

خوردگی در نسوزها (بخش اول)



صنعت نسوز

The First Specific Periodical
Journal of Refractory Industry

مهندس محسن امین^۱، مهندس علی حبیبی^۲

۱- رئیس واحد تحقیقات فرآورده های نسوز پارس

۲- کارشناس واحد تحقیقات فرآورده های نسوز پارس

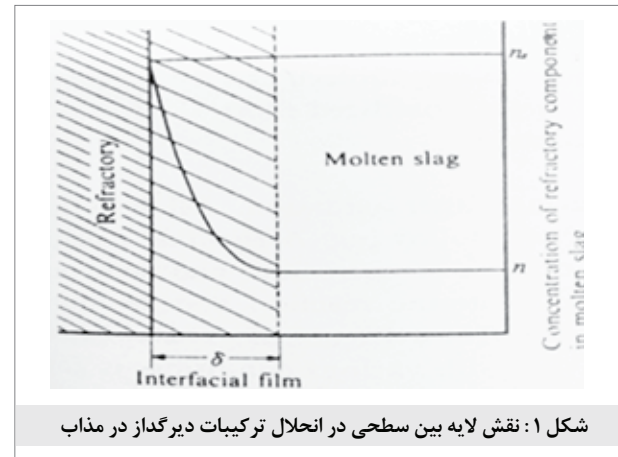
چکیده

خوردگی ممکن است به وسیله مکانیزم هایی همانند انحلال دیرگداز در تماس با مذاب، واکنش و نفوذ گازها، فازهای جامد، نفوذ سرباره در درون خلل و فرج و تغییر ماهیت ناحیه واکنش کرده شکل گیرد. در این نوشتار سعی گردیده است عوامل موثر در ایجاد خوردگی در دیرگدازها مورد بررسی دقیق و موشکافانه قرار گیرد.

۱- خوردگی به دلیل انحلال

در موضوع انحلال دیرگداز از طریق فاز مذاب، می توان به دیاگرام های فازی تعادلی و ترکیب دیرگداز و فاز مذاب مراجعه کرد.

در هنگام استفاده دیرگداز در شرایط واقعی مصرف، سرعت انحلال نسوز نقش مهمی را بازی می کند. هنگامی که دیرگداز در تماس با سرباره یا مذاب قرار می گیرد و حل شدن نسوز در آن آغاز می گردد، گرادیان غلظت در ترکیب دیرگداز چنانچه در شکل ۱ نشان داده شده است نقش مهمی را بازی می کند. لایه مرزی (سطح مشترک سرباره و نسوز) که به صورت لایه δ در شکل ۱ نشان داده شده است، در امتداد دیواره دیرگداز شکل می گیرد. این لایه «سطح مشترک نسوز و سرباره» یا «لایه تحت نفوذ» نامیده می شود.



شکل ۱: نقش لایه بین سطحی در انحلال ترکیبات دیرگداز در مذاب

ترکیبات دیرگداز از این لایه نفوذ کرده و در فاز مذاب حل می گردند. با این حال این لایه در برابر انحلال مقاومت می کند. هنگامی که سرعت انحلال تحت تاثیر این لایه باشد، سرعت خوردگی، سرعت کنترل شده به وسیله انحلال نامیده می شود و به وسیله معادله زیر شرح داده می شود:

$$(n_s - n) \frac{dn}{dt} = \frac{Da}{\delta} \quad \text{معادله ۱}$$

n : غلظت محلول در مذاب

n_s : غلظت اشباع محلول

D : ضریب نفوذ مذاب

A : ناحیه سطح تماس

δ : ضخامت لایه بین سطحی

t : زمان

به عبارت دیگر، گرادیان یا شیب غلظت بزرگتر، به معنای سرعت انحلال بیشتر خواهد بود. همچنین هرچه لایه سطح مشترک بین دیرگداز و سرباره نازکتر باشد، دیرگداز در برابر انحلال و خوردگی آسیب پذیرتر می گردد.

بر اساس معادله ۱، می توان خوردگی را به وسیله y کنترل تفاوت غلظت فاز مذاب کاهش داد. یک مثال را در این زمینه می توان در کوره BOF مطرح کرد. به این صورت که با افزایش غلظت MgO در سرباره، می توان انحلال دیرگدازهای قلیایی حاوی MgO مورد استفاده در BOF را کاهش داد و عمر دیرگداز های مورد استفاده در آن را افزایش داد.

