بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد
دانشکده علوم پایه
گروه فیزیک

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد
رشته فیزیک گرایش اتمی – مولکولی

عنوان پایان نامه:

بررسی اثر نانو ذرات اکسید آلومینیوم برروی ویژگی های گرمایی و فیزیکی دیرگدازهای آلومینیومی

استاد راهنما:

دکتر لیلی متولی زاده

استاد مشاور:

دکتر مجید ابراهیمی زاده ابریشمی

دانشجو:

امیر عباس وجدانی صغیر

بهمن ۱۳۹٤

تقدیر وتشکر:

با تقدیر از توفیق الهی ، وظیفه خود می دانم تا از زحمات بی دریغ سرکار خانم دکتر لیلی متولی زاده و جناب آقای دکتر مجید ابراهیمی زاده ابریشمی که با علم و اخلاق پسندیده خود مرا در طول دوران تحصیل یاری نموده اند ، تشکر فراوان نمایم .

تقدیم به :

تقدیم به پدر و مادرم که در همه شرایط مرا از یاری خود بی بهره نساختند.

برایشان آرزوی توفیق و سلامتی روز افزون دارم.

تعهد نامه اصالت رساله یا پایان نامه

اینجانب **امیر عباس وجدانی صغیر** دانش آموخته مقطع کارشناسی ارشد ناپیوسته در رشته فیزیک که از تاریخ ..... از پایان نامه خود تحت عنوان **بررسی اثر نانو ذرات اکسید آلومینیوم برروی ویژگی های گرمایی و فیزیکی دیرگدازهای آلومینیومی** با کسب نمره ۲۰ و درجه عالی دفاع نموده ام بدینوسیله متعهد می شوم :

۱) این پایان نامه حاصل تحقیق و پژوهش انجام شده توسط اینجانب بوده و در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران (اعم از پایان نامه، کتاب، مقاله و ...) استفاده نموده ام ، مطابق ضوابط و رویه موجود، نام منبع مورد استفاده و سایر مشخصات آن را در فهرست مربوطه ذکر و درج کرده ام.

۲) این پایان نامه قبلا برای دریافت هیچ مدرک تحصیلی (هم سطح، پایین تر یا بالاتر) در سایر دانشگاه ها و موسسات آموزش عالی ارائه نشده است.

۳) چنانچه بعد از فراغت از تحصیل، قصد استفاده و هرگونه بهره برداری اعم از چاپ کتاب، ثبت اختراع و... از این پایان نامه داشته باشم، از حوزه معاونت پژوهشی واحد مجوزهای مربوطه را اخذ نمایم.

٤) چنانچه در هر مقطع زمانی خلاف موارد فوق ثابت شود، عواقب ناشی از آن را می پذیرم و واحد دانشگاهی مجاز با اینجانب مطابق ضوابط و مقررات رفتار نموده و در صورت ابطال مدرک تحصیلی ام هیچگونه ادعایی نخواهم داشت.

امیر عباس وجدانی صغیر

فهرست مطالب

چکیده ۱

فصل اول – آشنایی با مواد دیرگداز و اهمیت آنها در صنایع

۱-۱: مواد دیر گداز چیست؟ ۳
۱-۲: اهمیت اجتماعی و حیطه کاربرد مواد دیرگداز ۳
۱-۳: تاریخچه‌ی جهانی مواد دیرگداز در صنایع ۴
۱-۴: تاریخچه مواد دیرگداز و صنعت نسوز در ایران ۵
۱-۵: رده‌بندی مواد دیرگداز ۱۱
۱-۶: مواد تشکیل دهنده دیرگدازها ۱۳
۱-۷: ویژگی‌های دیرگدازها ۱۳
۱-۷-۱: دمای ذوب ۱۴
۱-۷-۲: اندازه ۱۴
۱-۷-۳: چگالی شکل کپه‌ای ۱۴
۱-۷-۴: تخلخل ۱۴
۱-۷-۵: استحکام فشاری سرد ۱۵
۱-۷-۶: نقطه نرمی ۱۵
۱-۷-۷: دیرگدازی تحت بارگذاری ۱۵
۱-۷-۸: خزش در دمای بالا ۱۶
۱-۷-۹: پایداری حجمی، انبساط و کاهش حجم در دمای بالا ۱۶
۱-۷-۱۰: انبساط گرمایی بازگشت پذیر ۱۷
۱-۷-۱۱: رسانش گرمایی ۱۷
۱-۸: دسته‌بندی دیرگدازها ۱۸
۱-۸-۱: طبقه‌بندی دیرگدازها براساس ترکیب شیمیایی ۱۸

۱-۸-۲: طبقه‌بندی براساس روش تولید ۲۰
۱-۸-۳: طبقه بندی براساس شکل فیزیکی ۲۰
۱-۸-۴: دیرگدازهای بی شکل ۲۱
۱-۹: دیرگدازهای خاک نسوز ۲۲
۱-۱۰: دیرگدازهای پرآلومینا ۲۳
۱-۱۱: آجر سیلیسی ۲۴

فصل دوم – آجرهای نسوز (عایق حرارتی) آلومینی

۲-۱: مواد نسوز مصرفی در صنعت پتروشیمی با استناد بر استاندارد ASTM ۲۷
۲-۲: خصوصیات فنی آجرهای نسوز (عایق) ۲۷
۲-۳: مواد اولیه و روش تولید ۲۸
۲-۴: روش‌های تولید آجرهای عایق (نسوز سبک) ۲۹
۲-۴-۱: روش پرس ۲۹
۲-۴-۲: روش ریختگی (دوغابی) ۲۹
۲-۴-۳: تولید آجر عایق (نسوز) به روش اکستروژن ۳۰
۲-۵: کوره‌های پخت آجرهای عایق آلومینی ۳۱
۲-۵-۱: کوره اتاقکی ۳۱
۲-۵-۲: کوره تونلی ۳۲
۲-۶: اطلاعات و مشخصات آجرهای عایق آلومینی در استاندارد ASTM ۳۳

فصل سوم – فرآورده‌های برپایه‌ی کائولن، آلومینا و نانو آلومینا

۳-۱: فرآورده‌های شاموتی ۳۸
۳-۲: فرآورده‌های برپایه کائولن ۳۸
۳-۳: نقش کائولن‌ها ۳۹
۳-۴: فرآورده‌های شاموتی با اتصال به کائولن ۴۰
۳-۵: فرآورده‌های کائولنی ۴۰
۳-۶: خصوصیات ویژه در رفتار کاربردی آجرهای شاموتی کائولنی ۴۱
۳-۷: اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) ۴۲
۳-۸: سیستم $SiO_2 - Al_2O_3$ (آلومینا سیلیکات) ۴۲
۳-۹: نانو ذرات آلومینا (اکسید آلومینیوم) ۴۳

فصل چهارم – روش تحقیق، نتایج و پیشنهادات

۴-۱: روش تولید مواد اولیه لازم برای ساخت نمونه آجر نسوز نانو آلومینا ۴۶
۴-۲: روش تولید پودر متخلخل نانو آلومینا ۴۸
۴-۳: تجزیه و تحلیل نتایج XRD از پودر نانو آلومینا ۵۰
۴-۴: روش تولید نمونه آجرهای نسوز نانو آلومینا ۵۳
۴-۵: بررسی نتایج EDX از نمونه ها ۵۶
۴-۶: تولید نمونه‌ی اصلاح شده‌ی آجر نسوز نانو آلومینا ۵۶

۴-۷: نتایج آزمایش دوره‌ی دوم ۵۸
۴-۸: بررسی نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM از نمونه‌ها ۵۹
۴-۹: جمع بندی ۶۲
۴-۱۰: پیشنهادات ۶۴
فهرست مراجع ۶۵

چکیده

اصولا در صنایع فولاد، پتروشیمی و صنایع مربوطه برای تولید محصولات خود، استفاده از کوره های گرمایی که دمایی بالاتر از ۱۲۰۰ درجه ی سانتیگراد را تولید می نمایند، دور از انتظار نیست. بنابراین همواره نیاز به صنعت نسوز و تولیدات دیرگداز سبک با تحمل گرمایی بالای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد و درصد شوک پذیری مناسب همیشه احساس می شود. در این پایان نامه روشی برای تولید آجر نسوز سبک اکسید آلومینیومی (آلومینی) با استفاده از پودر نانو اکسید آلومینیوم (آلومینا) مطرح شده است. نانو اکسید آلومینا، دارای منافذ بسیار زیادی با قطری در حد ۵/۷ نانومتر داشته که خود می تواند دلیلی بر سبک بودن این ماده باشد، که می توان از این خاصیت این ماده در سبک تر کردن دیرگداز آجری سبک آلومینی استفاده نمود. در این تحقیق نمونه هایی از طریق روش پرسی به صورت قرص آجری با درصد های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ از پودر نانو آلومینا به صورت خام تهیه گردید و در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد در کوره ی تونلی، پخت شد. نمونه ۵۰ درصدی با چگالی کمتر از نمونه های دیگر تهیه گردید. از نمونه ۵۰ درصدی، عکس های میکروسکوپ الکترونی SEM گرفته شد که این عکس ها نشان داد که منافذ بسیار زیادی در این قرص آجری شکل گرفته است که خود دلیلی برای سبکی این قرص آجری می باشد. همچنین در طول ساخت نمونه خام آجری، چسبندگی قابل توجهی بین خاک کائولن و پودر نانو آلومینا مشاهده شد که با افزایش نانو اکسید، این چسبندگی بیشتر می شد.

فصل اول

آشنایی با مواد دیرگداز

و اهمیت آنها در صنایع

۱-۱: مواد دیرگداز[1] چیست؟

منابع مختلف تعاریف متفاوتی برای دیرگداز ذکر کرده اند، که هر یک جنبه خاصی از دیرگداز ها را در نظر گرفته است. در تعاریف قدیمی تر، مواد نسوز را موادی می دانستند که دماهای بیشتر از ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد را تحمل کنند. تعریف کامل تر چنین است: مواد دیرگداز موادی اند که به عنوان مصالح ساختمانی کوره ها به کار می روند و می توانند ویژگی های فیزیکی خود را در دماهای بالا و شرایط محیطی کوره حفظ کنند [۱]. تعریفی جدید تر از آن این است که، مواد دیر گداز آن نوع عناصر ساختمانی هستند که در گروه کانیهای غیر فلزی جا می گیرند [۲]. این مواد، غیر فلزی و مقاوم در برابر حرارت هستند که می توانند در مقابل عوامل ساینده و یا خورنده در دماهای بالا مقاومت کنند. بدیهی است که اهمیت یک دیرگداز فقط در پایداری حرارتی آن نیست، بلکه پایداری فیزیکی و شیمیایی آن در مقابل آثار مخرب محیط در دمای بالا نیز مطرح است. (مثلا ممکن است نقطه ذوب یک دیرگداز حدود ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد هم باشد، ولی نتواند مدت زیادی را در مقابل اثر سایشی و یا خوردگی مواد یا گازهای داغ دوام بیاورد).

این مواد و فرآورده ها باید در شرایط عملی کاملا ثبات حجم داشته باشند، در زیر بار نباید تغییر شکل بدهند، در برابر تغییرات ناگهانی دما، باید بدون افت زیاد مقاومت های مکانیکی تابع دما پایدار بمانند و باید در برابر تاثیر مذاب های روان و سرباره ها، غبار کوره ها و نیز بار ورودی کوره مقاوم باشند. مصالح ساختمانی دیرگداز در این مفهوم مواد کمکی صنعتی هستند که در جریان کار فرسوده و مصرف می شوند.

۲-۱: اهمیت اجتماعی و حیطه کاربرد مواد دیرگداز

گرچه مواد دیرگداز به عنوان مواد کمکی برای تضمین و انجام فرآیندهای صنعتی، که معمولا در دماهای بالا جریان دارند به شمار می روند، ولی اهمیت اقتصادی آنها به همین جا محدود نمی شود. در بخش های مهم فرآیندهای صنعتی تولید فلزات، اقتصاد انرژی، صنایع شیشه سازی و تولید سرامیک و غیره، بدون استفاده از مصالح ساختمانی دیرگداز مناسب، تحقق صنعتی مجموع فرآیند تولید ناممکن است. در کلیه روش‌هایی که با فرآیندهای پردما سروکار دارند، استفاده از دیرگدازها معمولا اجتناب ناپذیر است و بازدهی مطلوب این روش‌ها را در بسیاری از موارد، قطعا کارایی سرامیک های دیرگداز مورد استفاده تعیین می کند [۳-۵].

[1] Reractories

۳-۱: تاریخچه‌ی جهانی مواد دیرگداز در صنایع

به لحاظ تاریخی کاملا معلوم نیست که ساخت مواد دیرگداز برای نخستین بار به دست چه کسی و در کدام کشور صورت گرفته است، اما احتمال می رود فینیقی ها و یا چینی ها پایه گذار این بخش از صنعت سرامیک باشند. بر طبق مدارک تاریخی، در ابتدا برای ساخت دیرگدازها بیشتر از خاک-های رسی معمولی استفاده شده است. از اوایل قرن نوزدهم میلادی به تدریج اندیشه افزودن مواد غیر پلاستیک به مواد اولیه مطرح شد که تاثیر بسزایی در کیفیت نهایی محصولات داشت. از این رو، با گذشت زمان، محصولات بهتری وارد بازار شد. دستیابی به مواد اولیه مرغوب تر و خالص تر و استفاده از آن ها در صنایع دیرگداز گام بعدی در این راه بود و همزمان فنون ساخت نیز بهبود یافت که این دو در کنار هم به ارائه محصولات مناسب و مورد نیاز صنایع دیگر، از جمله صنایع تولیدی مادر (مانند صنعت فولاد و پتروشیمی) منجر شد و نقش تعیین کننده ای در رشد این صنایع بر جای گذاشت [۱۷].

بالا رفتن انتظارات از طرح های کوره های صنعتی ، پیشرفت روش های صنعتی و فرآیندهای پردما در قرن نوزدهم میلادی، زمینه درخواست مواد دیرگداز مرغوب را فراهم ساخت. بنابراین انسان به سوی کشف و استفاده از ترکیبات جدید به عنوان مواد دیرگداز پرداخت. نخستین بار در سال ۱۸۸۲ میلادی، مواد پرسیلیس در انگلستان بکار رفتند. در آن زمان کاربرد آجرهای سیلیسی آغاز شد. در دهه ی ۱۸۸۰ آزمایش-هایی برای کاربرد آجرهای فروکرومیت به عنوان قطعات طبیعی در اجاق و دیواره های کوره زیمنس – مارتین صورت گرفت. تعویض آستری کنورتر بسمر از سیلیس به دولومیت در سال ۱۸۷۸ میلادی به وسیله‌ی توماس و ژیلکریست نه تنها تولید فولاد از کانی های آهن پرفسفر با روش جدید توماس میسر شد، بلکه دولومیت نیز به عنوان ماده دیرگداز وارد میدان شد. این سرآغاز موفقیت دیرگداز بر پایه MgO، CaO و کانی کرومیت بود و همزمان امکانات جدیدی برای توسعه فرآیندهای ذوب فلزات در دمای بالا فراهم آمد. سرانجام با آغاز قرن بیستم میلادی اولین تدابیر نظام یافته برای تشخیص، بررسی آزمایش های صنعتی و پژوهش های منظم مواد دیرگداز صورت گرفت. طی سال های ۱۹۰۰ تا ۱۹۳۰ میلادی ، مهمترین مبانی علمی و صنعتی در این زمینه از مواد پی ریزی شد. فنون جدید ساخت، مانند دادن پرس ها و روشهای مشخص تفجوش در کوره‌های تکامل یافته ، که همزمان کیفیت های جدید را ممکن می سازند، در زمره ی این اقدامات هستند. طی سالهای ۱۹۳۰ تا ۱۹٦۰ میلادی انواع فراوانی از مواد جدید ابداع شد و روش های آزمایشی جالبی به وجود آمد. در سال ۱۹۳۰ میلادی تولید اولین فرآورده های ذوب و ریخته گری با موفقیت صورت گرفت. نوآوری منظم در عرصه‌ی فرآورده های با اکسید آلومینیوم بسیار زیاد (آلومین بالا یا پرآلومین) و زیرکونیوم دار و فرآورده های اکسید منیزیوم –کرومیت شروع شد. به ویژه بهینه کردن بافت صنعتی فرآورده های منیزیوم – کرومیتی برای ایجاد «اتصال مستقیم» است. پس از سال ۱۹٤۰

ابتدا مرحله ی جدید ابداع کیفیت های مواد دیرگداز بی شکل و سپس زمان تولید فرآورده های بتنی دیرگداز طی سالهای پس از ۱۹۵۰ آغاز می شود. پژوهش در زمینه ی کیفیت های جدید سرامیک های دیرگداز هنوز به پایان نرسیده است. پیشرفت های منظم یاد شده پس از سال ۱۹۲۰ به ایجاد اولین تجهیزات تحقیقی و نیز مراکز آموزشی برای رشته سرامیک دیرگداز انجامید. صنایع مستقل تولید مواد دیرگداز با شروع قرن بیستم میلادی توسعه خود را آغاز کردند. پس از سال ۱۹٦۰ تمایل جهانی به مقصود خود رسید، به این معنی که به مواد دیرگداز به عنوان عنصر مهم و سودمند صنعتی در تاسیسات گرمایشی صنعتی توجه شد، زیرا اعتبار اقتصادی، بازدهی و اقتصاد انرژی در آنها تعیین کننده بود. این دیدگاه اخیر در حال حاضر جایگاه بسیار با ارزشی دارد. راه طولانی پژوهشی منجر به پیدایش گروهی از مواد شد که در تاریخچه مواد برای مجموع صنایع پر دما در حال و آینده حائز اهمیت است [٦].

٤-۱: تاریخچه مواد دیرگداز و صنعت نسوز در ایران

مطالبی که در این بخش گفته شده، براساس آمار و اطلاعاتی که در پژوهش نامه ای به عنوان دستیابی به دانش فنی تولید منیزیا از دولومیت داخلی جهت مصرف در صنایع تولید نسوز در مقیاس نیمه صنعتی، توسط آقای دکتر محمد صادق حاجی تاروردی در سال ۱۳۹۰ آورده شده [۱۷]، استفاده شده است.

صنعت نسوز در ایران تقریباً همزمان با تولید سیمان و راه اندازی کارخانه امین آباد در سال ۱۳۱۸ پدیدار شد.درسال ۱۳۵۰ با تأسیس کارخانه ذوب آهن اصفهان تحولی در بازار تقاضای مواد نسوز درکشور بوجود آمد. این امر موجب گردید درسال ۱۳۵۲ نخستین کارخانه بزرگ و مکانیزه تولید نسوز با ظرفیت ۲٤ هزار تن درمجموعه ذوب آهن اصفهان راه اندازی شود. رشد تولید در صنعت فولاد کشور و رسیدن به مرز ۲/۱ میلیون تن در سال ۱۳٦۸ باعث افزایش تولید مواد نسوز به میزان ۹۳ هزار تن در همان سال گردید.

درسال ۱۳٦۹ و پس از عنوان کردن سیاست خصوصی سازی توسط دولت محترم که با هدف استفاده حداکثر از ظرفیتهای موجود ، بهبود کیفیت و جذب بازارهای خارجی صورت پذیرفت، تولید و مصرف نسوز در کشور تاکنون توانسته روند رو به رشدی را طی نماید بطوریکه درسال ۱۳۸۳ ظرفیت کارخانجات نسوز کشور به ۳۵۷۰۰۰ تن بالغ گردیده است.

از مواد قابل ذکر در روند تولید نسوز در ایران می توان به موارد زیر اشاره نمود:

۱- شرکت فرآورده های نسوز آذر با تولید ۱۱۷۰۰۰ تن تولید بیشترین میزان تولید را به خود اختصاص داده است و شرکت فرآورده های نسوز ایران به ترتیب با تولید ۸۵۲۰۰ تن (با طرح

افزایش ظرفیت جدید خود) و فــرآورده های نسوز پارس با ۵۵۰۰۰ تن (با طرح افزایش ظرفیت جدید خود)، رتبه دوم وسوم را به خود اختصاص داده اند.

۲- بدین ترتیب تولیدات فرآورده های نسوز در کشور شامل تولید بیش از ۱٤۰۰۰۰ تن آجر نسوز و بیش از ۱٤۰۰۰۰ تن مواد ویژه و جرم می باشد این مقدار کمی بیش از یک درصد تولید جهانی نسوز می باشد.

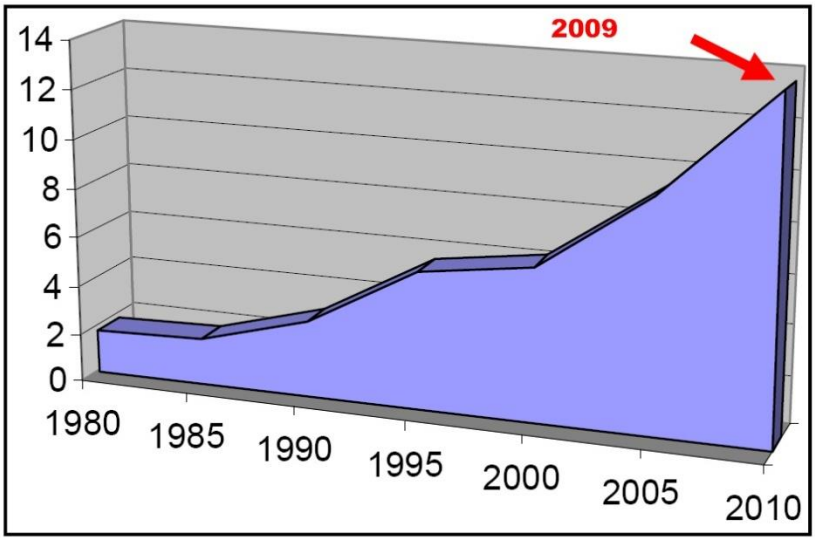
اما در خصوص میزان مصرف انواع فرآورده های نسوز در صنایع مختلف باید گفت که در سالیان اخیر همزمان با ایجاد و توسعه ظرفیت، بسته به نیاز مصرف کنندگان، تولیدات متنوع‌ترگردیده است و آجرها و جرم های نسوز جدید از قبیل آجرهای ضد اسید، آجرهای آلومینا سیلیکاتی، نسوزهای منیزیت کربنی و غیره تولید نموده اند. نحوه میزان مصرف ویژه نسوز نیز در کشور متحول شده است؛ به طوری که در صنایع فولاد مصرف نسوز از میزان ۲۰/۷۱ کیلوگرم در تن در سال ۸۰ به حدود ۱۵ کیلوگرم در تن درسال ۸۳ و حدود ۱۲ کیلوگرم در تن در سال ۸٦ رسیده و سهم ۱۲ درصدی استفاده از نسوزهای خارجی در سال ۱۳۷۸ به مقدار ۸ درصد در سال کاهش یافته است. در جدول شماره ۱-۱ میزان مصرف انواع فرآورده های نسوز در صنایع مختلف آورده شده است که می توان به وضوح دید میزان مصرف نسوز در ایران هنوز با معیار جهانی فاصله دارد؛ به طوری که این عدد در هند که کشوری درحال توسعه محسوب می شود بطورمیانگین ۱۱ کیلو و در آمریکا ۸ کیلوگرم می باشد.

