

بررسی خوردگی جرم های ریختنی آلومینا اسپینلی توسط سرباره پاتیل

Franz Melcher, Viktoria Reiter, Harald Harmuth
University of Leoben, Chair of Ceramics, Leoben, Austria
Roman Rössler, Martin Egger
voestalpine Stahl GmbH, Forschung und Entwicklung, B2E, Linz, Austria
Thomas Molinari
RHI AG, Steel Division, Business Unit Steel Europe, Vienna, Austria
Proceedings of the UNITECR, Dresden, Germany, September 18–21, 2007, pp 230-233.

ترجمه: امیرحسین رجبی
مرکز تحقیقات شرکت فرآورده های نسوز ایران، مهرماه 1388
شناسه: IREF-RD-TA-880703

1- چکیده

مکانیزم های خوردگی سه تیپ جرم آلومینا اسپینلی با سه نوع سرباره فولادسازی ثانویه با (نسبت $\text{CaO/SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$) متغیر از 0/88 تا 1/54 مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه شامل روش های آزمایشی و محاسبات ترمودینامیک با استفاده از بسته نرم افزاری FactSage است. خوردگی Al_2O_3 نشان دهنده تشکیل CA_2 ، CA_6 و CA است. مشاهده می گردد که اسپینل توسط سرباره های غنی از CaO راحت خورده می شود.

2- مقدمه

جرم های آلومینا اسپینلی به طور وسیع در آستر پاتیل های فولاد سازی در زیر خط سرباره مورد استفاده قرار می گیرند. اسپینل یا به صورت دانه بندی به جرم اضافه می شود (جرم اسپینل دار) و یا در یک واکنش درجا (situ-in) بین منیزیبا و آلومینا در حین کار بوجود می آید (جرم اسپینل ساز) [1و2]. در این تحقیق سه تیپ جرم آلومینا اسپینلی C1-C3 (دو جرم اسپینل ساز و یک جرم اسپینل دار) در تماس با سه سرباره فولاد سازی ثانویه S1-S3 قرار گرفته و مورد بررسی مینرالوژیکی و ترمودینامیکی قرار گرفتند. S1 سرباره تولید یک نوع فولاد ULC (فوق العاده کم کربن)، S2 سرباره فولاد LC (کم کربن) و S3 سرباره ای است با بالاترین بازیسیته برای تولید فولاد های مقاوم به اسید. هدف این پژوهش شناسایی تیپی از سرباره است که مخرب ترین رفتار را با جرمهای مورد آزمایش دارد. تاکید بیشتر بر روی این سوال گذاشته شد که کدامیک از جرمهای

ریختنی مقاومت به سرباره بالاتری نشان می دهد. ترکیب شیمیایی سرباره ها و جرمها در جدول 1 و 2 به ترتیب نشان داده شده است.

جدول 1: ترکیب سرباره ها

| [m%] | ترکیب سرباره S1 | ترکیب سرباره S2 | ترکیب سرباره S3 |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| FeO | 23/3 | 5/5 | 0/3 |
| SiO ₂ | 8/1 | 8/7 | 5/7 |
| CaO | 26/3 | 42/8 | 54/8 |
| MgO | 13/2 | 11/3 | 9/3 |
| Al ₂ O ₃ | 21/7 | 28/0 | 20/9 |
| MnO | 7/4 | 3/7 | - |
| C/(S+A) | 0/88 | 1/17 | 1/54 |

جدول 2: ترکیب جرم ها

| [m%] | جرم اسپینلی C1 | جرم اسپینلی C2 | جرم اسپینلی C3 |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| FeO | 0/7 | 0/2 | 0/1 |
| SiO ₂ | 1/6 | 0/3 | 0/5 |
| CaO | 0/7 | 1/3 | 1/0 |
| MgO | 5/0 | 3/2 | 7/9 |
| Al ₂ O ₃ | 92/0 | 95/0 | 90/5 |

