

بررسی اثر افزودنی‌ها به سرباره جهت جلوگیری از خوردگی نسوز منیزیت - کربنی

احمد منشی^۱ و مسعود ظریفی^۲

۱- استاد، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد نجف آباد

m.zarifi@iaun.ac.ir

چکیده

آجرهای نسوز منیزیت - کربنی به علت ویژگی‌های خاص خود در تحمل گرمایی و عدم ترشوندگی با مذاب فولاد در صنایع فولادسازی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. مشکل اصلی، خوردگی داغ در خط سرباره و نیاز به تعمیر و تعویض آجر نسوز می‌باشد. در این تحقیق، اثر افزودنی‌های متفاوت به سرباره کوره پاتیلی جهت جلوگیری یا به حداقل رساندن خوردگی نسوز منیزیت - کربنی مورد توجه قرار گرفته‌است. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن موادی چون ماده معدنی دولومیت، پودر آجر منیزیت کربنی فرسوده (ضایعات)، اکسید منیزیم زینتر شده و تالک به نسبت‌های مختلف ۱۵٪ و ۳۰٪ از هر کدام به سرباره خوردگی کاهش می‌یابد و بهترین نتایج افزایش مقاومت در برابر سرباره از افزودن ماده معدنی دولومیت حاصل می‌گردد.

واژه‌های کلیدی:

آجر منیزیت - کربنی، کوره پاتیلی، خوردگی خط سرباره، افزودنی دولومیت.

۱- مقدمه

آجر نسوز منیزیت کربنی به‌طور عمده در پاتیل‌های فولادسازی، کوره‌های بر پایه اکسیژن و کوره‌های قوس الکتریکی به کار می‌رود [۱]. نسوز منیزیت کربنی به علت ویژگی‌های خاص یک جایگزین مناسب برای دیگر نسوزها در صنایع فولادسازی می‌باشد. برخی از این ویژگی‌ها عبارتند از [۲ و ۳]:

۱- سایش یکنواخت و کاهش مصرف نسوز

۲- حفظ و نگهداری کیفیت فولاد

۳- افزایش دسترسی به عملکرد مصرف نسوز

۴- مقاومت به شوک حرارتی

۵- کاهش خیس‌شوندگی آجر نسوز

عامل پنجم باعث شده که نسوز منیزیت کربنی در بین دیگر نسوزها متمایزتر و از اهمیت خاصی برخوردار گردد. از معایب این نسوز می‌توان به استحکام مکانیکی پایین و مقاومت کم به اکسیداسیون اشاره کرد. مقاومت به شوک حرارتی و کاهش خیس‌شوندگی، به حضور کربن در پیکره آجر نسوز برمی‌گردد که وجود کربن باعث افزایش این ویژگی‌های منحصر به فرد می‌شود. بعد از خیس شدن نسوز و اکسیداسیون کربن، نسوز منیزیت کربنی در برابر حملات مواد خورنده (سرباره مذاب) قرار گرفته که به دنبال آن ساختار و بدنه نسوز تخریب می‌شود.

۲- روش تهیه و ساخت نمونه‌ها

برای ساخت نمونه آجر منیزیت - کربنی از مواد زیر استفاده شده است:

- (۱) اکسید منیزیم
(۲) گرافیت ریزنقره‌ای
(۳) قیر قطران
(۴) رزول

در تهیه نمونه‌ها از منیزیت با دانه‌بندی‌های متفاوت استفاده شده است که با هم مخلوط شده به طوری که با فرمول آندریازن^۱ به بهترین تراکم دسترسی پیدا کنیم و سپس ۸۰ گرم پودر دانه‌بندی شده منیزیت را با ۱۵ گرم گرافیت ریزنقره‌ای، ۵ گرم قیر قطران و ۵ گرم رزول که به عنوان باینده می‌باشد، مخلوط کرده و پس از اختلاط کامل مواد، آن را در قالب ریخته و تحت نیروی 30 kg/cm^2 یا $7/5$ تن قرار داده شد. نمونه تهیه شده دارای مشخصه درصد دانسیته حجمی $94/4$ و درصد تخلخل ظاهری $2/6$ می‌باشد. ترکیب نمونه‌های آزمایشی در جدول (۱) آمده است.

بعد از آماده‌سازی، نمونه‌ها را به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط نگهداری و سپس جهت عملیات تمپرینگ در دمای 220 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت قرار داده شد.