جدول ۱-۱: حدود میزان تولید در صنایع مختلف [۱۷].

	آلومینیوم (کیلوگرم بر تن شمش)	مس (کیلوگرم بر تن کاتد)	سیمان (کیلوگرم بر تن کلینکر)	فولاد (کیلوگرم بر تن محصول)
ایران	۱۰-۲۲	۱۰-۱۲	۰/۵-۱	۱۲-۱۸
جهان	۵-۱۰	۵-۶	۰/۲۵-۰/۵	۱۰-۱۵

از طرف دیگر در خصوص توسعه صنایع مصرف کننده باید گفت که صنعت آهن و فولاد در سال های اخیر با دستیابی به ظرفیت ۱۲ میلیون تن، افزایش تولید قابل ملاحظ های یافته و طبق برنامه های توسعه تولید این صنعت نهایتاً تا ۲۸ میلیون تن در دستورکار قرار دارد، که می توان در شکل ۱-۱ این روند رو مشاهده نمود. هر چند این افزای شهای چشمگیر ظاهراً ممکن است غیرقابل دسترس به نظر برسد ولی حتی درصورت تحقق ۵۰ درصد آن باز نیاز فولاد به مواد نسوز افزایش چشمگیری خواهد داشت. بنابراین صنعت نسوز ایران با این پتانسیل توسعه فولاد به هرحال دارای مزیت خاصی است که در کمتر نقاطی در

دنیا مشاهده می گردد .نیاز فولاد به نسوز در حال حاضر حدود ۱۵۰۰۰۰ تن در سال است که قاعدتاً تا سال ۱۳۹۶ این نیاز حدود ۲ برابر خواهد شد.



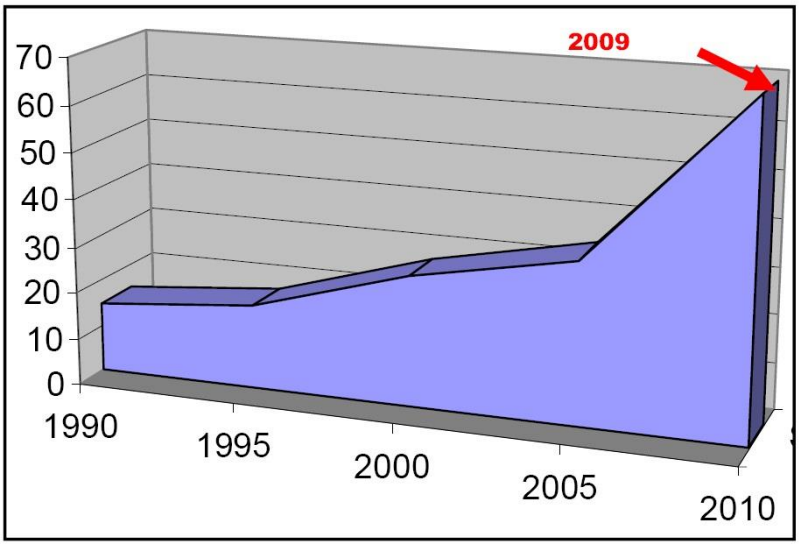
شکل ۱-۱: روند تولید فولاد در ایران(میلیون تن) [۱۷].

جدول ۱-۲: نحوه ی مصرف نسوز در صنعت فولاد ایران [۱۷].

موقعیت	نوع نسوز مصرفی
پاتیل	منیزیا- کربن/ منیزیتی/ دولومیتی (فقط ذوب آهن)
کوره قوس الکتریکی	منیزیا- کربن / منیزیتی
کنورتور	منیزیا- کربن / دولومیتی (فقط ذوب آهن)
کوره بلند	آلومینا بالا / کربنی
مجرای مذاب	آلومینا- کاربید سیلیسیم – کربن
ریخته گری پیوسته	منیزیتی / منیزیا-اسپینلی / آلومینا- کربن
تاندیش	منیزیتی

نوع نسوزهای مصرفی در صنعت فولاد ایران نیز در جدول ۱-۲ ارائه شده است، که نشان می دهد مصرف نسوز منیزیتی و آلومینی در ایران، زمینه‌ی صنعتی بیشتری از دیگر نسوزهای تولیدی دارند.

تولید سیمان نیز که گسترش قابل توجهی در شالیان اخیر داشته همچنان رو به افزایش بوده و تا پایان برنامه توسعه چهارم به بیش از ۷۰ میلیون تن در سال رسیده است (شکل ۱-۲).



شکل۱-۲: روند تولید سیمان در ایران(میلیون تن) [۱۷].

نوع نسوزهای مصرفی در صنعت سیمان ایران نیز در جدول ۱-۳ مشاهده می شود، که با توجه به تولید سالیانه سیمان، میزان مصرفی مواد نسوز داخلی بسیار چشم گیر بوده است.

جدول ۱-۳: نحوه ی مصرف نسوز در صنعت سیمان ایران [۱۷].

تولید سالیانه سیمان	**۵۰ میلیون تن**
نوع نسوز مصرفی	**منیزیا-کرومیتی / منیزیا-اسپینلی/ آلومینایی**
درصد مواد مصرفی داخلی	**۹۰**

صنعت غیرآهنی شامل عمدتاً مس و آلومینیوم نیز در حال گسترش بوده و طبق برنامه های موجود در پایان برنامه توسعه چهارم حجم تولید غیرآهنی ها در کشور حدود یک میلیون تن پیش بینی می شود که تقریباً بیش از دو برابر تولید فعلی است. در صفحه‌ی بعد، جدول ۱-٤ نوع نسوزهای مصرفی در صنعت مس ایران را نشان می دهد.

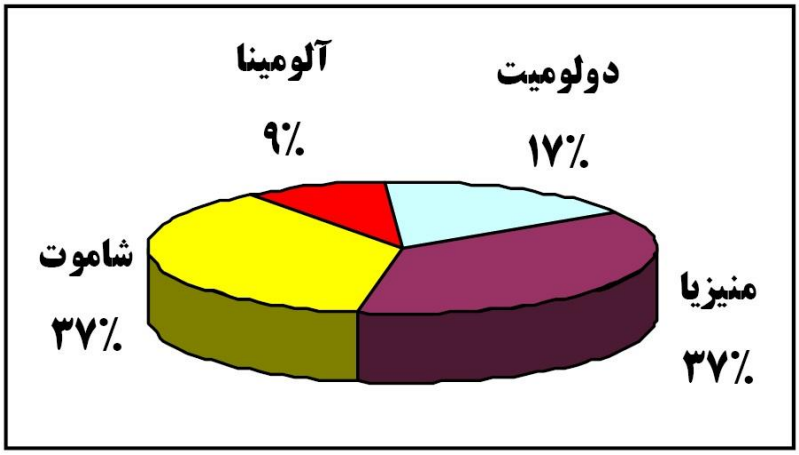
جدول ۱-٤: نحوه مصرف مواد دیرگداز یا نسوز در صنعت مس ایران [۱۷].

نوع کوره	نوع نسوز مصرفی
کوره ریورب	منیزیا – کرومیتی
کنورتور	منیزیا – کرومیتی
کوره آند	منیزیا – کرومیتی / منیزیا-اسپینلی
قاشقک	جرم شاموتی
کوره آسارکو	سیلیکون کاربید
کوره حمل مذاب	سیلیکون کاربید

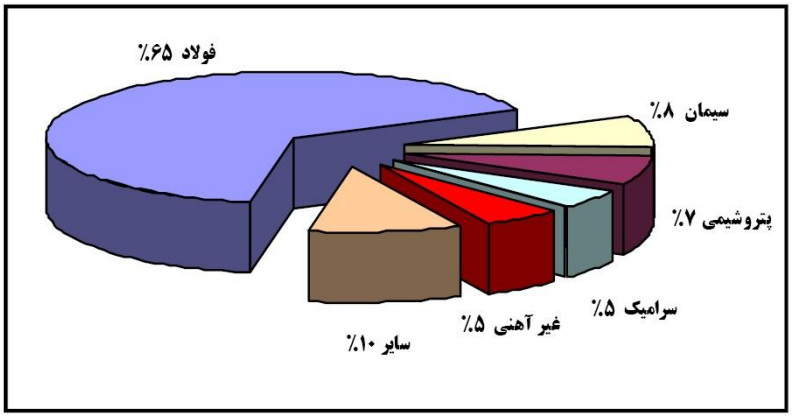
همینطور که صنایع دیگر مصرف کننده نسوز مانند پتروشیمی، سرامیک در حال گسترش بوده و هر چند ارقام دقیقی در مورد مصرف نسوز در این صنایع در داخل کشور وجود ندارد اما بر اساس استانداردهای خارجی می توان حدس زد که این دو صنعت هم مجموعا معادل صنعت سیمان به حدود ۵۰ هزار تن نسوز نیاز خواهند داشت.

اگرچه در حال حاضر ایران با تولید سالیانه ۲۸۰۰۰۰ تن از مجموع سالیانه بیش از ۲۳ میلیون تن تولید جهانی، بیش از یک درصد تولید جهانی را به خود اختصاص داده و دارای رتبه هجدهم می باشد اما به این ترتیب مشخص است که در پایان برنامه چهارم توسعه نیاز صنایع مصرف کننده نسوز به بیش از چهارصد و پنجاه هزار تن در سال خواهد رسید و این برای صنعت نسوز بسیار نویدبخش است. وجود بازار داخلی برای نسوز به این شکل که در ایران مطرح است شاید در کل جهان فقط در چین مطرح باشد و کمتر جایی را می توان با این مزیت سراغ داشت. البته علاوه بر صنایع مصرف کننده داخلی تقریباً در تمام کشورهای خاورمیانه کم و بیش صنایع فولاد، غیرآهنی و سیمان در حال گسترش بوده و لذا می توان به پتانسیل‌های صادراتی نیز رویکرد مناسبی داشت.

تولید نسوز ایران براساس نوع محصول در شکل ۱-۳ آورده شده، میزان تولید نسوز منیزیتی و شاموتی بیشتر از دیگر نسوز ها در ایران است. نحوه مصرف نسوز تولیدی در صنعت ایران نیز در شکل ۱-٤ نمایش داده شده، که بر اساس این نمودار، میزان مصرف دیرگدازها یا تولیدات نسوز در صنعت فولاد بیشتر از دیگر صنایع مرتبط به این تولیدات بوده است. (در ضمن قابل توجه است که این آمار تا تابستان سال ۱۳۹۰ صحت دارد)



شکل۱-۳: تولید نسوز ایران براساس نوع محصول [۱۷].



شکل ۱-٤: نحوه مصرف نسوز تولیدی در صنایع ایران [۱۷].

۱-۵: رده بندی مواد دیر گداز

مواد دیرگداز را می توان از دیدگاه های مختلفی رده بندی کرد:

الف) کاربرد صنعتی

ب) ساختار شیمیایی و درصد آن ها

ج) شکل

د) روش تولید

و البته موارد دیگری از خواص دیرگدازها وجود دارند که می توان از لحاظ آنها دیرگدازها را رده بندی نمود که همین چهار مورد گفته شده، عمده دیدگاه های رده بندی این مواد هستند.

اولین رده بندی، از نظر کاربرد صنعتی است. درباره این روش در سطح بین المللی به ندرت بحث می شود، زیرا معمولا در یک کاربرد خاص از فرآورده هایی با کیفیت متفاوت استفاده می کنند. رده بندی دیگر از دیدگاه روش های تولیدی است. این رده بندی را در حالت های مختلف به کار می برند. در این کار بین مواد دیرگداز شکل گرفته به صورت فرآورده های آجری با قطعات آماده مصرف پس از عملیات حرارتی اولیه از یک سو، و مواد دیرگداز بی شکل به شکل جرم های و مخلوط هایی که مصرف کننده آنها را برای استفاده مناسب آماده می کند، تمایز قائل می شوند [۱۸].

رده بندی بر اساس ترکیب شیمیایی نیز انجام می دهند. رده بندی اسیدی، خنثی و قلیایی مواد دیرگداز تا مدت ها متداول بود [۷]. بنابراین فرآورده های حاوی سیلیس زیاد، تمام فرآورده های شاموتی و محصولات دارای اکسید آلومینیوم (آلومینا) بالا در رده مواد اسیدی جا می گیرند. فرآورده های فرستریتی و کرومیتی از نظر شیمیایی مواد خنثی به شمار می آیند. فرآورده های منیزیایی، کروم منیزیا و نیز CaO-MgO در زمره دیرگداز های قلیایی هستند [۱۸].

در صفحه‌ی بعد، رده بندی متداول کنونی بر اساس ترکیب شیمیایی در جدول ۱-۵، که بر اساس استاندارد ISO 1109 می باشد، مشهود است. این رده بندی در مورد دیرگدازهای شکل گرفته با تخلخل کلی کمتر از ٤٥ درصد است.

جدول ۱–۵ . رده بندی مواد دیرگداز شکل گرفته با تخلخل کلی کمتر از ٤٥ درصد ، مطابق ISO 1109 [۱۸].

شرح		محدوده مقدار ترکیبات اصلی بر حسب درصد وزنی و ملاحظات عمومی
فرآورده های پرآلومین (گروه۱)		$Al_2O_3 \geq 56$
فرآورده های پرآلومین (گروه ۲)		$45 \leq Al_2O_3 \leq 56$
فرآورد های شاموتی		$30 \leq Al_2O_3 < 45$
فرآورده های شاموتی اسیدی		$10 \leq Al_2O_3 < 30 \; ; SiO_2 < 85$
فرآورده های رسی – دیناس		$85 \leq SiO_2 < 93$
فرآورده های سیلیکاتی		$SiO_2 \geq 85$
فرآورده های قلیایی	منیزیتی	$MgO \geq 80$
	منیزیت–کروم	$55 \leq MgO < 80$
	کروم–منیزیت	$25 \leq MgO < 55$
	کرومیت	$Cr_2O_3 \geq 25$
	فرستریتی	$MgO \leq 25$
	دولومیتی	
فرآورده های ویژه		بر پایه – کربن بر پایه – زیرکونیم سیلیکات بر پایه – زیرکونیم اسید بر پایه – SiC بر پایه – کاربیدها (بدونSiC) بر پایه – نیتریدها بر پایه – بریدها بر پایه – اسپینول ها و همچنین فرآورده های بر پایه اکسید های خالص و فرآورده های چنداکسیدی (غیر از فرآورده های قلیایی)

٦-١: مواد تشکیل دهنده دیرگدازها

تمامی مطالبی که در این بخش و بخشهای بعدی این فصل آورده شده است، از متن کتاب جامع دیرگدازها نوشته چارلس شاخت[1] [۱] و کتاب دیرگدازها (سرامیکهای دیرگداز) نوشته ی ولفگانگ شوله[2] [۱۸] استفاده گردیده است.

مواد خامی که عمدتاً در تولید دیرگدازهای اساسی استفاده می شوند عبارتند از:

الف) منیزیم کربنات

ب) دولومیت

ج) کانی های کروم دار

د) اسپینل و کربن

آجرهای دیرگداز اساسی مانند آجرهای منیزیا-کرومیتی و منیزیا- اسپنلی از کلینکر مصنوعی اکسید منیزیم[3] یا منیزیای طبیعی پخته شده به همراه سنگ معدن کروم دار و پیش واکنش دهنده اسپنیل و یا مواد پوشش دهنده ی آلومینیایی ساخته می شوند. اسپینل که یک ساختار مقاوم در برابر شک های حرارتی است. یا در آجر اولیه وجود دارد و یا در طی حرارت دیدن آجر در محیط کار تولید می شود.

۷-۱: ویژگی های دیرگدازها

خواص مهم دیرگدازها که بیشتر مورد بررسی قرار می گیرد عبارتند از:

الف) ترکیب شیمیایی

ب) چگالی شکل کپه‌ای ماده

ج) تخلخل ظاهری

د) گرانش ویژه ی نسبی

ه) استحکام در دماهای معمولی

این خواص اغلب از جمله خواصی است که برای کنترل تولید و فرآیند کنترل کیفیت استفاده می شود. ترکیب شیمیایی به عنوان پایداری برای طبقه بندی دیرگدازها استفاده می شود. دانسیته، تخلخل و استحکام محصولات پخته شده از فاکتورهای زیادی تأثیر می پذیرد. از میان این فاکتورهای زیاد می توان به نوع و کیفیت مواد اولیه، اندازه و شکل ذرات، درصد رطوبت مواد در طی فرآیند پرس کردن، فشار پرس، دما و

[1] Charles A. Schacht
[2] Wolfgang Schulle
[3] Synthetic Magnesia Clinker

مدت پخت، اتمسفر کوره و سرعت سرد کردن اشاره کرد. مایع حاصل از حل شدن خاک رس درون آب با کمک روانساز (مثلا سیلیکات سدیم و ترپلی فسفات سدیم و ...) با دانسیته ی معین است.

۱-۷-۱: دمای ذوب

مواد معدنی در دمای معینی ذوب می شوند. اکثر مواد دیرگداز دارای ذرات دیرگدازی هستند که به هم چسبیده اند. در دمای بالا، فاز شیشه ای مذاب می شود و هنگامی که دما بالاتر رود، سیالی از اجزای دیرگداز پدید می آید. دمایی که در آن مخروط زگر به علت وزن خودش تغییر شکل دهد، دمای ذوب دیرگداز نامیده می شود.

۲-۷-۱: اندازه

اندازه و شکل دیرگداز یکی از خصوصیات طراحی است. این مسأله یکی از مباحث مهم در طراحی به شمار می آید زیرا این مسأله بر روی پایداری ساختار تأثیر می گذارد. دقت و اندازه برای جاهایی که قطعات دیرگدازها می خواهند با هم جفت شوند، بسیار مهم می باشد. دقت و اندازه مناسب باعث کمینه شدن ضخامت و جفت شدن بهتر ساختار می شود.

۳-۷-۱: چگالی شکل کپه ای[1]

یک خصوصیت مفید برای دیرگدازها چگالی کپه ای است. این خاصیت نشان دهنده ی میزان ماده موجود در حجم معین است. افزایش چگالی شکل یک دیرگداز باعث افزایش پایداری حجم و ظرفیت گرمایی دیرگداز می شود. و نفوذ مذاب را در دیرگداز کاهش می دهد.

٤-۷-۱: تخلخل

تخلخل ظاهری، اندازه گیری حجم تخلخل های باز است. (این تخلخل های باز می توانند بوسیله ی یک مایع پر شوند)
تخلخل ظاهری بر حسب درصد نسبت به حجم نشان داده می شود. این خصوصیت یکی از خصوصیات مهم دیرگدازهایی است که در تماس مستقیم با مذاب و سرباره هستند. تخلخل ظاهری پایین مطلوب است. زیرا این مسأله از نفوذ مواد ناخواسته به داخل دیرگداز جلوگیری می کند. همچنین به هم پیوسته بودن تخلخل ها، تأثیرات مهمی بر رفتار دیرگدازها دارد. عموماً در شرایطی که تعداد تخلخل ها برابر باشد،

[1] Bulk Density

تخلخل ها با ابعاد کوچک تر مطلوب ترند. به هر حال، اندازه گیری واقعی تخلخل واقعی که در آن حجم تخلخل های بسته نیز محاسبه می شود، ایده مناسبی برای آگاهی از خصوصیات مواد دیرگداز است. درحقیقت، تخلخل، چگالی شکل کپه ای و چگالی ظاهری جامد از ویژگی های حیاتی مواد دیرگداز است.

۵-۷-۱: استحکام فشاری سرد[1]

استحکام فشاری سرد نیز یکی از ویژگی های خوبی است که به همراه دیگر ویژگی های مورد بررسی قرار می گیرد. این خاصیت نشان دهنده‌ی قابلیت تحمل بار اعمالی بر جسم است. و می تواند به همراه سایر ویژگی ها مانند دانسیته بالک و تخلخل به عنوان نشانه ای برای میزان پخت قطعه و یا مقاومت به سایش قطعه است.

٦-۷-۱: نقطه نرمی

دمایی که در آن یک دیرگداز به‌واسطه‌ی وزن خودش تغییر شکل می دهد دمای نرم شدگی[2] نامیده می شود. این دما بوسیله ی مخروط‌های آذر سنجی اندازه گیری می شود. دیرگدازها به خاطر داشتن ترکیب شیمیایی پیچیده، به طور تدریجی ذوب می‌شوند. در واقع این مواد در یک گستره‌ی دمایی ذوب می شوند. از این رو دیرگدازی یا نقطه ی گداز این مواد به روش مخروط های استاندارد تعیین می شود. مخروط های استاندارد آذرسنجی برای تعیین دما، تنها دمای نرم شدگی را به ما نشان می دهند. اما در شرایط کاری دیرگدازها، علاوه بر دما، فشار نیز بر دیرگداز وارد می شود که می تواند باعث تغییر فرم دیرگداز در دماهای بسیار پایین تر از نقطه نرم شدگی بشود. با تغییر در شرایط محیطی مانند اتمسفر کاهنده، اعداد به دست آمده از این روش دماسنجی تغییر بسیاری می‌کند.

