

Detailed Microstructure and Mineralogical Investigation of Basic Refractories

Ebrahimi, K.

*Industrial Mineralogist Ph.D, Geology Department
The Ferdowsi university of Mashhad*

Key Word: *periclase (magnesia = MgO), forsterite, monticellite, merwinite, dicalcium and tricalcium silicates.*

Abstract: Vein and hydrothermal - sedimentary types of magnesite from eastern Iran probably originated from ascending hydrothermal solutions. The cryptocrystalline magnesite is very pure although it has a variable CaO/SiO_2 ratio. It is compact with a very fine and uniform texture. The mineralogy of samples of dead burned magnesites calcined at different temperatures and times are variable and can be predicted from phase equilibria studies. The textural relationships studied using scanning electron microscopy show that matrix is concentrated at periclase crystal boundaries particularly at the triple points. The periclase crystals are larger at increased calcination temperatures and times. The amount of periclase - Periclase grain contact reduces by increasing the amount of impurities.

Electron microprobe results confirm that CaO and FeO in periclase increase steadily with the increase in the CaO/SiO_2 ratio and FeO content of bulk chemistry respectively.

The mineral chemistry of forsterite, monticellite, merwinite, dicalcium silicate and tricalcium silicate in dead burned magnesite indicate some solid solution between some phases, although sometimes it is difficult to analyse single phases. This study indicates that high quality dead burned magnesia bricks can be produced from the Iranian natural magnesite with low CaO , SiO_2 and FeO impurities and by maintaining the CaO/SiO_2 ratio of around 2:1.

پژوهشی

مطالعه تفصیلی ریز ساختار و کانی شناختی فراورده‌های دیرگداز بازی

خسرو ابراهیمی

گروه زمین شناسی دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده: ذخایر منیزیت از نوع رگه‌ای و صفحه‌ای شرق ایران احتمالاً از محلولهای بالارونده با منشاء گرمابی نتیجه شده‌اند. ماده معدنی منیزیت در این کانسارها صورت نهان بلورین، متراکم و غالباً بسیار خالص‌اند اما نسبت مهمترین ناخالصی‌ها (CaO/SiO_2) در آنها متغیر است. نمونه‌های این کانسارها بیشتر دارای بافت یکنواختی هستند. ترکیب کانی شناختی نمونه‌های تکلیس شده در دماها و زمانهای گوناگون متغیر است. این مسئله را می‌توان به یاری نمودارهای فاز پیش‌بینی کرد. مطالعه تفصیلی ارتباط بافتی محصولات دیرگداز منیزیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) نشان داد که فازهای تشکیل شده از اجتماع مواد ناخالصی (matrix) در اطراف و مخصوصاً گوشه‌های بلورهای پریکلاز (منیزیا = MgO) مجتمع می‌گردند و نیز میزان تماس مستقیم بلورهای پریکلاز با یکدیگر با افزایش ناخالصی‌ها کاهش می‌یابد، این در حالی است که بلورهای مکعبی پریکلاز در دماها و زمانهای پخت بالاتر رشد بیشتری دارند. بر پایه مطالعات الکترون مایکروپروب معلوم شد که درصد CaO و FeO موجود در ترکیب بلورهای پریکلاز به طور یکنواخت با افزایش نسبت CaO/SiO_2 و نیز درصد FeO موجود در ترکیب شیمیایی مواد اولیه معدنی افزایش می‌یابد. ترکیب شیمیایی فازهای فورستريت، مونتی سیلیت، مرونیت، دی کلسیم و تری کلسیم سیلیکات تشکیل شده در ترکیبات منیزیتی تکلیس شده نیز نشانگر ایجاد انحلال جامد (solid solution) در این فازهاست. نتایج بدست آمده در این پژوهش نشان می‌دهد که از معادن منیزیت شرق ایران فراورده‌های دیرگداز با کیفیت بالا می‌تواند تولید شوند، در صورتی که مواد معدنی دارای درصد ناخالصی‌های CaO ، SiO_2 و FeO کمینه‌ای باشد و نیز تثبیت نسبت CaO/SiO_2 در حدود ۲:۱ ایده‌آل خواهد بود.

واژه‌های کلیدی: پریکلاز (منیزیا = MgO)، فورستريت، مونتی سیلیت، مرونیت، دی کلسیم و تری کلسیم سیلیکات.

مقدمه

دیرگدازها (نسوزها = refractories) از مواد معدنی غیر فلزی تهیه می‌شوند که نه تنها باید دارای دمای ذوب بالائی باشند بلکه در مقابل تأثیر عوامل مخربی چون سایش، فشردگی، ضربه‌های گرمایی و سرباره کوره‌ها در صنایع ذوب آهن، فولاد، سرامیک، سیمان، شیشه و ... مقاوم باشند [۱].

مواد دیرگداز بر اساس ترکیب شیمیایی و تا حدودی ویژگیهای فیزیکی شان غالباً به دو گروه اسیدی و بازی تقسیم می‌شوند. دیرگدازهای اسیدی از مواد اولیه معدنی با ترکیبات سیلیسی (کوارتز یا کوارتزیت) و آلومینوسیلیکاتی (خاک نسوز، آندالوزیت، مولیت، بوکسیت و کړندوم) ساخته می‌شوند در حالی که مواد معدنی با ترکیب منیزیتی، دولومیتی، کرومیتی و فورستریتی مهمترین تولیدکننده‌گان دیرگدازهای بازی هستند [۲]. ترکیب شیمیائی و ناخالصیهای موجود در ماده معدنی و شرایط پخت، ریز ساختار و ترکیب کانی شناختی فراورده‌های دیرگداز را تحت شعاع خود قرار می‌دهد.