۳- روش انجام آزمایش

در این تحقیق از روش تست بوت‌ه‌ای برای انجام آزمایش خوردگی نسوز منیزیت - کربنی استفاده شده است. نمونه دارای یک حوضچه به عمق ۱۵ میلی‌متر می‌باشد. در حوضچه هر نمونه، مقداری سرباره همراه با افزودنی‌های مختلف ریخته و آن را فشرده کرده تا با دیواره حوضچه نمونه تماس مناسبی داشته‌باشد.

حوضچه هر نمونه حاوی سرباره با ترکیب شیمیایی متفاوت می‌باشد. جدول (۲) ترکیب شیمیایی سرباره موجود در حوضچه نمونه‌ها را نشان می‌دهد (هر ترکیب شیمیایی با یک حرف انگلیسی نامگذاری شده است).

اکسیداسیون کربن نسوز منیزیت - کربنی به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شود [۳]:

۱- اکسیداسیون مستقیم

۲- اکسیداسیون غیرمستقیم

اکسیداسیون مستقیم در دماهای پایین‌تر از 1400 درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد که عامل اکسیداسیون، اکسیژن اتمسفر است.

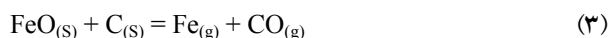


اکسیداسیون غیرمستقیم در دماهای بالاتر از 1400 درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد که معمولاً اکسیداسیون به دو صورت زیر انجام می‌گیرد:

الف) کربن نسوز از طریق جذب و استحصال اکسیژن MgO در زمینه اکسید شود.



ب) کربن نسوز از طریق جذب و استحصال اکسیژن از ترکیبات اکسیژن‌دار موجود در سرباره نظیر FeO اکسید شود.



عدم جلوگیری و یا کاهش خوردگی نسوز منیزیت - کربنی در حین فرآیند، همراه با بروز مشکلاتی مانند:

الف) کاهش عمر مفید آجرهای پاتیل و افزایش هزینه آجرچینی مجدد.

ب) همچنین افزایش خوردگی جداره نسوز و ورود آن به سرباره و متعاقباً نفوذ به درون مذاب باعث افزایش آخال، کاهش کیفیت فولاد تمیز و افت خواص مکانیکی محصول می‌گردد.

ج) وقفه‌های زمانی برای تخریب آجر فرسوده و جایگزینی آجرهای جدید در پاتیل، منجر به کاهش تولید و زیان‌های اقتصادی مزید بر هزینه آجرچینی خواهد شد.

با این توصیفات، باید راهکارهایی جهت حذف یا کاهش خوردگی نسوز منیزیت کربنی ارائه داد که در این تحقیق، اثر افزودنی‌ها به سرباره جهت ممانعت‌کنندگی خوردگی نسوز منیزیت کربنی مورد توجه قرار گرفته است.

جدول (۲): ترکیبات شیمیایی سرباره موجود در حوضچه نمونه‌ها.

ترکیبات سرباره (%)	
دولومیت - سرباره (A ₂) ۷۰ - ۳۰	دولومیت - سرباره (A ₁) ۸۵ - ۱۵
پودر آجر - سرباره (B ₂) ۷۰ - ۳۰	پودر آجر - سرباره (B ₁) ۸۵ - ۱۵
اکسید منیزیم - سرباره (C ₂) ۷۰ - ۳۰	اکسید منیزیم - سرباره (C ₁) ۸۵ - ۱۵
تالک - سرباره (D ₂) ۷۰ - ۳۰	تالک - سرباره (D ₁) ۸۵ - ۱۵
سرباره ۱۰۰ (K)	

بررسی قرار داد. شکل (۲) نمودارهای آنالیز اشعه ایکس را نشان داده‌است. با بررسی منحنی‌های آنالیز XRD به ادعای خود در مورد اثربخشی افزودنی‌ها پی می‌بریم. تمام نمونه‌هایی که حاوی افزودنی هستند یا نمونه‌ای که عاری از افزودنی است در منحنی‌های خود فازهای پریکلاس، گرافیت، فورستريت و اسپینل را نشان داده‌اند، ولی برای اثبات ادعای مبنی بر اثربخشی بیشتر یک افزودنی نسبت به افزودنی دیگر، می‌توان به واکنش و برهم کنش سرباره و آجر نسوز مراجعه کرد.