3- روش تحقیق

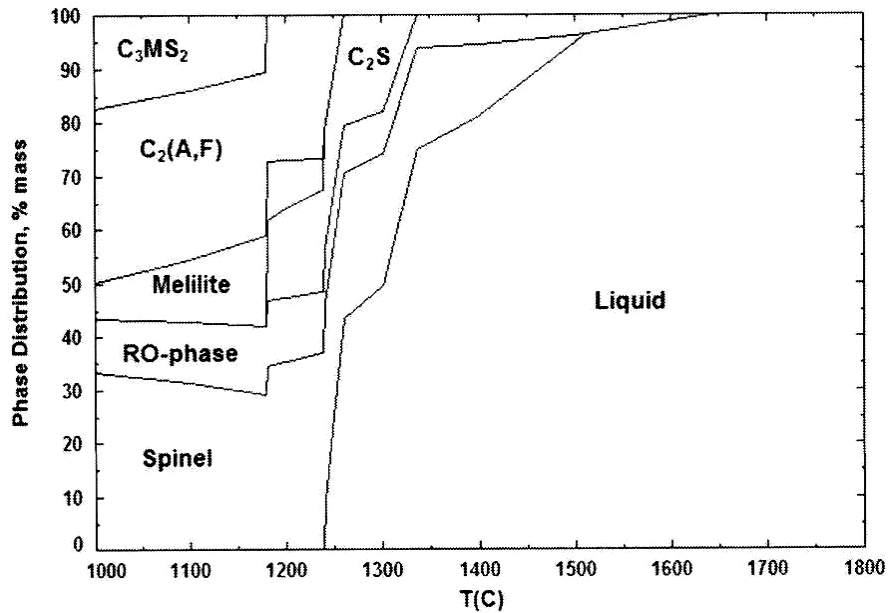
برای یک بررسی مینرالوژیکی تست های نفوذ با ترکیبات مختلف نسوز/سرباره در دمای 1620 °C انجام شد. سپس نمونه ها به صورت طولی از وسط بریده شدند و مقاطع میکرونی مناطق خورده شده تهیه شد. بعد از قالب بندی (مانت کردن) با رزین، سایش و پالیش استاندارد انجام شد تا نمونه برای تصویربرداری با میکروسکوپ نوری و سپس SEM و EDX آماده گردد.

محاسبات FactSage برای ارزیابی ترمودینامیکی تاثیر متقابل نسوز و سرباره با تاکید بر روی بررسی خواص سرباره ها از نظر ترکیب شیمیایی و رفتار ذوب انجام گردید. به علاوه تاثیر متقابل ترکیبات مختلف نسوز/سرباره توضیح داده شد تا فازهای تعادلی بر اساس میزان مواد نسوز اضافه شده مشخص شود. محاسبات تنها ترکیب مواد نرم را در نظر می گیرند، چون این فراکسیون قرار است اولین برخورد را با سرباره داشته باشد.

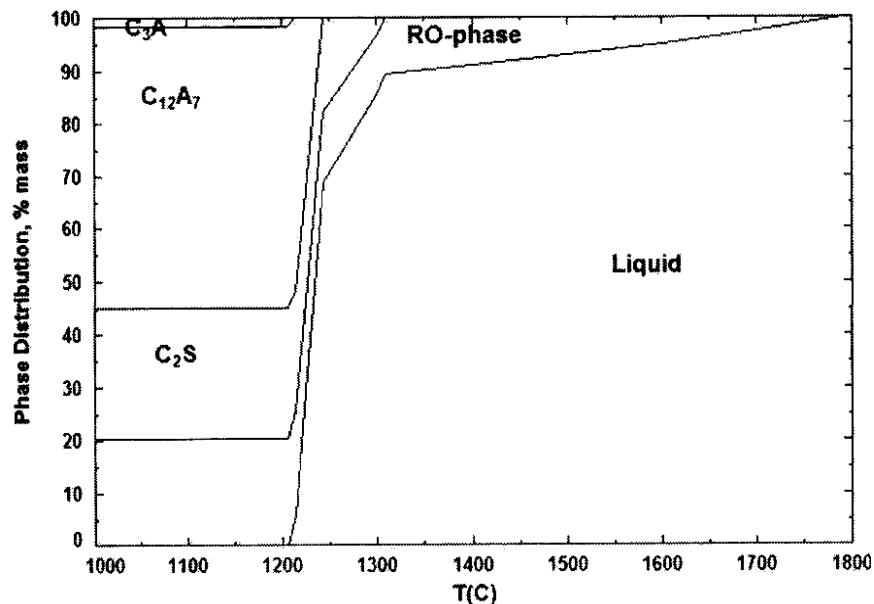
4- نتایج

1-4- بررسی ترموشیمی سرباره ها

در اولین قدم ارزیابی خواص سه سرباره انجام شد. شکل های 1-3 منحنی ترکیب (composition) فازی تعادلی را به عنوان تابعی از دما رسم کرده است.