۷-۷-۱: دیرگدازی تحت بارگذاری

تست دیرگدازی تحت بارگذاری که به آن تست RUL[3] نیز می گویند، به ما دمای متلاشی شدن آجرها در شرایط کاری را می دهد.

به هرحال، در شرایط کاری واقعی که تنها یک سمت آجر حرارت می بیند،بخش سردتر آجر که حالت سبک تری دارد، مقدار بیشتری از نیروی اعمالی بر آن را تحمل می کند. از این رو، تست RUL نشان دهنده شاخصی از میزان دیرگدازی است و می توان از آن در طراحی استفاده کرد. در شرایط کاری که

[1] Cold Crushing Strength
[2] Softening Tempreture
[3] Refractoriness Under Load

دیرگداز از همه ی جهات تحت حرارت دهی است مانند شبکه ها، تیغه ها و ...، داده های مربوط به تست RUL، کاملاً معنا دارند.

۸-۷-۱: خزش در دمای بالا[1]

خزش یک خاصیت وابسته به زمان است که معین کننده تغییر شکل ماده ی تحت بارگذاری در زمان معین و در دمای معین است. ملاک مورد پذیرش برای مواد دیرگداز عموماً این است که مقدار خزش فشاری در دما و بارگذاری مورد نظر بیش از ۰/۳ درصد در ۵۰ ساعت اول بارگذاری نشود. این مقدار بدین علت تعیین شده است که سرعت خزش در انتهای منحنی خزش به مقدار ناچیزی کاهش می یابد. در صورتی که مقدار خزش فشاری دیرگدازی بیش از ۰/۳ درصد نرسد، این دیرگداز مناسب است و می توان آن را با ایمنی بالا استفاده کرد.

۹-۷-۱: پایداری حجمی، انبساط و کاهش حجم در دمای بالا[2]

انقباض یا انبساط دیرگدازها می تواند در طی شرایط کاری اتفاق افتد. این تغییرات دائمی در ابعاد ممکن است به دلایل زیر رخ دهد:

الف) تغییر در فرم های آلوتروپیک که باعث تغییر در وزن مخصوص می شود.
ب) وقوع یک واکنش شیمیایی در دیرگدازها که باعث بوجود آمدن یک ماده ی جدید با وزن مخصوص جدید می شود.
ج) ایجاد فاز مایع
د) واکنش های تف جوشی یا سینترینگ[3]:
یکی از روش‌های شکل‌دهی مواد فلزی و سرامیکی است. تف‌جوشی چسباندن یا چسبیدن ذرات یک یا چند ماده به یکدیگر از طریق ذوب سطحی براثر حرارت، همراه با فشار یا بدون آن، به‌طوری‌که به صورت یک توده جامد درآیند. اساس کار این روش کاهش انرژی آزاد سطحی ذرات در اثر چسبیدن به یکدیگر است.

این مسئله ممکن است اتفاق افتد که بر روی دیرگداز واکنش خاصی رخ دهد و سیلیکات آلومینای – قلیایی بوجود آید. این ماده انبساط زیادی دارد و باعث شکستن قطعه می شود. تشکیل سیلیکات آلومینای قلیایی مثالی از تخریب و تغییر شکل دیرگدازها است که عموماً در کوره بلند رخ می دهد.

[1] Creep at high tempreture
[2] Shrinkage
[3] Sintering

در حالی که این مسأله روشن شده است که تمام این تغییرات در طی فرآیند ساخت رخ می دهد ولی به خاطر مسائل اقتصادی برطرف کردن آن ها ممکن نیست زیرا فرآیندهای تولید تصحیح شده زمان بر هستند. تغییر خطی دائمی بر روی پیش گرم کردن و سرد کردن آجرها دلالتی بر پایداری حجمی محصول است. این مسأله به طور خاص در هنگام اندازه گیری درجه ی تبدیل در تولید آجرهای سیلیسی، اهمیت پیدا می کند.

۱۰-۷-۱: انبساط گرمایی بازگشت پذیر

هر ماده ای در هنگام حرارت دیدن، منبسط می شود و در هنگام سرد شدن منقبض می شود. انبساط گرمایی بازگشت پذیر بازتابی است از تغییرات فازی که در هنگام گرم وسرد کردن رخ می دهد. تغییر خطی دائمی و انبساط گرمایی برگشت پذیر برای ساخت نسوزها در نظر گرفته می شود. تا قطعات متصل به هم دچار مشکل نشوند. به عنوان نمونه یک قانون کلی، احتمال خرد شدن و از هم پاشیدن آن دسته از موادی که ضریب انبساط حرارتی کمتری دارند، کمتر است.

۱۱-۷-۱: رسانش گرمایی

رسانش گرمایی به ترکیب شیمیایی و معدنی (مینرالی) ماده، دمای کاربرد و فاز شیشه ای موجود در دیرگداز وابسته است. اگرچه این خاصیت یکی از خاصیت های کم اهمیت در بررسی دیرگدازهاست ولی این خاصیت مشخص کننده ضخامت آجر کاری است. رسانش معمولاً با افزایش دما تغییر می کند. در مواردی که نیاز به انتقال حرارت از بین دیواره باشد برای مثال در تقویت کننده ها و بخش های بازیافت انرژی، دیرگداز باید رسانش گرمایی بالایی داشته باشد. رسانش گرمایی پایین برای صرفه جویی در مصرف انرژی مناسب می باشند. در این حالت دیرگداز مانند یک عایق عمل می کند. برای بدست آوردن خاصیت عایق کاری باید از هدر رفت گرما جلوگیری کند اما این خاصیت موجب افزایش دمای سطح می گردد و از این دو باید از دیرگداز با کیفیت بالایی استفاده کنیم. با توجه به این مسأله، معمولاً عایق کاری در سقف کوره ی فولادسازی دهانه باز[1] انجام نمی شود. به عبارت دیگر این مسأله باعث می گردد که عایق به دلیل ایجاد چکه هایی برروی سطحش، بشکند. بسته به خواص دیرگداز از مصرفی در بخش ارتباط با حرارت مانند ظرفیت تحمل بار در دمای بالا، این مسئله ممکن است نیاز باشد که کیفیت آجر مصرفی را بالا ببریم که علت آن بالا رفتن دما به خاطر خاصیت عایق کاری آنهاست.

[1] Open- Hearth Furnaces

دیرگدازهای سبک با رسانش گرمایی پایین در کوره هایی کاربرد دارند که در آنها با استفاده از دماهای نسبتاً پایین کار عمل آوری گرمایی صورت می گیرد. در این کاربردها، عملکرد ثانویه ی دیرگداز معمولاً صرفه جویی در مصرف انرژی است. مصرف این نوع دیرگدازها در کوره های نوع منقطع[1] بیشتر است. در این کوره ها ظرفیت گرمایی پایین ساختار دیرگداز باعث می شود تا گرمای ذخیره شده در طی فرآیند سردو گرم کردن سیکلی کمینه شود .

۸-۱: دسته بندی دیرگدازها

دیرگدازها را می توان براساس ترکیب شیمیایی وروش تولید یا شکل فیزیکیشان دسته بندی کرد.علاوه براین تقسیم بندی ها، دیرگدازها را براساس کاربرد نیز می توان طبقه بندی کرد مثلاً دیرگدازهای کوره بلند[2]این دیرگدازها به طور مداوم مورد تجدید نظر قرار می گیرند وتغییر می کنند.
درزیر برخی از طبقه بندی های دیرگداز آورده شده است:

۱-۸-۱: طبقه بندی دیرگدازها براساس ترکیب شیمیایی

از نقطه نظر شیمیایی ، مواد دیرگداز به سه دسته تقسیم بندی می شوند که عباتنداز:
۱)دیرگدازهای اسیدی
۲)دیرگدازهای بازی
۳)دیرگدازهای خنثی

الف) دیرگدازهای اسیدی:

این دیرگدازها درمحل هایی استفاده می شوند که اتمسفر و سرباره اسیدی هستند. این دیرگدازها دربرابر اسید ها مقاوم اند ولی دربرابر حمله ی مواد قلیایی ضعیف هستند. ماده ی اولیّه‌ی عمده‌ی این گروه از دیرگدازها از اکسید زیرکونیوم ZrO_2 و رس آلومینا – سیلیکات $SiO_2 - Al_2O_3$ (آلومینا سیلیکات) است.

ب) دیرگدازهای خنثی:

این دیرگدازها درمحل هایی استفاده می شوند که سرباره و اتمسفر وضعیت معینی ندارند و گاهاً بازی یا اسیدی است. این دیرگدازها در مقابل عوامل اسیدی و بازی پایدارند. مواد اولیّه ی عمده ی این دیرگدازها

[1] Furnaces Batch Type
[2] Blast Furnace Refractories

به گروه R_2O_3 تعلق دارد. البته ترکیب شیمیایی دیرگدازهای خنثی تنها به گروه R_2O_3 محدود نمی شود ، مثال های معمولی از این مواد عبارتند از : آلومینا (Al_2O_3) و اکسید کروم (Cr_2O_3).

ج) دیرگدازهای بازی:

این دیرگدازها درمحل هایی استفاده می شوند که اتمسفر و سرباره هستند. این دیرگدازها در برابر بازها مقاومند ولی با اسید واکنش می دهند. مواد اولیّه ی عمده دراین گروه از دیرگدازها به گروه RO متعلق هستند. اکسید منیزیم (MgO) متداولترین مثال از این دیرگدازهاست. مثال های دیگر از این دیرگدازها عبارتند از : دیرگدازهای دولومیتی و دیرگدازهای منیزیا–کرومیتی.

دیرگدازهای بازی بسیار مشهورند زیرا این دیرگدازها مقاومت به خوردگی خوبی دربرابر سرباره های بازی وگرد وغبار شیمیایی در دماهای بالا دارند.برخی از گروه های دیرگدازهای بازی توسعه یافته اند که دارای مقاومت عالی دربرابر سرباره های اسیدی نیز هستند.

الف) اکسید منیزیم یک اکسید فلزی دوتایی از منیزیم است .این اکسید درهنگامی که خلوص بالایی داشته باشد دارای دمای دیرگدازی بالایی است .مینرال اکسید منیزیم پریکلاژ[1] نامیده می شود.ناخالصی هایی که در اکسید منیزیم طبیعی وسنگ معدن کرم دار وجود دارد موجب می شود تا ترکیبی با دمای ذوب پایین ایجاد شود،که دیرگدازی را بسیار کاهش می دهد.

ب) ترکیبات منیزیا–کرومیت دارای استحکام مکانیکی خوبی است ودر دمای بسیار بالا، پایداری ابعادی خوبی نیز دارد. دیرگدازهای منیزیا–کرومیتی مقاومت به خوردگی خوبی در برابر سرباره های بازی دارند وبرای صنایع فولاد ومس مناسب می باشند.
ترکیبات منیزیا–کرومیت دارای انبساط حرارتی پایین تری نسبت به ترکیبات دارای مقادیر بالای اکسید منیزیم هستند.

ج) ترکیبات با خلوص بالا و بدون کروم از اکسید منیزیم که از آب دریاها وآب شور بدست می آیند دارای بیشترین دیرگدازی هستند ودر مقابل اکسید آهن نیز از خود مقاومت نشان می دهند.

د) ترکیبات کربن –منیزیا دارای ۵ تا ۳۵ درصد کربن هستند.کربن افزوده شده به این دیرگدازها از افزودن گرافیت ورقه ای طبیعی حاصل می شود. دیرگدازهای کربن – منیزیایی مقاومت بسیار بالایی دربرابر سرباره‌های فولاد سازی دارند.

[1] Periclase

از لحاظ تئوری، دیرگدازهای اسیدی نباید درتماس مستقیم با سرباره های بازی، گازها و یا گرد وغبار بازی قرارگیرد. درحالی که دیرگدازهای بازی بهترین گزینه برای استفاده شدن درمحیط های بازی هستند. در واقع به خاطر دلایل مختلف، این قوانین تئوریک اغلباً شکسته می شوند. از این رو، طبقه بندی شیمیایی دیرگدازها عمدتاً تقسیم بندی آکادمیک است و تنها به ما کمک می کند تا کاربردهای واقعی دیرگدازها را بفهمیم. همچنین وجود دیرگدازی که واقعاً خنثی باشد، ممکن است شک برانگیز باشد.

۲-۸-۱: طبقه بندی براساس روش تولید

دیرگدازها می توانند به یکی از روش های زیر تولید شوند.

۱) روش پرس خشک

۲) ریخته گری

۳) قالبگیری دستی

٤)شکل دهی پخته شده ، خام و یا بایندر شیمیایی (تسهیل کننده های شمیایی)

٥)بی شکل(مونولیتیک – پلاستیک – جرم های کوبیدنی – تزریقی – قابل قالب گیری و اسپری شونده)

۳-۸-۱: طبقه بندی براساس شکل فیزیکی

دیرگدازها را بر اساس شکل فیزیکی شان نیز می توان طبقه بندی کرد. این مواد می توانند دیرگدازهای شکل داده شده و یا بی شکل باشند. دیرگدازهای شکل داده شده عموماً به عنوان آجرهای دیرگدازه ودیرگدازهای بی شکل به عنوان دیرگدازهای مونولیتیک معروفند.

دیرگدازهای شکل داده شده دیرگدازهای شکل داده شده آنهایی هستند که در هنگام تحویل به مصرف کننده دارای شکل معینی هستند، این دیرگدازها عموما آجر نامیده می شوند. شکل آجرها به دو نوع اشکال استاندارد و اشکال خاص تقسیم می شوند. اشکال استاندارد دارای ابعادی هستند که بوسیله ی اکثر تولید کنندگان دیرگدازها مورد قبول است و این تولید کننده ها از این ابعاد پیروی می کنند. این دیرگدازها عموماً در کوره های همسان قابل کاربرد هستند.

دیرگدازهای شکل داده شده عمدتاً بوسیله ی ماشین پرس تولید می شود. بنابراین انتظار می رود که خواص آنها هموژن باشد. البته برخی از دیرگدازهای شکل داده شده که بوسیله ی قالب گیری دستی تولید می شوند دارای خواص غیر هموژنی هستند.

٤-٨-١: دیرگدازهای بی شکل

دیرگدازهای بی شکل دارای هندسی معینی نیستند و در حین کاربرد شکل داده می شود.این دیر گدازها بیشتر با نام دیرگدازها مونولیتیک شناخته می شود.این دیرگدازها به صورت زیرطبقه بندی می شود.

الف) دیرگدازهای پلاستیک

دیرگدازهای پلاستیک، مخلوط هایی هستند که در حالت پلاستیک وسفت آماده می شوند و این نوع دیرگدازها به صورت توده هایی که در لفاف پلی اتیلن پیچیده شده اند، به مصرف کننده تحویل داده می شوند. درحین استفاده توده ی بزرگ از این نوع دیرگداز به قطعات کوچک تر بریده می شود و بدون هیچ عمل دیگر برروی آن، درمکان مورد نظر پاشیده و یا کوبیده می شود. این کار بوسیله ی یک کوبنده ی بادی انجام می شود. این ماده ی پلاستیک به راحتی به هر شکل وفرم مورد نظر تبدیل می گردد.

ب) مخلوط های کوبیدنی

مواد دیرگداز کوبیدنی آنهایی هستند که از اندازه ی ذرات شان به دقت درجه بندی شده است تا بتوان آنها را راحت تر اعمال کرد. این مواد عموما به صورت خشک به مصرف کننده تحویل داده می شوند. مصرف کننده درهنگام نیاز این دیرگدازها را با مقدارکمی آب مخلوط می کند و سپس از آنها استفاده می کند.مخلوط های کوبیدنی نیز وجود دارند که به صورت مرطوب به مصرف کننده تحویل داده می شوند و در همان زمان قابل استفاده هستند. استفاده از آنها بوسیله ی کوبنده های بادی انجام می شود .

ج) مخلوط های قابل ریختنی

قابل ریختنی بر این مسئله دلالت دارد که این مواد به طور طبیعی قابلیت گیرش هیدورلیک دارند. این دیرگدازها موادی هستند که دارای درصدی بایندر سیمانی (معمولا سیمان آلومیناتی) هستند. این دیرگدازها وقتی با آب مخلوط شوند قابلیت گیرش هیدرولیک دارند. مواد چسبنده ی کلسیم آلومیناتی باید به خوبی دراین دیرگدازها پیوند ایجاد کنند تا از جذب رطوبت به داخل دیرگدازها جلوگیری شود. علاوه براین مسئله استحکام این بایندر پس از ٦ تا ١٢ ماه شروع به کاهش می کند این مواد به صورت ریختگی اعمال می شوند و همچنین به نام بتن های دیرگدازها معروفند.

د) مخلوط های پاشیدنی

مخلوط های پاشیدنی مواد دیرگدازی هستند که به صورت گرانول تهیه می شوند. این گرانول ها بر روی سطح مورد نظر اسپری می شوند. برای پاشیدن این مواد از تفنگ های پاشنه ی بادی متنوعی استفاده می شود.این دیرگدازها بوسیله ی حرارت استحکام می یابند و برای کارهای ترمیمی و اصلاحی درکوره ها و پاتیل ها استفاده می شوند.

ه) مخلوط های محافظ

مخلوط های محافظ مواد دیرگدازی به شکل گرانول هستند که عملکرد آنها شبیه به مخلوط های پاشیدنی است. امّا این مخلوط های بوسیله ی پارو به داخل کوره ریخته می شوند تا نواحی آسیب دیده ی کوره ترمیم شوند.

و) ملات ها

ملات ها گروهی از دیرگدازها هستندکه نه جزء گروه آجرهای دیرگداز و نه جزء گروه دیرگدازهای مونولیتیک هستند. این دیرگدازها مواد نسوز نرمی هستند که به خاطر ترکیبشان درحین مخلوط شدن با آب خاصیت پلاستیک پیدا می کنند. این مواد برای ایجاد پیوند بین آجرها در فرآیند آجر کاری استفاده می شوند و در بین آجرها ایجاد می کنند تا سطوح نامنظم آجرها به هم متصل گردند. همچنین لایه ی بوجود آمده دربین آجرها فضاهای بوجود آمده دربین آجرها را نپذیر می کنند. واز نفوذ سرباره وعوامل خورنده به داخل ساختار دیرگداز جلوگیری می کنند .

۹-۱: دیرگدازهای خاک نسوز[1]

دیرگدازهای تشکیل شده از خاک نسوز مانند آجرهای نسوز، خاک نسوز سیلیسی ودیرگدازهای متشکل از رس آلومینایی از سیلیکات آلومینای با مقادیر متنوع از سیلیس (که درصد این مقادیر درکل بیش از ۷۸ درصد نمی شود) تشکیل شده اند. این دیرگدازها دارای مقادیر کمتر از ٤٤ درصد آلومینا هستند. در اصل دیرگدازهای خاک نسوز دارای سیلیکات آلومینای هیدراته با مقادیر بسیار ناچیز از دیگر مینرال ها هستند.

به خاطر قیمت نسبتاً پایین این دیرگدازها، این مواد کاربرد فراوانی در کوره ها، پاتیل ها و گرم کن ها پیدا کرده اند. آجر نسوز معمولی ترین شکل از این مواد دیرگداز است. این آجرها به طور گسترده درصنعت فولاد وآهن، متالورژی فلزات غیر آهنی، صنعت شیشه، کوره های پخت سفال، صنعت سیمان و... کاربرد دارند.

برای آجرهای نسوز چندین استاندارد وجود دارند که عبارتند از :

۱) با کارایی عالی

۲) با کارایی بالا

۳) با کارایی متوسط

[1] Fire clay Refractories

٤) با کارایی پایین

در ادامه دربارهی هر یک از این چهار مورد به مختصر توضیح داده می شود:

الف) با کارآیی عالی

این آجرها دارای استحکام و پایداری حجمی خوبی در دمای بالا هستند و دارای ٤٠ تا ٤٤ درصد آلومینا هستند. برخی از انواع آجرهای با کارایی آلی هنگامی که با تغییرات سریع دما مواجه شوند، مقاومت بسیار خوب دربرابر ترک خوردن وخرد شدن دارند.

ب) با کارایی بالا

این نوع آجرها به مقدار زیادی مصرف می شوند و دارای کاربرد زیادی در صنعت هستند. به خاطر مقاومت به شک حرارتی بالا این نوع آجرها، مصرف آنها درکوره هایی با دمای متوسط، اقتصادی تر است. همچنین این آجرها برای کوره هایی مناسب است که به طور مداوم خاموش و روشن می شوند.

ج) با کارایی متوسط

این آجرها برای کاربردهایی مناسب هستند که با شرایط متعادل محیطی روبرو هستند. آجرهای با کارایی متوسط درگستره ی دمای مخصوص به خود می توانند بهتر از بسیاری از آجرهای گروه با کارایی بالا در برابر سایش مقاومت کنند.

د) با کارایی پایین

این آجرها به عنوان پشتیبان برای دیگر آجرهای نسوز استفاده می شوند. درمحل هایی که این آجرها وظیفه ی پشتیبانی از آجرهای دیرگداز دیگر را برعهده دارند عمدتاً دما در گستره ی دماهای پایین است.