حاصل بر هم کنش عامل خورنده و آجر نسوز، تشکیل فازهای ثانویه بعد از انجام آزمایش می‌باشد. مطابق منحنی‌های XRD فازهای ثانویه را می‌توان فورستريت و اسپینل نام برد. علت این که یک افزودنی نسبت به افزودنی‌های مقابل خود اثربخشی بهتری در ممانعت کنندگی خوردگی نسوز نشان می‌دهد، تعداد پیک فازهای ثانویه فورستريت و اسپینل می‌باشد.

با تحلیل و بررسی منحنی‌های XRD نمونه‌های حاوی ۳۰ درصد افزودنی در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به این نتیجه کلی می‌رسیم که هر چه سرباره توانایی نفوذ به بدنه نسوز را بیشتر داشته‌باشد، بر هم کنش بین سرباره و بدنه آجر نسوز بیشتر خواهد بود که در پی آن شاهد تشکیل فازهای فورستريت و اسپینل بیشتری می‌باشیم. منحنی‌های XRD نمونه‌های A₂، D₂، K₂ را

جدول (۱): ترکیبات مواد اولیه به کار رفته در ساخت نمونه.

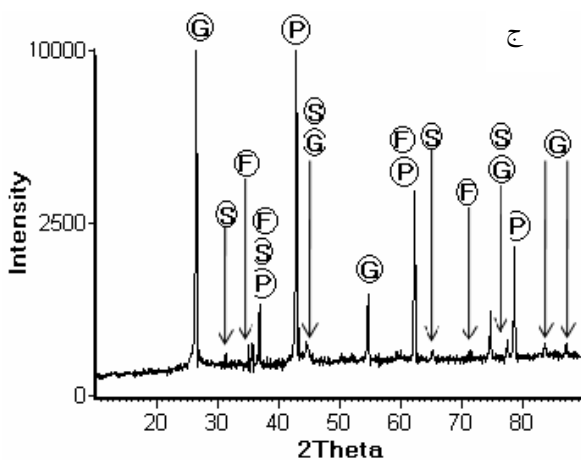
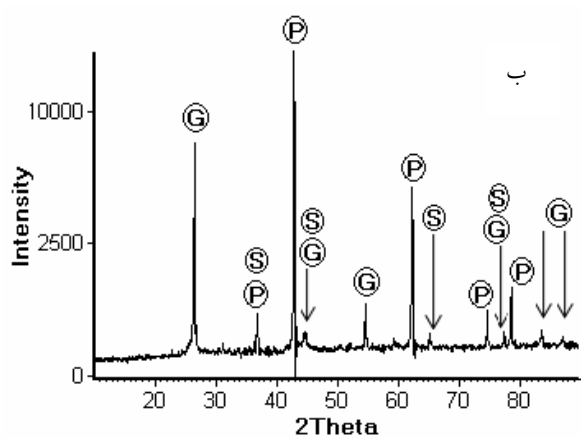
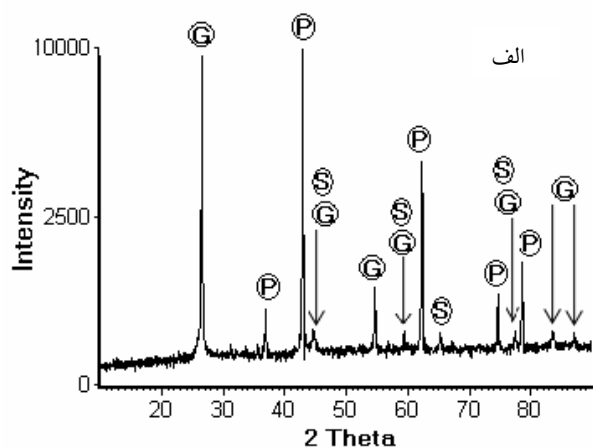
مواد	پودر دانه‌بندی شده منیزیت	گرافیت ریز نقره‌ای	قیر قطران	روزل
مقدار مواد (گرم)	۸۰ گرم	۱۵ گرم	۵ گرم	۵ گرم

بعد از آماده‌سازی نمونه‌ها جهت آزمایش، نظر به اینکه می‌بایست نمونه‌ها در محیط احيائي مورد حمله سرباره قرار گیرند با توجه به این که محیط اکسیدی باعث سوختن کربن می‌شد، باید از آن احتراز نمود، به همین دلیل نمونه‌های مورد آزمایش حاوی سرباره در درون یک میله آلومینایی که تا دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد مقاوم بوده گذاشته و اطراف آن را کک و مواد کربنی ریخته و دو انتهای میله آلومینایی را با سیمان نسوز و پودر آلومین تیولار بسته و آب‌بندی کرده و آن را درون کوره به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری گردید. برای بررسی اثر خوردگی هر نمونه با ترکیب شیمیایی مشخص، آن را مقطع زده و برای تجزیه و تحلیل آنها از آنالیز تصویری^۲ و آنالیز اشعه ایکس استفاده شده‌است.

