

بررسی و تحقیق در رابطه با نسل جدید دیرگدازهای مورد استفاده در لایه کاری واحدهای

گاززدایی RH فولادسازی با تاکید بر آجرهای قلیایی ناحیه Snorkel

رضا وطن دوست^۱، یگانه محمدی^۲، یاسر داوودی^۳، ابراهیم پایاب^۴

شرکت فرآورده های دیرگداز ایران

چکیده

جهت تولید فولادهای باکیفیت در واحدهای گاززدایی RH عملیات مختلفی از جمله کربن زدایی، اکسیژن زدایی و اضافه کردن افزودنی‌ها روی مذاب فولاد انجام می‌شود. از طرفی چون در این واحدها در کنار دمای بالا، شرایط خوردگی شدیدی روی نسوزها اعمال می‌شود، نسوزهای بکار رفته باید مقاومت به خوردگی و فرسایشی بالایی داشته باشند. در این کار تحقیقاتی مهمترین عواملی که منجر به خورده و فرسوده شدن نسوز می‌شود مورد بررسی قرار گرفته و در ادامه نسل جدیدی از آجرهای دیرگداز مورد استفاده در لایه کاری این واحدها معرفی گردید. بدین منظور چهار خانواده از نسوزهای معمول بکار رفته در این قسمت شامل آجرهای منیزیا-کرومیتی تولید شده با کولینکر ذوبی منیزیت-کرومیت، آجرهای دایرکت باند منیزیا-کرومیتی معمولی، آجرهای منیزیا-اسپینلی و آجرهای منیزیا-کربنی با درصد کربن کم مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این کار استحکام فشاری سرد، تخلخل ظاهری، دانسیته بالک، استحکام خمشی گرم، نسوزندگی تحت بار و تست استاتیک خوردگی سرباره آجرهای مختلف با یکدیگر مقایسه شد. همچنین به منظور بررسی ساختار میکروسکوپی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که دیرگدازهای منیزیا-کرومیتی تولید شده با کولینکر ذوبی منیزیت-کرومیت دارای کمترین مقدار خوردگی شیمیایی و ترمومکانیکی، بالاترین مقدار استحکام دمای بالا و در مجموع بهترین گزینه برای بخش پایین Snorkel واحدهای RH می‌باشد. آجرهای نسوز منیزیا-کربنی و منیزیا-اسپینلی را نیز می‌توان به عنوان جایگزین آجرهای دایرکت باند منیزیا-کرومیتی معمولی در بخش‌های میانی و بالایی لایه کاری RH مورد استفاده قرار داد.

واژه های کلیدی: دیرگداز، گاززدایی RH، آجر منیزیا-کرومیت، خوردگی، Snorkel.

۱- مقدمه

گاز زدایی در خلاء برای اولین بار در سال ۱۹۵۰ معرفی شد و در حال حاضر بخش مهمی از پالایش ثانویه فولاد را شامل می‌شود. این روش علاوه بر کنترل دقیق ترکیب شیمیایی فولاد، توانایی حذف ناخالصی های گازی (به ویژه هیدروژن و نیتروژن) و همچنین عناصر جزئی فلزی و غیر فلزی از فولاد را دارد. افزایش تقاضا برای تولید فولاد با کیفیت بالا با خواص مکانیکی بهبود یافته، باعث اهمیت ویژه این روش در فولادسازی مدرن شده است. فرایند RH برگرفته از نام دو شرکت Ruhrstahl-Heraeus می‌باشد که در آن فولاد مذاب پالایش می‌شود. نسخه‌های اصلاح شده این تکنولوژی قادر به دمش اکسیژن نیز می‌باشند (RH-OB، RH-OTB و RH-KTB).^{۱-۴}

در فرآیند RH که تحت شرایط خلاء زیاد انجام می‌شود، واکنش $C + O \rightarrow CO$ در مذاب فولاد اتفاق افتاده که باعث کاهش کربن و اکسیژن به ترتیب به کمتر از ۱۵ ppm و ۱۰ ppm می‌شود. علاوه بر کربن زدایی و اکسیژن زدایی، فرآیند

