

اثر اندازه ذرات منیزیا بر مقاومت به خوردگی جرم‌های ریختنی کم سیمان سیستم آلومینا - منیزیا

محمد باوند وندچالی^۱، ایمان منصوریان^۲، مهران غفاری^۳

^۱دکتری مهندسی مواد، سرامیک

^۲دانش آموخته مهندسی مواد، سرامیک، شرکت فرآورده‌های نسوز ایران

^۳دانشجوی دکتری، پژوهشگاه مواد و انرژی کرج

چکیده

در پژوهش حاضر به منظور بررسی نقش اندازه ذرات منیزیا بر مقاومت به خوردگی جرم‌های ریختنی سیستم آلومینا - منیزیا، یک نوع جرم ریختنی کم سیمان (۴٪) بر پایه آلومینای تبولار با سه دانه‌بندی مختلف منیزیا ($45\mu\text{m}$ ، $75\mu\text{m}$ و $150\mu\text{m}$) تهیه گردید. سپس تست مقاومت به خوردگی با استفاده از نوع سرباره EAF و BOF در دمای 1650°C انجام شد. همچنین به منظور بررسی روند تشکیل فاز اسپینل و نقش اندازه ذرات منیزیا بر تحولات فازی در ریزساختار، مطالعات فازی به روش آنالیز اشعه ایکس صورت پذیرفت. نتایج حاصل بیانگر آن بود که رفتار خوردگی جرم‌های ریختنی آلومینا - منیزیا بشدت وابسته به اندازه ذرات منیزیا و چگونگی روند تشکیل فازهای اسپینل در اثر واکنش میان ذرات منیزیا و آلومینا از یک سو و تغییرات ایجاد شده در ریزساختار در اثر ماهیت فازهای تشکیل شده در زمینه و خواص دیرگداز از سوی دیگر است.

کلمات کلیدی: دیرگداز، جرم‌های ریختنی، آلومینا- منیزیا، اسپینل، خوردگی.