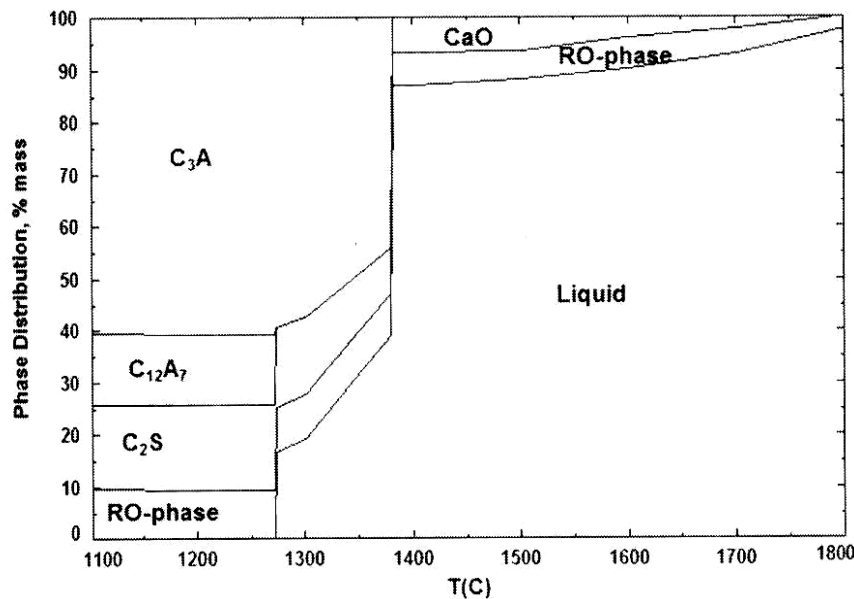
شکل 1: ترکیب فازی سرباره S1.



: 2

شکل

ترکیب فازی سرباره S2.



:3

شکل

ترکیب فازی سرباره S3.

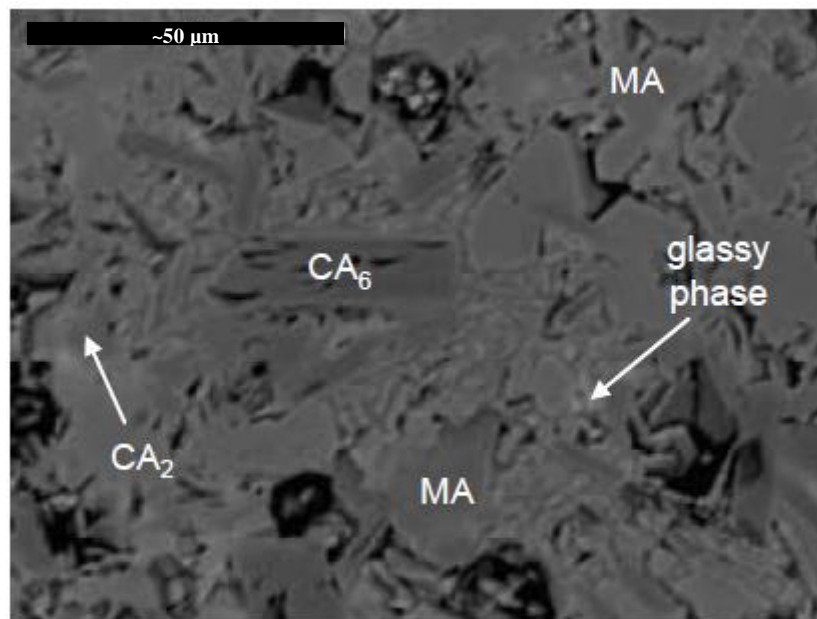
به دلیل بالا بودن میزان FeO، اکتیویته اکسیژن برای سرباره S1 به طور بخصوص قابل توجیه است. بنابراین محاسبات در تعادل با آهن مایع انجام شد. دیاگرام ها نشان می دهند S2 و S3 عمدتاً شامل آلومینات های کلسیم (به ترتیب C₃A و C₁₂A₇)، C₂S و یک فاز RO (وستیت منیزیم به همراه 7-10 درصد اکسید آهن) می باشند. S1 که اسیدی ترین سرباره مورد بررسی است که شامل اسپینل، فاز RO و C₂S و همچنین ملیلیت¹، C₃MS₂ و یک فریت آلومینا کلسیم در دماهای پایین می باشد.

