



بررسی افزایش مقاومت به اکسیداسیون دیرگدازهای منیزیا-گرافیت با اتصال نیتریدی

مه‌دی مهرآذین^۱، امیرعباس نوربخش^۲، سیدعلی حسن زاده تبریزی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، گروه مهندسی مواد، اصفهان، ایران

۳- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، گروه مهندسی مواد، اصفهان، ایران

mehrazinmehdi@gmail.com

چکیده

دیرگدازهای منیزیا-گرافیت، به دلیل خواص مناسب که به طور عمده به حضور گرافیت و اتصال کربنی و تطابق بهینه منیزیا با شرایط فولادسازی ارتباط می‌یابد، کاربرد وسیعی در صنعت فولاد یافته است. از عمده معایب این دسته دیرگدازها، عدم اتصال مناسب در درجه حرارت بالا و مقاومت کم در برابر اکسیداسیون می‌باشد. در کار تحقیقاتی حاضر با استفاده از منیزیا فیوزد، گرافیت و نیتریده کردن سیلیسیم در اتمسفر ازت، فاز نیتریدی تشکیل شود. برای بررسی تشکیل اتصال نیتریدی از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده گردید. همچنین برای بررسی مرفولوژی فاز نیتریدی و تشکیل آن از آنالیز SEM استفاده شد. نتایج نشان ایجاد خواص بهینه مقاومت به اکسیداسیون گرافیت را در حضور فاز فورستريت و نیتريد سیلیسیم ایجاد می‌کند.

واژه‌های کلیدی: منیزیا-گرافیت، نیتريد سیلیسیم، فورستريت، نیتريداسیون، اکسیداسیون

۱- مقدمه

آجرهای منیزیا-گرافیت در قسمت مجرای دمنده پایینی و قسمت پایینی Q.B.O.F مورد استفاده قرار می‌گیرد. دیرگداز منیزیا-گرافیت مقاومت به پوسته ای شدن و مقاومت به خوردگی عالی از خود نشان می‌دهد. طول عمر مجرای دمنده پایینی که معمولاً ضعیف ترین قسمت کنورتور دمش از پایین بوده به مقدار زیادی افزایش یافته است [1].

آجرهای منیزیا-گرافیت به دلیل خواص عالی آن به طور وسیعی در کنورتور و کوره های قوس الکتریکی استفاده شده است. در استفاده از این دیرگداز ضعف هایی دیده می‌شود که بر خواص آن تاثیر منفی بر جای می‌گذارد. در این مورد می‌توان به اکسیداسیون مصرفی و کاهش مقاومت به شوک حرارتی اشاره کرد. از آنجا که اتصال نیتریدی ضمن داشتن تمام خواص اتصال کاربیدی مقاومت مکانیکی گرم و مقاومت به اکسیداسیون بالاتر با تشکیل فاز سیالون برای کاربرد در دماهای بالا ارجحیت دارد [2].



تحقیقات انجام گرفته توسط دیگر محققان نشان می‌دهد که افزایش آنتی اکسیدانهای مختلف مانند Mg, Al-Mg, Si, SiC, Al-Si و... دو هدف اساسی را دنبال نموده است که ابتدا افزایش مقاومت ترمومکانیکی و سپس افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون گرافیت بوده است [3,4,5,6].

آجرهای منیزیا-گرافیت نیازی به پخت ندارد و این در حالی است که دیرگداز منیزیا-گرافیت با استفاده از باند نیتريدی توانسته اتصال بین ذرات منیزیا بوجود آورد. با تشکیل باند نیتريدی به همراه باندهای اسپینلی به دلیل کم بودن ضریب انبساط حرارتی در حضور دیرگداز منیزیا گرافیتی می‌توان ضریب انبساط را در کل نمونه کاهش داد که در این صورت مقاومت به شوک حرارتی و بدنبال آن افزایش عمر دیرگداز را در پی خواهد داشت. در حضور این باند مقاومت به اکسیداسیون مورد توجه بوده است [7].

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد خام مورد استفاده

مواد مورد استفاده جهت ساخت دیرگداز فوق شامل منیزیا فیوزد، گرافیت (چین)، سیلیکون فلزی (Elkem) و چسب کلسیم لیگنوسولفونید می‌باشد. ترکیب و فازهای احتمالی در ساخت دیرگداز منیزیا-گرافیت، طبق دیاگرام منیزیا-نیتريد سیلیسیم در نظر گرفته شده است.