مثال دیگری که در این زمینه می توان مطرح کرد، سرعت خوردگی دیرگداز های سیلیکون کاربید در تماس با مذاب آهن است که هر چه مقدار غلظت عناصر Si و C در مذاب آهن بالاتر باشد، سرعت خوردگی دیرگداز کاهش پیدا خواهد کرد. همانطور که قبلاً ذکر گردید، ضخامت لایه مشترک دیرگداز و سرباره نقش مهمی را در سرعت انحلال بازی می کنند. به صورت کلی، رابطه میان ضخامت لایه مشترک و سرعت انحلال در معادله ۲ آورده شده است:

$$\delta = f(r, Re, Sc) \quad \text{معادله ۲}$$

r : شعاع نمونه

x : طول نمونه

Re : عدد رینولد (xU/v)

v : ویسکوزیته سنتیکی مذاب

Sc : عدد اشمیت (v/D)

U : سرعت نسبی بین نمونه و مذاب

D : ضریب نفوذ

چنانچه دیرگداز در سرباره در حال چرخش باشد، رابطه میان سرعت چرخش و δ مطابق معادله ۳ مطرح می گردد :

$$\delta = 1.61 D^{1/3} \cdot v^{1/6} \cdot W^{1/2}$$

معادله ۳:

V : ضریب ویسکوزیته سنتیکی

W : سرعت چرخش

بنابراین ضخامت لایه مشترک میان دیرگداز و سرباره به تناسب $W^{1/2}$ کاهش می یابد. به عبارت دیگر، اگر سرباره مذاب تحت تلاطم و تکان شدید قرار گیرد، ضخامت لایه مشترک کاهش خواهد یافت.

ویسکوزیته سرباره نیز اثر مهمی بر روی ضخامت لایه مشترک دیرگداز و سرباره دارد. بدین صورت که هرچه ویسکوزیته سرباره کاهش پیدا کند، ضخامت لایه مشترک بین دیرگداز و سرباره نیز کاهش خواهد یافت و به دنبال آن سرعت خوردگی دیرگداز تشدید خواهد شد. همه این عوامل باعث افزایش سرعت انحلال در دیرگداز خواهد می گردد.

همچنین میان سرعت تلاطم و سرعت انحلال رابطه کاملاً مستقیم وجود دارد :

α (سرعت تلاطم) \propto سرعت انحلال

باید توجه کرد که مقدار s به صورت تقریبی مابین ۴/۵ تا ۲/۳ می باشد. حقیقت این است که دیرگدازهایی که بر پایه مواد سیلیسی و زیرکون ساخته می شوند در برابر خوردگی مقاوم هستند که این امر به ویسکوزیته بالای لایه ی سطح مشترک آنها منتسب می گردد. خواص و ویژگی های لایه سطح مشترک، در جایی که سرعت انحلال از طریق سرعت نفوذ در سطح مشترک کنترل می گردد، نقشی مهمی را بازی می کند.

به طور عموم ویسکوزیته سرباره های سیلیسی بالا می باشد و ویسکوزیته سرباره ای که عمدتاً از مواد قلیایی (بازی) تشکیل شده است، کم می باشد. هنگامی که اندازه ساختار یون های Si^{4+} زیاد باشد، سرباره ویسکوزیته بالاتری خواهد

داشت و هنگامی که بخش بزرگی از سرباره از یون های قلیایی تشکیل شده باشد، ویسکوزیته سرباره کاهش خواهد یافت. ذکر این نکته مجدداً ضروری می باشد که «هرچه ویسکوزیته سرباره بیشتر باشد، سرعت خوردگی کاهش خواهد یافت».

FeO ترکیب شیمیایی دیگری است که بر روی ویسکوزیته سرباره اثرگذار می باشد. هرچه مقدار FeO بیشتر باشد، سرباره دارای ویسکوزیته کمتری خواهد بود و در نتیجه سرعت خوردگی بیشتر می گردد.