۱۰-۱: دیرگدازهای پرآلومینا[1]

واژه ی آجرهای پرآلومینا به آجرهای دیرگدازی گفته می شود که درآن ها درصد آلومینا ٤٧/٥ درصد یا بیشتر باشد. خاصیت دیرگدازی این دیرگدازهای پرآلومینا با افزایش درصد آلومینا افزایش می یابد. درصد آلومینا ی موجود در دیرگدازهای پر آلومینا معمولا ۲/۵ درصد نسبت به مقدار واقعی آنها تفاوت دارند. مثلا دیرگدازی که به صورت تجاری دارای ۷۰ درصد آلومیناست معمولا مقدار آلومینا ۲/۵ درصد از مقدار گزارش شده کم یا زیادتر است. دیرگدازهای پرآلومینا معمولا براساس درصد آلومینا یشان طبقه بندی می شوند این طبقه بندی که براساس استاندارد ASTM است به صورت زیر می باشد.

[1] High Alumina Refractories

الف) آجر مولایتی[1] : این آجر معمولا دارای درصد بسیار بالایی فاز مولایت هستند

ب) آجرهای با بایندر شیمیایی: این نوع آجرها معمولا دارای بایندر فسفاتی است و معمولا دارای ۷۵ تا ۸۵ درصد آلومینا ست .

ج) آجر آلومینا – کرومیتی: این آجر به طور نمونه وار از مواد دارای درصد بالای آلومینا و اکسید کروم (با خلوص بالا) تشکیل شده اند. در دماهای بالا، آلومینا واکسید کروم یک محلول جامد تشکیل می دهند که این محلول جامد دیرگدازی خوب است .

د) آجر کربن - آلومینایی: آجرهای پرآلومینا معمولا دارای بایندر رزینی است. این رزین ها دارای ترکیبات کربن دار مانند گرافیت هستند. کاربردهای دیرگدازهای پرآلومینا شامل مواد زیرمی شوند.

بخش های خاصی از کوره ی بلند، کوره های سرامیکی ، محفظه های نگهداری شیشه مذاب و بوته های ذوب بسیاری از فلزات

۱۱-۱: آجر سیلیسی[2]

آجر سیلیسی جرم های دیرگدازی هستند که حداقل دارای ۹۳٪ سیلیس (Sio2) هستند. مواد اولیّه برای ساخت این دیرگدازها سنگ های با کیفیت بالاست. گریدهای متنوعی از آجرهای سیلیسی، استفاده ی وسیعی درصنعت ساخت کوره های ذوب آهن وفولاد دارند. علاوه برنقطه‌ی گداز بالا[3]، این آجرها دارای خصوصیات مهم دیگری مانند مقاومت بالا دربرابر شک حرارتی (خردشدن) و خاصیت دیرگدازی بالا هستند. این مسئله باعث شده است تا از این آجرها در صنعت شیشه و فولاد استفاده شود.
خاصیّت برجسته ی آجرهای سیلیسی این است که این آجرها (در زیر بارگدازی) تا هنگامی که به نقطه ی گداز خود نرسند، نرم نمی شوند. این رفتار آجر سیلیسی دربسیاری از انواع دیگر دیرگدازها دیده نمی شود. برای مثال، مواد آلومینو سیلیکاتی که در دماهای بسیار پایین نسبت به نقطه ی گدازشان شروع به روان شدن می کنند وخزش آنها در دماهای پایینی اتفاق می افتد.
دیرگدازهای سیلیسی با شرایط دما بالا سازگاری دارند زیرا این دیرگدازها، دیرگدازی بالا، استحکام مکانیکی بالا و سختی بالا دردماهای نزدیک به نقطه ذوب شدن دارند. علاوه براین خصوصیات این دیرگدازها در برابر گرد وغبار و دودهای اسیدی و سرباره های اسیدی نیز مقاومت می کنند. پیشرفت های

[1] Mullite Brick
[2] Silica brick
[3] Fusion Point

انجام شده منجر به تولید آجرهای سیلیسی مقاوم در برابر سرباره و فلاکس، با ثبات ابعادی خوب و مقاوم دربرابر خرد شدن، شده است.

فصل دوم

آجرهای نسوز (عایق حرارتی) آلومینی

۱-۲: مواد نسوز مصرفی در صنعت پتروشیمی با استناد بر استاندارد ASTM [1]

ای.اس.تی.ام یکی از بزرگترین سازمان های بین المللی توسعه دهنده ی استاندارد است. استانداردهای گسترده این سازمان که شامل استانداردهای فنی برای مواد، محصولات، سازمان ها و خدمات است، بر اساس توافق اعضا به تصویب می رسد. این سازمان دارای ۲۰ هزار عضو از ۱۲۰ کشور جهان می باشد. ای.اس.تی.ام بر خلاف سایر موسسه های استاندارد، نظیر DIN، BSI و AFNOR سازمانی دولتی نیست. در ایالات متحده آمریکا، موسسه ملی استاندارد آمریکا وظایف یک موسسه استاندارد ملی را بر عهده دارد. ای.اس.تی.ام دارای بیش از ۱۲ هزار استاندارد است که ۷۷ جلد به صورت سالیانه چاپ و منتشر می شود [۱۹]

تمامی مطالب این فصل و هچنین جدول ها بر اساس داده ها و اطلاعات آورده شده در متن مقاله ی تحقیقات کاربردی استفاده از مواد نسوز در صنایع پتروشیمی نوشته ی پرویز میرآخورلی و روزبه صدرائی-فر که در اولین همایش دیرگدازهای ایران در سال ۱۳۸۸ مطرح شده بود [۲۰]، استفاده گردیده است.

در صنعت پتروشیمی و بر اساس استاندارد ASTM، مواد نسوز به صورت زیر طبقه بندی می شوند:

۱- آجرهای شاموتی [2]
۲- آجرهای عایق [3]
۳- جرم های ریختنی [4]
٤- سرامیک های فایبر [5]
۵- بلوک های سبک [6]

در این فصل توضیحاتی در خصوص معرفی و نحوه تولید آجرهای عایق توضیح داده خواهد شد.

۲-۲: خصوصیات فنی آجرهای نسوز (عایق)

از مهمترین تجهیزات مصرفی کوره های صنعتی از قبیل کراکینگ [7] واحدهای اولفین در پتروشیمی، مواد نسوز آنها هستند. مواد نسوز مورد مصرف در این کوره ها از ویژگی های خاصی برخوردار هستند. عایق بودن در دماهای بالا، مقاومت در برابر انرژی گرمایی و خصوصیات تابشی خوب که بتواند حرارت را به

[1] American Society for Testing and Materials
[2] Fire Clay Bricks
[3] Insulating Fire Bricks
[4] Castables
[5] Ceramic Fibers
[6] Insulating Blocks
[7] Cracking Furnaces

داخل کویل های حاوی گاز منتقل نمایند بخشی از ویژگی های انحصاری مواد نسوز در کوره های اولفین می باشند.

در آجرهای نسوز علاوه بر ویژگی نسوزندگی در دماهای بالا، عدم انتقال حرارت از داخل کوره به بیرون نیز جزو ویژگی های پایه در نظر گرفته می شود. در صورت عدم تامین این ویژگی مهم، ضمن کاهش اثر بخشی کوره ها، گرمای منتقل شده به تجهیزات بیرونی کوره آسیب می رساند..

ضریب رسانندگی گرمایی با یکای (W/mK) کمیتی فیزیکی و قابل اندازه گیری است که در آجرهای عایق می بایست بر حسب استاندارد در محدوده تعریف شده قرار داشته باشد. رسانندگی گرمایی در یک آجر نسوز علاوه بر مواد مصرفی، به میزان تخلخل موجود در آن بستگی دارد. شکل و نحوه توزیع تخلخل نیز می توانند از فاکتورهای مورد توجه باشند.

ایجاد تخلخل در آجرهای نسوز به روشهلی زیر صورت می گیرد:

۱- ایجاد تخلخل با استفاده از مواد سوختنی مثل خاکه اره ی چوب و مواد سوختنی دیگر مثل یونولیت
۲- ایجاد تخلخل با استفاده از مواد شیمیایی کف زا
۳- ایجاد تخلخل با استفاده از مواد اولیه نسوز سبک شده (شاموت سبک شده)
٤- ایجاد تخلخل با استفاده از مواد معدنی متخلخل و سبک، مانند پرلیت و ورمیکولیت و دیاتومیت

آجرهای عایق گرید ۲٦ و ۲۸ داخلی که در دماهای تا ۱۵۰۰درجه سانتیگراد مورد استفاده قرار می گیرند، از روش اول و با استفاده از مواد سوختنی تولید شده اند.

۳-۲: مواد اولیه و روش تولید

مواد اولیه مورد نیاز در تولید آجرهای عایق گرید ۲٦ و ۲۸ به شرح زیر می باشد:

۱- کائولن : نوعی خاک رس با حداقل ۲۵ درصد آلومین (اکسید آلومینیوم)، به منظور تامین آلومین (Al_2O_3) و سیلیس (اکسید سیلیسیوم SiO_2) مورد نیاز
۲- آلومین خالص
۳- خاک اره چوب: دانه بندی شده از چوب جنگلی
٤- شاموت سبک (خاک رس پخته شده)[1]

[1] Prose Chamotte

همانطور که ملاحظه می شود مواد اولیه تولید آجرهای عایق، با توجه به منابع غنی معدنی صددرصد از داخل کشور قابل تامین است.

٤-٢: روش های تولید آجرهای عایق (نسوز سبک)

در تولید آجرهای عایق اغلب ۳ روش وجود دارد:

۱- تهیه بلوک های نسوز عایق به روش ریختگی
۲- تهیه بلوک های نسوز عایق به روش اکستروژن
۳- تهیه آجرهای نسوز در ابعاد استاندارد به روش پرس

۱-٤-۲: روش پرس

در این روش، قالب های فولادی طوری طراحی می شوند تا پس از پرس، ابعاد مورد انتظار آجرها در فرآیند پخت تکمیل شود. در این روش شاموت به طور جداگانه سبک شده و سپس با استفاده از حداقل رطوبت امکان شکل دهی آن فراهم می شود.

مهم ترین اشکال این روش عدم اختلاط کامل مواد اولیه و تاثیر مستقیم آن روی ابعاد و خواص آجر می باشد. دو مرحله‌ی اساسی در تولید آجرهای عایق و بطور کلی مواد سرامیکی مرحله ی خشک کردن و مرحله ی پخت می باشد. هر چند که تمام مراحل تولید از انتخاب مواد اولیه، دانه بندی و مخلوط کردن، هر یک به تنهایی می توانند بطور مستقیم روی خواص نهایی آجر تولید شده موثر باشند، تعیین رژیم حرارتی خشک کردن و پخت از اساسی ترین قسمت های فرآیند تولید مواد نسوز می باشد.

۲-٤-۲: روش ریختگی (دوغابی)

یکی از روش های قدیمی و معمول تولید مواد سرامیکی و نسوز، روش دوغابی است. امکان اختلاط کامل مواد اولیه از ویژگی های مثبت این روش و مشکلات حذف رطوبت در مرحله ی خشک کردن و کند شدن تولید در این مرحله از بارزترین نقاط ضعف این روش محسوب می شود.

مواد اولیه مورد استفاده، که عبارتند از کائولن شسته شده که آلومین اضافی آن تامین شده باشد بهمراه مواد سوختنی در آسیاب های گلوله ای[1] طراحی شده با هم مخلوط می شوند و پس از اختلاط کامل در قالبی به ابعاد مشخص که امکان خشک کردن و پخت آن بدون ایجاد اختلال در ساختار فراهم گردد تهیه می شود.

[1] Ball Mill

بلوک ها پس از طی مرحله ی خشک کردن، که به نسبت طولانی است، در کوره های با دماهای بالای ۱۴۰۰ درجه ی سانتی گراد حرارت داده می شود تا پس از پخته شدن تمام بلوک به قسمت برش انتقال داده شود و به ابعاد استاندارد آجرهای عایق(نسوز)، که عموما ۷۶×۱۷۶×۲۳۰ میلیمتر است، برش کاری و بسته بندی گردد.

میزان تخلخل در آجرهای عایق ین ۶۰ تا ۷۵ درصد متغیر است تا بتواند ضریب هدایت حرارتی را ایجاد نماید.

استحکام مکانیکی، تطابق رسانندگی گرمایی با استاندارد و کیفیت مناسب ظاهری از مهم ترین ویژگی های تولید آجر به این روش است.

۳-۴-۲: تولید آجر عایق (نسوز) به روش اکستروژن

در این فرآیند، ترکیب مواد اولیه (کائولن و آلومین) به منظور حذف انقباض حاصل از آلوتروپی سیلیس آزاد انجام وپخت شاموت در کوره ی حدود ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد انجام می شود. شاموت بدست آمده پس از خردایش از نظر درصد آلومین به حد استاندارد بسیار نزدیک می شود. پس از اختلاط شاموت بدست آمده با مواد سوختی و اضافه نمودن رطوبت لازم، خمیر برای شکل دهی پلاستیک به دستگاه اکستروژن ارسال می شود.

بلوک بدست آمده در کروه های خاص با سیکل حرارتی مناسب خشک و سپس به کوره هایی که می توانند حجم بالایی از بلوک ها را تا دمای بیش از ۱۵۰۰ درجه سلسیوس حرارت دهند منتقل می شوند. ابعاد بلوک ها طوری انتخاب می شود که امکان تهیه ۲ تا ۶ آجر با ابعاد استاندارد NF1 (یک مکعب مستطیل به ابعاد ۶۵*۱۷۴*۲۳۰ سانتیمتر) وجود داشته باشد. پخت آجرها حداقل ۱۸ ساعت بطول می انجامد. کنترل دقیق کلیه ی مراحل از مواد اولیه، تکمیل اختلاط ، سیکل مناسب حداقل ۱۸ ساعت بطول می انجامد. کنترل دقیق کلیه ی مراحل از مواد اولیه، تکمیل اختلاط، سیکل مناسب عملیات خشک کردن تا دمای پخت، امکان تولید محصولات کیفی مطابق با استاندارد را در این روش فراهم می نماید.

از آنجا که تابش انرژی حرارتی ازآجرها به لوله های حاوی خوراک در کوره های اولفین کارخانجات پتروشیمی به منظور صرفه جویی در انرژی و بالا بردن بهره وری کوره بسیار حائز اهمیت می باشد، ایجاد رنگ سفید در آجرهای عایق تولیدی از ابتدای انتخاب مواد اولیه تا تولید محصول نهایی مد نظر تولیدکنندگان می باشد.

۵-۲: کوره های پخت آجرهای عایق آلومینی

کوره ها تجهیزاتی هستند که انرژی گرمایی ناشی از احتراق یک سوخت را به یک سیال منتقل می نمایند .این سیال می تواند آب، هوا، نفت خام، هیدروکربن های مختلف و یا انواع روغن ها باشد. کوره ها نیز مانند تجهیزات دیگر، یک سیر تکاملی داشته و با پیشرفت دانش مهندسی، با طراحی های جدید روز به روز کارایی و ایمنی آنها افزوده شده است.

در زمینه ی تولید آجرهای آلومینی، می توان کوره های متعددی با ظواهر و اشکال متفاوت را معرفی نمود، اما اصولا دو نوع مهندسی کوره برای پخت این نوع آجرها، مخصوصا در ایران، استفاده می شود:

۱- کوره اتاقکی[1]

۲- کوره تونلی[2]

کوره ها سعی می شود به شکل مهندسی طراحی شوند تا بتوانند دمایی تا ۱۴۵۰ درجه و فشار حرارتی ناشی از آن را تحمل کنند [۲۱].

۱-۵-۲: کوره اتاقکی

این کوره به صورت یک اتاق بزرگ می باشد که دیواره های داخلی آن از آجرهای عایق حرارتی ساخته شده است و یک درب برای ورود و خروج واگن در آن تعبیه شده است. واگن ها (که بدنه ی آنها نیز از آجرهای نسوز ساخته شده و روی یک اسکلت آهنی قرارداده شده اند) محل قرار دادن آجرهای خام برای پخته شدن هستند، که روی ریل آهنین به داخل این کوره فرستاده می شوند. با توجه به ظرفیت کارخانجات و میزان تولید آنها، شکل و اندازه ی این نوع کوره ها متنوع است و بسته به اندازه ی این کوره ها ، از یک تا چند واگن برای هر پریود یا فرآیند پخت استفاده می شود. پریود کوره های اتاقکی بر اساس زمان تعریف می شود و همچنین طریقه ی روشن کرده یا به اصطلاح فایرینگ کوره بر حسب زمان تعیین می گردد. در ساخت این کوره ها، مخصوصا دیواره داخلی و سقف آنها، از آجرهای عایق آلومینی با تحمل دمایی تا ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد استفاده می شود. امروزه این کوره ها به علت سرعت کم تولید، پایین بودن میزان تولید و عدم بازدهی مناسب کمتر مورد استفاده قرار می گیرند. همچنین به علت خاموش و روشن شدن متعدد، آجرهای تشکیل دهنده ی دیواره و سقف معمولا در اثر شوک حرارتی آسیب می دیدند [۲۱].

[1] Shuttle
[2] Tunnel Kiln

۲-۵-۲: کوره تونلی

کوره تونلی یکی از کوره‌های مورد استفاده در شاخه‌های مختلف صنایع سرامیک است. اولین کوره تونلی در سال ۱۷۵۱ توسطی فردی به نام وینسنز ابداع شد و در حال حاضر در صنایع آجر، سفال، مواد دیرگداز و چینی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این کوره در گروه کوره‌های پیوسته یا مداوم قرار دارد. در این کوره، محصولات متحرک و آتش ثابت است.

کوره تونلی یک تونل دراز و باریک است که کف آن ریل‌گذاری شده‌است و محصولات، با عبور از درون آن در معرض حرارت قرار می‌گیرند و پخته یا سینتر می‌شوند. محصولات برای عبور از کوره تونلی می‌بایست بر روی واگن‌های مخصوصی چیده شوند. کوره تونلی شامل سه مرحله پیش‌گرمایش، پخت و خنک‌کن می‌باشد. در ساده‌ترین نوع کوره تونلی، مشعل‌های موجود در منطقه پخت باعث گرم شدن هوای کوره می‌شود. این هوا با حرکت به سمت ورودی تونل (پیش‌گرمایش) آرام آرام حرارت خود را به واگن‌های این منطقه منتقل می‌کند و در نهایت از دودکش خارج می‌شود. از سوی دیگر هوای تازه از خروجی تونل وارد می‌شود و در مواجهه با واگن‌هایی که مرحله پخت را پشت سر گذاشته‌اند، آنها را آرام‌آرام خنک می‌کند و دمایش به تدریج افزایش می‌یابد تا به منطقه پخت برسد و اکسیژن لازم برای احتراق مشعل‌های این منطقه را فراهم نماید. البته قسمتی از هوای گرم شده به بیرون از کوره هدایت می‌شود تا در خشک‌کن و همچنین برای تنظیم دمای هوای سالن تولید مورد استفاده قرار بگیرد. معمولاً ٦٠درصد از طول کوره به منطقه پخت، ۲۰درصد به منطقه پیش‌گرمایش و ۲۰درصد به منطقه خنک‌کن اختصاص دارد.

دمای مناطق مختلف کوره از طریق ترموکوبل و سیستم‌های کنترل اندازه‌گیری و تنظیم می‌شود. همچنین هوای داخل کوره نیز از نظر اکسیدی، احیایی یا خنثی بودن قابل کنترل است.

استفاده از کوره تونلی در مقایسه با سایر انواع کوره‌ها (کوره‌های اتاقکی، هوفمن و متناوب) دارای مزایایی است که برخی از آنها را می‌توان بدین شرح برشمرد:

۱. کنترل مناسب‌تر دمای کوره و یکنواختی حرارت
۲. افزایش کیفیت تولید
۳. تشابه کیفی محصولات
٤. افزایش سرعت تولید
۵. کاهش نیروی انسانی

٦. کاهش مصرف انرژی
٧. کاهش آثار زیان بار زیست محیطی

کوره تونلی یکی از پیشرفته‌ترین انواع کوره‌است که برای تولید آجرهای نسوز سبک مورد استفاده قرار می‌گیرد. خشت‌های خام که قبلا از خشک‌کن تونلی عبور کرده و بیشتر آب خود را از دست داده‌اند، وارد منطقه پیش‌گرمایش می‌شوند و تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد گرم می‌شوند. خشت‌ها سپس وارد منطقه پخت می‌شوند و در دمایی بین ۱۳۵۰ تا ١٤٥٠ درجه سانتی‌گراد پخته می‌شوند [۲۱].

٦-۲: اطلاعات و مشخصات آجرهای عایق آلومینی در استاندارد ASTM

آجرهای نسوز آلومینی در استاندارد ASTM، بر اساس درصد ترکیبات در گرید های گوناگون دسته بندی می کنند، از جمله این دسته بندی ها می توان گرید ٢٦ و ٢٨ را نام برد که ترکیب شیمیایی تعریف شده برای این گرید ها در جدول ۲-۱ آورده شده است:

جدول شماره ۲-۱: آنالیز شیمیایی آجر عایق گرید ٢٦ و ٢٨ طبق استاندارد [۲۰].

نوع آجر	$\%Al_2O_3$	$\%SiO_2$	$\%Fe_2O_3$	دمای کاربرد ℃
گرید ۲۶	≥ 38	≤ 52	≤ 1.7	1420
گرید ۲۸	≥ 61	≤ 37	≤ 0.7	1510

علاوه بر ترکیب شیمیایی فوق، اکسیدهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی مانند CaO، K_2O و Na_2O موجود در مواد اولیه و کائولن مصرف شده همواره تحت کنترل می باشد. کنترل آنالیز شیمیایی و ناخالصی ها تعیین کننده ی اصلی ترین خواص مورد نیاز آجرهای دیرگداز می باشد.

خواص فیزیکی و مکانیکی تعریف شده برای آجرهای عایق ٢٦ و ٢٨ براساس استاندارد ASTM در جدول ۲-۲ آورده شده است. با توجه به داده های این جدول، با افزایش درصد آلومینای آجر نسوز می- توان چگالی کپه ای آن را افزایش داد و در مقابل حداقل قدرت مقاوم در برابر خردشدگی (شوک پذیری) را افزایش داد.

جدول شماره ۲-۲: ویژگی های فیزیکی و مکانیکی آجر گرید ۲۶ و ۲۸ طبق استاندارد [۲۰].