۱- کارشناسی ارشد مهندسی مواد- سرامیک

۲- کارشناسی ارشد مهندسی مواد- سرامیک

۳- کارشناسی ارشد مهندسی مواد- نانو مواد

۴- کارشناسی ارشد شیمی- شیمی معدنی

RH توانایی حذف هیدروژن و نیتروژن و همچنین تنظیم آلیاژ را دارد و با حذف ناخالصی ها باعث بهبود تمیزی فولاد می شود.^۴

مزایای ویژه فرآیند RH شامل سیکل عملیاتی کوتاه، نتایج متالورژیکی قابل قبول، همگنی فولاد، تولید فولاد تمیز، بازده بالای افزودن آلیاژ و... می باشد.^{۴ و ۵}

آسترهای دیرگداز در RH در معرض شرایط خوردگی شدید به دلیل چرخش فولاد مذاب بین RH و پاتیل، واکنش های شیمیایی در پاتیل، تغییرات دمایی شدید، شرایط خلاء و دمش اکسیژن و... می باشد؛ در نتیجه انتخاب مواد مناسب برای پوشش RH از اهمیت ویژه ای برخوردار است تا عمر آستر افزایش یابد. در یک اتمسفر قلیایی، وقتی دما بالاست و فشار جزئی O₂ در سطح مناسبی قرار دارد، یون های Cr³⁺ به Cr⁶⁺ تبدیل شده که این باعث حساسیت و همچنین آلودگی محیط زیست می شود. بنابراین آجرهای منیزیا-کرومیت مورد استفاده در کوره های دوار سیمان می توانند باعث آلودگی قابل توجهی شوند. دیرگدازهای منیزیا اسپینل بدلیل مقاومت بالای آنها به شوک حرارتی و همچنین مواد قلیایی به طور وسیعی در مناطق ترانزیشن و پخت کوره های دوار سیمان استفاده می شود. فاکتورهای مختلفی شامل مقدار اسپینل، توزیع ذرات مواد اولیه، نسبت CaO/SiO₂ مواد اولیه، مکانیزم پیوند دانه، اندازه دانه و تشکیل و گسترش میکروتکرک ها در ریزساختار اثرات قابل توجهی روی خواص دیرگدازهای منیزیا-اسپینل دارند. مطالعات زیادی در جهت بهبود خواص و عملکرد دیرگدازهای منیزیا-اسپینل انجام شده است که از آن جمله می توان به استفاده از افزودنی های مختلف از قبیل TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃ و... اشاره نمود. اگر چه دیرگدازهای منیزیا-اسپینل دارای مزایای زیادی هستند، اما برخی خواص آنها، خصوصا در مورد استحکام دما بالای آنها، به خوبی دیرگدازهای منیزیا-کرومیت نیست.^{۶ و ۷}

طول عمر آستر دیرگداز در RH توسط دوام آستر دیرگداز در Snorkel تعیین می شود. مهمترین عوامل موثر بر سایش در Snorkel شامل دمای فرآیند، مدت زمان فرآیند گاز زدایی، ترکیب شیمیایی سرباره و نوع فولاد تولیدی می باشد. مهمترین عواملی که باعث تخریب آستر دیرگداز می شوند شامل خوردگی شیمیایی توسط سرباره، خرد شدن ساختار و فرسایش داغ می باشد.^۸ در کار حاضر پارامترهای فیزیکی و خوردگی آجرهای منیزیا-اسپینل و منیزیا-کرومیت مورد استفاده در RH مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه مورد استفاده و روش تهیه نمونه های آجر

مواد اولیه مورد استفاده جهت تهیه میکس های آزمایشی منیزیا-اسپینل و منیزیا کرومیت شامل منیزیای فیوزد (FM)، اسپینل فیوزد (F-spinel) و منیزیت دبرن (DBM)، کولکینکر منیزیا-کرومیت فیوزد (FMK)، کرومیت و محلول (بایندر) و برای میکس منیزیا-کربنی شامل منیزیای فیوزد (FM)، گرافیت، پودر Al، رزین فنولیک (مایع و جامد) بود. آنالیز شیمیایی مربوط به میکس های مورد نظر در جدول ۱ ارائه شده است.