۲-۲- فعالیت های تجربی

در بررسی فرآیند تشکیل اتصال نیتريدی و تاثیر آن بر خواص منیزیا در ابتدا برای دانه بندی استفاده از توزیع دانه بندی به روش آندریازین جهت داشتن بالاترین مقدار دانسیته (فشرده‌گی) در دستور کار قرار گرفت. همچنین با استفاده از این دانه بندی مقدار گرافیت بهینه ۵ درصد وزنی به دست آمد. گرافیت باعث کاهش دانسیته و خواص مکانیکی در دیرگداز منیزیا یابی شده ولی در عمل باعث بهبود مقاومت به ترشوندگی و افزایش شوک پذیری شده است.

پس از اینکه فاز ماتریس MgO-C مشخص شد میزان درصد سیلیکون به صورت ۸-۶-۴-۲٪ افزوده گردید و به میزان ۱٪ وزن ماتریس ترکیب کلسیم لیگنوسولفات به عنوان چسب به بیج افزوده شد و همچنین به میزان ۱٪ نیز آب برای شکل دهی بهتر افزوده شد. ترکیب اصلی با درصدهای مختلف سیلیکون در قالب های فلزی در اندازه های ۲۵*۴۰ میلیمتر با دستگاه پرس تک محور تحت فشار ۱۰۰ بار شکل دهی شد. شکل دهی در دو مرحله پرس انجام گرفت که در صورت وجود هوای حبس شده در بین ذرات، از آن خارج شود. قطعات به دست آمده در دمای ۱۱۰°C در خشک کن خلاء خشک گردید، سپس قطعات در کوره کنترل اتمسفر تحت نیتروژن (N₂) در دمای ۱۴۵۰°C با شرایط تشکیل حرارتی ذیل قرار گرفت. با توجه به اینکه وجود اکسیژن در محیط کوره می‌تواند در منحرف ساختن نتایج تاثیر بسزایی داشته باشد، در این راستا حتما باید از نیتروژن با خلوص ۹۹/۹٪ استفاده کرد و همچنین عاری بودن محیط کوره از اکسیژن در اولویت کار قرار داده شود.

برای بررسی تشکیل اتصال نیتريدی از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و تبدیل فوریه اشعه مادون قرمز (FT-IR) استفاده گردید. همچنین برای بررسی مرفولوژی فاز نیتريدی و تشکیل آن از آنالیز SEM استفاده شد. در نهایت مقاومت به اکسیداسیون نمونه بهینه نیز مورد بررسی قرار گرفت.



۳-۲- نتایج

۳-۲-۱- تعیین مقدار بهینه دانه بندی با استفاده از روابط توزیع آندریازین

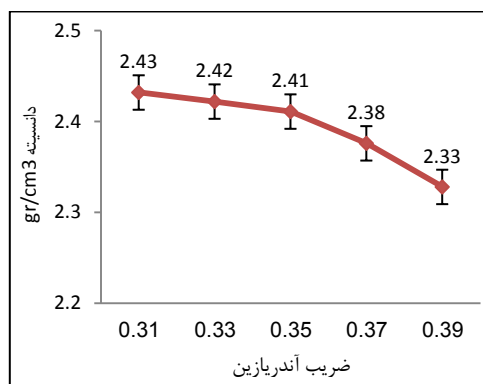
اولین موضوع در به دست آوردن یک بدنه دیرگداز با خواص مناسب، بهینه سازی فشردگی یا بهترین فشردگی ذرات جهت بدست آوردن بالاترین دانسیته خام می باشد.

با توجه به محدوده دانه بندی منیزیا جهت استحصال بهینه فشردگی ابتدا منیزیا مورد استفاده توسط شیکر الک به صورت mm (۰-۱)، mm (۱-۲)، mm (۲-۳) و با استفاده از مش های استاندارد به صورت ریز، متوسط و درشت دانه بندی گردید.

