فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۸، شماره‌ی ۳، پاییز ۱۳۹۸

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

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حسین رستگار[۱*]، محمد باوند وندچالی[۱]، علی نعمتی[۲]، فرهاد گلستانی‌فرد[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 به‌عنوان 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 اتصالی 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 گرافیته 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 $MgAl_2O_4$ و MgO 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 اتصالی 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.2.7]

۱- مقدمه

در این تحقیق اثر افزودن نیترات آهن به‌عنوان 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 اتصالی 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 گرافیته 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 $MgAl_2O_4$ و MgO 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 اتصالی 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.

با توجه به موارد فوق، در این تحقیق از نیترات آهن به عنوان پیش ماده حاوی نانو ذرات کاتالیستی Fe جهت گرافیته 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- فعالیت‌های تجربی

به‌منظور بررسی تأثیر رزین‌های اصلاح شده (حاوی افزودنی آهن) بر تحولات فازی و ریزساختاری دیرگدازهای منیزیا-کربن، ترکیب زمینه دیرگداز با فرمولاسیون‌های ارائه شده در جدول ۱ آماده شد. همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود از رزین فنولیک (نوالاک) ایرانی مایع با ۷۰ درصد کربن ثابت، منیزیای 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 آبه شرکت Merck استفاده شد. جهت بررسی دقیق‌تر اثر افزودنی آهن در زمینه دیرگداز دو سری به صورت با گرافیت و بدون گرافیت

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.2.7]

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[1] شد و سپس به صورت قرص‌های با قطر ۲۰ mm تحت فشار ۱۰۰MPa پرس شد. قرص‌های آماده شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۰۰°C قرار داده شده و سپس در بستر کربن در بوته‌های آلومینایی با نرخ ۳ درجه بر دقیقه به دماهای ۸۰۰°C، ۱۰۰۰°C، ۱۲۰۰°C و ۱۴۰۰°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			
	MCG0	MCG6	MC0	MC6
پودر منیزیای ذوبی	۸۶	۸۶	۸۷	۸۷
پودر Al	۸/۵	۸/۵	۶	۶
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

[1] age

جهت بررسی فازهای تشکیل شده در کامپوزیت زمینه دیرگداز از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. برای انجام این آزمون از تابش پرتو CuKα با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم 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