مقدمه

در طی چند سال اخیر، نوآوری‌های صورت گرفته در صنعت فولاد به منظور تولید فولادهای تمیز و با کیفیت بالا موجب شده است تا فرآیند فولادسازی بویژه متالورژی ثانویه در پاتیل‌های LF/VD گسترش یابد، که این امر باعث افزایش زمان تماس سرباره و مذاب فولاد با آستر لایه‌کاری دیرگداز در یک اتمسفر خورنده گردیده است [۱]. لذا تولیدکنندگان و محققین مواد دیرگداز را بر آن داشته است تا با حرکتی همگام نسبت به تولید دیرگدازهای مناسب و با عمرکاری ایده‌آل در این شرایط سخت کاری اقدام نمایند. در طی چند سال اخیر دیرگدازهای منولیتیک به‌ویژه جرم‌های ریختنی آلومینایی حاوی اسپینل سیستم آلومینا - منیزیا بواسطه خواص مناسب نشأت گرفته از مقاومت شیمیایی بالای اسپینل در برابر مذاب و سرباره‌های فولادسازی به خوبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲ و ۳]. از سوی دیگر خواص مناسب این دسته از جرم‌های ریختنی همچون مقاومت به خوردگی بالا و پایداری مناسب در برابر شوک‌های مکانیکی - حرارتی به علت حضور فاز اسپینل، باعث کاربرد گسترده این دسته از دیرگدازها در صنایعی همچون صنایع فلزات غیر آهنی و سیمان نیز گردیده است [۴]. جرم‌های ریختنی آلومینا - منیزیا عموماً از دو جزء اصلی آلومینا و منیزیا تشکیل شده‌اند که فاز اسپینل به‌صورت تشکیل درجا (in-situ) و در اثر واکنش میان منیزیا با آلومینا در زمینه دیرگداز و یا به‌صورت افزودنی از پیش سنتز شده در سیستم وجود دارد [۵]. اسپینل از پیش سنتز شده به‌صورت ترکیبات غیراستوکیومتری غنی از منیزیا (MgO-rich) و یا غنی از آلومینا (Al₂O₃-rich) قابل دستیابی است که استفاده از اسپینل غنی از آلومینا بواسطه قابلیت جذب یون‌های خورنده Fe و Mn سرباره در داخل ساختار کریستالی و کاهش سیالیت سرباره باعث افزایش مقاومت در برابر نفوذ و خوردگی می‌گردد. نتایج حاصل از تحقیقات نشان داده است که استفاده از ذرات منیزیا و ایجاد اسپینل درجا در زمینه جرم‌های ریختنی سیستم آلومینا - منیزیا می‌تواند باعث افزایش مقاومت در برابر نفوذ سرباره و سرشکن شدن حرارتی - مکانیکی گردد. منیزیای افزوده شده با ذرات ریز آلومینا در زمینه دیرگداز در دماهای بالا واکنش داده و باعث ایجاد فاز و اتصال اسپینل در ساختار دیرگداز می‌گردد [۶]. علاوه بر این استفاده از منیزیا می‌تواند منشأ بروز مشکلاتی همچون جریان‌یابی پائین و یا گیرش سریع جرم بواسطه ضعف هیدراتاسیون منیزیا نیز گردد. علاوه بر این انبساط حجمی ناشی از هیدراتاسیون منیزیا می‌تواند باعث ترک خوردگی در حین فرآیند خشک شدن جرم بویژه در تولید قطعات پیش ساخته گردد. علاوه بر موارد فوق واکنش