4-2- ریز ساختار نسوزها پس از تست سرباره

شکل 4 یک تصویر Backscattered SEM از ریز ساختار جرم C3 را در تماس با سرباره S1 نشان می دهد. فاصله نقطه آنالیز شده 1 mm از منطقه واکنش سرباره و ماده نسوز است. فازهای پدیدار شده از منطقه واکنش سرباره و ماده نسوز است. فازهای پدیدار شده از منطقه واکنش سرباره و ماده نسوز است. مقدار نسبتاً زیادی اسپینل (MA) و مقدار کوچکی فاز شیشه ای می باشد. مقدار بالای اسپینل در زمینه نشان از مقاومت خوردگی بالای آن در مقابل این گونه سرباره می باشد. جرم C1 رفتار مشابه با C3 در مقابل سرباره S1 نشان می دهد. مقادیر زیادی اسپینل در نزدیکی منطقه واکنش نسوز/سرباره وجود دارد. به دلیل ترکیب شیمیایی، جرم C2 حاوی

¹ melilite

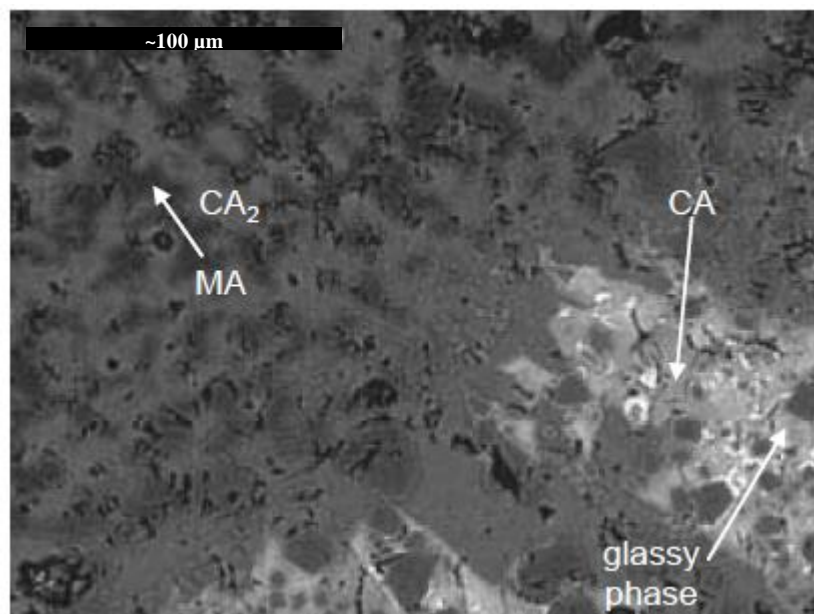
کمترین میزان اسپینل و در نتیجه مقادیر بالاتر کلسیم آلومینات (CA_6/CA_2) شناسایی شد. ریز ساختار منطقه واکنش جرم C3 و سرباره S2 (شکل 5) یک لایه پیوسته CA_2 را نشان می دهد. اسپینل در درون ساختار CA_2 قرار گرفته که باعث وجود کریستالهای کوچکتر در مقایسه با شکل 4 شده است. اسپینل در مقادیر کمتر و به طور غیر همگن پخش شده است.



تصویر

شکل 4:
SEM

Backscattered جرم C3 در تماس با سرباره S1، حاشیه پایین عکس نزدیکترین منطقه به سطح داغ آجر است.