نوع آجر	Max. Bulk Density Kg/m^3	Min. Cold Crush Strength KPa	Permanent Linear Change P.L.C%	Thermal Conductivity W/mK			
				600 ℃	800 ℃	1000 ℃	1200 ℃
گرید ۲۶	860	1600	- 0.75	0.37	0.40	0.43	0.46
گرید ۲۸	960	2000	- 0.75	0.4	0.49	0.47	0.51

با توجه به معیارهای ارائه شده ی فوق، نتایج حاصل از ۳ روش تولید آجر عایق در کشور برای کوره های اولفین پتروشیمی به شرح زیر می باشد: (البته لازم بذکر است که کلیه اعداد اعلام شده، میانگین حداقل ۱۵ بار آزمایش می باشد)

بر اساس داده های آورده شده در جدول ۲-۳ می توان این موضوع را کاملا اثبات کرد رسانندگی گرمایی محصولاتی که بویسله روش پرس تولید می شوند بیشتر از محصولات تولید شده توسط روش دوغابی (ریختگی) به استاندارد ASTM نزدیک می باشد.

جدول ۲-۳: مقایسه رسانندگی گرمایی آجر عایق گرید ۲۶ تولید داخل با استاندارد ASTM [۲۰].

هدایت / روش تولید	هدایت حرارتی W/mK			
	600℃	800℃	1000℃	1200℃
روش دوغابی تولید داخل	-	0.371	0.400	0.371
روش پرس تولید داخل	-	0.39	0.432	0.457
ASTM	-	Max. 0.40	Max. 0.43	Max. 0.46

در جدول ۲-٤ نیز تفاوت بین محصولات تولید شده به عنوان آجر گرید ۲۸ توسط روش دوغابی (تولید داخل) و استاندارد ASTM در زمینه ی رسانندگی گرمایی، در جدول ۲-٤ می توان دید. که با اطمینان می توان گفت تولید آجر نسوز آلومینی گرید ۲۸ با استفاده از روش پرس بیشتر از تولید آن توسط روش دوغابی به استاندارد ASTM نزدیک خواهد بود.

جدول ۲-٤: مقایسه رسانندگی گرمایی آجر عایق گرید ۲۸ تولید داخل با استاندارد ASTM [۲۰].

هدایت / روش تولید	هدایت حرارتی W/mK			
	600℃	800℃	1000℃	1200℃
روش دوغابی تولید داخل	-	0.33	0.431	0.46
ASTM	-	Max. 0.44	Max. 0.47	Max. 0.41

با توجه به جدول ۲-۵ می توان بهتر این واقعیت را درک نمود که روش پرسینگ در تولید آجر نسوز از روش دوغابی بهتر می باشد. یک از دلایل این برتری وجود اکسید آهن کمتر است زیرا این اکسید به عنوان آلاینده در آجر نسوز سبک آلومینی مطرح می شود.

جدول شماره ۲-۵: مقایسه آنالیز شیمیایی آجر گرید۲٦ به روش های مختلف تولید داخل با استاندارد ASTM [۲۰].

درصد / روش	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	Na_2O+K_2O
روش دوغابی تولید داخل	51.57	46.30	0.711	0.368	0.46	0.71
روش پرس تولید داخل	39.98	56.46	0.488	0.53	0.38	1.21
ASTM	≥38	≤52	≤1.7	-	-	-

اما اصولا ساخت آجر نسوز سبک آلومینی گرید ۲۸ توسط روش پرسینگ کمی دشوار است. زیرا نمی توان چگالی آن را از عدد ۱ پایین تر آورد. برای اینکه بتوانیم واژه سبک را برای این آجر حفظ نماییم به ناچار تنها از روش اکستروژن (اکسترود) می توان استفاده نمود. براساس جدول ۲-٦ می توان مشاهده کرد که داده های بدست آمده درباره ی آنالیز شیمیایی آجر گرید ۲۸ تولید شده توسط روش اکستروژن در داخل کشور به استاندارد ASTM بسیار نزدیک است.

جدول شماره ۲-٦: مقایسه آنالیز شیمیایی آجر گرید ۲۸ به روش اکستروژن تولید داخل استاندارد ASTM [۲۰].

درصد / روش	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	Na_2O+K_2O
روش اکسترود تولید داخل	67.63	29.74	0.55	0.21	0.46	0.53
نمونه ASTM	≥61	≤37	≤0.7	-	-	-

همچنین ویژگی های مکانیکی آجرهای گرید ۲٦ و ۲۸ تولید داخل توسط روش های مختلف را می توان در جدول های ۲-۷ و ۲-۸ مشاهده نمود. با توجه به داده های آورده شده در این جدول ها، آجر نسوز آلومینی گرید ۲٦ تولید شده توسط روش پرس و آجر نسوز گرید ۲۸ تولید شده توسط روش پرس در داخل کشور، به استاندارد ASTM مربوط به همان گرید نزدیک می باشند.

جدول شماره ۲-۷: مقایسه ویژگی های مکانیکی آجرهای عایق گرید ۲٦ با نمونه های استاندارد ASTM [۲۰].

درصد / روش	Bulk Density g/cm3	CCS MPa	MOR MPa	PLC/1n 140℃
روش دوغابی تولید داخل	0.83	2.21	1.178	- 0.85
روش پرس تولید داخل	0.93	2.04	1.18	- 0.62
نمونه ASTM	MAX. 0.86	MAX. 1.6	MIN. 1.12	- 0.75

جدول شماره ۲-۸: مقایسه ویژگی های مکانیکی آجرهای عایق گرید ۲۸ با نمونه های استاندارد ASTM [۲۰].

درصد / روش	Bulk Density g/cm3	CCS MPa	MOR MPa	PLC/1n 140℃
روش اکسترود تولید داخل	0.90	2.1	1.30	1.42
نمونه ASTM	MAX. 0.96	MAX. 2	MIN. 1.6	-0.75

فصل سوم

فرآورده های برپایه ی کائولن،

آلومینا و نانو آلومینا

۱-۳: فرآورده های شاموتی

شاموت ، خاک رس پخته شده است. فرآورده های شاموتی به شمار زیادی از فرآورده ها اطلاق می شود که بر پایه ی خاک رس دیرگداز ساخته شده اند. بنابراین خاک رس دیرگداز می تواند به تنهایی ماده ی خام باشد و درعین حال، می توان چندین نوع خاک رس دیرگداز را باهم به کار برد، و یا از مخلوط های خاک رس دیرگداز یا دیرگدازهای رسی با سایر ترکیبات دیرگداز استفاده کرد.

تولید فرآورده های شاموتی شکل گرفته با برخورداری از ثبات کافی ابعادی، به تنهایی از خاک رس امکان پذیر نیست، زیرا انقباض شدید به هنگام خشک شدن و پخت دستیابی به سطوح صاف را غیر ممکن می-سازد. به همین دلیل درصدی از خاک رس را که برای تبدیل به شاموت خام پخته شده است، خرد و به صورت دانه بندی می افزایند یا ترکیبات افزودنی دیگری که هیچ گونه انقباض ندارد (مثل کوارتزیت، چینی های خشک شده و غیره) را به کار می برند. بنابراین خاک رس دیرگداز افزوده در وضعیت خام وظیفه ی ماده اتصال دهنده (رس چسبنده) را برای ترکیبات بدون انقباض و انعطاف ناپذیر بر عهده دارد [۱۳].

برای آشنایی بیشتر با فرآورده های شاموتی نیاز است کمی درباره ی فرآورده های بر پایه ی کائولن صحبت کنیم.

۲-۳: فرآورده های بر پایه کائولن

کائولن ها سنگواره های رسوبی هستند که به منزله‌ی کانی رسی، بیشتر کانی کائولن دارند و در بسیاری از کشورها (از جمله ایران) یافت می شوند. اینها اغلب در ذخایر طبیعی اولیه در نزدیکی سنگواره های قدیمی به همراه گرانیت، پرفیر، سنگ قیر، سنگ های ساختمانی و سایر سنگ های حاوی فلدسپات وجود دارند. این سنگواره ها علاوه بر کانی های رسی دارای کوارتزیت و سایر باقیمانده های تخریب جوی، مانند فلدسپات و شیشه های معدنی، و نیز سازنده های جدید کانی ها، مانند پیریت، کربنات ها و سولفات ها هستند. در حالت های خاص به صورت کانی های رسی غیر سیلیکاتی مانند هیدرارژیلیت و دیاسپور ظاهر می شوند. همچنین به کائولن های معروف به ثانوی یا رس های کائولنی در ذخایر طبیعی ثانویه بر می-خوریم. کوارتزیت درشت دانه از راه جابجایی جدا شده است، به صورتی که این ذخایر تقریبا فقط از کانی های رسی سیلیکاتی و گاهی غیر سیلیکاتی تشکیل می شوند. مخلوط کانی های یافت شده در ذخایر طبیعی، کائولن خام است. کوارتزیت درشت دانه را از راه فراوری (فرآیند رده بندی بر اساس دانه بندی) از کانی های رسی ریزدانه جدا می کنند و لجن کائولن به دست می آورند، که معمولا کائولن نام دارد و در صنایع سرامیکی و نسوز، بیشتر برای ساخت چینی و آجرهای نسوز شاموتی به کار می رود. چندین نوع

کائولن (کائولن شسته شده) و چندین کائولن ثانویه و یا رس های کائولنی را به دلیل مقدار زیاد Al_2O_3 و مقدار کم ماده گدازآور، به منزله ی ماده خام برای فرآورده های دیرگداز شبه شاموتی مصرف می کنند [۱۳].

۳-۳: نقش کائولن ها

از کائولن هایی که برای تولید فرآوده های دیرگداز فرآوری می شوند، انتظاراتی مشابه رس های دیرگداز می رود. در این انتظارات دو نکته اساسی در خور توجه است:

الف) دسترسی به ویژگی های فرآورده
ب)ویژگی های ساخت

معیار اساسی برای فرآورده های دیرگداز آلومینوسیلیکاتی با ارزش کاربردی بالا، زیادی مقدار آلومینا و کمی مقدار ماده گدازآور است. باید توجه داشت که این دور از انتظاراتی است که صنایع چینی سازی از کائولن دارند. این امر به مواد گدازآور مربوط می شود که در کائولن های چینی سازی، به استثنای اکسید آهن (به عنوان مجموع تمام ترکیبات آهن) از آن استقبال می کنند. در حالی که کائولن های چینی حداکثر یک درصد و تا حد امکان فقط ۰/۵ درصد اکسید آهن می توانند داشته باشند، در کائولن های دیرگداز حتی مقادیر بیشتر هم مجازند (مگر اینکه درخواست نشده باشند). ترکیب شیمیایی چند کائولن، که از آنها فرآورده های دیرگداز تولید می کنند، در جدول ۳-۲ آمده است. مقدار زیاد آلومینا در کائولن ثانوی نووسیلکا از مقدار آلومینیوم سیلیکات آبدار در این ماده ی خام نتیجه می شود. مقدار کم اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی در کائولن های ثانوی چشمگیر است [۱۸].

جدول۳-۲: تجزیه شیمیایی کائولن های دیرگداز[۱۸].

ترکیبات شیمیایی	کائولن ثانوی			کائولن شسته شده	
	نووسیلکا I (روسیه)	پولوسک (روسیه)	کلراک (فرانسه)	جان کالیفرنیا (آمریکا)	کامیناو (آلمان)
SiO_2	40.8	53	53.2-59.6	53.9	53.8
Al_2O_3	56	44.2	35.2-42.9	42.6	42.6
TiO_2	1.7	0.9	1.6-1.8	2.4	0.8
Fe_2O_3	0.9	1.2	1.6-1.8	0.5	1.3

آنچه به ویژگی های آماده سازی کائولن های دیرگداز مربوط می شود و به ویژه در شکل دهی و فرآیند پخت سرامیکی قابل مشاهده است، رفتار کاملا متفاوت آنها با رس های دیرگداز است. کائولن ها به هنگام شکل دهی تمایل بسیار زیادی به تشکیل ساختاری دارند که می تواند به سازندی معروف "تهی جایی" منجر شود. این رفتار نسبت به درشتی بلورهای کائولن ها توسعه ی بیشتری می یابد. کائولن ها در پخت سرامیکی مزیت بزرگی از خود نشان می دهند و آن اینکه بطور پیوسته منقبض می شوند و ابتدا در دماهای بالاتر از ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد تمایل به تورم دارند [۱۸].

٤-۳: فرآورده های شاموتی با اتصال به کائولن

تفجوش یکنواخت کائولن های دیرگداز در محدوده ی وسیع دما در کاربرد کائولن به منزله ی ماده اتصال دهنده یفرآورده های شاموتی و فرآورده های پرآلومین مفید واقع شده است. به این وسیله می توان فرآورده هایی با تخلخل کمتر تولید کرد. همچنین استفاده از کائولن همراه با خاک رس به منزله ی ماده اتصال دهنده، اثر کاهنده ی تخلخل دارد. کائولن به ویژه در دماهای بالاتر پخت که در آنها رس اتصال دهنده متورم می شود، اثر خود را نشان می دهد. با کاسته شدن از تخلخل ها، تمام ویژگی های فرآورده از جمله استحکام مکانیکی در دمای متعارف و در دماهای بالاتر بهبود می یابند.

۵-۳: فرآورده های کائولنی

فرآورده های کائولنی را عملا با روش صنعتی آجرهای شاموتی، یعنی از شاموت های خام کائولنی و کائولن اتصال دهنده، می سازند.

تولید شاموت های خام کائولنی مرغوب و با حجم ثابت در بسیاری از موارد با پرس کردن کائولن به صورت بریکت شروع می شود که در کوره های عمودی، تونلی یا دوار در دماهایی تا ۱۵۰۰ درجهسانتیگراد تفجوش می شوند. کائولن های درشت بلور مانند کائولن کامیناو، چنانچه قبلا تحت فرآیند آسیاب لرزشی قرار گرفته باشند تراکم پذیری بهتری دارند [۹]. از شاموتهای خام کائولنی، فقط برای تولید فرآورده های دیرگداز کائولنی استفاده نمی کنند، بلکه اینها در تولید بسیاری فرآورده های دیگر مانند بتن های دیرگداز، مواد کمک پخت، مواد گرمااندوز دماهای بالا، بوته های ذوب، قالب های ریخته گری دقیق، ماده ی پرکننده با استحکام زیاد در برابر سایش در صنایع پلیمرسازی نیز به مصرف می رسند. فرآورده های مرغوب کائولنی را با روش چند شاموتی تولید می کنند. برای این کار به دانه بندی شاموت خام و تا حد ممکن متراکم تری نیاز است، که بر حسب شکل دانه ها و با ترکیب متفاوت طیف دانه بندی به دست می

آید. طیف دانه بندی در بسیاری از موارد، ٤٠ درصد ١ تا ٣ میلیمتر، ٢٥ درصد ٠/٢ تا ١ میلیمتر و ٣٥ درصد کوچکتر از ٠/٢ است.

فضای خالی بین مخلوط دانه ها در حدود ٣٠ درصد، باید ترکیبات انعطاف پذیر، مانند کائولن یا خاک رس اتصال دهنده پر شود. در این حالت معلوم می شود که استفاده از درصد مناسب کائولن اتصال دهنده (کائولن خشک با حدود ١٠ درصد رطوبت باقی مانده) مخلوطی ایجاد می کند که باسختی بسیار پرس می شود، یعنی در مرحله ی معمولی پرس شدن (مانند تولید شاموت ها) ترک های طولانی در آن ایجاد می شود. این رفتار ورقه های کوچک نسبتا زبر کائولنی در کائولن ها مربوط می شود، که سطوح لغزنده ای را به هنگام پرس کردن پدید می آورند. به همین جهت یا سهم کائولن را کاهش می دهند و یا به جای کائولن اتصال دهنده از خاک رس اتصال دهنده ریزدانه استفاده می کنند. فرآورده های شاموتی کائولنی در سراسر جهان با این شرایط تولید می شوند. برای اینکه تراکم بالاتری به دست آید، در بعضی مواقع کائولن اتصال دهنده را به صورت دوغاب (بدون هوا و با فضای خالی بین ذرات کائولن) می افزایند یا از یک روش صنعتی مخلوط و آسیاب کردن استفاده می کنند. مرحله ی آخر برای این است که کائولن اتصال دهنده به همراه دانه های بسیار ریز شاموت خام کائولنی به حالت خشک آسیاب شود تا باقیمانده ای بر روی غربال ٠/٠٩ میلیمتری نماند و همگونی بسیار خوب بدست آید [١٠،١١].

تراکم می تواند با روش های تولیدی ویژه افزایش یابد و سهم تخلخل به حدود صفر درصد برسد. به ای ترتیب پایداری در برابر خوردگی شیشه ها و سرباره ها به طور محسوس افزایش می یابد. شکل پذیری ترموپلاستیکی ابداع شده توسط کاینارسکی[1]، تراکمی تا صفر درصد تخلخل باز را ممکن می سازد. قطعات که در دمای متعارف از پودر کائولن و خاک رس شکل گرفته اند در دمای حدود ١٤٥٠ درجه سانتیگراد گرم و در قالب پرس فشرده می شوند. با این شرایط فرآورده هایی با تخلخل باز از ١ تا ٧ درصد به دست می آورند [١٢].

٦-٣: خصوصیات ویژه در رفتار کاربردی آجرهای شاموتی کائولنی

خصوصیات بافت و ویژگی های گرمایی آجرهای شاموتی کائولنی نسبت به خصوصیات آجری شاموتی تهیه شده از خاک های رس، برتری دارد. این آجرها علاوه بر ترکیب شیمیایی مناسب تر (ماده گدازآور کمتر) تراکم بیشتری هم دارند که مزایایی از نظر رفتار خوردگی در پی دارد. در مقایسه با آجرهای شاموتی معمولی، مقدار اکسید آهن کمتر، چگالی ظاهری بیشتر و در ارتباط با آن تخلخل کمتر، استحکام مکانیکی و پایداری دیرگدازی تحت بار بالاتر است. ثبات حجمی در ١٤٥٠ درجه سانتیگراد بسیار خوب است.

[1] Kajnarskjj

فرآورده های تولید شده به روش ترموپلاستیکی ویژگی های کاملا برتری نسبت به فرآورده های متداول دارند که تعیین کننده ی ارزش مصرف آنها است. تراکم زیاد برای دستیابی به درصد کم تخلخل و مقاومت بالا در برابر خوردگی موثر است. در اینجا سرعت خوردگی در مقایسه با فرآورده هایی که تخلخل باز آنها ۱۸ درصد است، تا حدود ۵۰ درصد کاهش می یابد [۱۸].

۳-۷: اکسید آلومینیوم (Al_2O_3)

این یک ماده اکسید سرامیکی است، که کاربردهای زیادی در صنعت دارد. چگالی ظاهری این ماده تقریبا با وزن مخصوص آن مساوی است. این فرآورده ها معمولا در برابر گازها نفوذ ناپذیرند و بافت آنها تقریبا به طور کامل از بلورهای کراندوم ساخته می شود، که میانگین قطر بلوری آنها ۱ تا ۵۰ میکرون است.
در جدول ۳-۱ برخی از ویژگی های مواد اکسید سرامیکی از قبیل اکسید آلومینیوم، اکسید منیزیم و اسید زیرکونیوم با دیرگدازی نشان داده شده است که با توجه به این داده ها اکسید آلومینیوم نقطه ذوب پایین-تری نسبتی به دیگر اکسیدها دارد و در مقابل در محدوده دمایی پایین‌تری مورد استفاده قرار می گیرد [۱۸].

جدول ۳-۱: برخی ویژگی های مواد اکسید سرامیکی با دیرگدازی بالا [۱۸].

نام اکسید	Al_2O_3	MgO	CaO	ZrO_2	BeO	ThO_2	HfO_2	Y_2O_3
چگالی (gr/cm^3)	3.99	3.75	3.32	5.56	3.01	10.05	9.68	4.5
نقطه ذوب (°C)	2050	2840	2580	2680	2570	3220	2900	2450
دمای مصرف (°C)	1900	2400	----	2300	----	----	----	----

۳-۸: سیستم $SiO_2 - Al_2O_3$ (آلومینا سیلیکات)

ترکیبات اصلی فرآورده های شاموتی از SiO_2 و Al_2O_3 تشکیل شده اند. به همین سبب رفتار آنها در دماهای بالا، بیشتر در سیستم دو ماده ای $SiO_2 - Al_2O_3$ منعکس می شود. از آنجا که واکنش ها در سیستم سیلیکاتی به دلیل غلظت بالای مذاب ها بسیار آرام جریان می یابند، نتایج متفاوتی نسبت به شرایط آزمون به دست می آید. این حالت به ویژه به ترکیب مولیت که به تنهایی در سیســـتم پیش می آید، مربوط می شود. طبق نظر بـوون[1] و گرایگ[2]، مولیت ($3Al_2O_3.2SiO_2$) نا متناجس در ۱۸۱۰ درجه سانتیگراد ذوب

[1] Bown
[2] Greig

می شود، حال آنکه طبق نظر تروپو[1] ، کالاچو[2] و نیز آراماکی[3] و رای[4] به عنوان مخلوط بلوری با ۷۲ تا ۷۷ درصد Al_2O_3 (به ترتیب مطابق $3Al_2O_3.2SiO_2$ و $3Al_2O_3.SiO_2$) در ۱۸۵۰ درجه سانتیگراد به طور متناجس ذوب می شود [۱۸].

