

خوردگی در نسوزها (بخش سوم)

محسن امین

(رئیس واحد تحقیقات فرآورده های نسوز پارس)

علی حبیبی

(کارشناس واحد تحقیقات فرآورده های نسوز پارس)

تبخیر در شرایط خلا

در فرآیند های متالورژیکی ، نسوزها اغلب در شرایط خلا همانند کوره های ذوب خلا و ناقل های گاززدایی خلا مورد استفاده قرار می گیرند . در این موقعیت ها ، ترکیبات نسوز در دماهای بالا تبخیر می گردند . سرعت تبخیر به وسیله معادله زیر که به عنوان معادله « لانگمویر » شناخته می شود ، محاسبه می گردد :

$$JL = PL / (2 - MRT)^{1/2}$$

JL : سرعت تبخیر

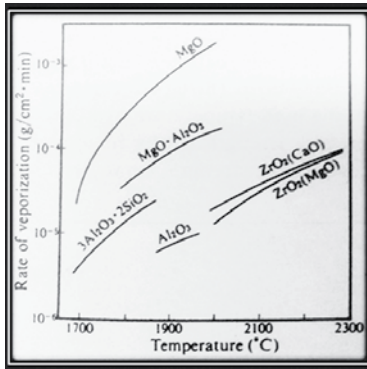
PL : فشار بخار

M : وزن مولکولی بخار

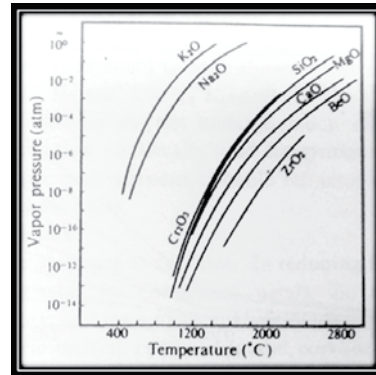
T : دما بر حسب کلوین

R : ثابت گازها

بنابراین هرچه فشار بخار بیشتر باشد ، سرعت تبخیر بیشتر خواهد شد . با توجه به ترکیبات گوناگون در نسوزها محاسبه سرعت تبخیر متناسب با نوع ترکیب و فشار بخار پیچیده خواهد بود . فاکتورهای موثر بر تبخیر شامل درجه خلا ، فشار جزئی فاز بخار ، سرعت متوسط بخار ، سطح ، تخلخل و شرایط سطح کریستال متفاوت خواهد بود . شکل ۱ فشار بخار اکسید های مختلف و شکل ۲ سرعت تبخیر اکسید های مختلف در شرایط خلا را نشان می دهد .

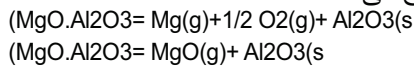


شکل ۲: سرعت تبخیر اکسیدها



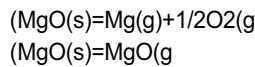
شکل ۱: فشار بخار اکسیدها

همانطور که در معادله زیر مشخص است MgO در شرایط می گردد و Al_2O_3 به صورت جامد باقی می ماند. معادلات زیر این اتفاق را شرح می دهند:



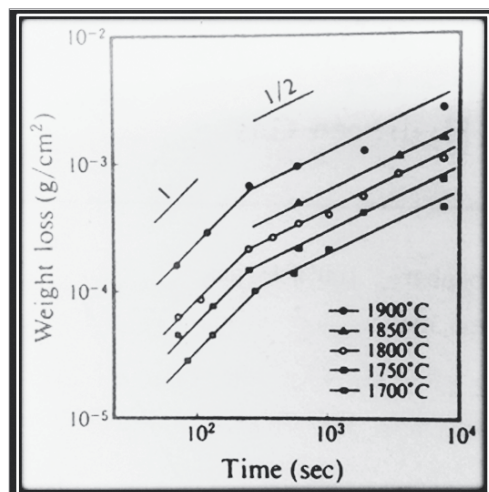
اگر ترکیب فاز جامد و گاز با یکدیگر تفاوت داشته باشد به عنوان « تبخیر غیر هم مقدار » شناخته خواهد شد. به طور کلی نرخ « تبخیر غیر هم مقدار » با گذشت زمان متغیر می باشد.