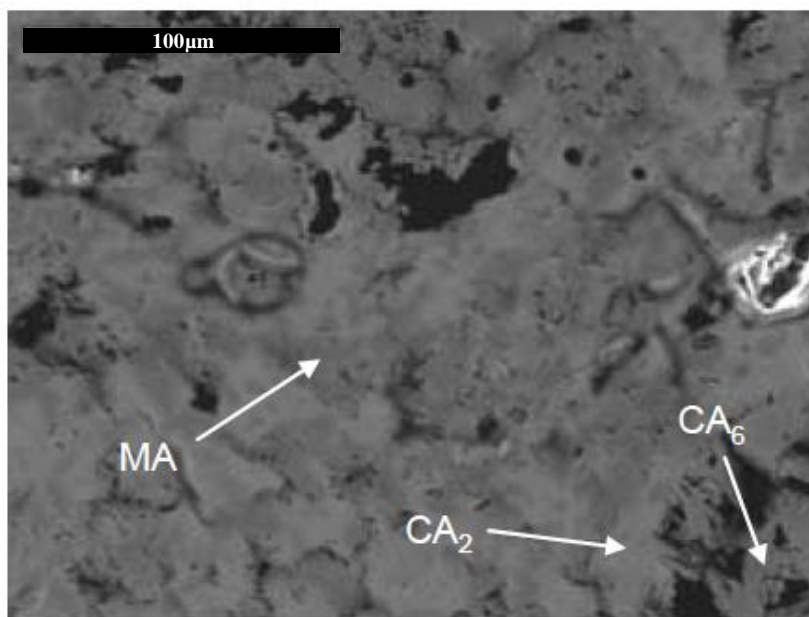


اره S2،
است.
دیگر هم

شکل 5: ت
حاشیه
رفتار مخ

قابل مشاهده بوده است. بطور کلی سه جرم در منطقه واکنش نسوز

با سرباره S2 تشکیل مقادیر بالاتر آلومینات کلسیم داده اند که نشان می دهد سرباره S2 مخرب تر از سرباره S1 می باشد. در شکل 6 جرم C3 در تماس با S3 نمایش داده شده است. حمله سرباره های غنی از CaO تشکیل CA_2 ، CA_6 و اسپینل را به همراه دارد. در این مورد به نظر می رسد در مقایسه با مثال های قبل فاز اسپینل در ساختار تجزیه پذیرتر باشد و CA_2 فاز اصلی زمینه ر



اره S3،
باشد.