تشکیل اسپینل همراه با انبساط حجمی حدود ۵-۷٪ است که در صورت عدم کنترل آن باعث ایجاد تنش‌های مکانیکی در ساختار دیرگداز و کاهش خواص استحکامی می‌گردد [۷]. از اینرو یکی از مهمترین نکاتی که در طراحی جرم‌های اتصال اسپینلی سیستم آلومینا - منیزیا بایستی مدنظر قرار گیرد، نوع و ویژگی‌های منبع منیزیا اعم از خلوص و اندازه ذرات و دانه‌بندی آن است که نقش اساسی در مراحل آماده سازی جرم دیرگداز و

خواص نهایی آن ایفا می‌کند. از اینرو در مقاله حاضر سعی شده است تا نقش اندازه ذرات منیزیا به عنوان یکی از اجزاء اصلی، بر روند تشکیل فاز اسپینل و رفتار خوردگی جرم‌های ریختنی کم‌سیمان سیستم آلومینا-منیزیا مورد بررسی قرار گیرد.

روش تحقیق

در پژوهش حاضر به منظور بررسی تأثیر اندازه ذرات منیزیا بر مقاومت به خوردگی جرم‌های ریختنی آلومینا - منیزیا، اتصال اسپینلی از منیزیا ی چینی با خلوص ۹۷٪ و در سه دانه‌بندی $45\mu\text{m}$ ، $75\mu\text{m}$ و $150\mu\text{m}$ استفاده شده است. جرم‌های ریختنی آلومینا - منیزیا با در نظر گرفتن q معادل 0.26 (بر اساس مدل تراکمی Alfred) طراحی شده‌اند. از آلومینای تبولار (Alcoa, France)، سیمان سکار ۷۱ (Kerneos, France)، آلومینای راکتیو (Indal chemical business, India) و میکروسلیس (شرکت فروسیلیس ایران) به عنوان مواد اولیه استفاده شده است. همچنین افزودنی پلی‌کربوکسیلات اثر به میزان ۰/۲ درصد وزنی به عنوان دیسپرزانت مورد استفاده قرار گرفته است (جدول (۱)). سه بچ با استفاده از فرمولاسیون طراحی شده بر اساس ۳ دانه‌بندی منیزیا (۰-۴۵، ۰-۷۵ و ۰-۱۵۰ میکرون)، بر اساس روش استاندارد تهیه گردید. پس از توزین هر یک از مواد مورد استفاده، اختلاط توسط میکسر Hobart و شکل‌دهی در قالب‌های خاص و به کمک میز ویریه انجام شد. نمونه‌ها پس از نگهداری به مدت ۲۴ ساعت در دمای 60°C ، به مدت ۲۴ ساعت درون خشک‌کن با دمای 110°C قرار داده شدند. به منظور آماده ساختن استوانه‌ها جهت سوراخ‌کاری، نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای 1000°C مورد عملیات حرارتی قرار گرفتند و پس از آن بر روی هر کدام از آنها سوراخی به قطر ۳۰mm و عمق ۳۵mm ایجاد گردید. آزمایش خوردگی با استفاده از دو نوع سرباره سنتزی مدل کوره قوس الکتریکی EAF و مدل کنورتر اکسیژنی BOF با نسبت‌های متفاوت بازسیسته که آنالیز آنها در جدول (۲) آمده است، به مدت ۳ ساعت در دمای 1650°C درون کوره گازی قرار گرفتند. همچنین به منظور بررسی روند تشکیل فاز اسپینل و شناسایی سایر فازهای تشکیل شده در دمای آزمایش، مطالعات فازی به روش آنالیز پراش اشعه X (XRD) صورت گرفت.