همگدازی بین SiO_2 و مولیت نقطه ی ذوبی برابر ۱۵۹۵ درجه سانتیگراد دارد و در ٦ درصد Al_2O_3 و ۹٤ درصد SiO_2 واقع می شود. از این نقطه خط مایع در مسیر SiO_2 (با نقطه ذوب ۱۷۲۳ درجه سانتیگراد) با شیب تند، و در مسیر Al_2O_3 (با نقطه ذوب ۲۰۵۰ درجه سانتیگراد) به آرامی صعود می کند، به صورتی که بی نظمی معین فقط در محدوده ی مولیت ظاهر می شود. بنابراین افزایش مقدار Al_2O_3 به نقطه‌ی ذوب بالاتری منجر می شود. این امر هم برای محدوده‌ی فرآورده های شاموتی متداول (۳۰ تا ٤٥ درصد آلومینا یا گرید ۲۳ در استاندارد ASTM) و هم علاوه بر آن برای فرآورده های پرآلومین صدق می کند. ولی دو چیز اعتبار این گفته را محدود می کند. مواد خام تولید شاموت ها (رس ها)، ساختار بسیار ناهمگنی دارند. به ویژه کوارتزیت اغلب به صورت درشت دانه حضور دارد و به ندرت با سایر اجزا واکنش می‌دهد.

کوارتزیت به خاطر نقطه‌ی ذوبش تا حد زیادی به صورت استخوان بندی دیرگداز پایدار می ماند، بنابراین در بقیه‌ی ترکیب مقدار SiO_2 کمتر و مقدار آلومینا بیشتر است از آنچه مجموع نتیجه تجزیه شیمیایی نشان می دهد. البته لازم به ذکر است که علاوه بر ترکیبات پیشگفته اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی ها و اکسید آهن هم وجود دارند که معمولا در دماهای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد با SiO_2 مذابی تشکیل می‌دهند که به صورت فازهای نابلوری شیشه مانند منجمد می شود و هنگام گرم شدن مجدد مانند شیشه ها در دمای نرم شدگی مناسب رفتار می کنند. بنابراین مناطقی با گرانروی کم و دمای ذوب پایین به دست می‌آید. با وجود محدودیت های برشمرده برای انتقال پذیری سیستم $SiO_2 - Al_2O_3$ به فرآورده های شاموتی، این فرآورده ها در سطح بین المللی بر پایه‌ی مقدار Al_2O_3 (آلومینا) رده بندی شده اند [۱۹، ۲۰].

۹-۳: نانو ذرات آلومینا (اکسید آلومینیوم)

نانوذرات آلومینای گاما به عنوان مواد متخلخل دسته بنـدی شـده اند. مواد متخلخل خواص بسیار زیاد (فوق العاده ای) در مورد تخلخل، ریزساختار و مقاومت مکانیکی دارد. مواد متخلخل در حوزه های مختلف به طور وسیعی به کار برده می شوند. از جمله کاربردهای آنها می توان به حامل های کاتالیزور به عنوان کاتالیت در بیشتر واکنش های شیمیایی اشاره کرد.

[1] Toropow
[2] Galachow
[3] Aramaki
[4] Roy

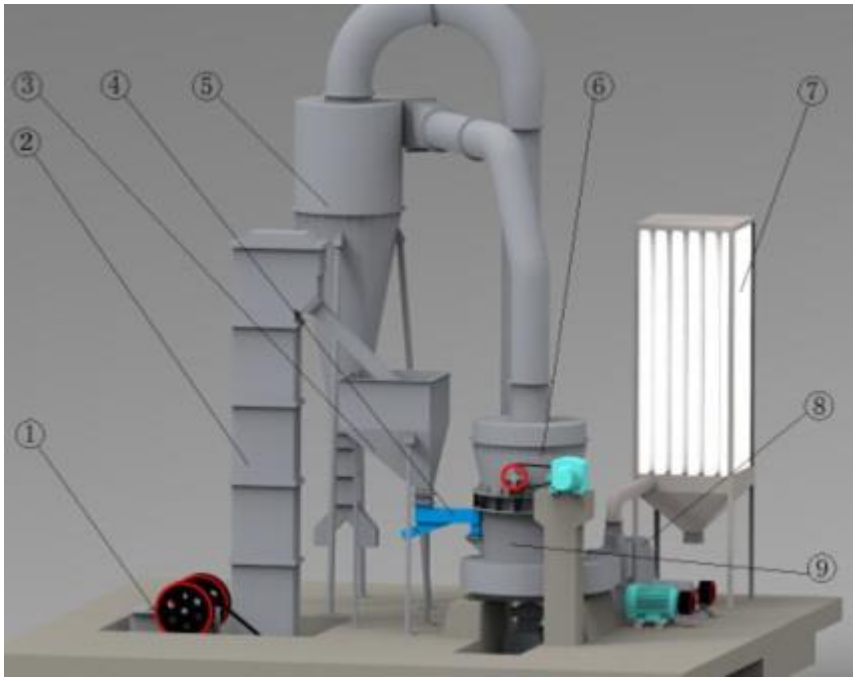
ویژگی های آلومینای متخلخل با استفاده از روش های مختلف ساخت قابل تغییر و بهبود است. از جمله روش هایی که برای ساخت این مواد استفاده کرد، می توان به روش هایی مانند سل- ژل، ریختگری دمای پایین، قالب زنی یخ، سنتز احتراقی و رسوب دهی اشاره کرد [۱۸].

فصل چهارم

روش تحقیق، نتایج و پیشنهادات

٤-١: روش آماده سازی مواد اولیه لازم برای ساخت نمونه آجر نسوز نانو آلومینا

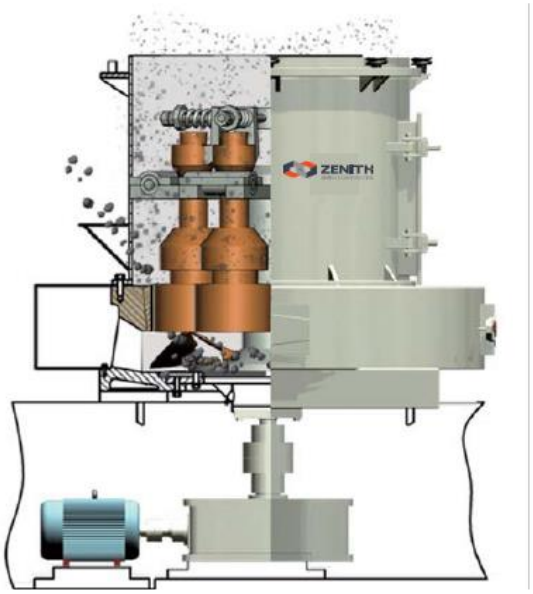
همانطور که در فصل سوم مطرح گردید، ۳ روش برای تولید این آجرها وجود دارد که ما از روش پرس برای تولید نمونه های خام آجر نسوز نانو آلومینا استفاده کردیم. برای این منظور از آزمایشگاه خاک شرکت فرآورده های کانی غیر فلزی خراسان استفاده شد. آجرهای نسوز سبک معمولا در ابعاد NF1 [1] تولید می شوند که در نمونه های آزمایشگاهی به صورت قرص نسوز (استوانه ای)، با سطح مقطع دایره ای به قطر تقریبا ۵ سانتیمتر و ارتفاع تقریبا ۲/۵ سانتیمتر، ساخته می شوند. قبل از ترکیب کردن مواد اولیه، می بایست مواد مورد نظر را به ذراتی بسیار ریز به ابعادی در حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ مش (۱۵۰ میکرون تا ۷۵ میکرون) رسانید. برای رسیدن به این مورد، از دستگاه های آسیاب دواری، جدا کننده های ویبراتوری و الکهای صنعتی می توان استفاده نمود. البته برای بدست آوردن کائولن میکرونیزه (در حد ۲۰۰ مش)، که به اصطلاح غبار کائولن گویند، از سیستم پیشرفته ی تولید ذرات میکرونیزه‌ی شرکت فرآورده های کانی غیر فلزی که دارای دستگاه ترکیبی آسیاب و جداکننده ی MTM100 می باشد، استفاده گردید. در شکل ٤-١ تصویر ۳ بعدی از این سیستم نشان داده شده است:



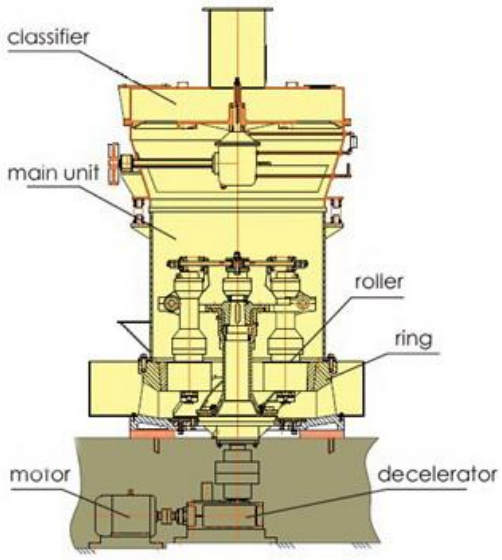
شکل ٤-١: تصویری ۳ بعدی از سیستم میکرونیزه ی شرکت فرآورده های کانی غیر فلزی.

[1] ۲۳۰×۱۷۸×٦٥

دستگاه اصلی این سیستم، که به نام MTM100 مشهور است در شکل ٤-١ با عدد ٦ نشان داده شده است. این دستگاه، ترکیبی از یک آسیاب و یک جداکننده[1] می باشد که عمل پودر کردن خاک کائولن و تبدیل اندازه کلوخه ای این خاک به ذراتی با اندازه ی ٢٠٠ مش را انجام می دهد. همانطور که در شکل های ٤-٢ و ٤-٣ نشان داده شده است، خاک کلوخه ای از سمت ورودی آن که در دیواره ی دستگاه قرار دارد ، وارد مخزن آسیاب دوار می شود و تحت پرس شدید پایه های رولر[2] له شده و به اسطلاح کوبیده می شوند.



شکل ٤-٢: تصویری از داخل دستگاه MTM100.



شکل ٤-٣: تصویر نقشه ی ساختار داخلی دستگاه MTM100.

[1] Separator
[2] Roller

در نهایت، تحت تاثیر فشار زیاد تولید شده از چرخه ی آسیاب دوار این دستگاه درصد قابل توجهی از خاک کائولن ورودی تبدیل به غبار کائولن (کائولن میکرونیزه) شده و بوسیله نیروی مکش تولید شده توسط فن بزرگی که در قسمت جداکننده تعبیه شده است، از مخزن اصلی دستگاه MTM100 خارج می گردد. بدین صورت ما خاک کائولن غبار شده (میکرونیزه شده) به اندازه ۲۰۰ تا ۳۰۰ مش را تولید نموده ایم.

خاک اره مورد نیاز را تنها می توان از باقی مانده ی برش های چوب توسط دستگاه چوب بری بدست آورد که آن را نیز باید توسط الک با طوری هایی که سوراخ های در حدود یک میل دارند، کاملا الک شوند و آنچه که از الک خارج می شود را به عنوان مواد اولیه استفاده نمود.

در پایان خاک اره و کائولن میکرونیزه تولید شده همراه با نانو آلومینای مورد نیاز که از شرکت فناوران دانش گستر سپهر آئین خریداری شده است را برای ترکیب با یکدیگر و تولید ماده خام آجر نسوز سبک آلومینی، آماده می سازیم.

۲-٤: روش تولید پودر متخلخل نانو آلومینا

تمامی مطالب و جدول ها بخش و بخش بعدی این فصل بر اساس داده ها و اطلاعات آورده شده در متن مقاله ی بررسی خواص ساختار نانو آلومینای متخلخل با تنظیم نسبت سوخت از طریق اصلاح روش خود احتراق نوشته ی دکتر قاسمی فرد و مهندس فتحی که در ژورنال بین المللی تحقیقات مهندسی و تکنولوژی موسوم به IJERT [1] در پاییز سال ۲۰۱٤ مطرح شده بود [١٦]، استفاده گردیده است.

در این بخش روشی برای تولید پودر متخلخل نانو آلومینا، که پودر مورد نیاز برای تولید آجر نسوز سبک نانو آلومینی است و توسط شرکت فناوران دانش گستر سپهر آئین انجام می شود، را معرفی می نماییم.

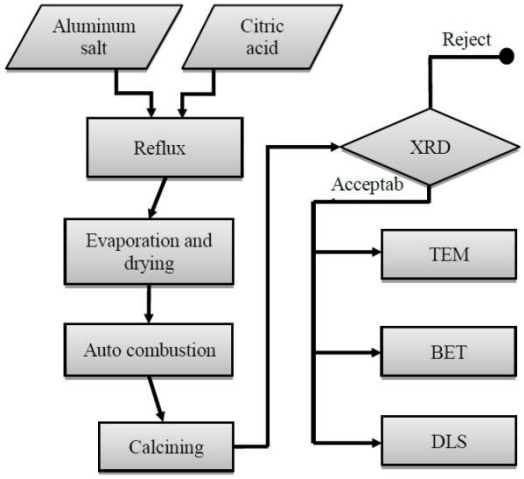
نمونه های خام با استفاده از نیترات آلومینیوم (Al_2O_3 با خلوص ۹۹ درصد) و اسید سیتریک ($C_6H_8O_7$ با خلوص ۹۹ درصد) به عنوان مواد اولیه، که از مرک و اسید نیتریک با خلوص ۹۹ درصد که بوسیله فلوکا و سوئیس تهیه و ساخته می شود ، سنتز می شوند.

محلول آبی از تک کاتیون (i.e.Al+3) توسط حلال پیشرو نمک (۱۵گرم) در آب به قطر (۳۵ میلی لیتر) تهیه شد. محلول ها به محلول آبی از اسید سیتریک تحت همزدن مداوم در ۵۵ تا ٦۵ درجه سانتیگراد اضافه شد و در نهایت با استفاده از آمونیوم هیدروکسید PH نمونه را در ۵/۵ حفظ کردیم. در PH پایین ، اسید سیتریک در ۱۷۱ درجه سانتیگراد تجزیه می شود. این رفتار این واقعه را توصیف می کند که کاتیون های

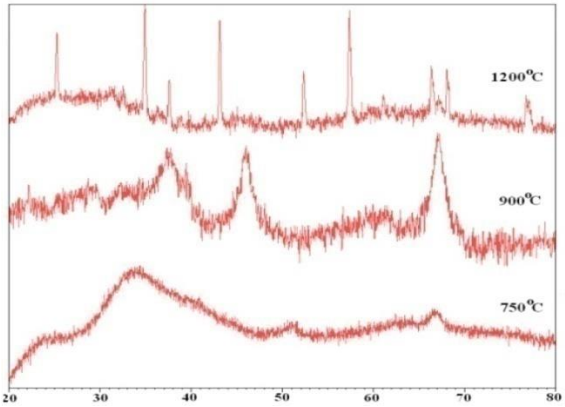
[1] International Journal Engineering Research & Technology

فلزی و اسید سیتریک هر حالت پیچیده ای را با یکدیگر تشکیل نمی دهند. در این مطالعه یا تحقیق پس از حرارت دادن به سل در حدود ۸۰ درجه سانتیگراد، بمنظور بدست آوردن ژل پروکسو–سیترات– نیترات ، محلول با PH در حد ۵/۵ و در دمای ۱۳۵ درجه سانتیگراد آماده می شود. رنگ ژل پس از خود احتراق به قهوه ای تغییر می کند(هنگامی که درجه حرارت به ۲۸۰ درجه سانتیگراد افزایش یافته است). قبل سوخته شدن یا خاکستر شدن ژل ، نمونه های حاصل در دماهای ۷۵۰ ، ۹۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه می شود.

نرخ آهک کردن یا تکلیس ٤ درجه سانتیگراد در دقیقه است. در نمونه درج حرارت موردنظر برای ۲ ساعت نگه داشته می شوند. نمونه ها توسط پراش اشعه ایکس XRD ، در محدوده ۲۰ تا ۸۰ رادیان، میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM [1] و سیستم DLS و تجزیه و تحلیل BET[2] ، مشخص شده اند.



شکل ٤–٤: نمودار درختی تولید و تجزیه و تحلیل نانو پودر آلومینا [١٦].



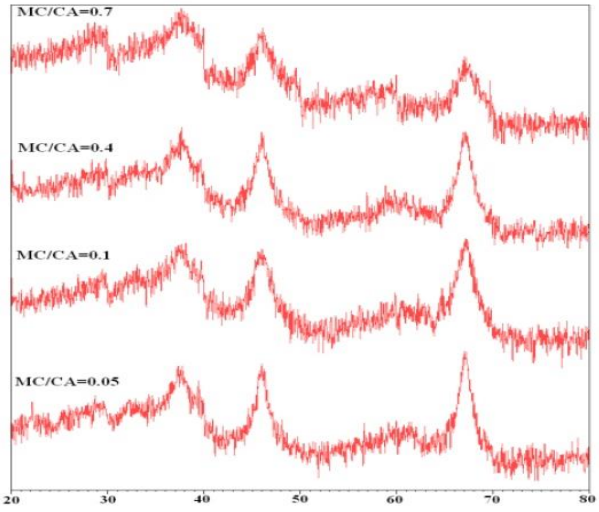
شکل٤–٥: نتایج آنالیز XRD از نانو پودر آلومینا در دماهای متفاوت [١٦].

[1] Transmission Electron Microscopy
[2] Brunauer Emmett Teller

۳-٤: تجزیه و تحلیل نتایج XRD[1] از پودر نانو آلومینا

تشکیل فاز و جهتگیری نانو پودر آلومینا با استفاده از پراش اشعه ایکس بررسی شده است. (گام های اندازه گیری نمونه : ۰/۰۲ رادیان بر ثانیه)در محدوده ۲۰ تا ۸۰ رادیان . الگوهای پراش اشعه ایکس از نانو پودر با $CuK\alpha_1$ در دماهای مختلف در شکل ٤-٥ در صفحه‌ی قبل نشان داده شده است. الگوهای پراش با استفاده از بسته X'pert تحلیل شده اند. مشخص شد که حضور کاما آلومینا به (فاز مکعب) در دمای زیر ۹۰۰ درجه سانتیگراد می توان از شکل ٤-٥ مشخص کرد. شناسایی نتایج XRD نیز وجود فاز لوزیپهلو به عنوان آلفا آلومینا در ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. از سوی دیگر ، برای فاز مکعبی (۱۱۰)،(۱۱۱)و(۲۱۱) قله و (۱۱۳)،(۱۰٤)،(۰۱۲)و (۱۱٦) قله برای تجزیه و تحلیل فاز لوزیپهلو استفاده شد. ثابت شبکه در a=b= ۰/٤۷٥ nm و c= ۱/۲۹۹ nm یافت شد.

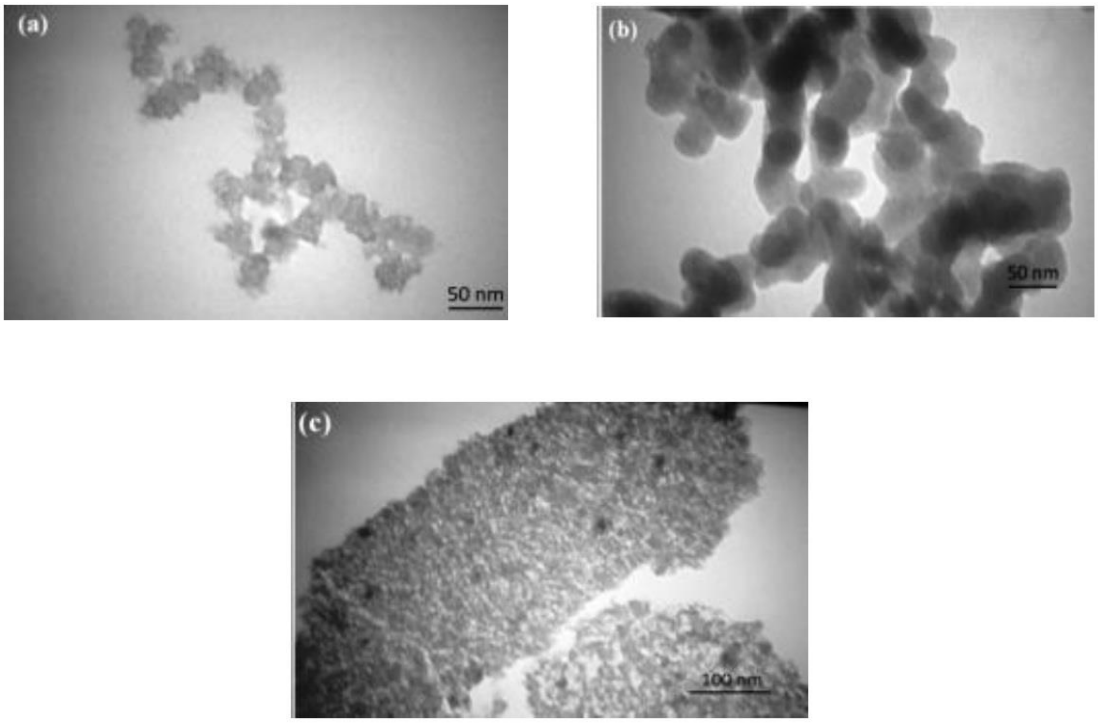
نتایج ساختاری نانو آلومینا در این کار و مقادیر به دست آمده الگوهای مختلف پودر نانو توسط دستگاه XRD با نسبت مختلف MC/CA در شکل ٤-٦ نشان داده شده است. به همین ترتیب از شکل ٤-٦ وجود گاما آلومینا در نمونه ها را می توان مشاهده کرد. از شکل ٤-٦ و با استفاده از رابطه ی شرر می توان تخمین زد که یک افزایش تدریجی در اندازه کریستالیت ، وقتی که نسبت MC/CA کاهش می یابد، وجود دارد. میانگین اندازه دانه های کریستالیت در حد ۲۷ نانومتر، از MC/CA=۰/۰۵ به MC/CA=۰/۷ رشد داشته است.