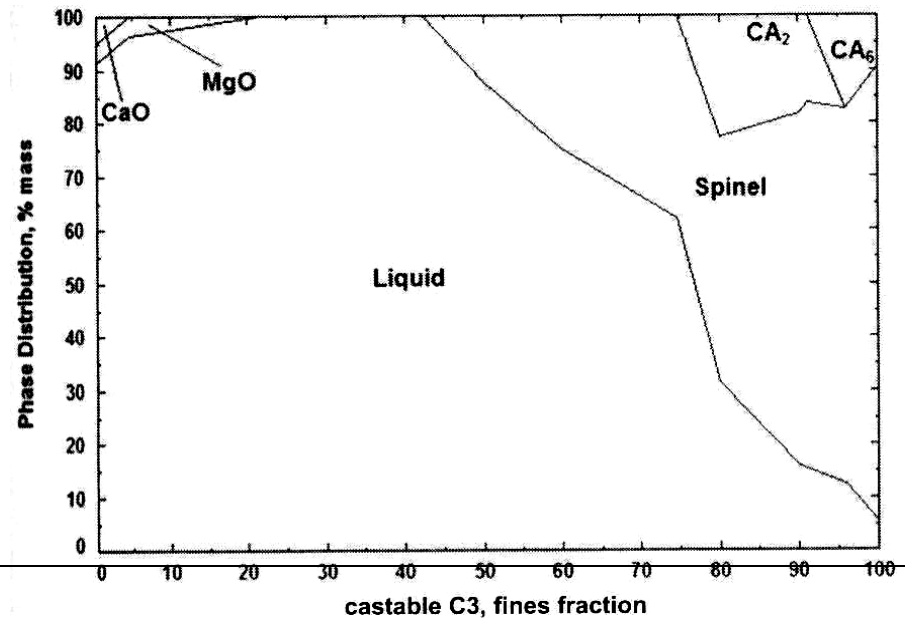
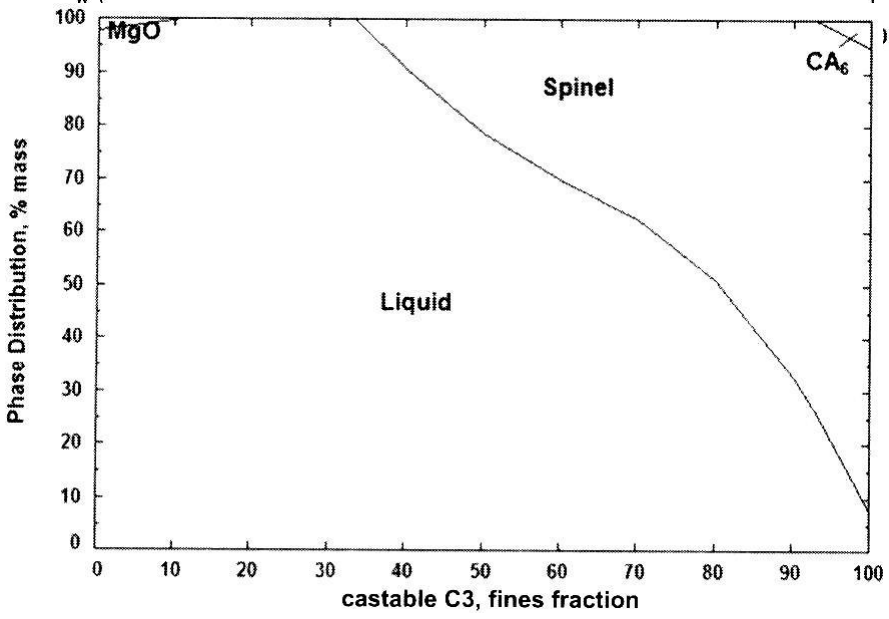
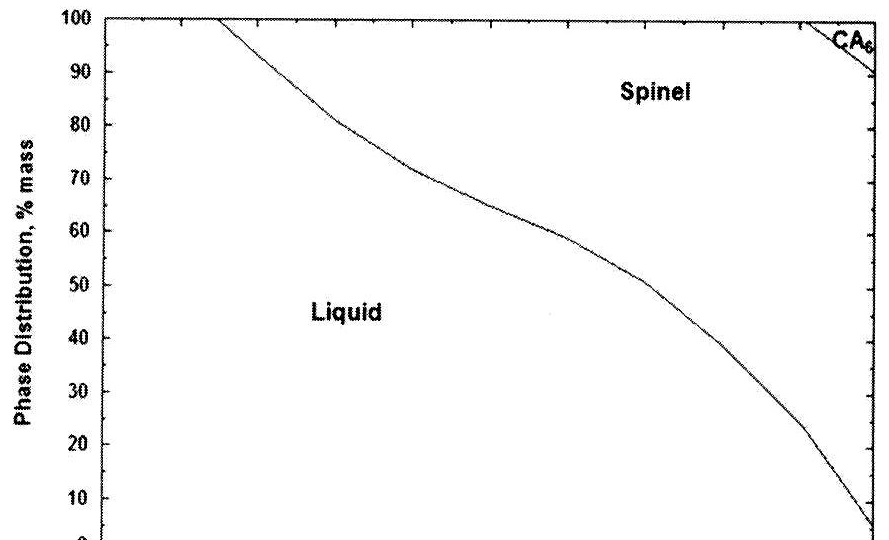
شکل 6:
حاشیه

مقادیر آلومینات کلسیم شناسایی شده بیشتر از سرباره S2 است. نتیجه این که بازی ترین سرباره ظاهراً مخرب ترین رفتار را در مقابل کلیه جرمهای بررسی شده داشته است.