مواد اولیه مورد استفاده توسط میکسر آزمایشگاهی همزده و در مورد آجرهای منیزیا-اسپینل و منیزیا-کرومیت بوسیله پرس هیدرولیک تک محوره با قالب B622 (220*198*74/69) فرمدهی و آجر منیزیا-کربنی توسط پرس هیدرولیک تک محوره با قالب 30/0 (300*100*150) فرمدهی شدند. آجرهای منیزیا-اسپینل و منیزیا-کرومیت بعد از فرمدهی در دمای ۱۶۵۰ درجه سانتی گراد پخت و آجر منیزیا-کربن در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد تمپیر شد.

جدول ۱: آنالیز شیمیایی آجرهای تولید شده

Magnesia-carbon (MC)	Magnesia-chrome (MK)	Fused magnesia-chrome (FMK)	Magnesia-spinel (MS)	unit	Oxide row materials	row
97	60	62	87	%	MgO	1
0.3	12	10	10	%	Al ₂ O ₃	2
0.7	7	10	0.6	%	Fe ₂ O ₃	3
1.3	2	0.8	1.4	%	CaO	4
-	17	16.5	-	%	Cr ₂ O ₃	5
0.7	1.5	0.2	0.5	%	SiO ₂	6
3	-	-	-	%	C	7

در ادامه نمونه‌های استحکام فشاری سرد (CCS)، تخلخل ظاهری (AP)، دانسیته بالک (B.D)، استحکام خمشی گرم HMOR (1200 °C) و دیرگدازی تحت بار (RUL) از داخل آجرهای تولید مطابق با استانداردهای ASTM و ISO BS تهیه و پارامترهای کیفی نمونه‌های فوق اندازه گیری شد. جهت بررسی ساختار میکروسکوپی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده گردید.

تست خوردگی بر روی آجرهای منیزیا-اسپینل و منیزیا کرومیت انجام شد که بدین منظور از مخلوط سرباره و فلورین (گدازآور) به نسبت ۸۰ به ۲۰ استفاده گردید. آنالیز شیمیایی سرباره مورد استفاده مطابق با جدول ۲ بود.

جدول ۲: آنالیز شیمیایی سرباره مورد استفاده جهت تست خوردگی

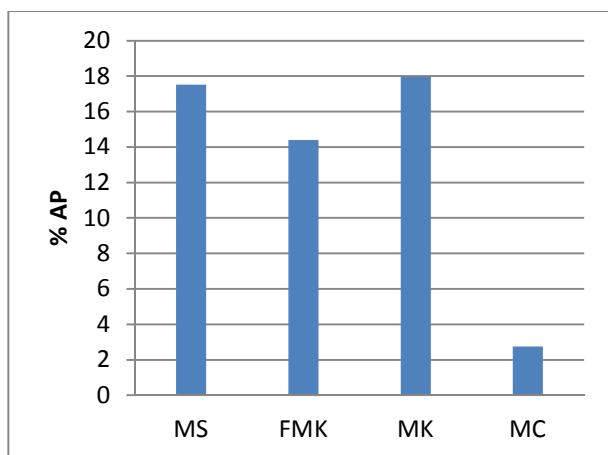
اکسید	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	P ₂ O ₅
درصد وزنی	10.2	27.5	50.5	7.5	3.0	1.2	0.1

۲-۲- تست خوردگی

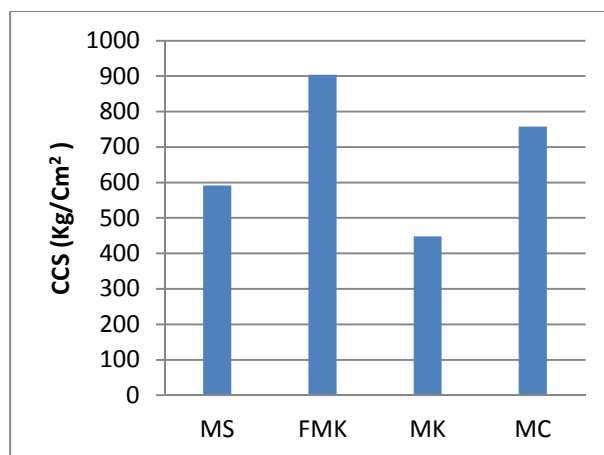
روش انجام تست خوردگی بدین صورت بود که بعد از تهیه آجرها (MS، FMK و MK)، حفره‌هایی به قطر ۴۰ میلیمتر و عمق ۳۰ میلیمتر در آجرها ایجاد شد. سپس مخلوط سرباره و فلورین درون حفرات ریخته شد و نمونه‌ها در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. پس از عملیات فوق نمونه‌ها از وسط برش خورده و جهت تست های ظاهری و میکروسکوپی مورد استفاده قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

