



نقش آنتی اکسیدانهای فروسیلیکون – آلومینیوم در مقاومت به اکسیداسیون و هیدراتاسیون نسوز منیزیا – گرافیت

حمید رضا احمدی موعاری^۱، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۲، زیارتعلی نعمتی^۳، علیرضا آقایی^۴

۴و۱ - پژوهشگاه مواد و انرژی (کرج) ۳و۲ - دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

در این تحقیق، فروسیلیکون به همراه آلومینیوم به عنوان آنتی اکسیدان در دیرگدازهای منیزیا-گرافیت بکار گرفته شد و اثر آنها بر اکسیداسیون و هیدراتاسیون نسوز بررسی گردید. نتایج حاصل نشان داد که انبساط حجمی ناشی از تشکیل فازهای ثانویه در اثر حضور ترکیبات آنتی اکسیدان و جذب اکسیژن و کربن سیستم، نفوذپذیری کاهش یافته و مقاومت به اکسیداسیون و هیدراتاسیون بهبود یافته است. در بین نمونه‌های حاوی فرو سیلیکون - آلومینیوم، نمونه ۴٪ وزنی فروسیلیکون - ۱٪ وزنی آلومینیوم بهترین مقاومت را در برابر اکسیداسیون و هیدراتاسیون از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی: نسوز، منیزیا-گرافیت، آنتی اکسیدان، اکسیداسیون، هیدراتاسیون

مقدمه

نسوزهای منیزیا- گرافیت بدلیل مقاومت در برابر شوک حرارتی و مقاومت به خوردگی بالایی که دارند، بطور وسیع در آستر کنورتورها، پاتیلها و کورههای قوس الکتریکی مورد استفاده قرار میگیرند. ضعف عمده این نسوزها، حساسیت کربن به اکسیداسیون میباشند. گرافیت مورد استفاده در آجرهای منیزیا- گرافیت باعث افزایش شوک پذیری و همچنین با جلوگیری کردن از نفوذ سرباره به داخل آجر (بدلیل تر نشدن توسط سرباره)، باعث بهبود مقاومت به خوردگی نسوز میگردد. اما گرافیت به آسانی توسط اتمسفر اکسید شده و با از بین رفتن گرافیت، آجر خواص مطلوب خود را از دست خواهد داد. بنابراین افزایش مقاومت به اکسیداسیون نسوز MgO-C از اهمیت خاصی برخوردار میباشد چرا که اصلاح و بهبود مقاومت به اکسیداسیون آن بیشتر به منظور افزایش مقاومت به سایش و بالا بردن قابلیت کارکرد آن در مناطق پرسیایش میباشد. آنتی اکسیدانهای متداول که به منظور جلوگیری از اکسیداسیون کربن بکار میروند عبارتند از: آلومینیوم، سیلیکون، آلیاژ Al-Mg، کار بیدها، ترکیبات بور و ترکیبات کمپلکس مثل Al_4SiC_4 و $Al_8B_4C_7$ [۱-۴].

فروسیلیکون علاوه بر اینکه می تواند به عنوان منبعی ارزان و اقتصادی به منظور تأمین سیلیکون مورد استفاده قرار بگیرد در بردارنده آهن نیز می باشد که دارای پتانسیل جذب اکسیژن به منظور جلوگیری از اکسید شدن کربن می باشد. بنابراین می توان از فرو سیلیکون به همراه آلومینیوم به منظور استفاده بهینه از مزیتها و ویژگیهای مثبت آنتی اکسیدانهای مذکور و افزایش مقاومت به اکسیداسیون آجر منیزیا- گرافیت استفاده کرد.