نتایج و بحث

در شکل‌های (۱) و (۲) به ترتیب تصاویر مربوط به مقطع برش هر یک از نمونه‌ها پس از آزمایش خوردگی نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌گردد در اثر واکنش سرباره با هر یک از نمونه‌ها، مقاطع مختلفی در فصل مشترک واکنشی دیرگداز/سرباره تشکیل و باعث تغییرات در نمونه‌ها گردیده است. مقایسه ظاهری نمونه‌ها نشان می‌دهد که میزان نفوذ سرباره به داخل دیرگداز در نمونه‌های قرار گرفته در معرض سرباره مدل EAF دارای مقدار نفوذ بیشتری است. در حالی که میزان خوردگی در

برابر سرباره BOF بیشتر از نمونه‌های قرار گرفته در برابر سرباره EAF است. نکته قابل توجه در میزان متوسط نفوذ سرباره در نمونه‌ها است که با افزایش اندازه ذرات منیزیا میزان نفوذ در نمونه‌های خورده شده با سرباره‌های مدل EAF و BOF افزایش یافته است. در شکل‌های (۳) و (۴) به ترتیب نمودارهای مربوط به میزان نفوذ و میزان خوردگی نمونه‌ها تحت اثر واکنش با هر یک سرباره‌های مدل EAF و BOF نشان داده شده است. همانگونه که در نتایج کمی حاصل از اندازه‌گیری میزان خوردگی و نفوذ نیز نشان داده شده است، با افزایش اندازه ذرات منیزیا، میزان نفوذ سرباره و خوردگی در نمونه‌ها افزایش یافته است. از سوی دیگر میزان خوردگی در برابر سرباره BOF در هر سه نمونه بیشتر از خوردگی در برابر سرباره EAF است. یکی از کلیدی‌ترین نکات در طراحی جرم‌های ریختنی در سیستم آلومینا-منیزیا، انتخاب منبع منیزیا و نقش آن در مراحل مختلف آماده‌سازی جرم، عملیات حرارتی، خشک کردن و پخت جرم است. اندازه ذرات منیزیا، خلوص و واکنش‌پذیری آن در شکل‌گیری فاز اسپینل درجا از موارد بسیار مهمی است که بایستی همواره مدنظر قرار گیرد [۶]. در واقع با افزایش اندازه ذرات منیزیا بواسطه کاهش سطح مخصوص واکنشی میزان اسپینل درجا تشکیل شده کاهش یافته و میزان انبساط کلی در سیستم افزایش می‌یابد. این روند در شکل (۵) مشاهده می‌گردد که با افزایش دما میزان انبساط خطی پایدار افزایش یافته و در دمای پخت 1600°C بیشترین میزان انبساط برخلاف دمای پخت 1300°C مربوط به نمونه حاوی منیزیا درشتتر (AM150) بوده و با کاهش اندازه ذرات منیزیا میزان انبساط کاهش می‌یابد. این رفتار را می‌توان به تشکیل حفره‌های بزرگ ناشی از تشکیل فاز اسپینل درجا و بواسطه دیفوزیون یونهای Mg^{2+} نسبت داد که این مکانیزم توسط محققین دیگری همچون Nakagawa [۷] و Kiyota [۸] نیز مورد تأکید قرار گرفته است. مکانیزم تشکیل اسپینل در جرم‌های ریختنی سیستم آلومینا-منیزیا به اندازه ذرات منیزیا بستگی دارد. بر اساس تئوری واکنش و زمانی از ذرات ریز منیزیا استفاده می‌شود، تشکیل فاز اسپینل اساساً بواسطه نفوذ و واکنش ذرات منیزیا بداخل ذرات آلومینا صورت می‌پذیرد، در حالیکه با افزایش اندازه ذرات منیزیا و استفاده از ذرات درشت منیزیا در فرمولاسیون دیرگداز، فاز اسپینل می‌تواند در اثر نفوذ یونهای Al^{3+} بر روی سطوح ذرات منیزیا نیز تشکیل گردد. از سوی دیگر در صورت استفاده از ذرات درشت منیزیا و در مقایسه با نمونه‌های حاوی ذرات ریزتر منیزیا، سرعت بالاتر نفوذ یونهای Mg^{2+} در مقایسه با یونهای Al^{3+} ، باعث تشکیل حفرات در محل اولیه ذرات منیزیا شده که این امر باعث افزایش میزان تخلخل در ریزساختار دیرگداز می‌گردد [۹]. در نتیجه افزایش میزان نفوذپذیری در نمونه‌ها در اثر افزایش اندازه ذرات منیزیا (شکل (۳)) را می‌توان به افزایش تخلخل در سیستم نسبت داد. در واقع با افزایش اندازه ذرات منیزیا، علاوه بر کاهش میزان انبساط در دمای 1600°C و همچنین کاهش دمای تشکیل فاز اسپینل، میزان تخلخل در سیستم دیرگداز کاهش و میزان نفوذپذیری به تبع آن کاهش می‌یابد. همچنین با کاهش اندازه ذرات منیزیا دمای تشکیل فاز اسپینل