برای تولید دیرگدازهای منیزیتی می‌توان منیزیت طبیعی و یا منیزیای بدست آمده از آب دریا را در دماهای بالاتر از 1600°C تکلیس (پخت) کرد. منیزیت در اثر گرما به پریکلاز (MgO) و دی اکسید کربن (CO_2) تجزیه و تفکیک می‌شود [۱]. از مهمترین دلایل اهمیت پریکلاز به عنوان یک ماده دیرگداز بازی دمای ذوب بالا (2800°C)، غیر فعال بودن و مقاومت بسیار بالای آن در مقابل تأثیر مواد آلكالی، اکسیدهای آهن و پدیده‌گداز آوری لایم (CaO) است [۴]. ماده معدنی منیزیتی که از نظر اقتصادی مناسب صنایع نسوز است باید دارای حداقل ۹۵ درصد کربنات منیزیم باشد. این مقدار کربنات منیزیم، با توجه به میزان ناخالصی‌های موجود پس از پخت، قادر به تولید ۹۰ تا ۹۴ درصد اکسید منیزیم (پریکلاز) خواهد بود. مهمترین ناخالصی‌های زیان بار دیرگدازهای منیزیتی اکسیدهای کلسیم، سیلیسیم و ترکیبات آهن دار است، و با اهمیت‌ترین خصوصیات فراورده‌های دیرگداز بازی، ترکیب شیمیایی، کانی شناسی، چگالی، اندازه بلورهای پریکلاز، تماس مستقیم آنها با یکدیگر، تخلخل و استعداد آبدار شدن آن است [۳].

روش مطالعه

اهداف این پژوهش عبارتند از: مطالعه خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد اولیه معدنی مورد استفاده در صنایع دیرگداز بازی، نحوه پیدایش، شرایط تولید، شناسایی فازهای گوناگون، بافت، اندازه و شکل دانه‌ها، و پراکندگی تخلخل مواد اولیه صنایع دیرگداز برای تدوین راه کارهای عملی به منظور دستیابی به تولید صنعتی مواد نسوز مورد نیاز کشور، و ارتقاء محصولات صنعتی.

مطالعه دقیقتر کانی شناختی و ریزساختار فازهای مختلف بوجود آمده از محصولات تکلیس شده منیزیتی در دماها و زمانهای پخت مختلف با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی کمبریج (SEM 360) مجهز به سیستم EDX انجام گرفت. گرچه در گذشته یکی از گسترده‌ترین روش‌های مطالعه ریز ساختار سرامیکها استفاده از میکروسکوپ پلاریزه بازتابی بوده است. اما از آنجا که در فراورده‌های دیرگداز منیزیتی درصد انعکاس نور در فازهای سیلیکاتی تولید شده بسیار نزدیک به یکدیگر است و از طرفی اکثراً این ناخالصیها دارای ابعاد بسیار ریزی هستند، لذا برای درشت نمایی بیشتر و عمق دید گسترده‌تر استفاده از میکروسکوپ الکترونی ضروری است، و بر این اساس امکان شناخت و مطالعه فازهای تشکیل شده در محصولات نسوز را از جنبه‌های ترکیب شیمیایی، پراکندگی مواد و نوع بافت فراهم می‌آورد.

کانی‌شناسی و ترکیب شیمیایی منیزیت‌ها

مهم‌ترین کانسارهای شناخته شده منیزیت ایران در مجموعه سنگهای افیولیتی محور بیرجند - ایران شهر واقع شده‌اند. منیزیت در این ذخایر بیشتر از دگرسانی گرمابی سنگهای فوق بازی (پریدوتیت‌های سرپانتینیزه شده) کرتاسه فوقانی به وجود آمده‌اند. منیزیت در این ذخایر از نوع نهان بلورین و دارای بافت کاملاً متراکم و یکنواخت است. از مهمترین عوامل کنترل کننده در تشکیل ذخایر منیزیت ایران می‌توان به شرایط تکتونیکی حاکم بر منطقه و باز فعالی گسلها و وجود سیالات گرمابی غنی از دی اکسید کربن اشاره کرد. در این ناحیه منیزیت عمدتاً با منشاء گرمابی به صورت رگه‌ای در امتداد فضاها ی گسلی قرار گرفته، یا به صورت صفحه‌ای و در بعضی نقاط قارچی شکل در

نواحی سطحی زمین زونهای شکسته گسلهای اصلی و فضاهاى موجود در آنها را پر کرده‌اند.

از میان ذخایر منیزیت شرق ایران دو کانسار گل آباد و افضل آباد به عنوان نماینده ذخایر نوع رگه ای و دو کانسار چوروک و ترشک به عنوان نماینده ذخایر نوع صفحه‌ای و قارچی شکل انتخاب شدند. این ذخایر از مهمترین معادن منیزیت شرق ایرانند (ذخایر گل آباد و چوروک در استان سیستان و بلوچستان و افضل آباد و ترشک در استان خراسان قرار دارند).