روش تحقیق

ترکیب شیمیایی نسوز MgO-C که در این تحقیق، استفاده شد در جدول (۱) آمده است. مواد اولیه پس از اختلاط، تحت فشار بالایی بصورت آجرهای $120 \times 120 \times 50$ mm پرس شدند و سپس به مدت ۱۸ ساعت در دمای $240^\circ C$ تحت عملیات حرارتی کیورینگ قرار گرفتند تست اکسیداسیون بر روی نمونه های تمپر شده به ابعاد $50 \times 50 \times 70$ mm در دماهای ۱۰۰۰، ۱۳۰۰ و $1600^\circ C$ ، در اتمسفر هوا به مدت ۲ ساعت انجام گرفت عمق لایه دکرپوره شده به عنوان معیار تست اکسیداسیون در نظر گرفته شد. عمق لایه دکرپوره شده و سطح اکسید نشده با دقت یک میلی متر از سطح مقطع نمونه اندازه گیری شد. به منظور تست هیدراتاسیون نمونه هایی به ابعاد $20 \times 40 \times 20$ mm تحت شرایط ۹۸٪ رطوبت و $50^\circ C$ به مدت ۱۴۲ ساعت قرار گرفتند. نتایج بر اساس وضعیت ظاهری و بطور مقایسه ای و تغییرات نسبی وزن نمونه ها گزارش شده است.

نتایج و بحث

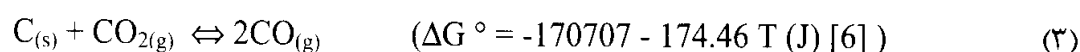
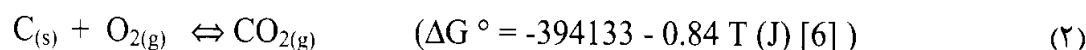
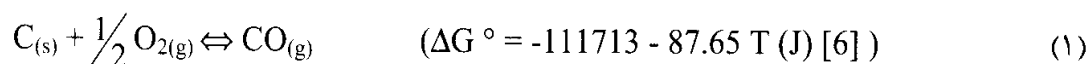
شکل (۱) بیانگر عمق لایه دکرپوره شده نمونه های فروسیلیکون - آلومینیوم را با افزایش دما نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می گردد با افزایش دما میزان عمق لایه دکرپوره شده بیشتر می گردد البته میزان این تغییرات در بیش از دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد محسوس تر می باشد.

جدول (۱): خلوص و ترکیب شیمیایی نسوزهای MgO-C

ماده اولیه	خلوص	00	A0	A1	A3	A5
منیزیای زینتری چینی	٪۹۷ MgO	۰/۸۵	۰/۸۵	۰/۸۵	۰/۸۵	۰/۸۵
گرافیت پولکی چینی	٪۹۵ C	۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۱۵
رزین فنولیک	-	۰/۴	۰/۴	۰/۴	۰/۴	۰/۴
پودر آلومینیوم	> ٪۹۹ Al	۰	۰	۱	۳	۵
پودر فروسیلیکون	٪۷۱/۸۵ Si ٪ ۲۵/۳ Fe	۰	۵	۴	۲	۰

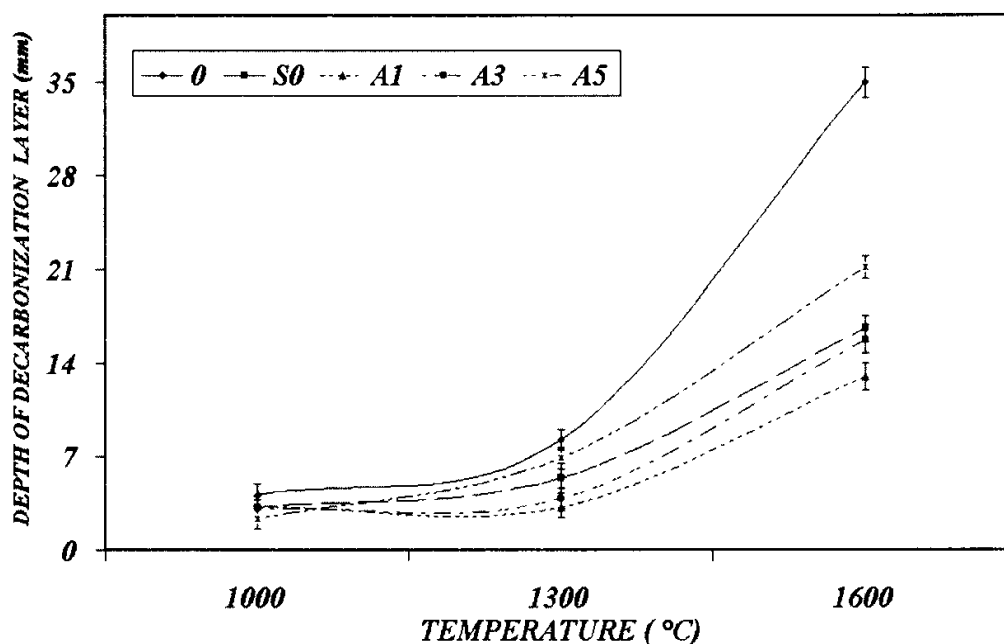
بطور کلی چنین به نظر می‌رسد که مکانیزم کلی اکسیداسیون کربن و گرافیت در نسوزهای حاوی کربن، یک مکانیزم دیفوزیونی است و کنترل‌کننده این مکانیزم، لایه متخلخل دکربوره شده بر روی سطح نسوز می‌باشد بطوریکه بایستی عوامل اکسیدکننده نظیر اکسیژن گازی موجود در محیط از لایه دکربوره شده عبور کرده و پس از اکسید شدن کربن و گرافیت، گازهای ایجاد شده از واکنش اکسیداسیون به بیرون منتقل یابد [۹-۷].