رابطه میان ویسکوزیته و دمای مذاب مطابق رابطه آرنیوس (۴) می باشد:

معادله ۴: $n = A \exp(-E/RT)$

n : ضریب ویسکوزیته

A : ثابت

E : انرژی فعالسازی جریان ویسکوز

R : ثابت گاز

T : دمای مطلق

هرچه مقدار دما بالاتر باشد، ویسکوزیته سرباره کاهش چشمگیری خواهد داشت که منجر به افزایش سرعت انحلال خواهد شد.

خوردگی ناشی از انحلال، در بخش گرادیان غلظت و لایه سطح مشترک شرح داده شد. در شرایط عملی انحلال دیرگدازها در تحت تاثیر دو پارامتر « نفوذ و واکنش با فاز مذاب » اتفاق خواهد افتاد.

۲- خوردگی ناشی از واکنش

واکنش خوردگی نسوزها، بین فازهای جامد - جامد، جامد- مایع و جامد- گاز اتفاق می افتد.

سرعت خوردگی در واکنش فاز جامد به وسیله واکنش شیمیایی انجام شده در مرزخانه میان فازهای مختلف و نفوذ ترکیبات از طریق لایه واکنش کرده کنترل می گردد.

در بیشتر مواقع سرعت خوردگی از طریق سرعت نفوذ بر

سرعت واکنش بصورت معادله wiebke میباشد که در ادامه آمده است :

$$S = kt^{1/2}$$

معادله ۸:

S : ضخامت لایه اکسید شده

K : ثابت سرعت

t : زمان

با در نظر گرفتن تغییر حجم دانه SiC قبل و بعد از واکنش اکسیداسیون و مشخص شدن کاهش در شعاع دانه ، Jorgensen و همکارانش معادله ای که در ادامه آمده است را از قانون فیک نتیجه گیری کردند :

$$[1 - (1 - R)^{1/3}]^2 = (2\lambda^2/r_0^2) k't$$

معادله ۹:

R : شعاع دانه SiC در واکنش اکسیداسیون

λ : قطر مولکول های در حال نفوذ

r₀ : شعاع (دانه SiC + لایه اکسیدی)

k : ثابت سرعت ویژه

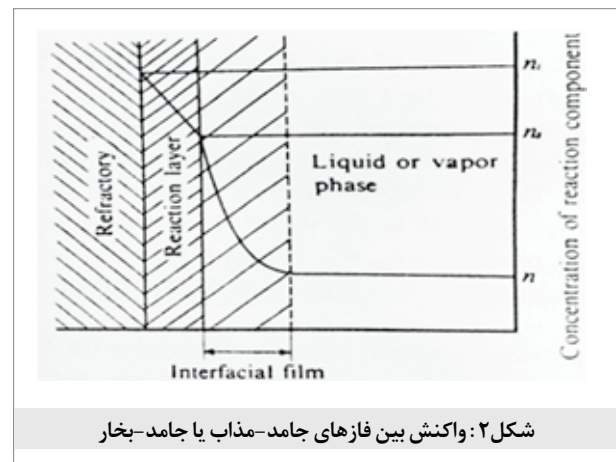
t : زمان

بنابراین «دانه های کوچکتر بصورت تجربی سریعتر اکسید می شوند». طبق معادله آرنیوس تمامی این واکنش ها با بالا رفتن دما سریعتر انجام می شوند. در مبحث خوردگی جهت بررسی ارتباط بین واکنش و فرآیند انحلال در خوردگی دیرگداز ها توسط سرباره شرایط مختلف و معادلات تجربی پیشنهاد گردیده اند. وجود معادلات زیاد شاهد این مطلب است که فرآیند انحلال با شرایط مختلف قابل تغییر بوده و تابع پارامترهای زیادی می باشد.

در عمل مادامیکه دیواره نسوز ضخیم است فرسایش سریعتر اتفاق می افتد. در ادامه زمانی که دیواره به یک ضخامت مشخص رسید فرآیند فرسایش کندتر می شود. طول عمر دیواره دیرگداز بعد از کاهش ضخامت به یک مقدار مشخص افزایش می یابد. با افزایش اتلاف گرمایی، خوردگی نسوز به دلیل تاثیرات سرد شدن کاهش میابد.