شکل ٤-٦: نتایج XRD نانو پودرهای آلومینا در نسبت MC/CA متفاوت [١٦]

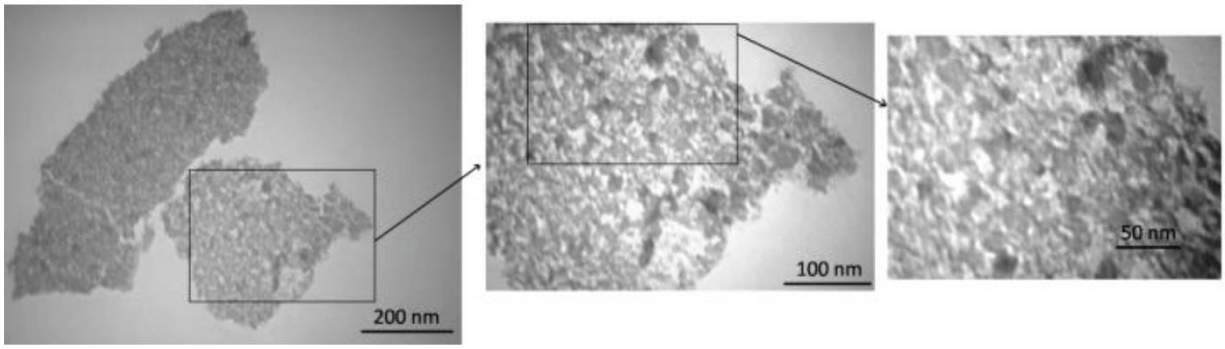
[1] X-Ray Powder Diffraction

با استفاده از TEM، اندازه ذرات و مورفولوژی مورد بررسی قرار گرفته است. تصویر TEM نمونه از نانو ذرات آلومینا که در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت گرما داده شده و توسط روش خود احتراق تهیه شده، در شکل ٤-٧ نمایش داده شده است.



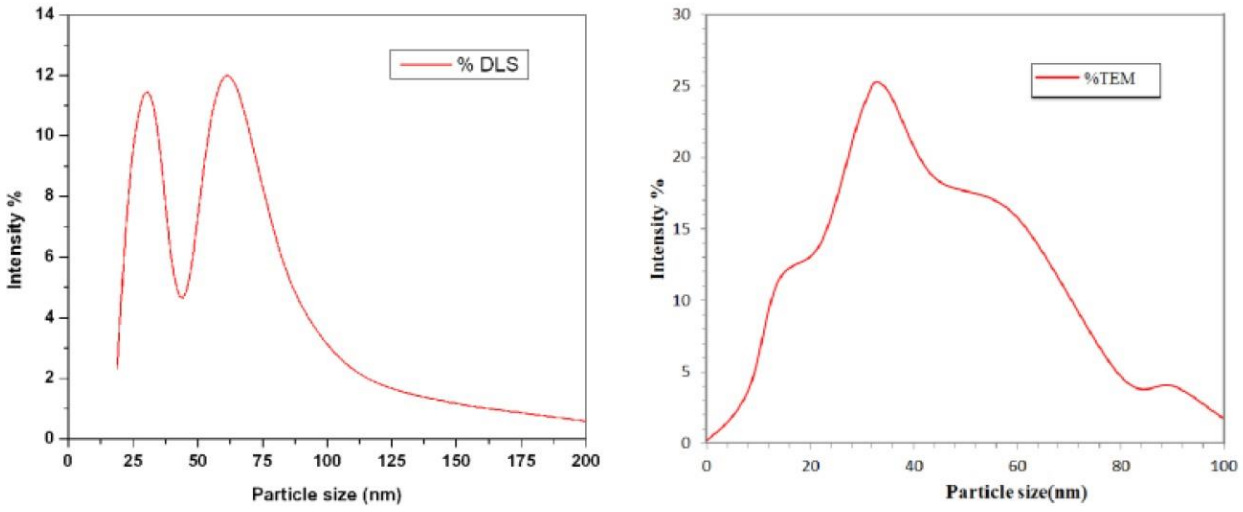
شکل٤-٧: تصویرهای TEM از پودر نانو ذرات آلومینا در دمای ۹۰۰ دجه ی سانتیگراد [١٦].

از تجزیه و تحلیل TEM می توان اندازه ذرات اولیه نانو پودر مشخص و تعیین نمود. در شکل ٤-٧ می توان ۳ حالت ذرات با هندسه های مختلف مشاهده کرد. در این شکل، مورد a ذرات چندوجهی شکل با اندازه متوسط زیر ۳٤ نانومتر، در مورد b ذرات کروی با اندازه متوسط زیر ۵۵ نانومتر و مورد c جرم متخلخل با اندازه متوسط منافذ زیر ۱۰ نانومتر را نشان می دهد . شکل مورد c تخلخل نانوپودر آلومینای متخلخل را در حدود ۷/۵ نانومتر را نشان می دهد. نانوذرات آلومینای گاما به عنوان مواد متخلخل طبقه بندی شده اند.



شکل ٤-٨: تصویر TEM از نانو پودر گاما آلومینا [١٦].

شکل ٤-٨ نانو ساختار متخلخل ناهمگن آلومینا است که به وضوح نشان داده شده است. نانو متخلخل در شکل ٤-٨ توسط حفره های سفید با قطر نانومتر دیده می شود. توزیع اندازه ذرات نانو آلومینا بر اساس روش پویا پراکندگی نور DLS [1] و با استفاده از تجزیه و تحلیل اندازه ذرات در انگلستان[2] اندازه گیری شد. اندازه ذرات ناحیه تراکم یا تجمع نانو ذرات آلومینا را می توان با نور پویا پراکنده (DLS) تعیین کرد. DLS که پراکنده ذرات در اندازه های مختلف و هیستوگرام توزیع اندازه ذرات از تصاویر TEM کلسینه در ٩٠٠ درجه سانتیگراد در شکل ٣-٦ می توان مشاهده نمود.



شکل ٤-٩: توزیع اندازه توسط TEM و تجزیه وتحلیل DLS از نانو ذرات آلومینا [١٦].

در یک محلول غیر متراکم کلوئیدی ، قطر اندازه گیری شده DLS (اگر شکل ذرات کروی باشد) بطور پیوسته بزرگتر از اندازه TEM خواهد بود. در مقایسه اندازه گیری DLS اندازه ذرات TEM تنوع زیادی در

[1] Dynamic Light Scattering
[2] Malvern Instrument Ltd., Malvern, England

اندازه ذرات داشته است(اگر نانو ذرات آگلومره باشد). همانطور که می توان در شکل ٤-٩ می توان مشاهده نمود، بیشترین توزیع نانو پودر ذرات آلومینای گاما بوسیله DLS برای ۳۰/۸۸ نانومتر ٤۹/۲٪ و برای ۷۸/٤۸ نانومتر، ۵۰/۸٪ است، در حالی که نمونه TEM قطرمتوسط آن ٤٦ نانومتر می باشد.

توزیع ذرات نانو آلومینا توسط حجم به عنوان شدت نسبت ذرات کوانتیزه شده است. توزیع اندازه منافذ یا سطح خاص ناحیه نانو ذرات می توان به وسیله ی تجزیه وتحلیل های BET ارزیابی نمود.

نانو ذرات آلمینا با استفاده از روش خود احتراق اصلاخ شده سنتز شدند. اثر کاتیون های فلزی به نسبت سیتریک اسید و اسید سیتریک به نسبت اسید نیتریک در ساختار پودر ها با XRD ، TEM، DLA و BET مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که ساختار پودرها به طور قابل توجهی با نسبت مولی اسید سیتریک به کاتیون های فلزی و بلاعکس برای نسبت مولی اسید سیتریک به اسید نیتریک تخت تاثیر قرار گرفته اند. نرخ احتراق با افزایش نسبت کاتیون های فلزی به اسید سیتریک ، کاهش می یابد. اندازه کریستالیت پودر اکسید شکل گرفته شده با افزایش نسبت کاتیون های فلزی به اسید سیتریک، افزایش می یابد. شکل کریستالی پودرها با فزایش دمای تکلیس (کلسین کردن یا حرارت دادن) از ۹۰۰ درجه سانتیگراد تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد ، از حالت مکعبی به شکلی لوزیپهلو تبدیل می شود. میانگین اندازه منافذ به حدود ۷/۵ نانومتر برای نمونه های تهیه شده بوسیله روش خود احتراق پدیدار شد. نتایج نشان می دهد که نشبت سوخت ، نوع سوخت و PH محلول ۳ فاکتور بسیار موثر در فرآیند بودند. مقایسه کردن نتایج DLS و TEM می توان فهمید نانو ذرات گاما آلومینا در DLS قطرفشرده بزرگتر از اندازه واقعی که در TEM نشان داده شده ، متراکم شده است. تجزیه و تحلیل DLS و BET به وضوح نمایش می دهد که یک ناحیه سطح بزرگتر از گاما آلومینا با توجه به تعداد بیشتری از منافذ کوچکتر است.

٤-٤: روش تولید نمونه آجرهای نسوز نانو آلومینا

برای تولید نمونه خام قبل از پخت، تمامی مواد اولیه مورد نیاز را با درصد های مشخص که در جدول ٤-١ آورده شده است، درون ظرف آزمایشگاهی با هم مخلوط کردیم. به دلیل حالت اسفنجی پودر نانو آلومینا، نیاز است ابتدا این اکسید کوبیده شود. پس از کوبیدن نانو اکسید با هاون، نانو آلومینا را با کائولن میکرونیزه شده ترکیب کردیم. البته لازم به ذکر است که نمی توانستیم آن را به سرعت با کائولن مخلوط کنیم، زیرا سبک بودن نانو اکسید باعث فرار یا به اسطلاح بلند شدن از داخل ظرف و پخش شدن در هوا می شد. لذا باید این کار را به آرامی انجام داده می شد و کم کم با کائولن مخلوط می کردیم. همچنین در همان ابتدا مشاهده شد که اگر بعد از مخلوط کردن نانو آلومینا و کائولن، آب یا به عبارتی رطوبت لازم را به آن اضافه کنیم، نانو آلومینا به علت دارا بودن منافذ زیاد در ساختار خویش (که در بخش ٤-٣ به آن اشاره شد)، آب

را جذب کرده و حجم آن به مراتب نسبت به حجم اولیش کم می شود. به هر حال اضافه کردن آب یا رطوبت به علت ایجاد خاصیت چسبندگی در نمونه خام، دور از انتظار نیست. برای همین خاک اره را بعد از مخلوط کردن کامل دو ماده ی اول، به این مخلوط اضافه می کنیم. همچنین چگالی بسیار پایین نانو آلومینا (۰/۰٤۲٦ گرم بر سانتیمتر مکعب) وزن کردن این ماده توسط ترازو را بسیار سخت می کند و البته نمی توان به اندازه مطلوب و درصد نسبی که در جدول ٤-۱ آورده شده است از آن اضافه کرد، چون مخلوط بسیار حجیم می شد. به همین علت مساوی با حجم اکسید آلومینیوم میکرونیزه شده (که از شرکت آلومینای ایران خریداری شده بود) با همان درصد نسبی، نانو آلومینا به مخلوط اضافه شد.

عمل مخلوط کردن باید تا زمانی ادامه پیدا کند که نانو آلومینا، کائولن میکرونیزه شده و خاک اره به صورت کامل و یکسان در تمامی قسمت های این ترکیب، پخش شوند. رنگ این مخلوط قبل از اضافه کردن آب، صورتی روشن است. در پایان آب را بصورت قطره ای اضافه کردیم (یا به عبارت دیگر رطوبت را به مخلوط مورد نظر اسپری کردیم). در نمونه ASN-005 بعد از اضافه کردن رطوبت، به علت نداشتن خاصیت چسبندگی لازم، نیاز به اضافه کردن رطوبت بیشتر مشاهده شد.

جدول ٤-۱: مشخصات ترکیبات نمونه های خام آزمایشی.

شماره ظرف		ASN-002		ASN-003		ASN-004		ASN-005	
مواد اولیه نمونه	۱- کائولن میکرونیزه (gr)	88.5	59%	73.5	49%	58.5	39%	43	29%
	۲- پودر نانو آلومینا	26 ml	20%	41 ml	30%	54 ml	40%	69 ml	50%
	٤- خاک اره (gr)	7.5	5%	7.5	5%	7.5 (+2)	5%	7.5 (+2)	5%
	٥- آب (gr)	24	16%	24	16%	24	16%	24 (+10)	16%
وزن نمونه خام پرس شده (gr)		70		68		56		64	
فشار پرس هیدرولیک (bar)		~ 100		~ 100		~ 100		~ 100	
ابعاد قالب: (قطر و قاعده)، (cm)		d=5.03 , S=19.861		d=4.95 , S=19.235		d=5.05 , S=20.019		d=4.95 , S=19.235	
ارتفاع قالب:		h=2.10		h=2.47		h=2.20		h=2.50	
حجم قالب: (cm^3)		41.71		47.51		44.04		48.09	
وزن واحد حجم خام (gr/cm^3)		1.678		1.431		1.271		1.330	

بعد از تولید ترکیب خام مورد نظر، توسط پرس هیدرولیک آزمایشگاه تحقیقات شرکت آذرخش، نمونه های قرصی شکل تولید گردید، سپس بعد از گذشت ٦ ساعت از تولید نمونه های پرس شده، آنها را روی واگن کوره تونلی شرکت فرآورده های کانی غیر فلزی برای پخت در دمای ١٤٢٥ درجه سانتیگراد قرار داده شد. نمونه ها پس از یک پریود پخت ٢٤ ساعتی از کوره خارج شدند و پس از خنک شدن جرم و اندازه ی ابعاد آنها گرفته شد. نتایج این اندازه گیری ها را می توان در جدول ٤-٢ مشاهده نمود.

جدول ٤-٢: مشخصات ترکیبات نمونه های پخته شده آزمایشی.

شماره ظرف:	ASN-002	ASN-003	ASN-004	ASN-005
جرم نمونه: (gr)	50	44	34	30
ابعاد قالب: (قطر و قاعده)، (cm)	d=5.04 , S=19.94	d=5 , S=19.625	d=5.02 , S=19.782	d=4.95 , S=19.235
ارتفاع: (cm)	h=2.09	h=2.06	h=2.1	h=2.44
حجم: (cm^3)	41.71	40.43	41.54	46.92
حداکثر دمای پخته شده: ($°c$)	1425	1425	1425	1425
چگالی نمونه پخته شده: (gr/cm^3)	1.19	1.08	0.82	0.63

همانطور که در جدول ٤-٢ مشاهده می شود، با افزایش درصد نسبی نانو آلومینا، از جرم آن کاسته شده و مطمئنا چگالی آن نیز کاهش پیدا خواهد کرد. از لحاظ صرف اقتصادی و صنعتی، نمونه ASN-005 مطلوب بوده و این نمونه را نسبت به دیگر نمونه ها، نمونه ی برتر می نامیم. با مقایسه کردن دو جدول ٤-١ و ٤-٢، به وضوح مشخص است که تفاوت اندکی بین ابعاد خام و ابعاد پخته شده ی نمونه های آزمایشگاهی وجود دارد، که اکثرا از اندازه آنها کاسته شده، که در این مورد طبیعی است، فرار کردن رطوبت در اثر تبخیر در درون کوره و همچنین سوختن خاک اره ها باعث تغییرات اندکی در ابعاد آنها می شود که این مورد را در ابعاد بزرگتر (برای مثال ابعاد قالب NF1) بسیار کم خواهد بود و می توان با تغییر در اندازه های قالب پرس هیدرولیکی، آن را کنترل نمود.

٤-٥: بررسی نتایج EDX از نمونه ها

نمونه ی برتر ASN-005 به روش EDX توسط دستگاه میکروسکوپ روبشی SEM مدل S360 (شرکت سازنده Leo) آزمایشگاه تحقیقاتی پرطاووس مشهد آزمون گردید. که نتایج آنالیز آن در جدول ٤-٣ آورده شده است.

جدول ٤-٣: نتایج آنالیز ترکیبات تشکیل دهنده نمونه ASN-005.

نام اکسید	اکسید سیلیسیم	اکسید پتاسیم	اکسید آهن	اکسید سدیم	اکسید آلومینیوم	اکسید کلسیم
نام شیمیایی اکسید	SiO_2	K_2O	Fe_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	CaO
درصد جرمی	62.35	1.81	2.32	1.16	26.20	6.15

همانطور که در جدول ٤-٣ می توان مشاهده نمود، درصد پایین اکسید آلومینیوم به ما اجازه نمی دهد که آن را در گرید ٢٦ آجرهای آلومینی قرار داد. به ناچار این نمونه تولید شده در گرید ٢٣ آجرهای نسوز عایق که به نام آجرهای نسوز شاموتی مشهور است قرار می دهیم. بنابراین برای بدست آوردن حداقل گرید ٢٦، باید تغییراتی در میزان مواد اولیه قائل شد.

٤-٦: تولید نمونه ی اصلاح شده ی آجر نسوز نانو آلومینا

بدین منظور برای بالا بردن درصد آلومینا (اکسید آلومینیوم) کافی است به مقدار نانو آلومینا اضافه کرد. با توجه به چگالی پایین این اکسید، مقدار حجمی اولیه آن در تولید نمونه خام ASN-005 را ٤ برابر کردیم و در حدود قابل اندازه گیری ٢٥٠ میلی لیتر نانو اکسید آلومینیوم کوبیده شده برای تولید نمونه جدید استفاده گردید. همچنین ضرب کوبیدن را در حد امکان افزایش دادیم، به صورتی که چگالی نانو آلومینای کوبیده شده این بار به مقدار ٠/٠٨ گرم بر سانتیمتر مکعب رسید. بعد از مخلوط کردن نانو آلومینا کوبیده شده به کائولن نوعی چسبندگی قابل توجهی بین کائولن و نانو آلومینا مشاهده شد. این بدین معناست که می توانستیم از خاک اره بیشتری استفاده کنیم. همچنین این چسبندگی به آجر نمونه این امکان رو می داد تا شکل گیری بهتری بین ذرات ترکیب شده ایجاد شود. همچنین با افزایش میزان نانو آلومینا، به مراتب منافذ موجود در نمونه خام تولید شده افزایش می یافت که سبب بالا رفتن میزان آب پذیری آن می شد. که به مراتب از سویی به چسبندگی بین ذرات نمونه خام بعد از پرس شدن توسط پرس هیدرولیک کمک می کرد و از سوی دیگر باعث می شد تا سخت تر از قالب مادر پرس خارج شود. که این مشکل را می توان با چرب کردن قالب مادر یا قرار دادن لایه نازک قابل اشتعال بر روی دیواره ی داخلی قالب مادر پرس

هیدرولیک (برای کثال ورق کاغذ کاهی) می توان بطور کامل برطرف کرد. هنگام پرس تحت فشار کنترل شده ۱۰۰ بار، مقداری از آب اضافی در درون نمونه خام خارج شد، اما هنوز مقدار زیادی آب در درون خود داشته که نمی توانستیم بلافاصله در داخل کوره قرار دهیم. بنابراین نمونه پرس شده قرصی شکل برای خشک شدن کامل، به مدت ٤ روز و در دمای اتاق در آزمایشگاه قرار دادیم. سپس در کوره تونلی شرکت فرآورده های کانی غیر فلزی برای پخت در دمای ١٤٢٥ درجه سانتیگراد با پریود ٢٤ ساعتی قرار داده که پس از خروج جرم و حجم قالب اندازه گیری شد. نمونه ی تولید شده در این آزمایش را ASN-006 نامیدیم. اطلاعات موجود مربوط به این آزمایش در جدول ٤-٤ و جدول ٤-٥ آورده شده است.

جدول ٤-٤: مشخصات ترکیبات نمونه های خام آزمایشی.

شماره ظرف		ASN-006		AW-001	
مواد اولیه نمونه	١- کائولن میکرونیزه (gr)	44	29%	44	29%
	٢- پودر نانو آلومینا	250 ml	50%	0	0%
	٣-میکرو آلومینا	0	0%	69 ml	50%
	٤- خاک اره (gr)	7.5	5%	7.5	5%
	٥- آب (gr)	24 (+70)	16%	24 (+20)	16%
وزن نمونه خام پرس شده-بدون فرآیند خشک کردن (gr)		----		72	
وزن نمونه خام پرس شده-بعد از فرآیند خشک کردن (gr)		28		----	
فشار پرس هیدرولیک (bar)		~ 100		~ 100	
ابعاد قالب: (قطر و قاعده)، (cm)		d=4.92 , S=19.002		d=5.12 , S=20.578	
ارتفاع قالب:		h=2.26		h=2.31	
حجم قالب: (cm^3)		42.94		47.53	
وزن واحد حجم خام (gr/cm^3)		0.652		1.515	

همچنین برای مقایسه کردن آنالیز تصاویر میکرسوکوپ الکترونی SEM آجر نانو آلومینا با آجر میکرو آلومینا، نمونه AW-001 تولید شد، که در آن از ٦٩ میلی لیتر (٥٠ درصد از کل نمونه قرص آجری) میکرو آلومینا با چگالی ١/٢٦ استفاده گردید.

جدول ٤-٥: مشخصات ترکیبات نمونه های پخته شده آزمایشی.

شماره ظرف:	ASN-006	AW-001
جرم نمونه: (gr)	22	50
ابعاد قالب: (قطر و قاعده)، (cm)	d=4.77 , S=17.861	d=4.94 , S=19.156
ارتفاع: (cm)	h=2.19	h=2.29
حجم: (cm^3)	39.12	43.88
حداکثر دمای پخته شده: ($^{\circ}c$)	1425	1425
چگالی نمونه پخته شده: (gr/cm^3)	0.562	1.139

با مقایسه دو جدول ٤-٤ و ٤-٥ به این نکته می توان پی برد که اضافه کردن هرچه بیشتر نانو پودر آلومینا به نمونه ی خام، بعد از پخته شدن نمونه تغییرات قابل توجهی در ابعاد نمونه نسبت به آن قبل از فرآیند پختن صورت می گیرد، که این نشان می دهد که علاوه بر تبخیر آب، موارد دیگری در نانو آلومینا وجود دارد که باعث چنین تغییرات چشمگیری می شود. بنابراین باید در استفاده از این نوع پودر توجه بیشتری شود.