وقتی نسوز منیزیای- گرافیت در اتمسفر هوا تحت حرارت قرار می‌گیرد، کربن موجود در آن شروع به اکسید شدن می‌کند. وقتی کربن اکسید می‌شود، گازهای CO و CO₂ ایجاد می‌شود (معادله‌های ۱، ۲ و ۳).

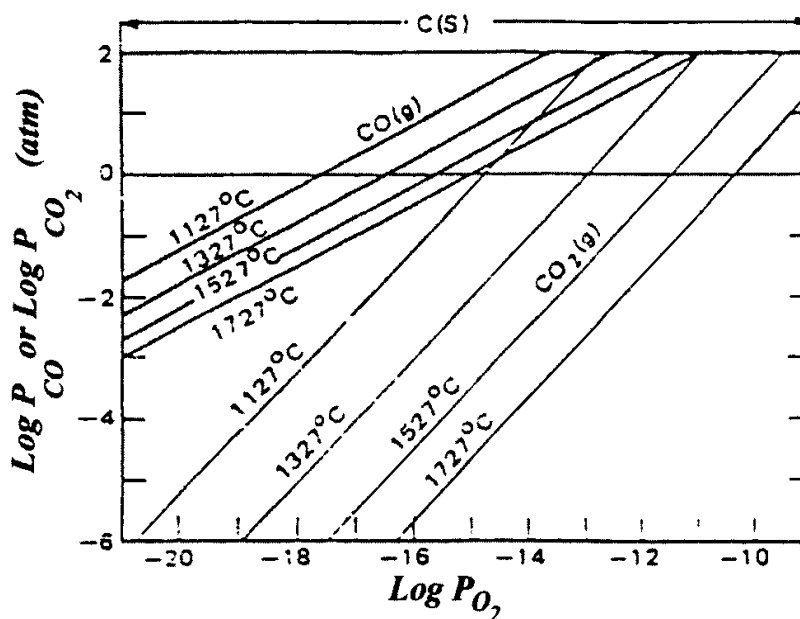


با افزایش دما تنها P_{CO} افزایش می‌یابد و در بیش از دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد CO_(g) تقریباً تمام درون نمونه را در برمی‌گیرد و P_{CO₂} و P_{O₂} به میزان بسیار جزئی درون نمونه وجود خواهند داشت. CO_(g) تولید شده به اطراف و تخلخل‌ها نفوذ کرده و تمام خلل و فرج‌های نمونه را در برمی‌گیرد و P_{CO} تقریباً معادل با فشار کوره و یا اتمسفر نمونه می‌گردد. با توجه به شکل (۲) افزایش ناچیزی در فشار جزئی اکسیژن موجب افزایش P_{CO} به بیش از یک اتمسفر می‌گردد. در چنین شرایطی گاز CO از سطح نسوز خارج می‌شود. این امر موجب می‌گردد که فرآیند اکسیداسیون از سطح نسوز آغاز گردد [۱۷].