۱ - ذخایر نوع رگه‌ای (گل آباد - افضل آباد)

کانسارهای گل آباد و افضل آباد روی شاخه‌های گسلهای اصلی منطقه واقع شده‌اند. سنگهای دربرگیرنده که در کمر بالا^(۱) و کمر پائین^(۲) گسلها و ماده معدنی قرار گرفته‌اند مجموعه ای از سنگهای فوق بازی هستند. ترکیب کانی‌شناختی کانسارهای گل آباد و افضل آباد در جدول ۱ گزارش شده است. ماده معدنی منیزیت در این ذخایر پس از تشکیل، تحت تأثیر حرکتهای گسلی چند مرحله‌ای قرار گرفته است و از این جهت حالت برشی بخود گرفته است. بافت اولیه منیزیت حالت نهان بلورین دارد و کوارتز و ترکیبات آهن دار در مراحل بعدی بخشی از فضاهاى برشی را پر کرده‌اند.

میانگین ترکیب شیمیائی ۸ نمونه معرف از نقاط مختلف کانسار گل آباد و ۱۴ نمونه معرف از کانسار افضل آباد در جدول ۲ گزارش شده‌اند. ادامه کانی سازی در منطقه افضل آباد به سمت شمال غرب حالت دولومیتی بخود گرفته است (میزان درصد CaO افزایش یافته است). مهمترین عامل افزایش درصد CaO در این کانسارها هم جواری سازندهای فلیش (شیل‌های کربناته) با ماده معدنی در این ناحیه است.

۲ - ذخایر نوع صفحه‌ای و قارچی شکل (چوروک - ترشک)

در کانسارهای چوروک و ترشک، محلولهای کانه ساز که از طریق گسلهای منطقه به سطح زمین راه پیدا کرده است و موجب کانی سازی منیزیت به حالت صفحه‌ای - قارچی شکل و به اشکال گل کلمی شده است. بنابراین در قیاس با کانسارهای نوع رگه‌ای ذخایر چوروک و ترشک تحت تأثیر فرسایش کمتری قرار گرفته‌اند و به همین جهت از ذخایر

نسبتاً بالائی برخوردارند. ترکیب کانی شناختی منیزیت چوروک و ترشک در جدول شماره ۱ ارائه شده است. میانگین ترکیب شیمیائی ۸ نمونه معرف از معدن چوروک و ۲۷ نمونه معرف از معدن ترشک در جدول ۲ گزارش شده است.

جدول ۱: ترکیب کانی شناختی ذخایر مورد مطالعه به روش پراش پرتو ایکس و بر اساس الویت فراوانی

نام کانسار	نوع کانسار	کانی اصلی	کانیهای فرعی	کانیهای بسیار کمیاب	تعداد نمونه
گل آباد	رگه‌ای	منیزیت	دولومیت - کوارتز	کلریت - کلسیت پلاژیوکلاز	۸
افضل آباد	رگه‌ای	منیزیت	دولومیت - کوارتز	کلریت - پلاژیوکلاز میکا - کلسیت	۱۴
چوروک	صفحه‌ای	منیزیت	دولومیت - کوارتز	کلریت - پلاژیوکلاز	۸
ترشک	صفحه‌ای	منیزیت	دولومیت - کوارتز	پلاژیوکلاز - کلریت - میکا	۲۷

در هر دو نوع ذخایر نوع رگه‌ای و صفحه‌ای، منیزیت به عنوان مهمترین کانی اصلی است. دولومیت و به مقدار کمتر کوارتز کانیهای فرعی را تشکیل می‌دهند. کلریت، کلسیت، فلدسپات از نوع پلاژیوکلاز و میکا به مقدار بسیار ناچیز وجود دارند.

جدول ۲ میانگین ترکیب شیمیائی نمونه‌های برداشت شده از عمده‌ترین ذخایر نوع رگه‌ای

(گل آباد - افضل آباد) و صفحه‌ای (چوروک - ترشک) شرق ایران

نام کانسار	نوع کانسار	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	LOI	$\frac{CaO}{SiO_2}$	تعداد نمونه
گل آباد	رگه‌ای	۴۵/۲۷	۰/۸۹	۱/۸۵	۰/۲	۱	۵۰/۸۳	۰/۴۹	۸
افضل آباد	رگه‌ای	۴۵/۰۹	۰/۸۸	۱/۱۴	۰/۱	۰/۶۵	۵۱/۳۰	۰/۷۸	۱۴
چوروک	صفحه‌ای	۴۵/۶۶	۱/۱۳	۱/۱۰	۰/۲۵	۰/۰۶	۵۰/۹۷	۱/۰۳	۸
ترشک	صفحه‌ای	۴۵/۰۴	۱/۷۸	۱/۹۰	۰/۲۲	۰/۱۳	۵۰/۷۲	۰/۹۴	۲۷