٤-٧: نتایج آزمایش دوره ی دوم

در جدول ٤-٦، نتایج آنالیز اسپکتروسکوپی شیمی تر مربوط به نمونه ASN-006، که توسط آزمایشگاه شیمی پارک علم فناوری صورت گرفته، نشان داده شده است.

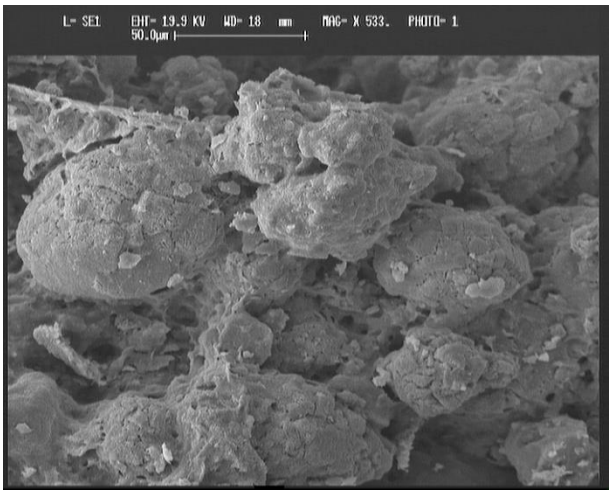
جدول ٤-٦: نتایج آنالیز ترکیبات تشکیل دهنده نمونه ASN-006.

نام اکسید	اکسید سیلیسیم	اکسید آهن	اکسید آلومینیوم	ترکیبات دیگر
نام شیمیایی اکسید	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	----
درصد جرمی	54.00	0.05	45.00	0.05

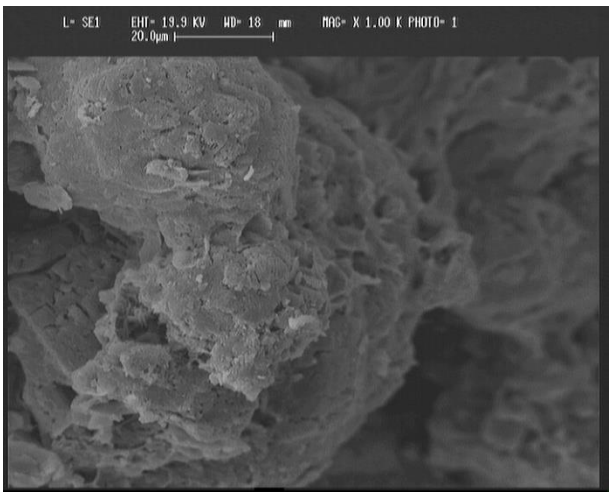
با توجه به جدول ٤-٦، می توان این نمونه را جزو گرید ٢٦ قرار داد و آن را آجر نسوز (عایق) آلومینی نامید. همچنین برای رسیدن به گرید ٢٨ می توان با کم کردن از مقدار کائولن و اضافه نمودن به همان اندازه جرمی اکسید آلومینیوم میکرونیزه شده به ترکیب خام آجر نسوز، میزان آلومینای آن را بالا برد، که بدلیل چسبندگی خوب نانو آلومینا، این جرعت را به ما می دهد تا به راحتی این عمل را انجام دهیم.

٨-٤: بررسی نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM از نمونه ها

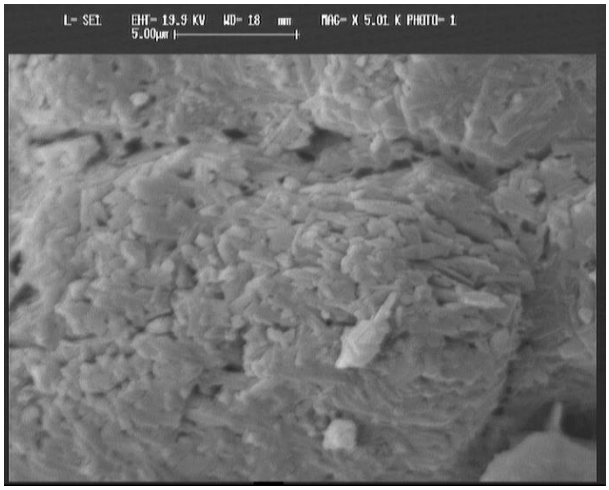
برای مشخص کردن تفاوت بین نمونه ی ASN-006 و AW-001، از دو نمونه توسط دستگاه میکروسکوپ روبشی SEM مدل S360 (شرکت سازنده Leo) آزمایشگاه تحقیقاتی پرطاووس مشهد تصویرهایی در اندازه میکرون گرفته شد که این تصاویر به صورت زیر می باشند:



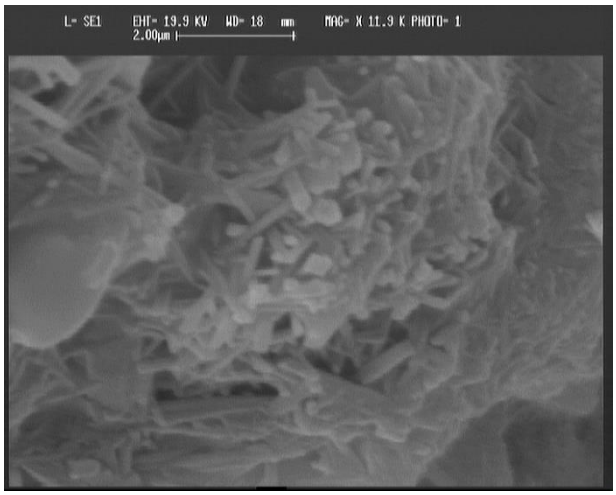
شکل ٤-١٠: تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه ی AW-001 با بزرگنمایی ٥٠ میکرون.



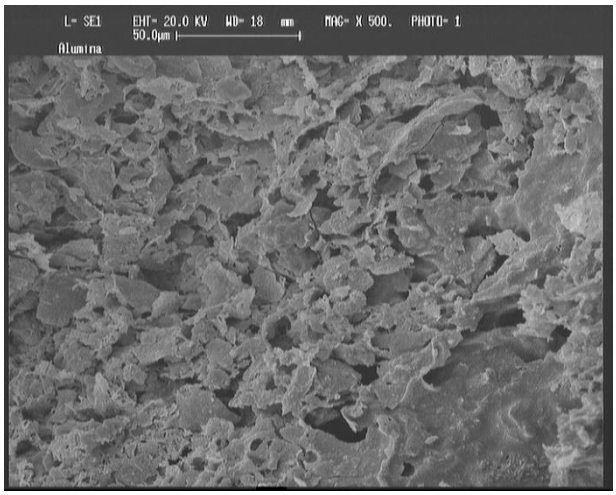
شکل ٤-١١: تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه ی AW-001 با بزرگنمایی ٢٠ میکرون.



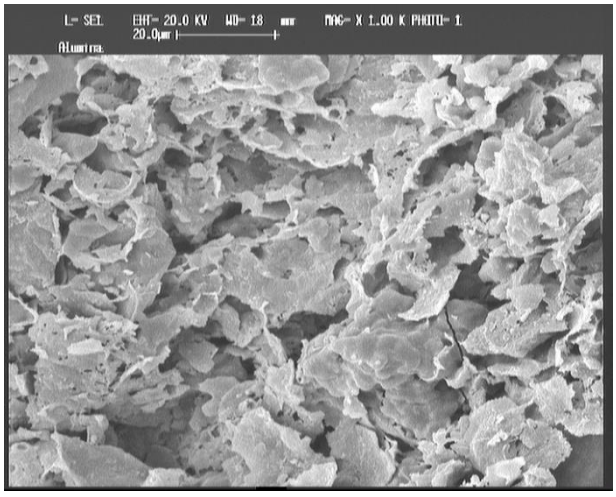
شکل ٤-١٢: تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه ی AW-001 با بزرگنمایی ۵ میکرون.



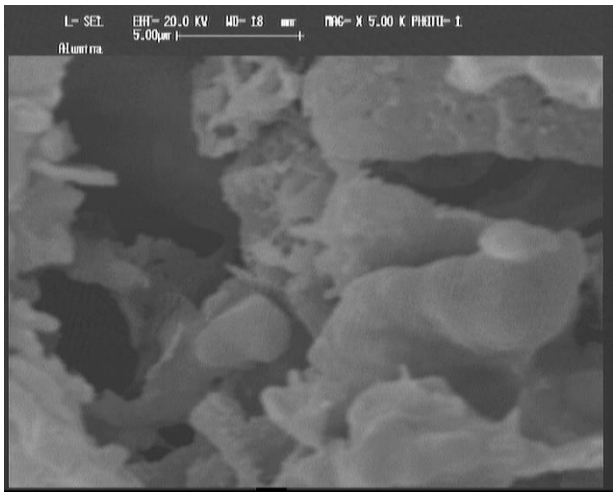
شکل ٤-١٣: تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه ی AW-001 با بزرگنمایی ۲ میکرون.



شکل ٤-١٤: تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه ی ASN-006 با بزرگنمایی ۵۰ میکرون.



شکل ٤-١٥: تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه ی ASN-006 با بزرگنمایی ٢٠ میکرون.



شکل ٤-١٦: تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه ی ASN-006 با بزرگنمایی ٥ میکرون.

همانطور که در شکل های ٤-١٠ تا ٤-١٦ مشاهده می شود تفاوت قابل ملاحظه ای بین ساختار میکروسکوپی دو نمونه ی ASN-006 و AW-001 وجود دارد. با توجه به شکل های ٤-١٠ و ٤-١١، مواد تشکیل دهنده نمونه ی AW-001 بصورت کلوخه ای به یکدیگر چسبیده اند که در مقابل فضاهای خیلی بزرگ در اندازه ٥٠ میکرون و حتی بیشتر را ایجاد کردند، همچنین حالتی کاملا نامنظمی به صورت گوله گوله پیدا کرده اند. اما در مورد نمونه ی ASN-006 این مورد مشاهده نمی شود. (با اسـتناد بر شکل های ٤-١٤ و ٤-١٥)

می توان به وضوح دید که تخلخل هایی بسیار کوچک در حد ٥ میکرون (با استناد بر شکل ٤-١٦) و به مقدار زیادی با ترتیب تقریبا یکسان و منظم تر از آنچه در شکل های ٤-١٠ و ٤-١١ دیده می شود، ایجاد شده است، که می توان دلیل آن را وجود نانو آلومینا در این نمونه دانست، زیرا همانطور که در بخش ٤-٣

بیان شد پودر نانو اکسید آلومینیوم (نانو آلومینا) دارای تخلخل های بسیار زیاد می باشد، این خود گواه بر این مسئله است که چرا نمونه ASN-006 نسبت به نمونه ی AW-001 سبک تر و دارای چگالی پایین تری می باشد و همچنین از لحاظ ظاهری پایدار تر نشان می دهد و هیچ ترکی در نمونه ASN-006 مشاهده نمی شود. لذا برای اطمینان بیشتر از نسوزندگی و پایداری آن، نمونه را در کوره ی حرارتی آزمایشگاه خاک فرآورده های کانی غیر فلزی، در مقابل حداکثر حرارت تولیدی این کوره، که دمای آن در حدود ۱۵۵۰ درجه ی سانتیگراد بود، قرار دادیم که برای آجر آلومینای گرید ۲۶ یک آزمایش تحمل حرارتی بالایی به حساب می‌آید. پس از گذشت ۸ ساعت، نمونه را بیرون آورده و آن را در مجاورت هوا با دمای ۸ درجه سانتیگراد قرار دادیم. بعد از گذشت ۲ ساعت، ترکی در آن مشاهده نشد و لذا کاملا پایدار خود را در برابر این تغییر دمایی محیط حفظ نمود، البته این آزمایش مناسبی برای تعیین تحمل شوک حرارتی در دید صنعتی نمی باشد. همچنین تحمل گرمایی بسیار خوبی در برابر حرارت ۱۵۵۰ درجه نشان داد.

۹-٤: جمع بندی

در این پایان نامه نتایج مطالعاتی تجربی در زمینه ساخت و بررسی آنالیز آجر نسوز سبک نانو آلومینا در گرید ۲٦ استاندارد ASTM ارائه شد. آشنایی با مواد دیرگداز، تاریخچه و اهمیت آنها در صنعت، نحوه طبقه بندی و ویژگی های این مواد در فصل اول مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در فصل دوم به معرفی آجرهای نسوز سبک آلومینی، یکی از مهمترین دیرگدازهای مصرفی در صنعت پتروشیمی پرداختیم. آشنایی با کائولن، اکسید آلومینیوم و همچنین نانو اکسید آلومینیوم (نانو آلومینا) و روش ساخت آن در فصل سوم بیان گردید. در پایان در فصل چهارم به بررسی روش تجربی ساخت آجر نسوز نانو آلومینا (آلومینی) و بحث در مورد نتایج حاصل از آنالیز شیمیایی و تصویرهای میکروسکوپ نوری این نمونه آجر پرداختیم.

رویکرد و هدف اصلی ما در تحقیقات انجام شده در این پایان نامه، عبارتند از:

۱- تولید آجر نسوز سبک آلومینی (عایق) توسط روش پرس با چگالی پایین تر از ۰/۸ گرم بر سانتیمتر مکعب
۲- استفاده از پودر متخلخل نانو آلومینا بجای اکسید آلومینیوم میکرونیزه در آجر نسوز آلومینی و بررسی تفاوت بین آنها
۳- مطالعه اثر پودر نانو آلومینا در آجرهای نسوز سبک آلومینی
٤- بالا بردن میزان شوک پذیری آجرهای نسوز آلومینی تولید شده از روش پرس

با توجه به مواردی که گفته شد، جمع بندی کلی در زمینه کارهای تجربی و اندازه گیری های فیزیکی انجام شده که در این فصل بیان گردید را ارائه می دهیم:

۱- تولید ترکیب خام نمونه آجر نسوز نانو آلومینی قبل از عمل پرس توسط پرس هیدرولیک آزمایشگاه، به علت سبک بودن نانو آلومینا و پخش شدن آن در فضای مجاور ظرف در هنگام مخلوط کردن مواد اولیه و همچنین اسپری کردن آب به مخلوط، بسیار زمان بر و دشوار صورت گرفت. این مشکل بزرگی از دید صنعتی است. زیرا باید راهی برای تولید صنعتی (غیر آزمایشگاهی) این نوع آجر پیدا شود، که این خود نیاز به طراحی دستگاه مخلوط کنی دارد که بتواند بدون تغییر در روش گفته شده در ترکیب مواد اولیه، نانو اکسید را بدون پخش شدن در فضای مخلوط کن با کائولن مخلوط نماید و نیز رطوبت را به صورت اسپری (قطره ای) به میزان مناسب به مواد درون خود اضافه کند.

۲- بعد از شکل دهی توسط پرس هیدرولیک، به علت حضور رطوبت زیاد در نمونه خام آجر عایق نانو آومینا، به راحتی از قالب پرس خارج نمی شد، که این مشکل را با قرار دادن کاغذ کاهی بر دیواره ی داخلی قالب پرس هیدرولیک می توان برطرف نمود. کاغذ کاهی به نمونه می چسبد و به راحتی می‌توان نمونه را از درون قالب پرس جدا نمود. این کاغذ کاهی در هنگام ورود به قسمت جهنم کوره ی پخت آجرهای نسوز کاملا سوخته و از نمونه جدا می شود.

۳- با توجه به آنالیز شیمیای انجام شده از نمونه ی آزمایشی ASN-006، مقدار ٤٥ درصد آلومینا در آن مشاهده گردید که نسبت به میزان استفاده شده از پودر نانو آلومینا بسیار رقم پایینی می باشد، که به علت وجود تخلخل های بسیار زیاد و با اندازه های در حدود ۷/۵ نانومتر در پودر نانو آلومینا اتفاق افتاده است. لذا به دلیل گران بودن این پودر، از لحاظ اقتصادی در صنعت، تولید این نوع آجر به عنوان یک آجر نسوز آلومینی گرید ٢٦ به صرفه نیست. اما وجود چسبندگی بسیار خوب این پودر با کائولن که هنگام اضافه کردن رطوبت به آنها مشاهده شد، این اجازه را به ما می دهد تا مقداری از کائولن مخلوط ماده خام را کم کرده و به همان میزان به آن ترکیب اکسید آلومینیوم میکرونیزه شده اضافه کنیم، تا بتوان درصد آلومینای آن بالا برده و این آجر را در گرید ۲۸ استاندارد ASTM آجرهای نسوز سبک آلومینی قرار داد، که در آن صورت از لحاظ صنعتی صرف اقتصادی خواهد داشت.

٤- تصویرهای گرفته شده از نمونه های آزمایشگاهی ASN-006 و AW-001 توسط میکروسکوپ نوری (الکترونی)، به وضوح نشان می دهد که تخلخل های بسیار زیاد، تقریبا منظم و ریز در حد ۵ میکرون درون نمونه ASN-006 (که همان نمونه آجر نسوز سبک نانو آلومینا است) باعث پایداری ظاهری و همچنین سبک بودن آن با چگالی ۰/٥٦٢ گرم بر سانتی متر مکعب شد، که به مراتب از نمونه AW-001 که در شرکت فرآورده های کانی غیر فلزی به صورت صنعتی تولید می شود، برتری داشت.

۵- نمونه ASN-006 تحمل گرمایی بسیار خوبی در دمای حدود ۱۵۵۰ درجه از خود به مدت ۸ ساعت نشان داد که خود نشان از ضریب هدایت گرمایی خوب این نوع آجر است.

۱۰-٤: پیشنهادات

با توجه به مطالعات انجام شده و تجربیات به دست آمده در زمینه ساخت آجر نسوز نانو آلومینی، برای ادامه کار در این زمینه پیشنهاداتی وجود دارد که به برخی از آنها اشاره می شود:

۱- شوک پذیری این نوع آجر در کوره هایی با پریود کوتاه، به عنوان مثال کوره های پخت لعاب چینی، مورد مطالعه قرار دارد.
۲- همراه با پودر متخلخل نانو آلومینا، درصدی از آلومینای میکرونیزه شده نیز استفاده شود و نتایج آنالیز آن بررسی گردد و هچنین تحقیق شود که با اعمال این تغییرات می توان نمونه ی تولید شده را در گرید ۲۸ آجرهای نسوز سبک آلومینی در استاندارد ASTM قرار داد؟
۳- استحکام فشاری نمونه ی آجر نسوز نانو آلومینی را مورد بررسی قرار داد.
٤- روش هایی برای تولید انبوه در مقیاس صنعتی برای این نوع آجر مورد تحقیق قرار گیرد.

مراجع

[1] Schacht, C. A., Refractories Handbook, Marcel Dekker Inc, (2004)

[2] Petzold, A., Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, (1986)

[3] Schulle, W., Entwicklungstendenzen in der Anwendung und im Verbrauch feuerfester Baustoffe. Neue Hütte 25 (1980) 11, S. 405-407

[4] Kadono, A., Trends of Japan's refractory Industry, Amer. Cerman. Soc. Bull. 63 (1984) 9. S. 1124-1126

[5] Ruh, E., The Refractories Indystry today – japan and United States, Amer. Ceram. Bull. 63 (1984) 9, S. 1140-1142

[6] Koltermann, M., Feuerfesttechink 1980 – Rückblick und Zukunftsprobleme unter beson-derer Beachtung der Bereiche Prüfung und Klassifikation, Energie und Rohstoffe, Tonind. Zig. 104 (1980) 6, 372-380.

[7] Haeders, F. und Kienow, S., Feuerfestkunde, Berlin Gottingen Heidelberg, Springer Verlag, (1960)

[8] Ulbricht, J., Einsatz von Kaolin in der feuerfestindustrie, Freiberger Forschungsheft A 680. Leipzig, VFB Deutscher Verlag Für Grundstoiündustrie, (1983)

[9] Autorenkollektiv, Einfluß der Schwingmahlung auf die Eigenschaften von geschlammtem kaolin, Silikattechnik 21(1970) 6, S. 196-201

[10] N. N., Die Größte Tunnelkalzinieranlage der Wei, Refractories Journal 47, (1971) 12, S. 22-36

[11] N. N., Ein gebrannter Kaolin, Refractories Journal 39, (1963) 2, S. 52

[12] Kajnarskij, I. S., Erfahrungen beim Pressen von Normalsteinen aus Ton und Kaolin im thermoplastischen Zustand, Ogneupory 26 (1971) 2. 5., 74-80

[13] Müller-Hesse, H., Entwicklung und Stand der Untersuchungen über das system Al2O3-SiO2, Ber. DKG 40, (1963) 5, 281-285

[14] Aramaki, S., Roy, R., Revised Phase Diagram for the system Al2O3-SiO2, J. of The Am. Cer. Soc. 45, (1962) 5, 229-242.

[15] Levin, E. M., Robbins, C. R., McMurdie, H. F., Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceram. Soc. Columbus, (1964)

[16] Ghasemifard, M., Ghamari, M., Fathi, A., Karbalaei, R., Iziy, M., Characterization of Alumina Porous Nano Structure With Adjusting Fuel Ratio via Modified Auto Combustion Metod, IJERT, Vol. 3, Issue 8, (2014)

[۱۷] حاجی تاروردی، محمد صادق، دستیابی به دانش فنی تولید منیزیا از دولومیت داخلی جهت مصرف در صنایع تولید نسوز در مقیاس نیمه صنعتی، پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی-جهاد دانشگاهی، ۱۳۹۰، ۲٤-۱۸.

[۱۸] شوله، ولفکانگ، محمودیان، طاهر، مواد دیرگداز(سرامیک های دیرکداز)، نشر جانان تهران، ۱۳۷۷، ۸

[۱۹] بر اساس سایت www.astm.org

[۲۰] میرآخورلی، پرویز، صدرائی فر، روزبه، تحقیقات کاربردی استفاده از مواد نسوز در صنایع پتروشیمی، اولین همایش ملی دیرگداز، ۱۳۸۸

[۲۱] کیوتامی، کی میو، کوره های سرامیک، مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۷۲