در هنگام اکسیداسیون و با کاهش کربن از سطح نمونه به طرف مرکز آن میزان تخلخل افزایش می‌یابد، بطوریکه سبب تشکیل یک ساختار متخلخل در سطح نمونه می‌گردد. عوامل اکسیدکننده بخصوص اکسیژن می‌بایست از این لایه به داخل نفوذ کند تا روند اکسیداسیون همچنان ادامه یابد. بنابراین نفوذ اکسیژن به فصل مشترک واکنش از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با توجه به شکل‌های ۱ و ۲ این فرآیند در نمونه‌های بدون آنتی‌اکسیدان با سرعت بیشتری انجام پذیرفته است و با افزایش دما عمق لایه و سطح اکسید شده نسبت به نمونه‌های آنتی‌اکسیدان‌دار به میزان بیشتری افزایش یافته است.



شکل ۱: عمق لایه دکربوره شده با افزایش دما



شکل (۲): تغییرات فشارهای جزیی گازهای CO، CO₂ با P_{O₂} در مجاورت کربن [۳]

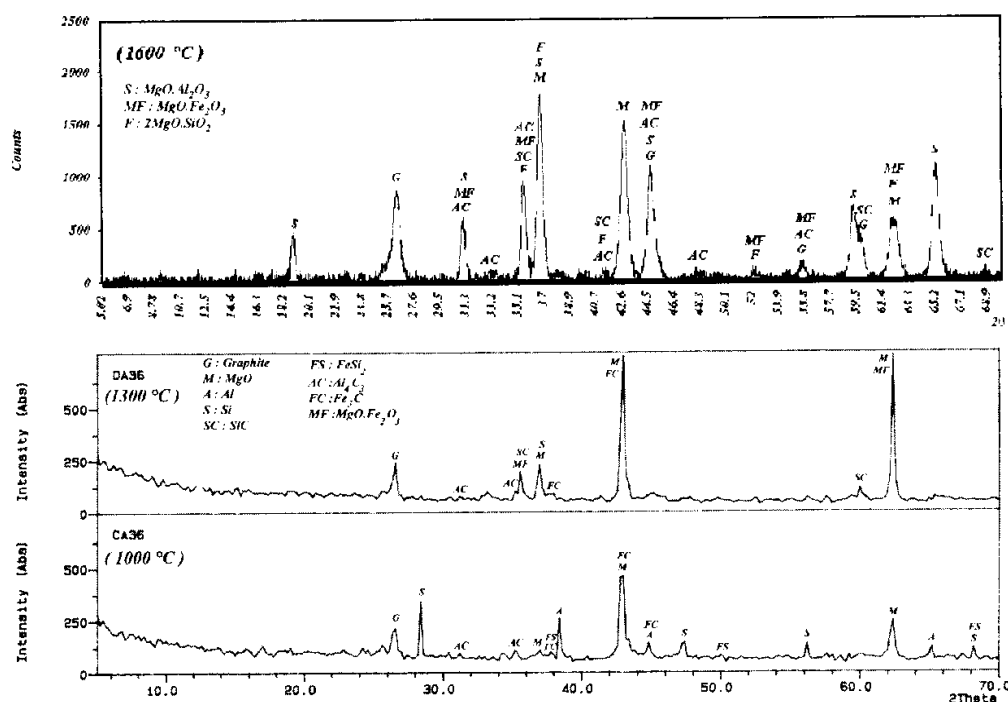
با کاهش تخلخل‌ها در پروسه تولید و با استفاده از آنتی‌اکسیدانها می‌توان مقاومت به اکسیداسیون نسوز MgO-C را افزایش داد که این اثر در شکل (۱) کاملاً مشهود است. با افزایش دما فازهای بخار، ناشی از آنتی‌اکسیدانها تشکیل می‌شوند که به حفره‌ها و تخلخل‌ها نفوذ کرده و با واکنش با گاز CO تشکیل اکسید و کربن می‌دهند که موجب پرشدن این حفره‌ها می‌گردند. در نتیجه این امر، نفوذ عوامل اکسیدکننده کاهش یافته و مقاومت به اکسیداسیون افزایش می‌یابد.