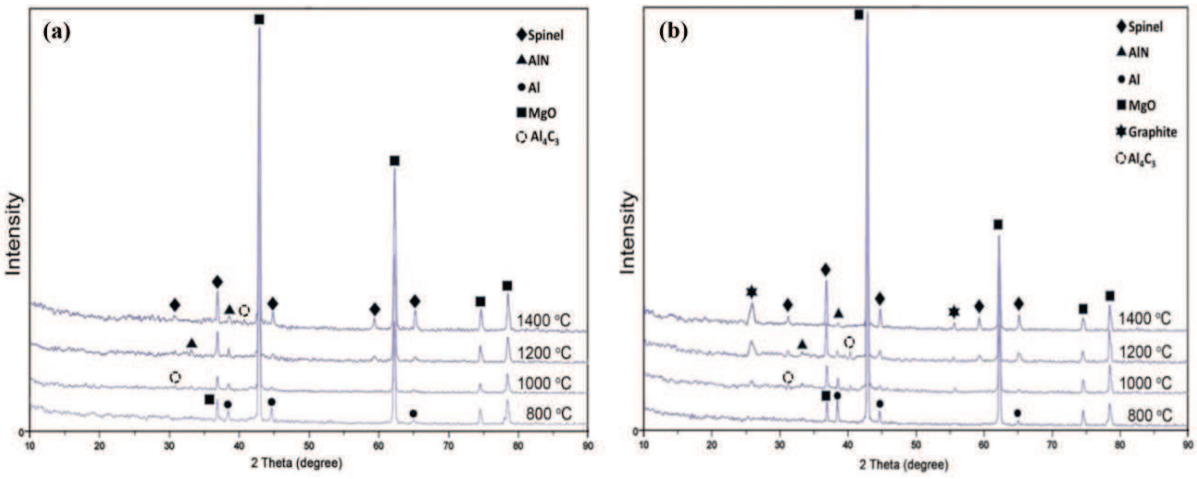
۳-۱- بررسی‌های فازی و ریزساختاری

در شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس به ترتیب نمونه‌های MC0 و MC6 پخت شده در دماهای ۸۰۰°C، ۱۰۰۰°C، ۱۲۰۰°C و ۱۴۰۰°C در بستر کربن به مدت ۳ ساعت، نشان داده شده است. فازهای اصلی موجود در دمای ۸۰۰°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 دماهای۱۰۰۰°C، ۱۲۰۰°C و ۱۴۰۰°C فازهای موجود اصلی پریکلاس و اسپینل می‌باشند که پیک‌های اصلی اسپینل در ۲θ حدود ۳۷ 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 ، AlN، Al_2O_3 و $MgAl_2O_4$ در محدوده دمایی ۷۰۰°C تا ۱۶۰۰°C شود[۶]. در نمونه‌های پخت شده در ۱۰۰۰°C کمی Al_4C_3 تشکیل می‌شود که مقدار آن بسیار محدود است و پیک‌های آن در ۲θ های

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.2.7]

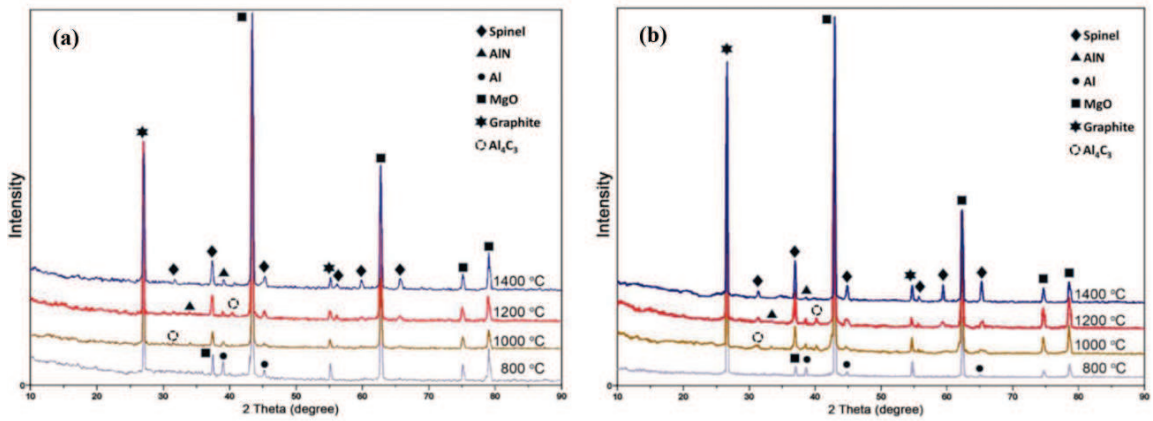
حدود ۴۰ مشاهده می‌شود. مقداری فلز Al نیز در دمای ۱۰۰۰°C ممکن است باقی بماند که پیک‌های آن در ۲θ=۳۸/۷ مشاهده می‌شود. با افزایش دمای پخت به ۱۲۰۰°C نیز فازهای اصلی پریکلاس و اسپینل می‌باشد و به دلیل افزایش دما به شدت پیک اسپینل افزوده شده و مقدار آن بیشتر شده است. در نمونه‌های MC6 پخت شده در دمای ۱۲۰۰°C بر شدت پیک Al_4C_3 افزوده شده است اما در نمونه‌های MC0 پخت شده در دماهای ۱۰۰۰°C و ۱۲۰۰°C پیک Al_4C_3 در شکل ۱ مشاهده نمی‌شود. بنابراین می‌توان گفت حضور افزودنی حاوی آهن در نمونه‌های زمینه دیرگداز MgO-C می‌تواند روی تشکیل فاز Al_4C_3 تأثیر مثبت داشته باشد. در نمونه‌های پخت شده در دمای ۱۴۰۰°C فازهای اصلی پریکلاس و اسپینل کماکان مشاهده می‌شود ولی باز هم به دلیل افزایش دما به شدت پیک‌های اسپینل افزوده شده است. در نمونه‌های MC6 در دمای ۱۴۰۰°C پیک‌های Al_4C_3 مشاهده نمی‌شود زیرا به دلیل واکنش‌های انجام شده (در بخش ۲-۳ توضیح داده شده است) در طی فرآیند پخت در دمای ۱۴۰۰°C به مرور از سیستم خارج شده است. نکته قابل توجه در نمونه MC0 عدم حضور فاز گرافیتی در ۲θ حدود ۲۶ درجه می‌باشد که نشان‌دهنده آن است که کربن حاصل از پیرولیز رزین فنولیک معمولی بصورت آمورف می‌باشد. در نمونه‌های MC6 که از رزین اصلاح شده استفاده شده است بعد از دمای پخت ۱۲۰۰°C مقداری پیک ضعیف گرافیتی قابل مشاهده است که نشان‌دهنده گرافیته شدن کربن حاصل از پیرولیز رزین فنولیک می‌باشد. در شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های MCG0 و MCG6 پخت شده در دماهای ۸۰۰°C، ۱۰۰۰°C، ۱۲۰۰°C و ۱۴۰۰°C نشان داده شده است. تفاوت چندانی در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های بدون گرافیت و حاوی گرافیت مشاهده نمی‌شود به‌طوری که فازهای اصلی در دمای ۸۰۰°C پریکلاس و Al و در دماهای ۱۰۰۰°C، ۱۲۰۰°C و ۱۴۰۰°C فازهای اسپینل و گرافیت و پریکلاس می‌باشد یعنی فقط به دلیل حضور گرافیت پولکی در ترکیب اولیه پیک گرافیت به الگوها اضافه شده است.