خلا سریعتر تبخیر می گردد:



در موارد بالا، ترکیب فاز جامد و گاز با هم تفاوتی ندارند که به آن « تبخیر هم مقدار » گفته می شود.

تبخیر هم مقدار با گذشت زمان ثابت می ماند. از طرف دیگر، هنگامی که اسپینل ($MgO \cdot Al_2O_3$) تبخیر می گردد، MgO تنها در دمای مابین ۱۶۰۰ تا ۱۸۰۰ درجه سانتیگراد تبخیر



شکل ۳: تبخیر کریستال تکی اسپینل $MgO \cdot 2.8Al_2O_3$

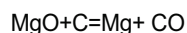
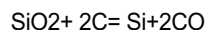
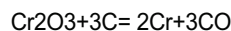
جدول ۱ کاهش وزن نسوز های حرارت داده شده در دمای بالا در شرایط خلا را نشان می دهد. این کاهش وزن در زیرکونیا و آلومینای خالص کمترین مقدار را دارا می باشد. همچنین منیزیا، منیزیا- کروم و نسوز های اسپینلی بیشترین مقدار تبخیر در شرایط خلا را دارند. این در حالیست که نسوز های مولایتی نیز کاهش وزن پایینی دارند:

جدول شماره ۱ تبخیر نسوز در دماهای بالا

نوع ماده نسوز	درصد کاهش وزن (%)	سرعت تبخیر ($10^{-4}g/cm^2.min$)
(Alumina based (99%	0.2	0.2
(Mullite based (72% Al_2O_3 , 24% SiO_2	2.1	1.5
(Spinel based (80% MgO , 16% Al_2O_3	4.8	3.2
(Magnesia based (97% MgO	6.2	5.4
(Magnesia- Chrome based (57% MgO , 20% Cr_2O_3	14	12
(Zirconia based (99% ZrO_2 , 4% CaO	0.15	0.17

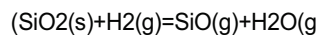
تشدید می گردد. نکته جالب در این مبحث این است که جرم های فسفات باند آلومینایی با ۱۰ درصد SiO_2 کمترین میزان کاهش وزن را نشان می دهند.

در شرایط تصفیه خلا در فولاد سازی، بعضی از ترکیبات نسوز به وسیله واکنش با کربن موجود در فولاد احیا می شود. به خصوص ترکیبات Cr_2O_3 و SiO_2 به راحتی تحت تاثیر شرایط احیا قرار می گیرند و تبخیر این ترکیبات باعث تخریب نسوز خواهد شد. معادلات زیر این واکنش ها را نشان داده است:

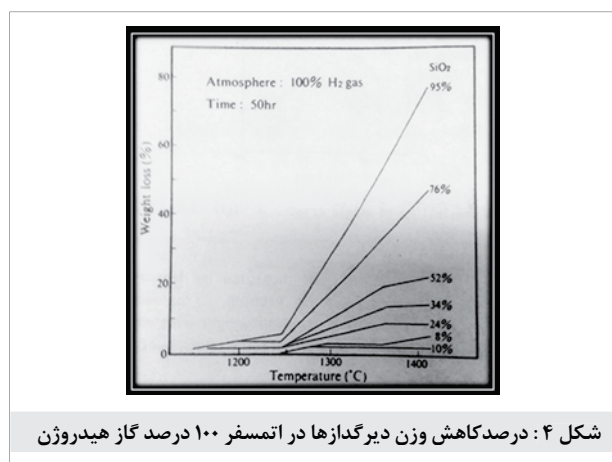


تبخیر به وسیله گاز هیدروژن

هیدروژن به عنوان یک گاز احیایی شناخته می شود. گاز هیدروژن با SiO_2 موجود در نسوز در دمای بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد واکنش کرده و آن را مطابق واکنش زیر تبخیر می کند:



شکل ۴ افت وزن در سیستم $SiO_2-Al_2O_3$ با مقادیر مختلف SiO_2 در اتمسفر هیدروژنی ۱۰۰ درصد همره با افزایش دما را نشان می دهد. کاهش وزن در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد شروع گردیده و در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد



نرخ تبخیر SiO_2 در اتمسفر هیدروژنی با مقدار فشار بخار جزئی هیدروژن متغیر است. همانطوری که در شکل ۵ نشان داده شده است میزان کاهش وزن در اتمسفر در

اتمسفری گه حاوی ۵۰ درصد گاز هیدروژن و ۵۰ درصد گاز نیتروژن است .

سانتیگراد ، کاهش وزنی مشاهده نمی شود . از آنجائیکه جرم های ریختنی در اتمسفر های هیدروژنی احتمال کمتر تخریب دارند ، در واحد های تولید آمونیاک بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند . بدین منظور جرم هایی با مقدار SiO₂ کمتر و مقدار Al₂O₃ بالاتر در این واحد ها مورد استفاده قرار می گیرد .

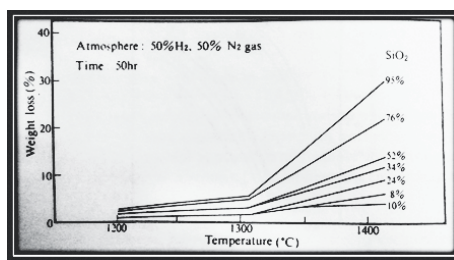
تبخیر فلزات

روی و سرب فلزاتی هستند که مستعد تبخیر هستند . در کوره های احیایی همانند کوره بلند و کوره تصفیه برای فلزات غیر آهنی ، روی و سرب احیا گشته و به صورت بخار در درون ساختار نسوز نفوذ کرده و باعث تخریب آن می گردند . این فلزات با ترکیبات نسوز واکنش کرده و باعث ایجاد ترکیبات دمای پایین می گردند و از طریق ایجاد فاز شیشه باعث کاهش نسوزندگی و مقاومت به خوردگی پایین می گردند .

گاز کلر

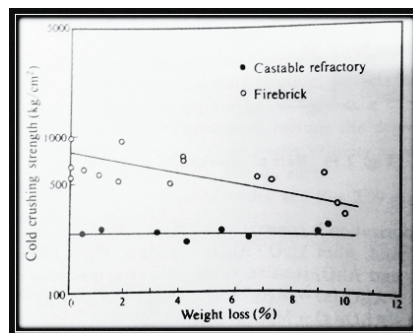
خوردگی به وسیله گاز کلر از طریق شکل گیری کلریدها و سپس تبخیر ، ذوب و گداز آوری شکل گرفته و باعث تخریب بافت نسوز می گردد . در جرم های ریختنی ، اکسید های CaO ، MgO ، Fe₂O₃ و Cr₂O₃ به آسانی با کلر واکنش می کنند .

واکنش بین CaO از سیمان نسوز و کلر (Cl) باعث ایجاد فاز CaCl₂ می گردد که این فاز دارای نقطه ذوب ۷۷۲ درجه سانتیگراد می باشد که باعث تخریب بافت نسوز می گردد . واکنش بین MgO در پلاستر تاندیش و کلر (Cl) باعث تشکیل فاز MgCl₂ با نقطه ذوب ۷۱۲ درجه سانتیگراد می گردد . همچنین CaCl₂ و MgCl₂ هر دو به شدت جاذب رطوبت هستند که پس از سرد شدن نسوز رطوبت را جذب کرده و باعث تخریب بافت نسوز می گردند .