همانطور که قبلاً ذکر شد با توجه به شکل (۱) در نمونه‌های آنتی اکسیدان دار، با افزایش دما عمق لایه دکربوره شده یک روند افزایشی را دنبال می‌کند اما این روند نسبت به نمونه بدون آنتی اکسیدان با شیب کمتری افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر وجود آنتی اکسیدانها باعث کاهش سرعت اکسیداسیون کربن موجود در مقایسه با نمونه‌های بدون آنتی اکسیدان شده است. این اختلاف در سرعت اکسیداسیون در بیش از دمای 1300°C محسوس تر می‌باشد. معادلات مربوط به آنتی اکسیدانهای Al, Si و Fe به صورت ذیل می‌باشد:



با توجه به شکل (۳) کاربرد آهن طبق یک مکانیزم ناشناخته‌ای به مگنز یا فریت ($\text{MgO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$) تبدیل می‌گردد. در دمای 1000°C مقاومت به اکسیداسیون نمونه A5 نسبت به نمونه‌های دیگر بهتر می‌باشد که علت آن مربوط به تشکیل شدن فاز کاربرد آلومینیوم (Al_4C_3) و در نتیجه پر شدن حفره‌ها می‌باشد که کاهش تخلخل و نفوذ پذیری را دنبال دارد. هر چه میزان این فاز بیشتر باشد خلل و فرج‌های بیشتری پر شده و مقاومت به اکسیداسیون افزایش می‌یابد، به همین دلیل پس از نمونه A5. نمونه‌های A1 و A3 وضعیت مطلوبتری را در این دما نسبت به نمونه‌های دیگر از خود نشان داده‌اند.

همچنین این رفتار در نمونه‌های فروسیلیکون دار بدلیل تشکیل فاز کاربرد آهن می‌تواند وجود داشته باشد ولی بدلیل میزان کم آهن موجود در فروسیلیکون، این اثر کمتر احساس می‌شود. در دمای 1300°C ، تشکیل فاز کاربیدی SiC در نمونه‌های فروسیلیکون دار، باعث شده تا به همراه فازهای کاربرد آلومینیوم و کاربرد آهن، حفره‌ها و تخلخل‌های بیشتری بلوکه شود و در نتیجه افزایش مقاومت به اکسیداسیون نمونه‌های A1 و A3 را نسبت به نمونه‌های دیگر در پی داشته باشد. تشکیل فازهای اسپینل ($\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$)، فورستریت ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$) و مگنز یافریت ($\text{MgO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$) در دمای بیش از 1300°C در کنار یکدیگر، در نمونه‌های دارای فروسیلیکون - آلومینیوم باعث شده تا با انبساط حجمی خود حفره‌ها و خلل و فرج‌های بیشتری را پر کرده و لایه پیوسته و متراکم و نفوذ ناپذیری را ایجاد کنند. همین امر باعث شده تا نمونه‌های A1 و A3 در دمای 1600°C نسبت به نمونه‌های دیگر، مقاومت بیشتری را در برابر اکسیداسیون از خود نشان دهند. همانطور که قبلاً ذکر شد، اسپینل تشکیل شده متخلخل می‌باشد [۱۰-۱۲] و مقدار این فاز بیش از حد اپتیمم موجب افزایش تخلخل در ساختار شده و در افزایش مقاومت به اکسیداسیون اثر منفی، می‌تواند بجا بگذارد. به همین دلیل نمونه A1 از مقاومت به اکسیداسیون بهتری نسبت به نمونه A3 برخوردار می‌باشد.