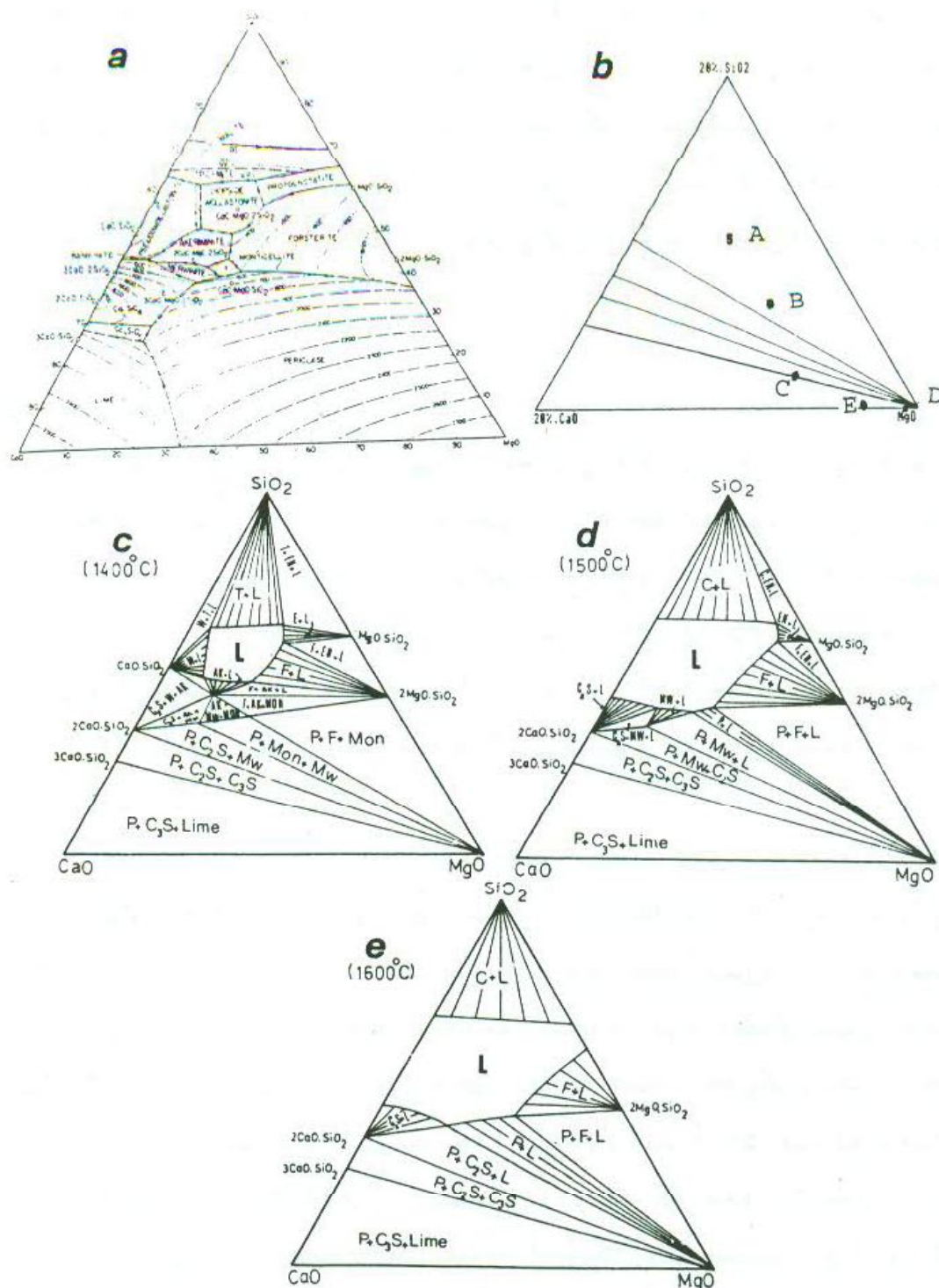
درصد اکسید کلسیم (CaO) به عنوان مهمترین ناخالصی موجود در ذخایر نوع صفحه‌ای (چوروک - ترشک) بالاتر از ذخایر نوع رگه‌ای (گل آباد - افضل آباد) است. این پدیده در اثر هم جواری و تأثیر شیمیائی رسوبهای فلیش (شیل‌های آهکی) با ماده معدنی

به وجود آمده است. درصد اکسید آهن (Fe_2O_3) در ذخایر نوع رگه‌ای بالاتر از نوع صفحه‌ای است. عامل به وجود آورنده فعالیت‌های شدید زمین‌ساختی بوده که منجر به خردشدگی و اکسایش منیزیت شده است. درصد اکسید سیلیسیم (SiO_2) به عنوان ناخالصی پراهمیت دیگر در منیزیت‌های هر دو نوع کانسار نسبتاً یکسان هستند و اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) از اهمیت بسیار پائین تری برخوردار است و مقدار آن در هر دو نوع کانسار تقریباً برابر است.

برداشت و بررسی

از آنجا که نسبت $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ به عنوان مهمترین ناخالصی‌های موجود در ترکیب شیمیایی منیزیت‌ها نقش کنترل‌کننده‌ای در کانی‌شناختی و ریز ساختار محصولات دیرگداز دارد، ۵ نمونه معرف از منیزیت شرق ایران با ترکیب شیمیایی و نسبت $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ کاملاً متفاوت انتخاب شدند و برای مطالعه کانی‌شناختی و ریز ساختار فازهای تشکیل شده در فراورده‌های دیرگداز آنها در دماهای ۱۴۰۰، ۱۵۰۰ و ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۶، ۲۴، ۹۶ و ۱۰۸ ساعت تکلیس شدند. لیست کانیهای به وجود آمده در جدول شماره ۳ آمده است.

موقعیت ترکیب شیمیایی نمونه‌های انتخابی روی نمودار فاز مثلی CaO-MgO-SiO_2 ترسیم و نمودارهای هم دما (isothermal) برای درجه حرارت‌های ۱۴۰۰-۱۵۰۰ و ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد رسم گردیدند (شکل شماره ۱). نتایج به دست آمده از مطالعه کانی‌شناختی فازهای به وجود آمده در فراورده‌های نسوز (جدول شماره ۳) و اطلاعات نمودارهای فاز به طور قابل ملاحظه‌ای یکدیگر را تایید می‌کنند. به عنوان مثال همانطور که مشاهده می‌شود نمونه E در محدوده مثلی ($\text{MgO-3CaO.SiO}_2\text{-CaO}$) قرار دارد (شکل ۱) و چنانکه جدول ۳ نشان می‌دهد مهمترین فازهای تشکیل شده از پخت نمونه E، پریکلاز، تری‌کلسیم سیلیکات و لایم است. اندازه بلورهای نسوز پریکلاز به وجود آمده پس از پخت منیزیت با ازدیاد دما و زمان پخت افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده در جدول ۴ گزارش شده است.