شکل ۵: درصد کاهش وزن دیرگذاها در اتمسفر شامل ۵۰ درصد گاز هیدروژن

شکل ۶ رابطه میان کاهش وزن و استحکام فشاری آجرهای شاموتی پخت شده در دمای ۱۵۸۰ درجه سانتیگراد حاوی ۵۲ درصد SiO₂ که در معرض اتمسفر گاز هیدروژن در دمای بالا را نشان می دهد . چنانچه در این شکل مشاهده می شود ، همزمان با کاهش وزن استحکام فشاری کاهش می یابد .

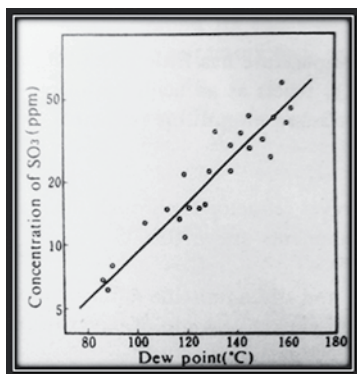


شکل ۶: رابطه میان کاهش وزن و استحکام فشاری سرد در اتمسفر گاز هیدروژن دمای بالا

همچنین در مقایسه آجر شاموتی با جرم ریختنی با همان اگریگیت های مشابه آجر ولی با ۲۵ درصد سیمان آلومینایی تغییر وزنی در مورد جرم های ریختنی دیده نمی شود . همچنین در مورد جرم های ریختنی در اتمسفر ۷۵ درصد گاز هیدروژن و ۲۵ درصد گاز نیتروژن در دمای ۱۳۱۶ درجه

باعث ایجاد سولفات کلسیم و سولفات منیزم خواهد شد که هر دو این فاز های با افزایش حجم باعث تخریب بافت نسوز خواهند شد.

خوردگی در دماهای پایین از طریق واکنش با محلول های اسیدی شکل می گیرد که در این مورد استفاده از جرم های ریختنی مقاوم در برابر اسید ضروری می باشد .

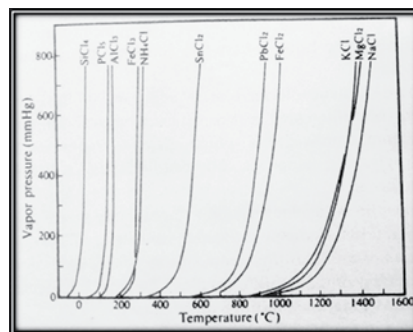


شکل ۸: رابطه بین غلظت SO₃ و نقطه شبنم

در جرم های نسوزی که از سیلیکات سدیم به عنوان بایندر استفاده می گردد ، واکنش میان Na₂O از بایندر و Sox باعث ایجاد Na₂SO₄ خواهد شد . سولفات سدیم باعث پر کردن حفرات نسوز و جلوگیری از نفوذ محلول های اسید خواهد شد . ولی از طرف دیگر باید توجه کرد که سولفات سدیم می تواند ۱۰ ملکول آب را به صورت آب ترکیبی در ساختار خود جذب کند و در طی گرمایش و سرمایش این آب را از دست داده و مجددا جذب نماید و این امر منجر به ایجاد ترک در ساختار نسوز خواهد شد . همچنین باید توجه داشت که سولفات سدیم گاهی به صورت لایه لایه ای در داخل حفرات نفوذ می کند و خود باعث پوسته شدن نسوز خواهد شد .

گاز سولفور

گاز سولفور یا Sx در داخل نسوز نفوذ کرده و باعث تشکیل



شکل ۷: فشار بخار کلریدها

در دمای مابین ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد، Fe₂O₃ با کلر واکنش کرده و فاز FeCl₂ یا FeCl₃ به وجود می آورد که این فاز به آسانی تبخیر شده و باعث تضعیف و تخریب بافت نسوز می گردد.

مشخصه اصلی سطح کلره شده شوره ی سفید روی سطح می باشد.