به منظور بررسی فشردگی بهینه مدل آندریازین رابطه (۱) مورد استفاده قرار گرفت.

$$CPFT = (d^n - dmin^n) / (D^n - dmax^n) \times 100 \quad (1)$$

که در آن n تغییرات ضریب آندریازین ۰/۳۹ - ۰/۳۱ در نظر گرفته شد. درصد مقادیر با استفاده از رابطه $\rho = m/v$ دانسیته محاسبه گردید بالاترین دانسیته خام بدست آمده با احتساب ضریب n = ۰/۳۱ برابر ۲/۴۳ g/cm³ می باشد (شکل ۱).



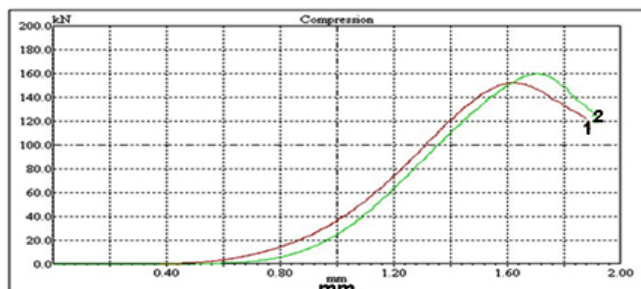
شکل ۱- نمودار تغییرات دانسیته با ضرایب آندریازین ۰/۳۹-۰/۳۱

۳-۲-۲- بهینه سازی میزان گرافیت مصرفی با بررسی استحکام فشاری سرد

برای بررسی میزان گرافیت مصرفی در دیرگداز منیزیا، با استفاده از ترکیب منیزیا که بر حسب ضریب آندریازین بدست آمده بود، به ترکیب مواد اولیه مقدار ۳٪ و ۵٪ گرافیت به فاز ریزدانه (زمینه)، ۱٪ چسب کلسیم لیگنوسولفونیت و نیز ۱٪ آب افزوده شد. سپس در قالبهای فلزی ۵۰ mm و با ارتفاع ۵۰ mm در فشار ۱۰۰ Mpa به صورت دو مرحله پرس شد و در دمای ۱۱۰°C در آن خشک گردید. در این مرحله نمونه های خام مورد آزمایش استحکام فشاری سرد قرار گرفت. نتایج در جدول ۱ و شکل ۲ آورده شده است.

جدول ۱- مقادیر به دست آمده از آزمایش استحکام سرد خام نمونه های ۳ و ۵٪ گرافیت

Sample	Diameter mm	Length mm	Max Load kN	Elastic modulus kN/m ²
3% Graphite	50.400	10.000	152.262	22896.131
5% Graphite	50.100	9.900	159.915	1460.142

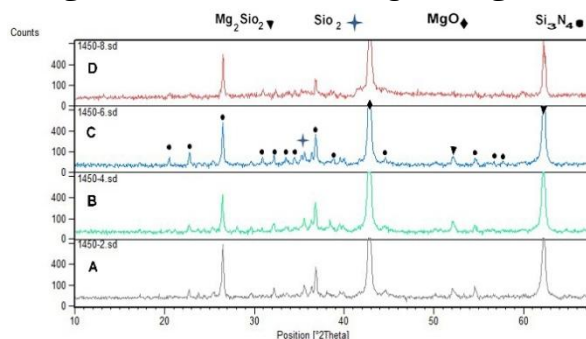


شکل ۲- نمودار استحکام سرد خام نمونه های ۳ و ۵٪ گرافیت

در نتایج به دست آمده از اندازه گیری استحکام فشاری سرد از نمونه ها، گرافیت مصرفی ۵٪ استحکام بیشتری داشته است که به عنوان مقدار گرافیت بهینه در نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت. همچنین انتخاب گرافیت ۵٪ به دلیل ایجاد مقاومت به خوردگی، شوک پذیری، کاهش ترشوندگی و ... بیشتر مورد توجه قرار گرفت. نتایج نشان دهنده این است که در حضور ۵٪ گرافیت، بهترین فشردگی را در بدنه خواهیم داشت.