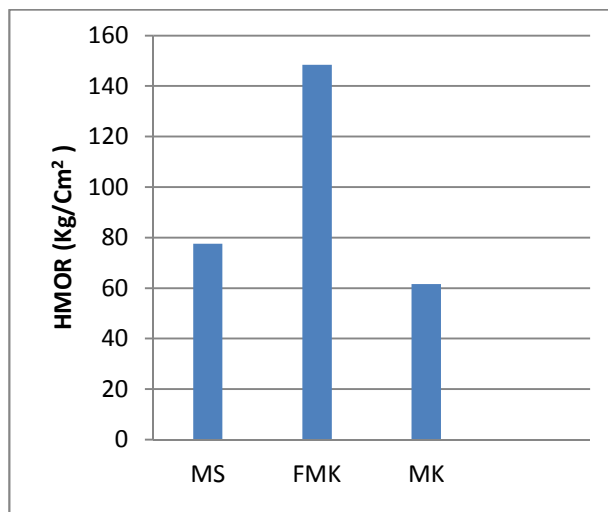
شکل ۱ نتایج تست های AP، CCS، BD، AP، CCS، HMOR و نمونه منیزیا-اسپینلی (MS)، منیزیا-کرومیت معمولی (MK)، منیزیا-کروم فیوزد (FMK) و نمونه منیزیا-کربن (MC) را نشان می‌دهد.