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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

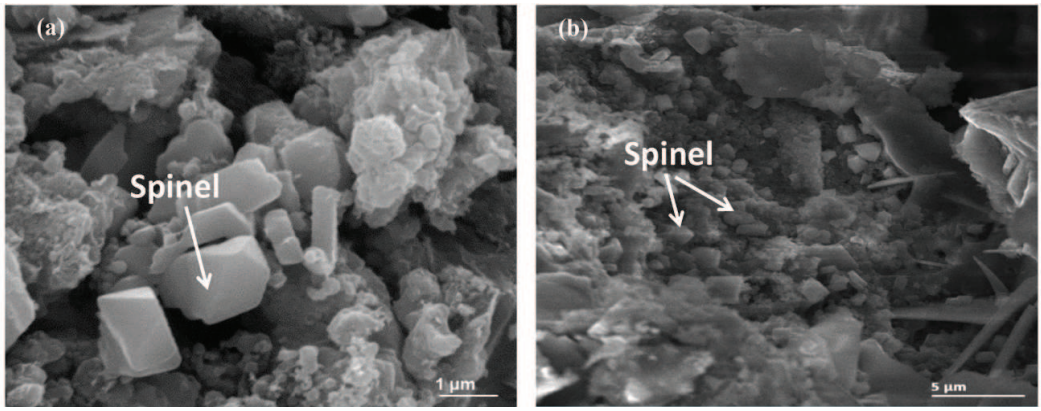
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.2.7]



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

شکل ۳ تصویر SEM نمونه‌های MC0 و MCG0 پخت شده در دمای ۱۴۰۰°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 گرافیته شدن کربن حاصل از پیرولیز رزین فنولیک در این نمونه‌ها می‌باشد.