شکل ۱: (a) نمودار فاز سه تایی CaO-MgO-SiO_2 (درصد وزنی) و (b) نمایش موقعیت ترکیب شیمیایی نمونه‌های مورد مطالعه بر روی نمودار فاز سه تایی CaO-MgO-SiO_2 (Isothermal) ۱۴۰۰ - ۱۵۰۰ و ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد.

جدول ۳ لیست کانیهای به وجود آمده در فراورده‌های دیرگداز منیزیتی در دماها و زمانهای پخت گوناگون. به منظور شناسایی فازها از روش پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی SEM مجهز به سیستم EDX و الکترون مایکروپروب (EPMA) استفاده شد.

۱۶۰۰ °C		۱۵۰۰ °C			۱۴۰۰ °C			$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	$\frac{CaO}{SiO_2}$	نمونه‌ها
۱۰۸ ساعت	۶ ساعت	۹۶ ساعت	۲۴ ساعت	۶ ساعت	۹۶ ساعت	۲۴ ساعت	۶ ساعت			
P-Mon-Lime-C ₂ S	P-F	P-Mon-Mw	P-Mon-F Mw	P-Mon-F Mw	P-F-Mw	P-Mon-F Mw	P-Mon-F C ₂ S یا Mw	۰	۰/۴۸	A
P-Mon-F- Sp-C ₂ S	P-C ₃ S- C ₂ S	P-C ₂ S یا Mw	P-F-C ₂ S یا Mw	P-C ₂ S یا Mw	P-Mon یا C ₂ S	P-Mon-C ₂ S C ₃ S-Lime	P-F-C ₃ S C ₂ S یا Mw	۵	۰/۷۷	B
P-C ₂ S- C ₃ S-Lime	P-C ₃ S- C ₃ A	P-C ₃ S C ₃ A	P-C ₃ S Lime	P-C ₃ S C ₂ S	P-Lime	P-C ₃ S Lime	P-C ₃ S Lime	۰	۲/۷۲	C
P-C ₃ S-C ₂ S C ₃ A-C ₂ F- SP-Lime	P-C ₃ S- C ₂ S	P-C ₃ S	P-C ₃ S- Lime	P-C ₂ S- C ₃ S	P-C ₂ S	P-C ₃ S	P-C ₃ S C ₂ F-Lime	۰/۲۳	۳/۲۱	D
P-C ₂ S-C ₃ S C ₃ A-Mw- Lime	P-C ₃ S Lime	P-C ₃ S Lime	P-Lime	P-Lime	P-Lime	P-C ₃ S Lime	P-Lime	۰	۱۱/۸۸	E

P=Periclase, Mon=monticellite, F=forsterite, C₂S=dicalcium Silicates, Mw=merwinite, C₃S=tricalcium Silicates, Sp=Spinel, C₃A=tricalcium aluminate, C₂F=dicalcium ferrite, AK=Akermanite and Lime.

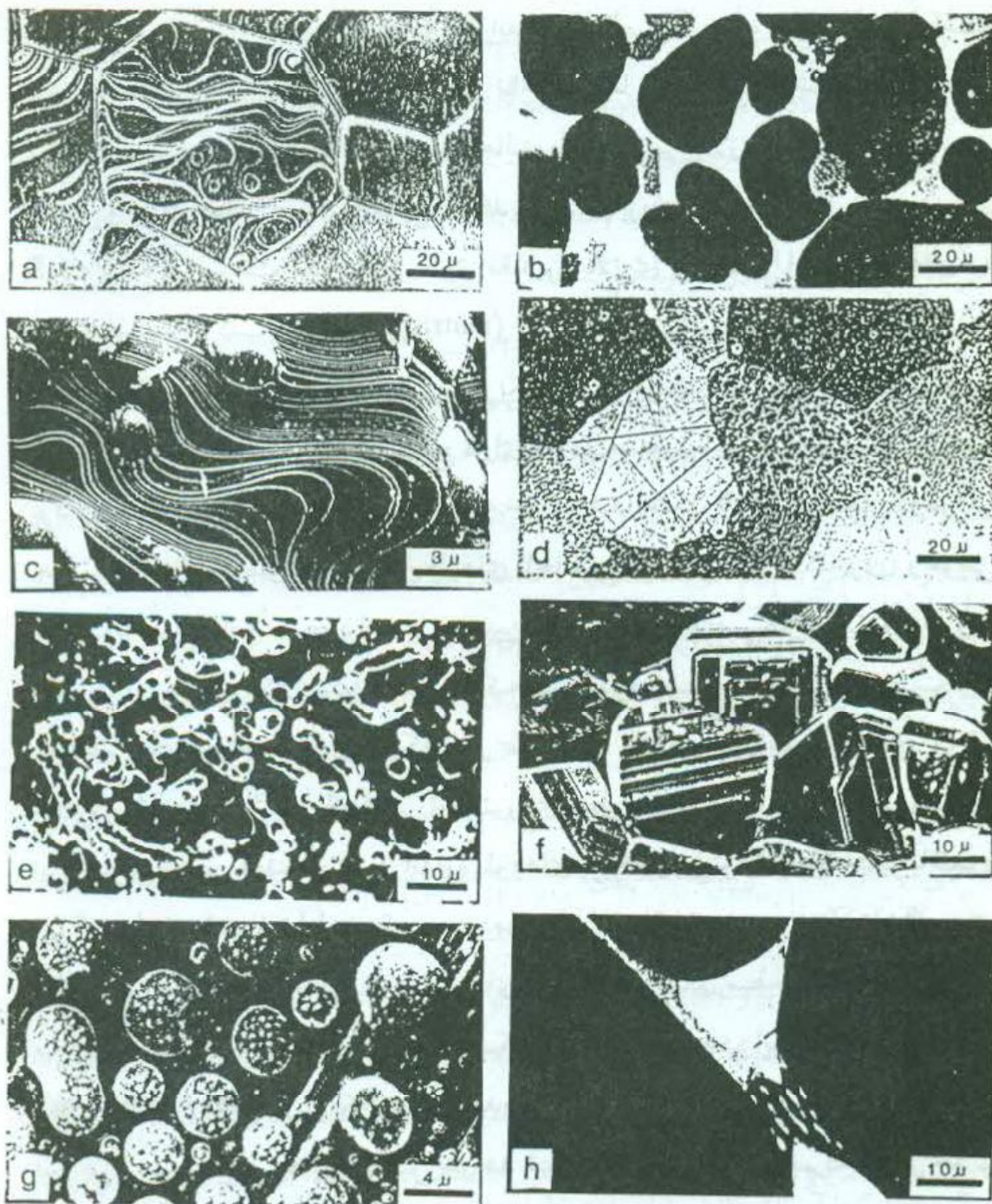
جدول ۴ میانگین اندازه بلورهای پریکلز حاصل از پخت منیزیت شرق ایران به میکرون