به دماهای کمتر کاهش یافته و از اینروست که در شکل (۵) بواسطه تشکیل میزان بیشتر اسپینل، انبساط مشاهده شده در نمونه AM45 بیشتر از دو نمونه دیگر در دمای 1300°C است. این روند را در آنالیز XRD نمونه‌ها در دماهای 1600°C – 1100°C نیز می‌توان مشاهده نمود که پیک‌های مربوط به منیزیا واکنش نکرده در نمونه حاوی ذرات درشت‌تر منیزیا (AM150) بر خلاف نمونه AM45 در دمای 1300°C قابل مشاهده است و تنها با افزایش دما به 1600°C در هر سه نمونه اثری از پیک‌های مربوط به حضور منیزیا قابل مشاهده نیست (شکل (۶)). علاوه بر موارد فوق با افزایش اندازه ذرات منیزیا و کاهش سطح مخصوص واکنش و کاهش قابلیت واکنش‌پذیری آن با ذرات آلومینا در جهت تشکیل اسپینل درجا، باعث ایجاد ترک‌های ریزی در ریزساختار دیرگداز بواسطه عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی منیزیا، آلومینا و اسپینل درجا تشکیل شده می‌گردد، که در کنار بالا بودن انبساط حرارتی بیشتر در دمای 1600°C می‌تواند باعث کاهش مقاومت به خوردگی جرم‌های ریختنی آلومینا- منیزیا گردند. در نتیجه همانگونه که در شکل (۴) مشاهده گردید با کاهش اندازه ذرات منیزیا مقاومت به خوردگی جرم‌های ریختنی سیستم آلومینا- منیزیا بواسطه تخلخل کمتر، نفوذپذیری کمتر و همچنین توزیع یکنواخت‌تر فاز اسپینل تشکیل شده، افزایش می‌یابد. در واقع با استفاده از منیزیا ریزدانه‌تر علاوه بر پایداری انبساطی بهتر، مقاومت به خوردگی بواسطه توزیع یکنواخت‌تر اسپینل در زمینه دیرگداز، افزایش می‌یابد. اما نکته قابل توجه آنست که علی‌رغم آنکه با تشکیل اسپینل درجا در اثر واکنش ذرات منیزیا و آلومینا در جرم‌های ریختنی سیستم آلومینا- منیزیا نقش مثبتی در بهبود مقاومت به خوردگی داشته، اما میزان خوردگی در برابر سرباره BOF بسیار بیشتر از خوردگی در برابر سرباره‌های مدل EAF با نسبت CaO/SiO_2 کمتر است. علت این امر را می‌توان علی‌رغم کلیه مباحث عنوان شده قبلی در رفتار شیمیایی و نقش CaO در اثر واکنش با فازهای آلومینایی و تشکیل فازهای زود ذوب کلسیم آلومینات مطرح کرد. در واقع در سرباره مدل BOF، غلظت بالاتر یونهای Ca^{2+} در سرباره نقش منفی در مقاومت به خوردگی ذرات آلومینا و اسپینل تشکیل شده ایفاء می‌نماید. اما در سرباره EAF به دو دلیل غلظت کمتر یونهای Ca^{2+} از یکسو و جذب یونهای Fe^{2+} و Mn^{2+} و کاهش ویسکوزیته سرباره از سوی دیگر قدرت و نفوذ خوردگی سرباره کاهش یافته (شکل‌های (۳) و (۴)) و جرم‌های سیستم آلومینا- منیزیا مقاومت به خوردگی بالاتری را در مقابل سرباره مدل EAF از خود نشان می‌دهند. البته این در حالیست که با کاهش اندازه ذرات منیزیا و تشکیل بیشتر و یکنواخت‌تر فاز اسپینل در ریزساختار مقاومت به خوردگی بهبود قابل ملاحظه‌ای در مقایسه با نمونه‌های حاوی اندازه ذرات درشت‌تر منیزیا می‌یابد.

نتیجه‌گیری

۱. با افزایش اندازه ذرات منیزیا، میزان انبساط در دماهای بالا در جرم‌های ریختنی سیستم آلومینا - منیزیا افزایش می‌یابد.
۲. افزایش اندازه ذرات منیزیا همراه با کاهش مقاومت در برابر نفوذ و خوردگی در برابر سرباره‌های فولادسازی است.
۳. مقاومت به نفوذ جرم‌های ریختنی سیستم آلومینا - منیزیا در برابر سرباره‌های مدل BOF بیشتر از سرباره مدل EAF بوده، در حالی که مقاومت به خوردگی کمتری در برابر سرباره مدل BOF دارند.