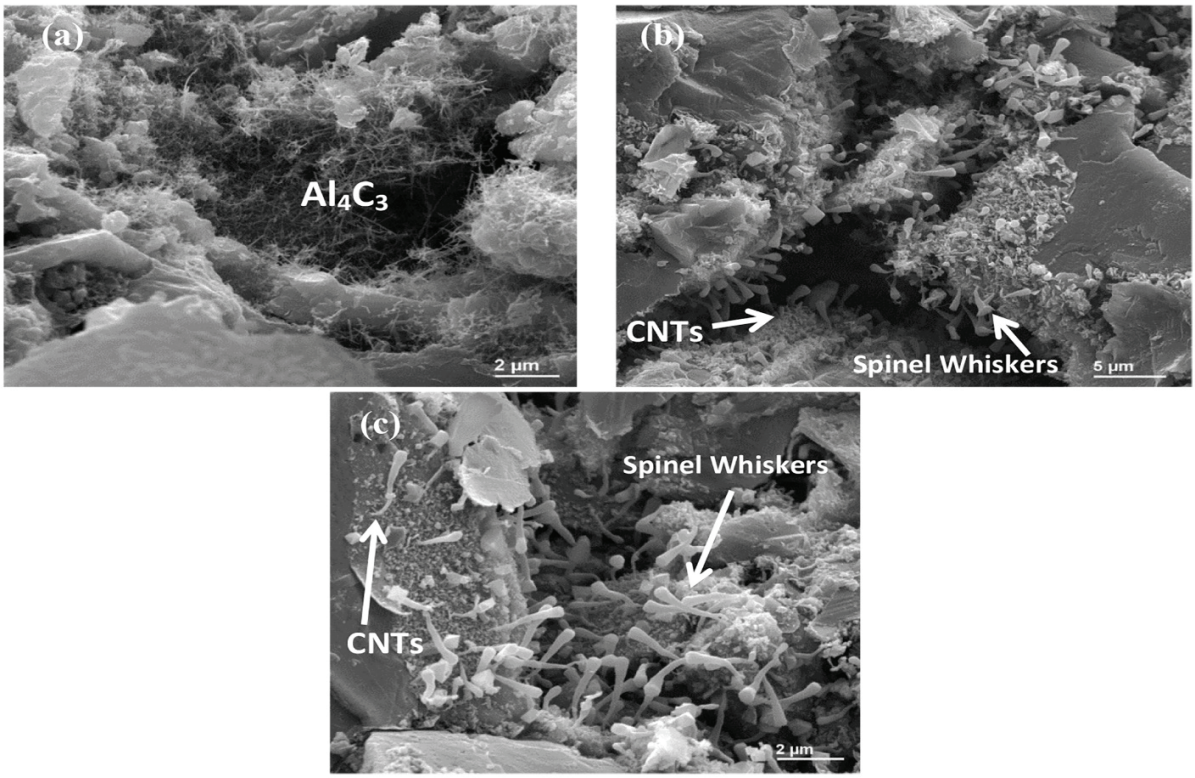
شکل ۴ تصاویر ریزساختاری نمونه‌های MC6 پخت شده در دماهای ۱۰۰۰°C، ۱۲۰۰°C و ۱۴۰۰°C نشان می‌دهد. در این نمونه‌ها مشاهده می‌شود از دمای ۱۰۰۰°C مورفولوژی به سمت تشکیل ویسکرهای سرامیکی تغییر کرده است (شکل ۴-a). با افزایش دمای پخت به ۱۲۰۰°C (شکل۴-b) مشاهده می‌شود، بر مقدار ویسکرهای سرامیکی و نانو لوله‌های کربنی افزوده شده و همچنین اندازه آنها زیاد می‌شود. با افزایش دمای پخت به ۱۴۰۰°C (شکل‌های ۴-c) 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 ($MgAl_2O_4$)، 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- ریزساختار نمونه a) MCO و b) MCG0 پخت شده در دمای ۱۴۰۰ °C

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.2.7]



شکل ۴- ریزساختار نمونه نمونه MC6 پخت شده در دمای a) ۱۰۰۰ ºC، b) ۱۲۰۰ ºC و c) ۱۴۰۰ ºC

از طرفی درکنار 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 MCG6 پخت شده در دماهای به ترتیب ۱۰۰۰ºC، ۱۲۰۰ºC و ۱۴۰۰ºC را نشان می‌دهد. با حضور نانو ذرات Fe در نمونه‌های دیرگداز MCG6 و افزایش دما مشخص می‌شود تراکم ویسکرهای سرامیکی و نانو لوله‌های کربنی افزایش می‌یابد و در فاز اتصالی روی سطح اگریگیت‌ها تشکیل می‌شود.