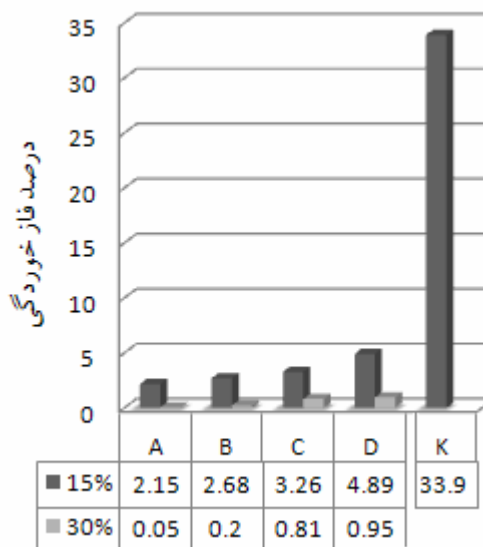
۴- نتایج و مباحث

شکل (۱) نتایج آنالیز تصویری را به صورت نمودار نشان داده است. بر اساس تجزیه و تحلیل آنالیز تصویری این نتیجه حاصل می‌شود که در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد اثربخشی افزودنی‌ها به سرباره به میزان ۱۵ و ۳۰ درصد، ابتدا اثر ممانعت کنندگی دولومیت موجود در ترکیب شیمیایی سرباره بهترین نتیجه را داشت و در رتبه‌های بعدی می‌توان اثر ممانعت کنندگی را به ترتیب پودر آجر، اکسید منیزیم و تالک بیان کرد.

به منظور اثبات ادعای نتایج حاصله از آنالیز تصویری، می‌توان پس از آماده‌سازی نمونه‌ها توسط آنالیز اشعه ایکس مورد



شکل (۲): منحنی آنالیز اشعه ایکس نمونه‌های مختلف نگه داشته شده در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، الف): A₂، ب): D₂ و ج): K₂، فازهای G، P، S و F به ترتیب گرافیت، پریکلاس، اسپینل و فورستریت هستند.



شکل (۱): نتیجه آنالیز تصویری نمونه‌ها با ترکیب شیمیایی ۱۵ و ۳۰ درصد.

تجزیه و تحلیل می‌کنیم. این نمونه‌ها به ترتیب نماینده بهترین اثر بخشی از نظر وجود افزودنی (A₂) و بیشترین خوردگی از لحاظ عاری از افزودنی (K₂) می‌باشند.

نمونه A₂ در دمای ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد آزمایش شده است. این نمونه مطابق منحنی XRD فازهای پریکلاس (P)، گرافیت (G) و اسپینل (S) را نشان می‌دهد. این منحنی تشکیل کمترین فاز ثانویه نسبت به دیگر منحنی‌ها در اثر انجام آزمایش در دمای فوق‌الذکر را نشان می‌دهد، لذا کمترین برهم‌کنش بین سرباره حاوی افزودنی با حوضچه آجر نسوز را نشان می‌دهد (شکل ۲-الف).

این مطلب از یک طرف تصدیق‌کننده نتیجه گفته شده در مورد تجزیه و تحلیل منحنی‌های XRD است و از طرف دیگر تصدیق‌کننده تصاویر آنالیز تصویری این نمونه نیز می‌باشد. منحنی XRD نمونه‌ی K₂، بیشترین تعداد پیک فازهای ثانویه اسپینل و فورستریت (F) را نشان می‌دهد، لذا این نمونه عاری از افزودنی نسبت به دیگر نمونه‌ها بیشتر در برابر حملات شیمیایی سرباره قرار گرفته است (شکل ۲-ج).

که نمونه حاوی ۱۰۰ درصد سرباره فازهای پریکلاس، اسپینل و فورستریت را نشان می‌دهد.

شکل‌های (۳ و ۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به طریق الکترون‌های برگشتی^۳ را نشان می‌دهد. وجود کریستال‌های سوزنی شکل فورستریت در نمونه ۱۰۰ درصد سرباره مشهود است. عناصر سنگین روشن‌تر و عناصر سبک‌تر تیره‌تر هستند.