نمونه	$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	Fe_2O_3	۱۴۰۰ °C			۱۵۰۰ °C			۱۶۰۰ °C	
			۱ ساعت	۲۴ ساعت	۹۶ ساعت	۱ ساعت	۲۴ ساعت	۹۶ ساعت	۱ ساعت	۱۰۸ ساعت
A	۰/۴۸	۰	۲/۴	۵/۱	۳۱	۲۶/۵	۳۴/۳	۶۳	۴۰/۵	۷۸/۶
B	۰/۷۷	۰/۳	۱۶/۱	۳۳/۳	۴۲/۲	۳۶/۲	۴۰	۷۰/۸	۳۷/۳	۸۸/۲
C	۲/۷۲	۰	۲/۷	۴/۱	۵	۳/۸	۶	۷/۴	۸/۶	۱۸/۶
D	۳/۲۱	۰/۴۹	۲۵/۲	۳۵/۱	۴۲/۴	۳۴/۲	۳۹/۶	۴۸/۴	۷۸/۴	۱۲۲/۳
E	۱۱/۸۸	۰	۸	۱۲/۴	۱۲/۹	۱۰/۷	۱۶/۲	۲۳/۶	۲۰/۲	۲۵/۴

بنابر جدول ۴ بلورهای دیرگداز پریکلز (منیزیا) در اثر افزایش دما و زمان پخت، رشد می نمایند. از دیاد درصد $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ باعث افزایش تشکیل فازهای ناخالصی و در نتیجه کاهش فضای رشد بلورهای پریکلز خواهد شد و بالاخره اکسید آهن نقش قابل توجهی به عنوان کمک رشد در بزرگتر شدن بلورهای پریکلز دارد.

نسبت $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ به عنوان مهمترین ناخالصی های موجود در ترکیب شیمیایی منیزیتها در نمونه های مختلف شرق ایران کاملاً متغیر است که این عامل به همراه دمای پخت موجب تولید طیف گسترده ای از فازهای ناخالصی چون فورستريت با نقطه ذوب 1890°C ، موتی سیلیت (1502°C)، مرونیت (1590°C)، دی کلسیم سیلیکات (2130°C) و تری کلسیم سیلیکات (1900°C) و به مقدار کمتری اسپینل و فریت به همراه بلورهای نسوز پریکلز (2800°C) در فراورده های دیرگداز می شود که در این صورت دمای ذوب نهایی محصولات نسوز کاهش خواهد یافت.

مشاهدات میکروسکوپ الکترونی از محصولات نسوز منیزیتی نشان داد که بلورهای پریکلز بوجود آمده اغلب دارای سطوحی صافند. زمانی که مواد اولیه معدنی از خلوص نسبتاً قابل قبولی برخوردارند پس از تکلیس شدن بلورهای پریکلز تشکیل شده بصورت چند وجهی و با ابعاد نسبتاً یکسان خواهند بود که در نتیجه دارای درجه تماس مستقیم بالایی با یکدیگر خواهند بود (شکل a-۲). در این تصویر همانطوری که



شکل ۲: تصاویر میکروسکپ الکترونی (SEM) از فراورده‌های نسوز بازی دارای منشأ منیزیته که ارتباط ریز ساختار فازهای تشکیل شده را نشان می‌دهند.