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 نمونه های بدون گرافیت (MC0 و MC6) کربن حاصل از رزین فنولیک در طول فرآیند پخت به صورت کریستالی در آمده و دمای گرافیته 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.2.7]

در فرآیند پخت دیرگداز MgO-C با توجه به اتمسفر احیایی ایجاد شده و در حضور کربن و اکسیژن و با انتخاب ترکیب زمینه دیرگداز و انتخاب فلز Al به عنوان آنتی‌اکسیدان می‌توان گفت واکنش‌های ۱-۱۲ می‌تواند اتفاق بیفتد. فاز Al_4C_3 و AlN 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 AlN و $MgAl_2O_4$ و کربن افزایش می‌یابد (واکنش‌های ۳-۵)[۲۲-۱۹].

واکنش ۱ $4Al\,(s,l)+3C\,(s)=Al_4C_3\,(s)$

واکنش ۲ $2Al\,(s)+N_2\,(g)=2AlN\,(s)$

واکنش ۳ $Al_4C_3\,(s)+2N_2\,(g)=4AlN\,(s)+3C\,(s)$

واکنش ۴ $Al_4C_3\,(s)+6CO(g)=2Al_2O_3(s)+9C(s)$

واکنش ۵ $Al_2O_3(s)+MgO(s)=MgAl_2O_4(s)$

واکنش ۶ $Al_4C_3\,(s)=4Al\,(g)+3C\,(s)$

واکنش ۷ $2Al\,(g)+MgO(s)+3CO\,(g)=MgAl_2O_4(s)+3C(s)$

واکنش ۸ $MgO\,(s)+C\,(s)=Mg\,(g)+CO\,(g)$

واکنش ۹ $2Al\,(g)+Mg(g)+4CO\,(g)=MgAl_2O_4(s)+4C(s)$

واکنش ۱۰ $2AlN\,(s)+3CO\,(g)=2Al_2O_3\,(s)+N_2\,(g)+3C\,(s)$

واکنش ۱۱ $2AlN\,(s)+MgO(s)+3CO\,(g)=MgAl_2O_4\,(s)+N_2\,(g)+3C\,(s)$

واکنش ۱۲ $2Mg(g)+O_2\,(g)=2MgO(s)$

Al (g) که منجر به تشکیل ویسکرهای Al_4C_3 و AlN می‌شود می‌تواند از طریق واکنش ۶ به وجود آید و در داخل 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 Al (g) با MgO و CO اطراف آن واکنش داده که منجر به رسوب $MgAl_2O_4$ روی سطح اگریگیت‌های MgO می‌شود (واکنش۷).

با افزایش دما به ۱۴۰۰°C فشار جزئی گاز Al و گاز Mg افزایش می یابد. دلیل افزایش گاز Mg واکنش MgO با C طی واکنش ۸ می‌باشد. با تشکیل Mg گازی حاصل از واکنش ۸، از دمای ۱۳۰۰°C به بالاتر واکنش۹ که به صورت گاز-گاز می باشد نیز علاوه بر واکنش ۷ که به صورت گاز-جامد است می تواند منجر به تشکیل $MgAl_2O_4$ می‌شود. یعنی در دماهای بالاتر از ۱۳۰۰°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 دیرگداز 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 به‌عنوان واکنش دهنده‌ها برای تشکیل $MgAl_2O_4$ در واکنش ۹ می‌باشد. با افزایش نفوذ اتمسفر در نمونه‌ها و بالا رفتن مقدار CO (g) و N_2 (g) در سیستم احتمالاً مقدار AlN کاهش می‌یابد زیرا با افزایش

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.2.7]

مقدار CO (g) احتمال اکسید شدن AlN طبق واکنش ۱۰ وجود دارد و اگر این واکنش اتفاق افتد Al_2O_3 تشکیل می‌شود و نهایتاً طبق واکنش ۱۱ می‌تواند به $MgAl_2O_4$ تبدیل شود. نکته قابل توجه در تأثیر فلز Al در تشکیل نانو لوله‌های کربنی و کربن‌های کریستالی ناشی از پیرولیز رزین‌های فنولیک می‌توان گفت این است که به‌طور کلی با افزودن فلز Al به عنوان آنتی‌اکسیدان به دیرگداز MgO-C در حضور نانو ذرات کاتالیستی همچون آهن باعث کاهش فشار جزئی اکسیژن و ترکیبات اکسیدی و افزایش فشار هیدروکربن‌ها در زمینه دیرگداز می‌شود[۲۳-۲۲]. این تأثیر منجر به بهبود شرایط برای رشد نانو لوله‌های کربنی و کربن کریستالی می‌شود.

