پیرولیز رزین فنولیک در ریزساختار دیرگداز MgO-C گرافیت می‌شود.
- با استفاده از افزودنی نانو ذرات آهن در زمینه دیرگداز MgO-C مورفولوژی ساختار پس از پخت، در فاز اتصالی و زمینه عمدتاً از حالت ذره‌ای به الیاف توخالی تغییر کرده است. الیاف تشکیل شده می‌تواند ترکیب‌های مختلفی از Al_4C_3 و AlN و اسپینل داشته باشد.
- با توجه به ریزساختار به نظر می‌رسد، سازوکار غالب در تشکیل ویسکرهای سرامیکی بخار-جامد-مایع (V-L-S) و بخار-جامد (V-S) است.

مراجع

- [1] M. Ewais, E. Carbon based refractories, *J. Ceram. Soc. Japan.* 112, pp. 517–532, 2004.
- [2] K. Sugita, Historical Overview of Refractory Technology in the Steel Industry, *Nippon Steel Tech. Rep.* 98, pp. 8–17, 2008.
- [3] K.-S. Kwong, J. P. Bennett, Recycling Practices of Spent MgO-C Refractories, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 01, pp. 69–78. doi:10.4236/jmmce.2002.12005, 2002.
- [4] A. N. Conejo, R. G. Lule, F. López, R. Rodriguez, Recycling MgO-C refractory in electric arc furnaces, *Resour. Conserv. Recycl.* 49, pp. 14–31, 2006.
- [5] S. Chatterjee, R. Eswaran, Continual improved performance MgO-C refractory for BOF, in: UNITCER 09, 2009.
- [6] S. Zhang, N. J. Marriott, W. E. Lee, Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, pp. 1037–1047, 2001.



- of MgAl_2O_4 whiskers by an oxidation-reduction reaction, J. Am. Ceram. Soc. pp. 491–494, 1996.
- [18] H. Rastegar, M. Bavand-vandchali, A. Nemati, F. Golestani-Fard, Catalytic graphitization behavior of phenolic resins by addition of in situ formed nano-Fe particles, Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures. 101, pp. 50–61, 2018.
- [19] C. Baudin, C. Alvarez, R. E. Moore, Influence of Chemical Reactions in Magnesite – Graphite Refractories: II , Effects of Aluminum and Graphite Contents in Generic Products, 48, pp. 3539–3548, 1999.
- [20] C. O, Kubaschewski. Alcock, Metallurgical thermo-chemistry, 5th ed., Oxford Pergamon Press, 1979.
- [21] S. K. Sadrnezhad, S. Mahshid, B. Hashemi, Z. A. Nemati, Oxidation mechanism of C in MgO-C refractory bricks, J. Am. Ceram. Soc. 89, pp. 1308–1316, 2006.
- [22] S. K. Sadrnezhad, Z. A. Nemati, S. Mahshid, S. Hosseini, B. Hashemi, Effect of Al Antioxidant on the Rate of Oxidation of Carbon in, 515, 2007.
- [23] J. Wei, S. Yuan, X. Ji, L. Yu, J. Tu, Influence of Fe_2O_3 on the Hydration Resistance of MgO-Al-C Bricks, 2, pp. 658–661, 2013.