Al₂O₃ و SiO₂ در برابر گاز کلر مقاومت به خوردگی بالایی دارند ولی نسوز های حاوی CaO برای این محیط ها اصلا مناسب نیستند. بنابراین باید سعی گردد از جرم هایی که درصد CaO پایین دارند یا فاقد CaO هستند استفاده گردد. استفاده از جرم های پلاستیک (بدون سیمان) برای این محیط ها توصیه می گردد .

همچنین نسوز های حاوی کروم به شدت با کلر واکنش داده و باعث تخریب ساختار نسوز می گردند.

گاز Sox

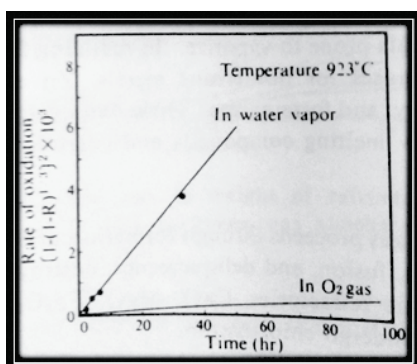
خوردگی نسوز از طریق گاز Sox به دو صورت دما بالا (مابین دمای ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد) و دما پایین (زیر ۲۰۰ درجه سانتیگراد) اتفاق می افتد . به طور کلی واکنش با گاز تر در دمای پایین سریع تر از گاز خشک در دمای بالا می باشد .

در دماهای بالا واکنش میان CaO و MgO از جرم نسوز با Sox

بخار آب

اکسید های CaO و MgO به آسانی با بخار آب واکنش کرده و با ایجاد فاز های $Mg(OH)_2$ و $Ca(OH)_2$ و ایجاد انبساط باعث ایجاد ترک و متورم شدن نسوز خواهد شد و همین ترک ها باعث ایجاد بستر مناسبی برای نفوذ ذوب و سرباره خواهند بود. در عین حال باید از استفاده از نسوز هایی که دارای دولومیت نیمه پایدار هستند خودداری گردد.

همچنین ذکر این نکته ضروری است که کربن یا سیلیکون کاربید نیز با بخار آب واکنش می کنند. چنانچه در شکل ۹ نشان داده شده است سرعت اکسیداسیون در حضور بخار آب به شدت افزایش می یابد.



شکل ۹: سرعت اکسیداسیون SiC در بخار آب در قیاس با اتمسفر اکسیژن

خوردگی در فاز های مذاب و جامد

خوردگی معمولاً از طریق فاز مذاب اتفاق می افتد. خوردگی از طریق واکنش فاز جامد معمولاً به ندرت اتفاق می افتد. یکی از اصلی ترین مثال های خوردگی فاز مایع خوردگی از طریق سرباره می باشد.

خوردگی به وسیله سرباره

سرباره مواد مذابی است که پس از اضافه کردن گداز آور ها برای زدودن ناخالصی ها از سنگ آهن یا مذاب ایجاد می

اکسید های مختلف خواهد شد. در دماهای بالا این نفوذ گاز باعث زینترینگ بیش از حد نسوز خواهد شد و از طرف دیگر در دماهای پایین سولفور در زمینه نسوز رسوب کرده و باعث تضعیف ساختار نسوز خواهد شد.

گاز فلورین

گاز فلورین یا اسید هیدروفلوریک با SiO_2 در نسوز واکنش کرده و باعث ایجاد SiF_4 خواهد شد. SiF_4 به شدت فرار بوده و به آسانی تبخیر می گردد و با خروج Si باعث ایجاد خلخل و فرج و نفوذ و خوردگی بیشتر نسوز خواهد شد. بنابراین در محیط هایی که حاوی فلور و اسید هیدروفلوریک است باید از استفاده از نسوز های حاوی SiO_2 اجتناب نمود. همچنین ترکیبات CaO و MgO با فلورین واکنش کرده و باعث ایجاد CaF_2 و MgF_2 خواهد شد. این دو فاز با ایجاد انبساط باعث تخریب بافت نسوز خواهد شد.