در مورد تشکیل ویسکرهای MgO می‌توان گفت، MgO حاصل از اکسیداسیون گاز Mg حاصل از واکنش ۱۲می‌تواند دارای مورفولوژی‌های مختلفی باشد. در یک حالت می‌تواند به صورت یک لایه متراکم روی ذرات MgO تشکیل شود و یا به صورت ذره‌ای در فضای بین ذرات رسوب کند و در حالتی دیگر احتمال تشکیل ویسکرهای MgO نیز می‌باشد. Yamagochi پیشنهاد داد[۱۵] با کنترل فشار جزئی اکسیژن از طریق فشارهای جزئی CO و CO_2 می‌توان در ترکیب MgO، Al_2O_3 و گرافیت ویسکرهای MgO را سنتز کرد. در سنتز ویسکرهای MgO با افزایش مقدار گاز Mg احتمال تشکیل ویسکر MgO روی سطح آن افزایش می‌یابد.

۳-۳- مکانیزم‌های پیشنهادی برای تشکیل ویسکرهای سرامیکی

با بررسی‌های انجام شده می‌توان گفت پس از مهیا شدن شرایط لازم برای تشکیل ویسکرهای سرامیکی مکانیزم‌های مختلفی می‌تواند منجر به تشکیل آنها شود. به‌عنوان اولین شرط تشکیل این ویسکرها تشکیل فاز گازی و بالا بودن مقدار آنها به اندازه کافی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. به‌طور 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 می‌کند. گازهای تشکیل شده در سیستم از قبیل گاز Mg و گاز Al و گاز حاوی کربن همچون CO نقش فاز بخار(V) را ایفا می‌کند و ویسکر رشد کرده همان فاز جامد (S) می‌باشد. در نمونه‌هایی که ویسکرهای سرامیکی که در غالباً در نوک آنها نانو ذرات Fe وجود دارد و رشد ویسکرها از آنجا شروع شده است این مکانیزم حاکم می‌باشد.

۲- مکانیزم بخار- جامد (V -S)

برای رشد ویسکرهای اسپینل و MgO و ... طی این مکانیزم فاز جامد (S) ویسکر سرامیکی بوده و فاز گازی (V) نیز همان گونه‌های مختلف گازی از قبیل Mg، Al و گازهای حاوی کربن می‌باشد. در تشکیل ویسکرهای اسپینل و MgO این مکانیزم غالباً در دماهای بالای ۱۳۰۰°C درجه حاکم می‌باشد زیرا باید غلظت گازهایی همچون Mg بسیار بالا باشد. درمورد تشکیل ویسکرهای Al_4C_3 و AlN در نمونه‌های حاوی نانو ذرات Fe می‌توان گفت مکانیزم‌های حاکم همان V-S و V-L-S می‌باشد بطوری‌که گازهای Al، N_2 و CO باهم در واکنش بوده و اگر نانو ذرات Fe در تشکیل این ویسکرها دخالت داشته باشند مکانیزم V-L-S و اگر دخالت نداشته باشد مکانیزم V-S خواهد بود.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.2.7]

۴- نتیجه‌گیری

- با استفاده از افزودنی فلز آهن کربن آمرف حاصل از پیرولیز رزین فنولیک در ریزساختار دیرگداز MgO-C گرافیته 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 AlN، Al_4C_3 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. Lopéz, 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.

[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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.2.7]

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. Baudín, C. Alvarez, R. E. Moore, Influence of Chemical Reactions in Magnesia – 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. Sadrnezhaad, 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. Sadrnezhaad, 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.3.2.7]