۲-۳-۳- بهینه سازی اثر مقدار سیلیکون بر تشکیل فاز نیتریدی

با توجه به نمونه های پخته شده در محدوده دمایی 1450°C با درصد های مختلف ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد سیلیکون نمونه ها تحت آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) با لامپ مس قرار گرفت و از نتایج به دست آمده می توان چنین استنباط نمود که فاز نیترید سیلیسیم در تمامی نمونه ها قابل مشاهده می باشد. نتایج این آنالیز در شکل ۳ مشاهده می شود.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس در ۲-۴-۶-۸٪ سیلیکون در دمای 1450°C

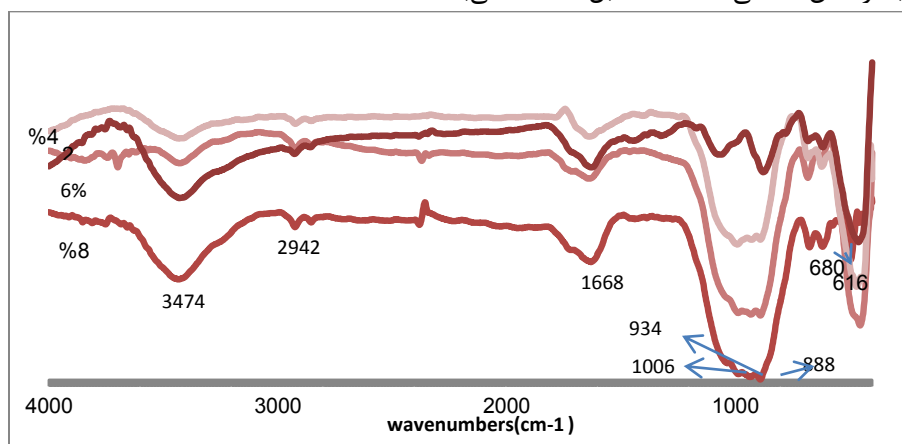
نتایج نشان داد که با افزایش میزان سیلیکون از ۲ به ۶ درصد وزنی میزان شدت پیک مربوط به Si_3N_4 افزایش یافته است ولیکن با افزایش بعدی تا ۸٪ وزنی شدت پیک کاهش می یابد. علت این موضوع می تواند به تشکیل فاز مذاب حاوی سیلیس و منیزیا در درصد های بالای Si ارتباط داده شود. حضور فاز SiO_2 بر روی Si امری قطعی است و لذا تشکیل فاز های زود ذوب اجتناب ناپذیر است.

همراه شدن فاز فورستريت (Mg_2SiO_4) با دیرگدازی مناسب و ضریب انبساط حرارتی بهتر از MgO می تواند باعث تقویت دیرگدازی منیزیای گردد. با توجه به بررسی های XRD، بهینه اختلاط فاز فورستريت و Si_3N_4 در مقدار ۶٪ وزنی Si حادث گردید تشکیل فاز فورستريت و Si_3N_4 در کل باعث کاهش ضریب انبساط و مقاومت به شوک حرارتی گردیده است و همچنین افزایش قابل توجه خواص ترمودینامیکی را نیز به دنبال دارد.

۲-۳-۴- بررسی تشکیل فاز نیتریدی نمونه ها توسط دستگاه FT-IR

با توجه به بررسی های انجام شده بر روی طیف FT-IR نمونه ها، سیگنال 3430cm^{-1} و 1630cm^{-1} به ارتعاشات مربوط به آب ساختاری در نمونه ها نسبت داده می شود. ارتعاشات کششی نامتقارن Si-N-Si را می توان در 987cm^{-1} مشاهده نمود. همچنین ارتعاشات کششی متقارن Si-N-Si در 470cm^{-1} قابل مشاهده است. از طریق مقایسه طیف نمونه با طیف گرفته شده مربوط به MgO می توان ارتعاشات موجود در 682cm^{-1} را به اکسید منیزیم نسبت داد و همچنین سیگنال 1732cm^{-1} تاییدی بر حضور MgO می باشد. در صورت وجود طیف سیلیکون در فرکانس موجود در 1090cm^{-1} توسط ارتعاشات کششی نامتقارن Si-N-Si پوشیده شده است که می توان به سیلیکون نسبت داد. و سیگنال موجود در 888cm^{-1} مربوط به ارتعاشات Si-O نسبت داده می شود.