مراجع

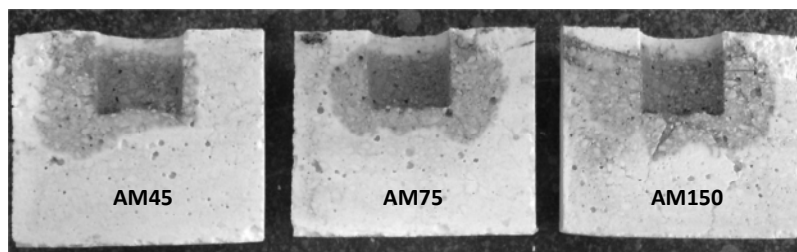
- [1] A.R. Studart, V.C. Pandolfelli, J. Gallo, "Dispersants for High-Alumina Castables", Am. Ceram. Soc. Bull. 81(4), 2002, pp. 84-89.
- [2] M. Schnabel, A. Buhr, R. Exenberger, C. Rampitsch, "Spinel: In situ versus performed-clearing the myth", Refractories worldforum 2(2), 2010, pp. 87-93.
- [3] S. Mukhopadhyay, P.K. Das Poddar, "Modified in situ spinel-alumina castables", Ceramics-Silicate 48, 2004, pp. 100-109.
- [4] S. Zhang, W.E. Lee, "Spinel-containing refractories", Refractories Handbook, Marcel Dekker Inc., 2004, pp. 215-258.
- [5] M.A.L. Brulio, D.H. Milanez, E.Y. Sako, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli, "Expansion behavior of cement bonded alumina-magnesia refractory castables", Am. Ceram. Soc. Bull. 86 (12), 2007, pp. 9201-9206.
- [6] Z. Nakagawa, N. Enomoto, I. Yi, K. Asano, "Effect of corundum/periclase sizes on expansion behavior during synthesis of spinel", UNITECR'05 Proceeding, 2005, pp. 379-386.
- [7] Y. Kiyota, "Reduction of permanent linear change of Al₂O₃-MgO-castables", UNITECR'07 Proceeding, 2007, pp. 546-549.
- [8] M.A.L. Brulio, M. Rigaud, A. Buhr, C. Parr, V.C. Pandolfelli, "Spinel-containing alumina-based refractory castables", Ceram. Int. 37, 2011, pp. 1705-1724.

جدول ۱. درصد مواد مورد استفاده در فرمولاسیون جرم طراحی شده

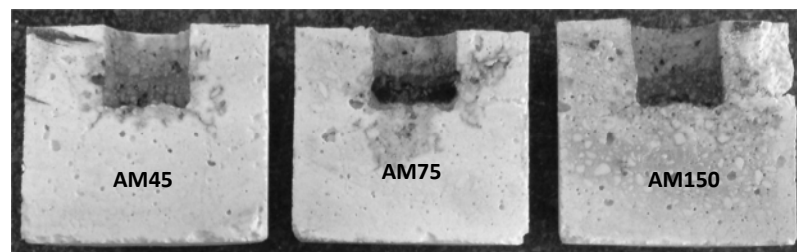
AM150	AM75	AM45	نمونه ماده اولیه
	٪۸۲		آلومینای تبلار
	٪۷		آلومینای راکتیو
	٪۴		سیمان
		٪۶	منیزیا، - < 45µm - < 75µm - < 150µm
٪۶	٪۶		
	٪۱		میکروسلیس
	٪۰/۲		پلی کربوکسیلات اتر
	٪۵/۳		آب

جدول ۲. آنالیز شیمیایی دو نوع سرباره مورد استفاده در آزمایش خوردگی

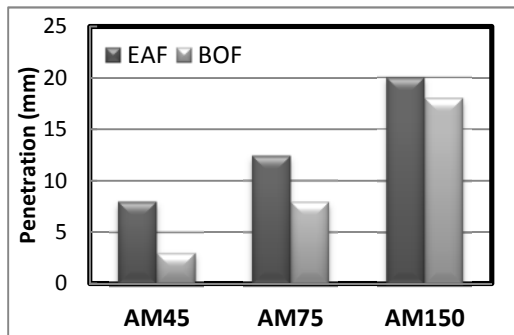
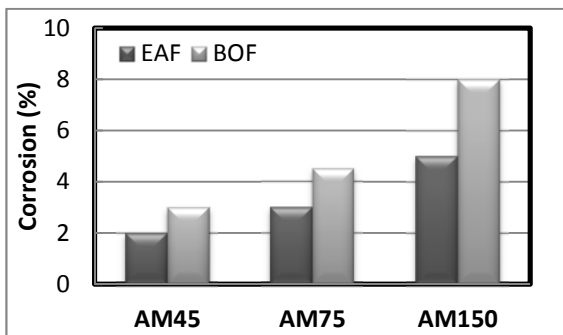
Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	C/S	نوع سرباره
۲۰/۸	۲۶	۳۳/۹	۵	۸/۲	۲/۳	۱/۳	مدل EAF
۱۱/۵	۲۰/۶	۴۹/۸	۳/۵	۱۰/۵	۱/۸	۲/۴۱	مدل BOF