مشاهده می‌شود، فاز ناخالصی تری‌کلسیم سیلیکات (C_3S) در مرز یا پیرامون بلورهای چند وجهی پریکلاز و به ویژه در تقاطع گوشه‌های آنها تجمع پیدا کرده است. در فراورده‌های دیرگداز زمانی که درصد اندکی ناخالصی در ماده اولیه وجود داشته باشد فازهای شکل گرفته از اجتماع این ناخالصی‌ها در تقاطع گوشه‌های بلورهای پریکلاز تجمع پیدا می‌نمایند که در این حالت بلورهای پریکلاز اغلب به صورت چند وجهی و دارای تماس مستقیم بالایی با یکدیگرند. اما زمانی که نمونه‌های منیزیت بکار گرفته شده در ساخت آجر نسوز حاوی مقادیر زیادتری ناخالصی است، فازهای به وجود آمده از ترکیب ناخالصیها (matrix) در نتیجه پخت، بین بلورهای پریکلاز نیز تجمع پیدا می‌نمایند که در این صورت پریکلازها از حالت چند وجهی خارج شده و عمدتاً کروی شکل می‌گردند که بالطبع دارای تماس مستقیم ناچیزی با یکدیگر خواهند بود و از مقاومت آجر نسوز به شدت کاسته خواهد شد (شکل ۲-b). همانطور که در این تصویر ملاحظه می‌شود ارتباط بین فازهای ناخالصی فورستریت (خاکستری) و موتی سیلیت (سفید) کاملاً مشهود است. همچنین درصدی از ناخالصی‌ها نیز می‌توانند روی سطوح بلورهای پریکلاز مشاهده شوند که این پدیده عموماً در اثر مهاجرت این ناخالصی‌ها به سطح بلورهای پریکلاز در طول زمان تکلیس شدن است (شکل ۲-c). علاوه بر این رشد پلکانی که گاهی اوقات روی سطوح پریکلازها مشاهده می‌شود در این تصویر بخوبی دیده می‌شود. اندازه بلورهای پریکلاز می‌تواند کاملاً متغیر باشد. و این گستره تغییرات، ارتباط مستقیمی به دمای تکلیس، زمان پخت و میزان ناخالصیهای موجود در مواد اولیه معدنی دارد. بلورهای پریکلاز در نمای سطحی خود دو ساختار صاف و ناهموار از خود نشان می‌دهند (شکل ۲-d). همچنین در این تصویر دخول لایم (lime inclusions) در پریکلازها مشاهده می‌شود. لایم به سرعت آبدار شده و در اثر این عمل معمولاً حفره‌هایی تشکیل خواهد شد. رشد ریشه مانند لایم که در اثر جذب رطوبت به وجود می‌آید در (شکل ۲-e) ملاحظه می‌شود که در نهایت به تخریب ساختار مواد نسوز می‌انجامد. رخ مکعبی (cubic cleavage) روی سطوح بعضی از

کریستالهای پریکلاز مشاهده می‌شود (شکل f-۲).

نتایج تحلیل الکترون مایکروپروب نیز تایید کرد که مهمترین ناخالصی‌های موجود در ترکیب شیمیایی منیزیت اکسیدهای کلسیم، سیلسیم، آهن و به مقدار کمتر آلومینیم است که پس از پخت در کوره در دماهای گوناگون با یکدیگر ترکیب شده و فازهایی چون موتی سیلیت، فورستريت (شکل b-۲)، مرونیت (دوایر سفید) (شکل g-۲)، دی‌کلسیم و تری‌کلسیم سیلیکاتها (شکل a, c-۲) را تشکیل می‌دهند. این فازها در اطراف بلورهای پریکلاز متبلور می‌گردند.

نتایج الکترون مایکروپروب گستره وسیعی از تغییرات شیمیایی را در ترکیبات کانی‌ساختی فازهای فورستريت، موتی سیلیت، مرونیت و دی‌کلسیم سیلیکات نشان می‌دهد که احتمالاً در اثر پدیده انحلال جامد است. بیشترین تعداد فازهای ناخالصی یافت شده در محصولات دیرگدازهای منیزیتی در شرایط تعادل دو فاز سیلیکاتی و یا یک فاز سیلیکاتی و لایم است. همچنین احتمال وجود فازهای اسپینل و فرایت نیز وجود دارد. ارتباط ساختاری بین فازهای تری‌کلسیم سیلیکات (سفید) تری‌کلسیم آلومینات (خاکستری روشن) اسپینل (خاکستری تیره) و فرایت (ذرات بسیار درخشان و سفید) (شکل h-۲) مشاهده می‌شود. تری‌کلسیم سیلیکات به صورت بلورهای کشیده ولی نامنظم مشاهده می‌شود در حالی که اسپینل به همراه تری‌کلسیم سیلیکات بافت غربالی خاصی از خود نشان می‌دهند. بدیهی است که دمای ذوب فراورده‌های دیرگداز بازی با توجه به نقاط ذوب کلیه فازهای به وجود آمده در محصولات نسوز تعیین می‌گردد. براساس این پدیده، نمونه‌هایی که دارای فازهای موتی سیلیت و فورستريت به عنوان ناخالصی هستند (جدول ۳ نمونه‌های A و B) دارای دمای ذوب پایین‌تری در مقایسه با نمونه‌هایی با فازهای دی‌کلسیم و تری‌کلسیم سیلیکات خواهند بود (جدول ۳ نمونه‌های C و D و E). نتایج بدست آمده در این تحقیق به منظور ساخت آجرهای نسوز منیزیتی با کیفیت قابل قبول به شرح زیر خلاصه می‌شود:

نتیجه گیری

۱- بلورهای پریکلز تشکیل شده در محصولات نسوز باید چند وجهی بوده و دارای درجه تماس مستقیم بالائی با یکدیگر باشند (شکل a - ۲)، این پدیده می تواند با فرآوری و استفاده صحیح از منیزیت شرق ایران و توجه خاص به ناخالصی های CaO و SiO_2 و FeO انجام پذیرد. اگر نسبت CaO/SiO_2 در حدود ۲:۱ ثابت بماند، فازهای ناخالصی تشکیل شده (matrix)، که عمدتاً از نوع دی کلسیم سیلیکات خواهد بود در محل تقاطع زوایای بلورهای چند وجهی پریکلز شکل خواهند گرفت (شکل a, d, f - ۲). اما زمانی که نسبت CaO/SiO_2 کاهش یابد و به حدود ۱:۱ و یا کمتر از آن برسد باعث ایجاد فازهای ناخالصی با دماهای ذوب پایین تری خواهد شد. فازهایی چون موتی سیلیت، مرونیت، فورستريت که همه آنها در مقایسه با دی کلسیم سیلیکات در دماهای کمتری ذوب می شوند که در این صورت دمای ذوب نهایی فراورده های دیرگداز کاهش خواهد یافت (شکل b, g - ۲). از طرفی افزایش نسبت $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ به بیش از ۲:۱ (جدول ۳ نمونه های C, D, E) نیز می تواند مخرب باشد و موجب افزایش شانس تشکیل آهک به صورت آزاد ($\text{Free Lime} = \text{CaO}$) شود که در اثر جذب رطوبت به سرعت آبدار شده و موجب ترکیدن و از هم پاشیدن آجرهای نسوز خواهد شد (شکل e - ۲).

۲- قطر بلورهای پریکلز تولید شده در دیرگدازهای منیزیتی باید بیش از ۴۰ میکرون باشد. آزمایشهای پخت در دماهای مختلف منیزیت شرق ایران نشان داد که این پدیده در دماهای فراتر از 1500°C و با توجه به ترکیب شیمیایی منیزیت امکان پذیر خواهد بود (جدول ۴). ازدیاد نسبت $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ به بیش از ۲:۱ عمدتاً موجب افزایش شانس تشکیل فازهای ناخالصی می شود که بخش عمده فضاها را به خود اختصاص می دهد و در این صورت شانس رشد بلورهای پریکلز نیز کاهش خواهد یافت (جدول ۴ نمونه های C, E). اما وجود ۰/۲ تا ۰/۵ درصد اکسید آهن در ترکیب شیمیایی منیزیت موجب افزایش رشد بلورهای پریکلز در فراورده های دیرگداز خواهد گردید (جدول ۴ نمونه D).

۳- تخلخل موجود در محصولات نسوز می‌بایست در حداقل میزان خود و به صورت مجموعه‌های مجزا از یکدیگر وجود داشته باشند. ارتباط شبکه‌ای تخلخل در فراورده‌های دیرگداز مخرب است. هرچه میزان تخلخل کمتر باشد مقاومت محصولات نسوز در مقابل آثار مواد شیمیایی افزایش خواهد یافت (شکل d - ۲). نمونه‌های برداشت شده از ذخایر نوع صفحه‌ای (چوروک - ترشک) تخلخل بیشتر و وزن مخصوص کمتری در مقایسه با ذخایر نوع رگه‌ای از خود نشان می‌دهند. نحوه پیدایش این کانسارها در نواحی سطحی زمین مهمترین عامل به وجود آمدن این پدیده بوده است.

۴- اندازه و شکل بلورهای نسوز پریکلاز، ارتباط به دما و زمان پخت و ترکیب شیمیایی ماده معدنی منیزیت دارد (جدول ۴). زمانی که ناخالصیهای موجود در ترکیب منیزیت اندک هستند، بلورهای پریکلاز چند وجهی خواهند بود که در نتیجه درجه تماس مستقیم بالایی با یکدیگر خواهند داشت و موجب افزایش مقاومت آجر نسوز می‌شوند (شکل a, d, f - ۲).

۵- احتمال آبدار شدن دیرگدازها را می‌باید به حداقل خود رساند. این عمل با کاهش درصد ناخالصی CaO به میزانی که بتواند امکان تشکیل لایم (CaO) به صورت آزاد را از بین ببرد، امکان‌پذیر خواهد بود.

۶- چگالی محصولات منیزیای نسوز باید در حدی باشد ($3/4 - 3/35$) که بتواند در دماهای بالا در مقابل تأثیرات سرباره‌ها مقاومت کنند.

بررسی خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و صنعتی ذخایر منیزیت شرق ایران نشان داد که با برنامه‌ریزی صحیح عملیات استخراج و کاربرد اصولی مواد معدنی می‌توان به نتایج قابل قبولی برای تولید آجرهای نسوز منیزیتی با کیفیت مطلوب دست یافت.

تشکر و قدردانی

وظیفه خود می دانم از جناب آقای دکتر کریم پور جهت مطالعه متن مقاله و رهنمودهای علمی ارزشمندشان صمیمانه سپاسگزاری کنم و این مقاله را به استاد دانشمندم پروفسور دانهام تقدیم می کنم. خاطره اش گرامی و روانش شاد باد.

"In the memory of Professor A. C. Dunham"

مراجع

1. Chesters, J.H. (1983) Magnesite, In : 'refractories' production and properties, *The Metal Society*. London. 118-176.
2. Coope, B.M. 1981. *An introduction to refractories*. 'I M' refractories survey 7-47
3. Crookston, J.A., & Fitzpatrick, W.D. (1983) Refractories In : Industrial minerals & rocks, *Society of Mining Engineers* 373-385.
4. Harben, P. W. & Bates' R.L. (1994) Magnesite and Magnesia In : *Geology of the Nonmetallics. Metal bulletin Inc.* 347-355.