شکل (۳): الگوی پراش اشعه X نمونه های فروسیلیکون - آلومینیوم در دماهای مختلف

مقاومت در برابر هیدراتاسیون

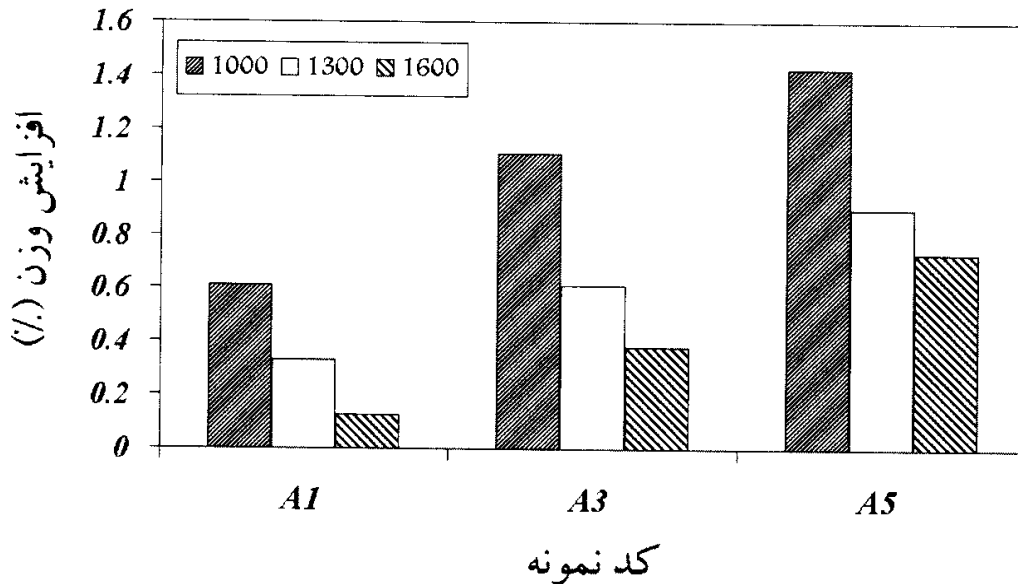
یکی از مشکلات آنتی اکسیدان Al، قابلیت هیدراتاسیون شدید Al_4C_3 ناشی از آن می باشد، که در اثر هیدراته شدن و تشکیل فاز هیدرات آلومینیوم $(Al(OH)_3)$ ، بواسطه آن که با انبساط حجمی بالایی همراه است، قادر است باعث تخریب ساختار گردد. نتایج مقایسه‌ای تست هیدراتاسیون در جدول (۲) آمده است. با توجه به نتایج جدول (۲) مشخص می گردد که تنها نمونه‌های حاوی Al می توانند مستعد هیدراته شدن باشند. از آنجا که هیدراته شدن نمونه‌های حاوی Al، ناشی از فاز کاربید آلومینیوم می باشد، بنابراین هر چه میزان فاز مذکور، و یا به عبارت دیگر هر چه میزان آنتی اکسیدان Al بیشتر باشد، هیدراته شدن، با شدت بیشتری صورت می پذیرد. به همین علت در دمای $1000^\circ C$ و $1300^\circ C$ نمونه A5 نسبت به نمونه‌های دیگر به شدت هیدراته شده است زیرا حاوی بیشترین مقدار فاز کاربید آلومینیوم در محدوده دمایی $1000-1300^\circ C$ می باشد. با افزایش دما به بیش از $1300^\circ C$ ، مقدار فاز Al_4C_3 کاهش یافته و اسپینل جایگزین آن می گردد، در نتیجه نمونه A5 در دمای $1600^\circ C$ نسبت به دمای $1000^\circ C$ و $1300^\circ C$ به میزان کمتری هیدراته شده است. این نتایج در شکل (۴) نشان داده شده است.

همان طور که در جدول (۲) و شکل (۴) دیده می شود نمونه Al کمترین استعداد را برای هیدراته شدن نسبت به نمونه‌های A3 و A5 از خود نشان داده است بطوری که، در دمای $1000^\circ C$ و $1300^\circ C$ به میزان بسیار جزئی هیدراته شده است و در دمای $1600^\circ C$ اثری از هیدراته شدن در آن دیده نمی شود. این امر به علت جایگزین کردن درصدی از آنتی اکسیدان فرو سیلیکون بجای آنتی اکسیدان Al و کاهش مقدار آلومینیوم می باشد که باعث شده میزان هیدراتاسیون تا حد زیادی کاهش یابد. همچنین در نمونه A1 بدلیل تشکیل فازهای مگنزی فریت، فورستریت و اسپینل در بیش از دمای $1300^\circ C$ (به میزان کمتر نسبت به نمونه A3 - اسپینل بدلیل متخلخل

بودن می‌تواند بر روی نفوذپذیری اثر منفی بگذارد-) و انبساط حجمی ناشی از تشکیل آنها، ساختار متراکم‌تر می‌گردد و حفره‌ها بیشتر بسته می‌گردند و در نتیجه پرمبیلته و نفوذ بخار آب به داخل آجر منیزیا - گرافیت کاهش می‌یابد.