کونیگ و همکارانش جهت برقراری تعادل بین اثر انجماد و خوردگی دیواره نسوز در کوره بلند معادله ۱۰ را پیشنهاد دادند:

طبق قانون Fick یا معادله Jander کنترل می گردد. در دیرگداز ها، خوردگی به ندرت بدلیل واکنش فاز جامد خالص اتفاق می افتد. در بیشتر موارد دیرگداز ها به واسطه یک فاز مذاب یا واکنش شکل گرفته در فاز مذاب دچار خوردگی می شوند. بنظر میرسد واکنش فازهای جامد-مذاب و جامد-بخار مکانیزم های مشابهی همانند واکنش فاز جامد داشته باشند. این واکنش ها در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: واکنش بین فازهای جامد-مذاب یا جامد-بخار

سرعت واکنش توسط نفوذ در لایه واکنش، واکنش شیمیایی مابین دیرگداز و لایه واکنش کرده کنترل می گردد.

معادله سرعت واکنش فازی جامد- بخار در ذیل آمده است:

این سرعت واکنش بوسیله نفوذ در سطح کنترل میگردد :

معادله ۵:

$$\alpha = kt$$

که α سرعت واکنش و t زمان است.

در صورتیکه سرعت واکنش بوسیله نفوذ در لایه واکنش کرده کنترل گردد :

معادله ۶:

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} + 2\alpha = kt$$

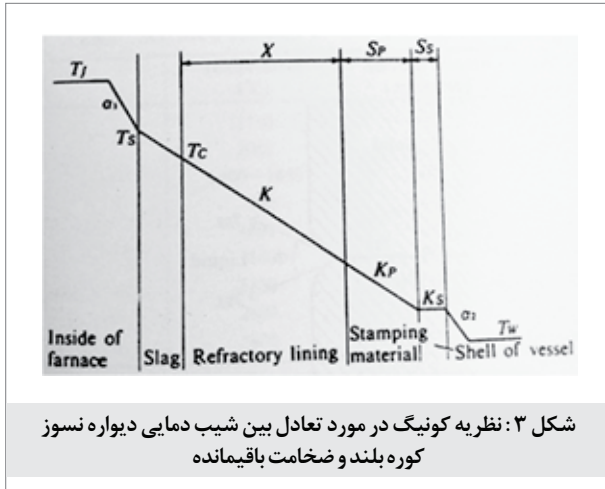
در صورتیکه سرعت واکنش بوسیله واکنش شیمیایی روی

سطح جامد واکنش نکرده کنترل گردد :

معادله ۷:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$$

زمانیکه کاربید سیلیسیم تحت اکسیداسیون قرار میگیرد معادله



شکل ۳: نظریه کونیگ در مورد تعادل بین شیب دمایی دیواره نسوز کوره بلند و ضخامت باقیمانده

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.

معادله ۱۰:

$$X = K [((T_c - T_w / T_f - T_s) * (1/\alpha_1)) - ((1/\alpha_2) + (S_p/K_p) + (S_s/K_s))]$$

X: ضخامت باقیمانده دیرگداز در حالت تعادل

T_c : حداقل دمای واکنش شیمیایی

T_f : دمای کوره

α_1 : ضریب هدایت حرارتی از دیواره به سرباره

α_2 : ضریب هدایت حرارتی از پوسته کوره به سیستم آبگرد

S_p : ضخامت مواد دیرگداز

S_s : ضخامت پوسته کوره

K: هدایت حرارتی دیرگداز

T_w : دمای سیستم آبگرد

T_s : دمای ذوب سرباره

K_p : هدایت حرارتی ماده دیرگداز

K_s : هدایت حرارتی پوسته کوره

سرد شدن باعث به وجود آمدن گرادیان دمایی در دیرگداز می گردد، و زمانی که دمای لایه سطحی بین دیرگداز و سرباره به حداقل دمای واکنش کاهش می یابد، خوردگی متوقف می گردد. معادله کونیگ، ضخامت دیواره دیرگداز را جهت رسیدن به این هدف ارائه می دهد. ضریب هدایت حرارتی دیرگداز فاکتور بسیار مهم و تاثیرگذار در این معادله می باشد.