گاز NOx

گاز NO_x خشک در دمای بالا اثر کمی بر روی نسوز دارد ولی در دماهای پایین NO_x با محلول های اسید واکنش کرده و همان اثرات SO_x در مورد این گاز نیز تکرار خواهد شد. بنابراین در این اتمسفر نسوز های مقاوم در برابر اسید استفاده خواهد شد.

ترکیبات اسید بوریک

ترکیبات اسید بوریک در دمای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد با اکثر نسوز ها واکنش کرده و باعث ایجاد ترکیبات زود ذوب و خوردگی نسوز خواهند شد.

اکسیژن

کربن، سیلیکون کاربید و سیلیکون نیتريد در اتمسفری با فشار جزئی اکسیژن بالا به آسانی اکسید می گردند.

گردد. از نقطه نظر متالورژیکی، فلاکس یا گداز آور از ترکیباتی تهیه می گردند که تا آنجائیکه امکان دارد باعث انحلال ناخالصی ها می گردد. ترکیب سرباره به فرآیند تصفیه بستگی دارد. در جدول ۲ ترکیب سرباره های مختلف در کوره قوس الکتریکی، کنورتور و کوره بلند نشان داده شده است. به طور کلی نسبت CaO/SiO_2 را نسبت بازسیته می نامند و معمولا هرچه این نسبت بیشتر باشد خوردگی نسوز بیشتر خواهد بود. بازسته در کوره بلند از کنورتور و کوره قوس الکتریک کمتر می باشد.

جدول شماره ۲، ترکیب شیمیایی سرباره جهت تولید آهن و فولاد

ترکیب شیمیایی	سرباره کوره بلند	سرباره کنورتور	سرباره کوره قوس الکتریکی
SiO_2	۳۰-۳۵	۷-۱۵	۱۵-۲۵
Al_2O_3	۱۰-۲۰	۰/۵-۲	-
MnO	۰/۵-۱/۵	۴-۸	-
MgO	۵-۱۰	۱-۱۰	-
CaO	۳۵-۴۵	۴۰-۶۰	۳۰-۵۰
P_2O_5	۰/۰۲	۱/۵-۳	-
ϵFe	۰/۱-۰/۵	۱۰-۲۸	۱۰-۲۰
ϵS	۰/۷-۱/۲	۰/۰۵-۰/۲	-

در سطح داغ نسوز ایجاد خواهد شد. اگر کربنات سدیم (Na_2CO_3) به سرباره اضافه گردد، فاز نفلیت ($NaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) با نقطه ذوب ۱۵۲۶ درجه سانتیگراد ایجاد خواهد شد.

اگر مقدار FeO در سرباره خیلی زیاد باشد و نسوز بر پایه Al_2O_3 باشد، فاز هرسنیت ($FeO \cdot Al_2O_3$) با نقطه ذوب ۱۴۵۰ درجه سانتیگراد تشکیل خواهد شد.

این فازها در دمای بالا به صورت فاز مایع وجود دارند و از طریق انحلال باعث خوردگی نسوز خواهند شد.

در سیستم های نسوز $SiO_2-Al_2O_3$ ، هنگامی که مقدار سیلیس افزایش می یابد، نفوذ کاهش می یابد، با این حال خوردگی از طریق فرآیند ذوب و انحلال پیش خواهد رفت. با افزایش مقدار Al_2O_3 در نسوز، خوردگی از طریق انحلال

ذکر این نکته ضروری است که در پاتیل در فرآیند سولفور زدایی بازسیته به سرعت افزایش می یابد به خاطر آنکه ترکیباتی همانند CaO و CaC_2 ، $CaCN_2$ به عنوان ترکیبات سولفورزدا به آن اضافه می گردد. در عین حال اگر ترکیبات Na_2CO_3 و FeO ، MnO و CaF_2 اضافه گردد خوردگی به وسیله سرباره تشدید خواهد شد. به طور کلی با افزایش سولفور زدایی مقدار FeO بیشتر خواهد شد.