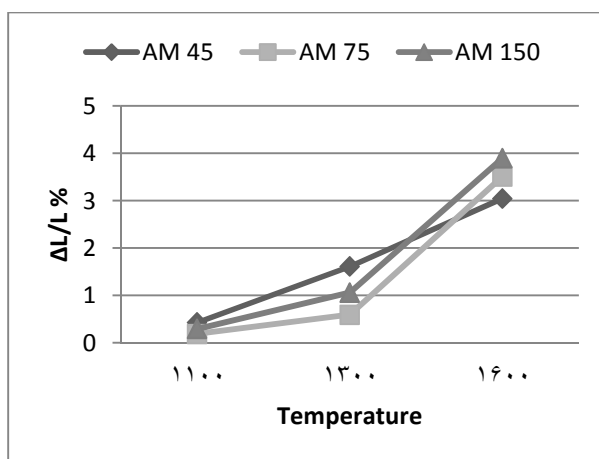
شکل ۱. مقطع برش نمونه های خورده شده در برابر سرباره مدل EAF.



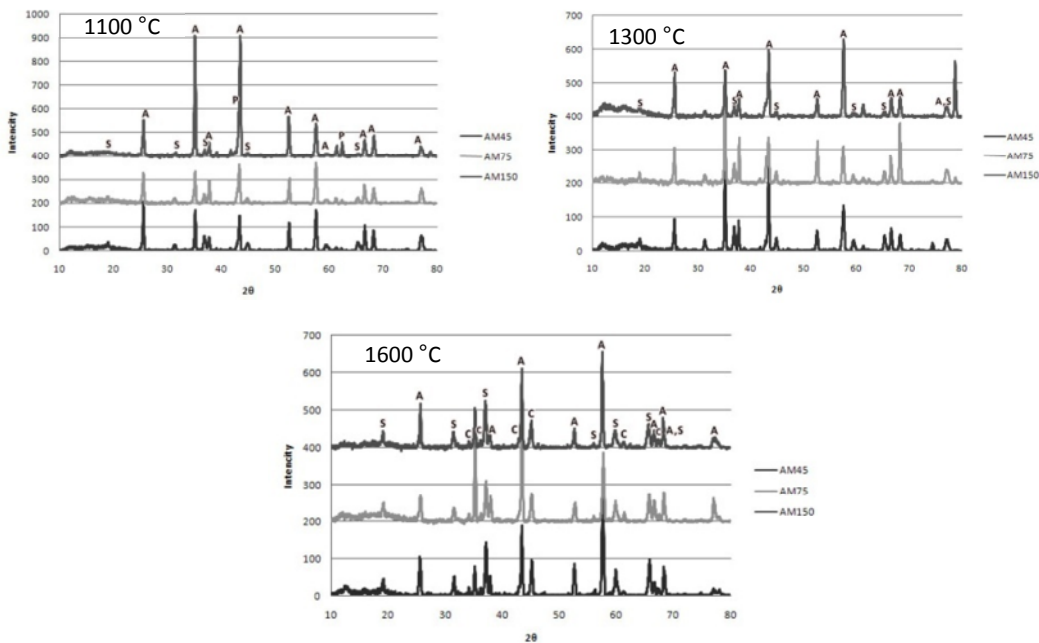
شکل ۲. مقطع برش نمونه های خورده شده در برابر سرباره مدل BOF.



شکل ۳. تغییرات میزان نفوذ سرباره در نمونه‌ها. شکل ۴. میزان خوردگی نمونه‌ها در برابر دو نوع سرباره.



شکل ۵. تغییرات طولی پایدار نمونه‌ها در دماهای مختلف.



شکل ۶. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پخت شده در دماهای مختلف، S: اسپینل، P: پریکلاس، A: کوراندوم.