3-4- بررسی ترموشیمی تحولات بین نسوز و سرباره

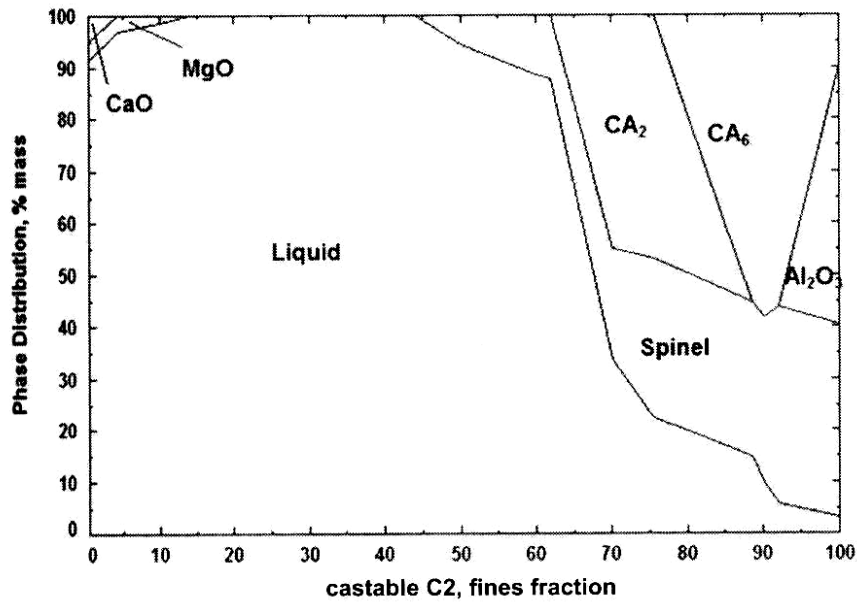
شکل های 7 تا 9 توزیع فازهای محاسبه شده را به عنوان تابعی از درصد وزنی نسوز در کل وزن سرباره و نسوز در $1620\text{ }^{\circ}\text{C}$ نشان می دهد. برای مثال 0% نشان دهنده ترکیب یک سرباره خاص و 100% نشان دهنده ترکیب نسوز می باشد. نتایج محاسبه شده صحت مشاهدات مینرالوژی را تایید می کند. خوردگی سرباره ها با افزایش بازیسیته آن ها از S1 تا S3 افزایش پیدا می کند. در تماس جرم C3 و سرباره S1، تشکیل اسپینل در 14/8% شروع می شود و به تشکیل CA_6 در 90/8% می رسد. بنابراین 85/5% سرباره نیاز است تا به طور کامل جرم C3 را حل کند. اسپینل همیشه آخرین فازی است که در سرباره ها حل می شود که نشان می دهد اسپینل اصلی ترین عامل مقاومت خوردگی است.

با افزایش بازیسته سرباره ها (شکل های 8 و 9) ، میزان مورد نیاز سرباره برای حل کردن جرم ها کاهش می یابد یعنی اسپینل در سرباره های پر CaO زودتر خورده می شود.



شکل 9: دیاگرام تعادل سرباره S3 /جرم C3.

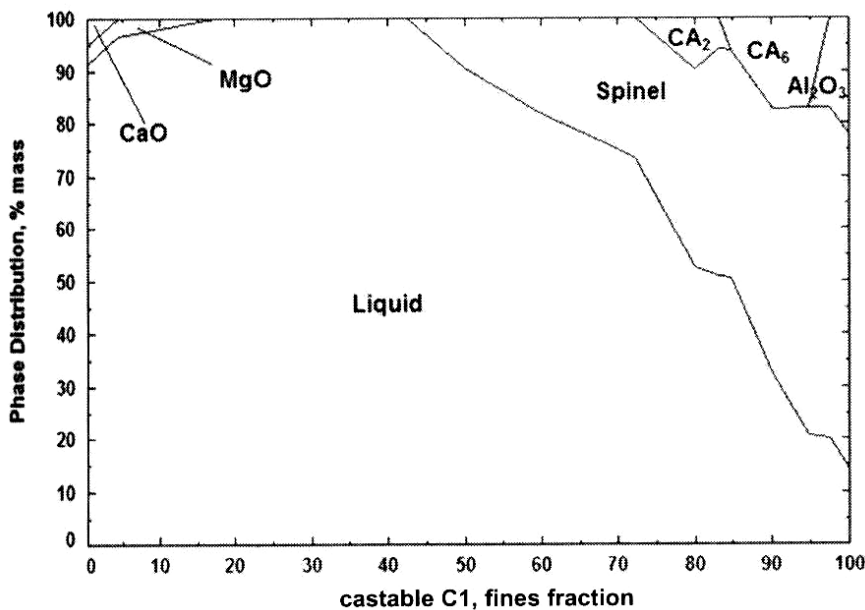
شکل های 10 و 11 رفتار گرمهائی C1 و C2 را در تماس با بازی ترین سرباره یعنی S3 نشان می دهند. برای C2 (حاوی اسپینل پایین تر)، میزان کلسیم آلومینات ایجاد شده ماکزیمم است. هرچند از آنجا که آلومینات های کلسیم حضور دارند، میزان مذاب در تعادل با فازهای جامد نسبتاً پایین تر است.