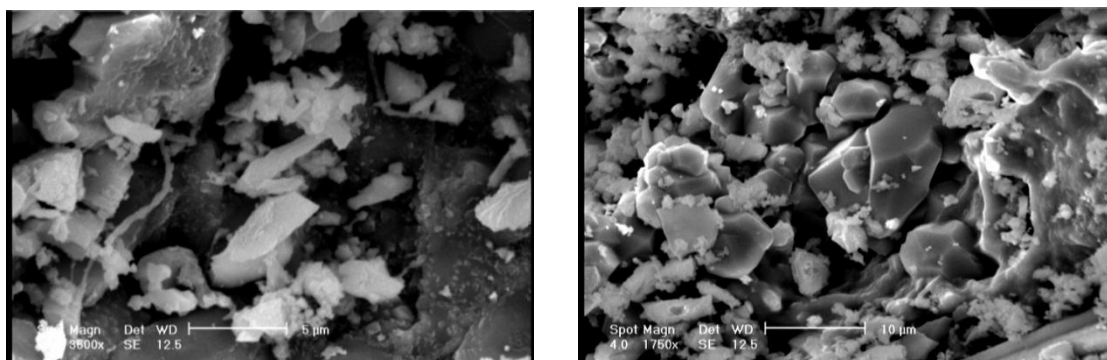
همانطور که در شکل ۴ ملاحظه می شود با افزایش درصد سیلیکون در نمونه اولیه و پخت آن در دمای 1450°C افزایش مقدار پیک Si-N مربوط به ارتعاش کششی Si-N-Si قابل مشاهده می باشد.



شکل ۴- آنالیز FT-IR از نمونه های ۲-۴-۶-۸٪ سیلیکون در دمای 1450°C

۲-۳-۵- بررسی ریزساختار تشکیل فاز نیتریدی در نمونه های بهینه توسط SEM

برای بررسی ریز ساختار زمینه و شناسایی فازهای موثر و همچنین شناسایی موفولوژی فازهای نیترید سیلیسیم از تصاویر SEM نمونه های ۶٪ سیلیکون در دمای 1450°C استفاده گردید (شکل ۵).



شکل ۵- تصویر SEM نمونه شامل ۶٪ سیلیکون و پخته شده در دمای 1450°C ، در حالت الکترون ثانویه

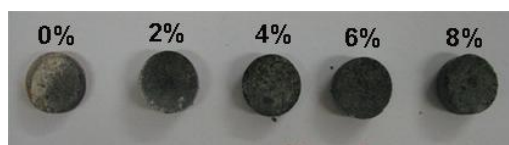
۲-۳-۶- مقاومت به اکسیداسیون در دیرگدازهای منیزیا-گرافیت در حضور فاز نیتريدی

از جمله واکنش‌های مهم صنعتی، واکنش گازهای موجود در اتمسفر با جداره تجهیزات است. این واکنش کارایی تجهیزات را می‌کاهد و ممکن است خسارات زیادی به همراه آورد. در این آزمایش مکانیزم اکسیداسیون دیرگدازهای ۵ درصد وزنی گرافیت حاوی درصد‌های مختلف ۸-۰ درصد در دمای 1000°C تحت اتمسفر اکسیدی بررسی شد.

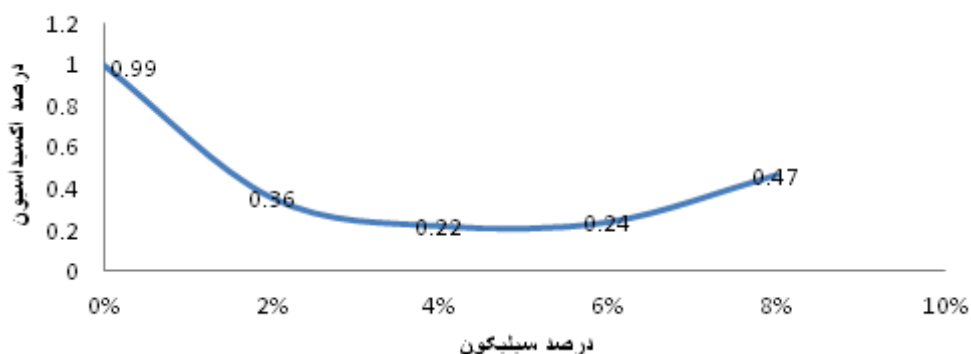
نمونه بدست آمده توسط خشک کن تحت خلاء تا دمای 110°C درجه کاملاً خشک شد سپس با ترازوی با دقت 0.0001 وزن آنها یادداشت و در کوره اکسیدی در دمای 1000°C به مدت یک ساعت قرار داده شد. پس از سرد شدن در داخل دسیکاتور قرار داده گرفت تا رطوبت محیط را بخود جذب ننماید، پس از سرد شدن سریعاً وزن ثانویه آن اندازه گیری شد. تصاویر نمونه‌ها در شکل ۶ آورده شده است. از رابطه ۲ درصد افت وزنی آن را به دست آورده شد. نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است.