همانطوری که مشاهده می گردد ترکیب سرباره با توجه به فرآیند تصفیه متفاوت خواهد بود. ترکیب متفاوت سرباره بر انحلال، ویسکوزیته و نفوذ پذیری اثر پذیر خواهد بود.

هنگامی که سیستم نسوز $SiO_2-Al_2O_3$ به وسیله سرباره خورده می شود، فاز آنورتیت ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) با نقطه ذوب ۱۵۵۰ درجه سانتیگراد و همچنین مقدار فاز شیشه

وجود می آید. به همین طریق FeO نیز در اثر اکسیداسیون مذاب فولاد ایجاد می گردد که هر دو باعث ایجاد خوردگی در نسوز خواهند شد.

اکسیداسیون FeO معمولا در سطح مشترک نسوز و مذاب اتفاق می افتد و باعث خوردگی نسوز خواهد شد. بنابراین هرچه مقدار اکسیژن در مذاب فولاد بیشتر باشد، FeO بیشتری تولید خواهد شد.

مقدار اکسیژن در مذاب فولاد بستگی به نوع فولاد تولید شده دارد و بنا بر این درجه خوردگی بستگی به نوع فولاد دارد.

منابع:

1. Technology Of Monolithic Refractories, Akira Nishikawa, 1984
2. AIBA, Y., OKI, K., ARAKAWA, K., SUGIE, M., and WATANABE, T. Taikabutsu, vol. 37. 1985. pp. 434-440.
3. MATSUMOTO, O., ISOBE, T., NISHITANI, T., and GENBA, T. US Patent 4990475, 1991.
4. YAMAGUCHI, A. Taikabutsu Overseas vol. 4. 1984. pp. 32-37.

افزایش خواهد یافت اما مقاومت به نفوذ در پاره ای از موارد کاهش خواهد یافت. با اضافه کردن زیرکون، سیلیکون کربید و کربن به این سیستم مقاومت به خوردگی افزایش خواهد یافت.

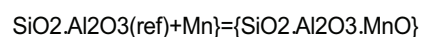
در مورد نسوز های قلیایی انحلال در سرباره کم هست ولی نفوذ پذیری زیاد می باشد. در این نسوز ها فاز های زود ذوبی همانند مونت سیلیت (CaO.MgO.SiO₂) دارای نقطه تجزیه ۱۶۱۰ درجه سانتیگراد، مرونیت (3CaO.MgO.2SiO₂) با نقطه تجزیه ۱۵۷۵ درجه سانتیگراد مشاهده می گردد. این فاز ها از طریق واکنش میان سرباره و زمینه نسوز پدید می آید.

دانه های پریکلاس یا همان MgO در دماهای بالا رشد می کنند و باعث تغییر ساختار نسوز و متراکم شدن آن می گردد. همچنین پریکلاس با FeO و Fe₂O₃ واکنش کرده و باعث ایجاد محلول جامد دما بالا می گردد. همچنین نسوز های دولومیتی در تماس با سرباره FeO و Fe₂O₃ باعث ایجاد فاز زود ذوب فریت کلسیم می گردد.

در نسوز های قلیایی (بازی) منطقه واکنش کرده دارای ضخامت بالایی می باشد و در نتیجه ترک به آسانی در درون نسوز رشد کرده و باعث سرشکن شدن ساختاری می گردد. در مورد نسوز های سیستم CaO-SiO₂ هرچند مقدار نفوذ سرباره اندک می باشد ولی این نسوز های به وسیله سرباره غنی از FeO به آسانی حل می گردند.

خوردگی از طریق مذاب فولاد

اگر مذاب فولاد حاوی آلیاژ Mn بیشتر از حد اشباع باشد، مقدار اضافی Mn با SiO₂ در نسوز واکنش کرده و سپس ایجاد MnO می گردد که باعث خوردگی بیشتر نسوز خواهد شد.



محصول خوردگی (Si)+۲

همچنین MnO از طریق اکسیداسیون مذاب فولاد نیز به