جدول ۲: نتایج تست هیدراتاسیون نمونه‌های فرو سیلیکون-آلومینیوم

دما (°C)	00	A0	A1	A3	A5
۱۰۰۰	هیدراته نشد	هیدراته نشد	بسیار ناچیز	کم	بسیار شدید
۱۳۰۰	هیدراته نشد	هیدراته نشد	بسیار ناچیز	بسیار کم	شدید
۱۶۰۰	هیدراته نشد	هیدراته نشد	هیدراته نشد	بسیار کم	کم



شکل ۴: تغییرات وزنی نمونه‌های هیدراته شده

نتیجه‌گیری

تشکیل فازهای اسپینل، فورستریت و مگنزییا فریت و انبساط حجمی ناشی از آنها در نمونه‌های فروسیلیکون - آلومینیوم سبب متراکم‌تر شدن ساختار گردیده و خلل و فرج‌های بیشتری بسته شده و در نتیجه موجب کاهش تخلخل و نفوذ پذیری شده و مقاومت بیشتری در برابر اکسیداسیون و هیدراتاسیون نسبت به نمونه‌های حاوی فقط آلومینیوم و یا فقط فروسیلیکون از خود نشان داده است. همچنین در بین نمونه‌های حاوی فرو سیلیکون - آلومینیوم، نمونه ۴٪ وزنی فروسیلیکون - ۱٪ وزنی آلومینیوم بهترین مقاومت را در برابر اکسیداسیون و هیدراتاسیون در بر دارد.

منابع و مراجع

- 1- H.Shikano "Refractories Hand book" The Technical Association of Refractories, Japan, 1998, 170-182.
- 2- K. Anan "Wear of Refractories in Basic Oxygen Furnaces (BOF)" Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, 21[4], 2001, 241-6.
- 3- Yamaguchi, K. Inoue, S. Hashimoto "Synthesis, Sintering and Properties of Al_4SiC_4 " UNITECR. 2001, Congress, 1349-56.
- 4- L. Hongxia "Synthesis of New Composite Anti-Oxidants and Their Application to
- 5- Carbon Containing Refraetories" China's Refractories, 9[2], 2000, 3-6.
- ۶- زیارتعلی نعمتی، محمدرضا پویا مهر، محمد رنجیر "اثر آنتی اکسیدانهای فلزی در اکسیداسیون نسوزهای منیزیا - گرافیتی" دومین کنگره متالورژی فلزات غیر آهنی ایران، ۱۳۷۹.
- ۷- سید خطیب‌الاسلام صدر نژاد "حرارت و حرکت در مواد" مرکز چاپ و انتشارات وزارت امور خارجه، ۱۳۷۸.
- 8- N. K. Ghosh, D. N. Ghosh, K. P. Jagannathan "Oxidation Mechanism of $MgO - C$ in Air at Various Temperatures" British Ceramic Transactions 99[3], 2000, 124-128.
- 9- S.Hiroyuki, K.Masayasu "Oxidation Kinetics of Magnesia - Carbon Refractories" 44 th International Colloquium on Refractories, Aachen, 2001,52-54.
- 10- N. K. Ghosh, K. P. Jagannathan, D. N. Ghosh "Oxidation of Magnesia - Carbon Refractories with Addition of Aluminium and Silicon in Air" Interceram, 50[3], 2001, 196-202.
- 11- Yamaguchi "Control of Oxidation- Reduction in $MgO- C$ Refractories" Taikabutsu Overseas, 4[1], 1983.
- 12- S. Zhang, N. J. Marriott, W. E. Lee "Thermochemistry and Microstructures of $MgO-C$ Refractories Containing Various Antioxidants" Journal of the European Ceramic Society 21(2001), 1037-1047.
- 13- Baudin, C. Alvarez, R. E. Moore "Influence of Chemical Reactions in Magnesia - Graphite Refractories : I, Effects on Texture and High - Temperature Mechanical Properties" J.Am.Ceram.Soc.82[12], 1999, 3529-38.