$$\%L.O.I = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (2)$$

که در آن A وزن اولیه نمونه قبل از اکسیداسیون و B وزن ثانویه نمونه پس از اکسیداسیون می‌باشد.



شکل ۶- میزان اکسیداسیون گرافیت در درصد‌های مختلف سیلیکون



شکل ۷- میزان اکسیداسیون گرافیت در دمای 1450°C در درصد‌های مختلف سیلیکون

از نتایج تجربی به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش سیلیکون، مقاومت به اکسیداسیون در تشکیل فاز نیتريدی سیلیسیم افزایش پیدا خواهد کرد. با افزایش سیلیکون تا ۶٪ باعث مقاومت به اکسیداسیون گرافیت و با توجه به نتایج آنالیز XRD در مقدار سیلیکون ۸٪ شاهد کاهش فاز نیتريدی می‌باشیم. به همین صورت در نتایج کاهش مقاومت به اکسیداسیون خواهیم داشت. به این ترتیب استنباط می‌شود که به دلیل تشکیل فازهای نیتريدی و فورستريت، فازهای ثانویه با انبساط روبرو شده و باعث بسته شدن حفرات و تخلخل‌های بین ذرات شده و مانع از نفوذ اکسیژن به داخل دیرگداز می‌شود و در نتیجه مقاومت به اکسیداسیون افزایش می‌یابد.



۳- نتیجه گیری

تشکیل فاز نیتریدی در بدنه دیرگداز منیزیا-گرافیتی توسط فرآیند نیتريداسیون سیستم سیلیکون فلزی، به همراه فاز فورستریت می باشد. و با افزایش مقدار سیلیکون و بالطبع آن فاز نیتریدی و با توجه به تشکیل باند واکنشی و مورفولوژی فاز نیتریدی، تخلخل افزایش و دانسیته کاهش می یابد در همین راستا مقاومت به اکسیداسیون با افزایش باند نیتریدی در بدنه دچار کاهش می گردد.

بهینه سازی میزان گرافیت و دانه بندی جهت استحصال بدنه باند واکنشی منیزیا، بدنه منیزیای دانه های منیزیا-گرافیت ضروری می باشد و با توجه به تشکیل فازهای نیتریدی و فورستریت می توان چنین قضاوت نمود که بدنه فوق دارای خواص ترمومکانیکی مناسبی نیز می باشد.

مراجع

[۱] سارا مهشید، تاثیر اندازه منیزیا بر سینتیک اکسیداسیون دیرگدازهای منیزیا-گرافیتی در دماهای مختلف، مجله مواد مهندسی جلد ۱، شماره ۴، آبان ۱۳۸۸

[۲] نعمتی. ز.ع، "دیرگدازهای سرامیکی"، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۲.

[3] Sadmezhaad S. K., Nemati Z. A., Mahshid S., Hosseini S., Hashemi B. " Effect of Al Antioxidant on the Rate of Oxidation of Carbon in MgO-C Refractory" Journal of the American Ceramic Society , Volume 90, Issue 2, pages 509-515, 2007

[4] Yamaguchi A., "Control of oxide Reduction in MgO-C Refractories", Taikabustu overseas, vol. 4. , 1984

[5] Yamaguchi A., Zhanu sh., and et al "Behaviour of antioxidants added to carbon-containing Refractories" Journal Global Development of Refractories proceeding vol.2, 1995

[6] Naef H., Seegar M., "the influence of carbon carriers and Antioxidants on service life of Magnesia Bricks for the oxygen steel converter" , INTERCERAM, SPECIAL ISSUE ,37-40, 1985.

[7] Lange F.F., " Phase Relations in the System Si₃N₄-SiO₂-MgO and Their Interrelation with Strength and Oxidation", Journal of the American Ceramic Society, Volume 61, Issue 1-2, pages 53-56, January 1978