شکل 10:

دیاگرام تعادل سرباره S3 /جرم C2.

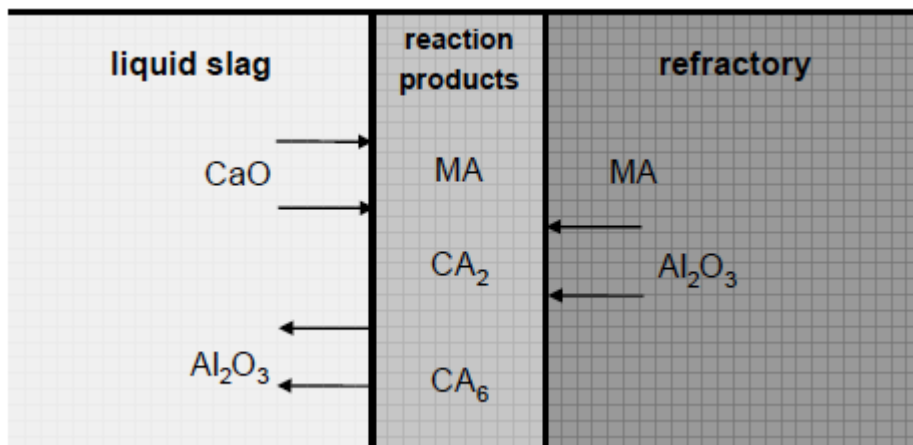
شکل



شکل 11: دیاگرام تعادل سرباره S3 / جرم C1.

4-4- تشریح مکانیزم سایش

مکانیزم سایش جرمهای آلومینا اسپینل با سرباره های پاتیل



های فولاد سازی به صورت شماتیک در شکل 12 آمده است.

شکل 12: شکل شماتیک مکانیزم سایش.

از آنجائیکه سرباره در Al_2O_3 حل نمی شود یک شیب از سطح نسوز به سمت سرباره بوجود می آید. به علاوه نفوذ CaO از سرباره به سمت سطح نسوز اتفاق می افتد. به این صورت که در حین سرویس دهی، یک میان-لایه جامد تشکیل می شود که مقدار آن به سرعت جریان سرباره نسبت به آستر بستگی دارد. اگر سرعت سرباره پایین باشد انحلال Al_2O_3 به صورت غیر مستقیم و از طریق میان لایه و تشکیل آلومینات کلسیم اتفاق می افتد. در صورتی که حرکت سرباره سریع تر باشد، رشد انحلال Al_2O_3 از محصولات واکنش بیشتر شده که اگر از رشد واکنش با CA_2 و CA_6 به ترتیب بیشتر باشد، انحلال مستقیم Al_2O_3 می تواند پیش بینی شود.

5- نتیجه گیری

نشان داده شد که فاز اسپینل مسئول اصلی مقاومت خوردگی جرمهای آزمایش شده است، بنابراین این جرمها با مقادیر بالاتر اسپینل مقاومت خوردگی بهتری نشان می دهند. تشکیل لایه های آلومینات کلسیم تاثیر مثبتی روی مقاومت خوردگی دارد چون این لایه ها از انحلال مستقیم Al_2O_3 در سرباره جلوگیری می کند. سرباره S3 که از CaO و MgO اشباع است مخرب ترین رفتار را در مقابل جرمهای مورد بررسی نشان می دهد.

6- مراجع

- [1] Korgul P, Wilson DR, Lee WE. Microstructural analysis of corroded alumina-spinel castable refractories, *Journal of the European Ceramic Society*, 17 (1997) 77-84.
- [2] Melcher F, Reiter V, Harmuth H. Investigations of refractory/slag equilibria, *Calphad XXXVI*, Pennsylvania 2007.