۵- نتیجه‌گیری

۱- نمونه‌هایی که سرباره آنها حاوی افزودنی بود نسبت به نمونه‌ای که سرباره آن عاری از افزودنی است به مراتب خوردگی کمتری را نشان می‌دهد.

۲- هر چه بر هم‌کنش بین آجر نسوز و سرباره بیشتر باشد، نفوذ بیشتر و در پی آن تشکیل فازهای ثانویه بیشتر خواهد بود.

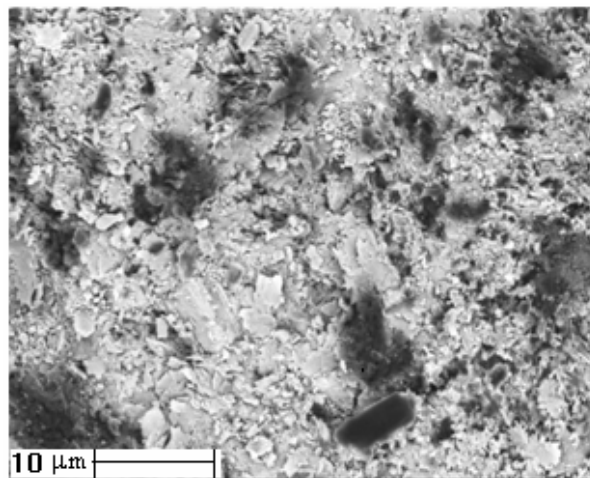
۳- اثر ممانعت‌کنندگی افزودنی‌ها برای مقادیر ۱۵ و ۳۰ درصد به ترتیب دولومیت، پودر آجر، منیزیت و تالک می‌باشد.

۶- مراجع

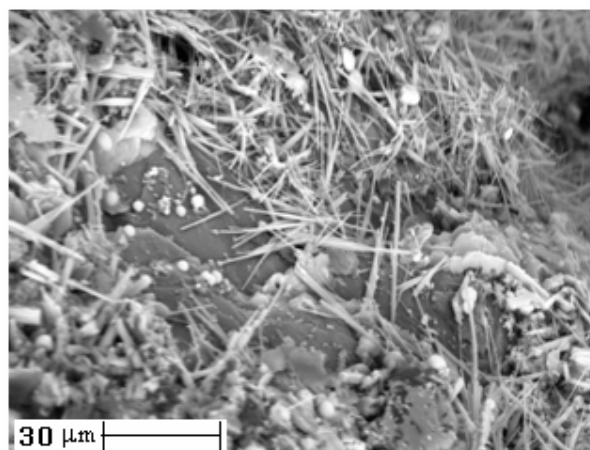
- [1] M. Guo, S. Parada, P. T. Jones, J. Van Dyck, E. Boydens, D. Durinck, B. Blanpain and P. Wollants, "Degradation Mechanisms of Magnesia-Carbon Refractories by High-Alumina Stainless Steel Slags Under Vacuum", *Ceramics International*, Vol. 33, pp. 1007-1018, 2007.
- [2] S. Zhang and W. E. Lee, "Influence of Additives on Corrosion Resistance and Corroded Microstructures of MgO-C Refractories", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, pp. 2393-2405, 2001.
- [3] A. S. Gokce, C. Gurcan, S. Ozgen and S. Aydi, "The Effect of Antioxidants on the Oxidation Behavior of Magnesia-Carbon Refractory Bricks", *Ceramics International*, Vol. 34, pp. 323-330, 2008.

۷- پی‌نوشت

- 1- Andriasen
- 2- Image Analyzer
- 3- Back Scatter



شکل (۳): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه حاوی ۳۰ - ۷۰ درصد (دولومیت - سرباره).



شکل (۴): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه حاوی ۱۰۰ درصد سرباره.

نمونه K همچون دیگر نمونه‌ها، دارای فازهای پریکلاس، گرافیت، اسپینل و فورستریت می‌باشد (شکل ۲- ج). ترکیب شیمیایی این نمونه در رتبه چهارم افزودنی قرار گرفته و از جهت تعداد پیک فازهای ثانویه قابل بررسی می‌باشد. جهت مقایسه این ترکیبات و اثربخشی آنها در ممانعت از خوردگی در محدوده زاویه ۴۰ - ۲۰ درجه (۲θ) از شکل (۲) استفاده می‌کنیم. مطابق شکل (۲)، ترکیب شیمیایی دولومیت - سرباره در این محدوده زاویه فقط فاز پریکلاس را نشان داده ولی تالک - سرباره فازهای پریکلاس و اسپینل را نشان می‌دهد، این در حالی است