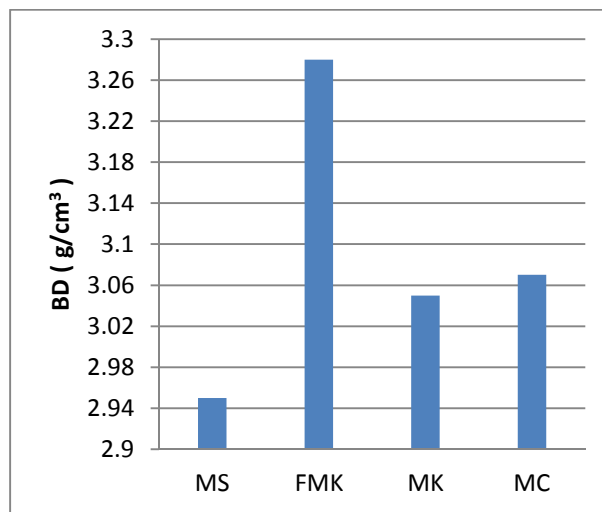
ب



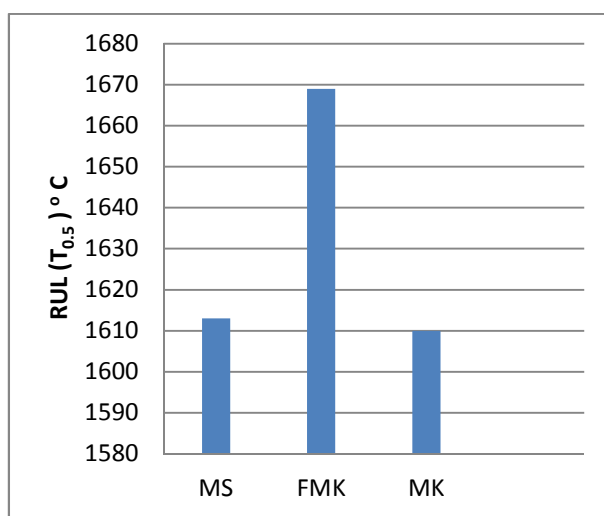
الف



د



ج

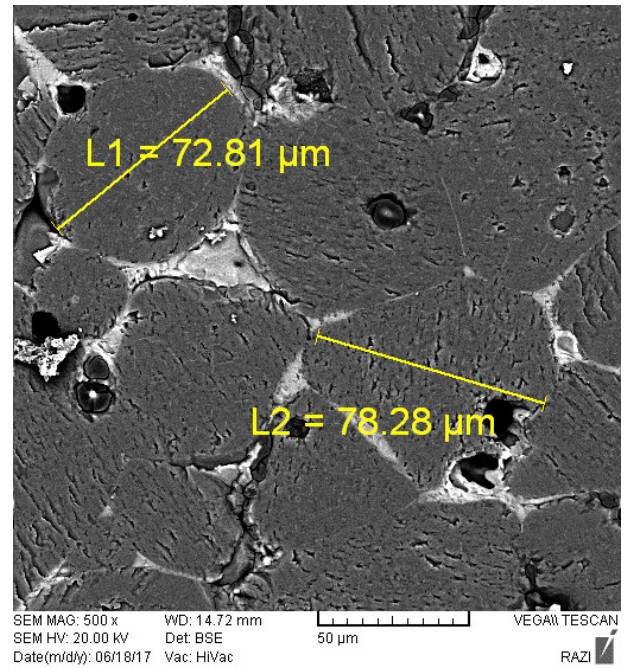
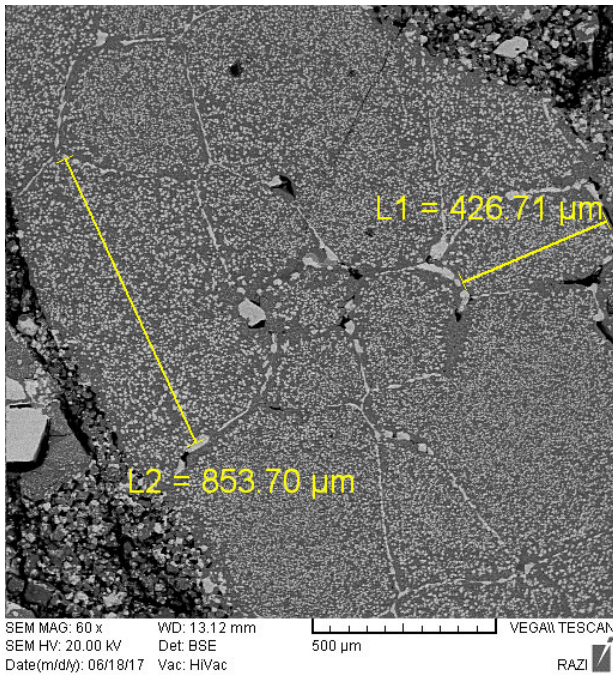


هـ

شکل ۱: پارامترهای کیفی میکس‌های منیزیا-اسپینل (MS)، منیزیا-کروم فیوزد (FMK)، منیزیا-کرومیت معمولی (MK) و منیزیا-کربن (MC) الف- استحکام فشاری سرد (CCS)، ب- تخلخل ظاهری (%AP)، ج- دانسیته بالک (BD)، د- HMOR و هـ- RUL

ناخالصی‌های CaO و SiO_2 از جمله عوامل تاثیر گذار بر میزان تشکیل پیوند مستقیم بین دانه‌ها می‌باشند. با توجه به آنالیز شیمیایی آجرهای تولیدی، آجر FMK دارای CaO و SiO_2 پایین‌تری نسبت به نمونه MK است که این در مرحله، پخت آجر به تشکیل پیوند مستقیم بین دانه‌ها کمک کرده و باعث بهبود پارامترهای فیزیکی می‌شود (نمودارهای شکل ۱).

شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به سطح مقطع پولیش خورده آجرهای منیزیا-کرومیت معمولی (MK) و منیزیا-کروم فیوزد (FMK) قبل از تست خوردگی را نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر مشاهده می‌شود اندازه کریستال‌های منیزیا-کروم در آجر منیزیا-کروم فیوزد (FMK) به مراتب نسبت به اندازه کریستال‌های منیزیا در آجر منیزیا-کرومیت معمولی (MK) بزرگتر می‌باشد که این باعث کاهش فصل مشترک و در نتیجه کاهش تخلخل در آجر شده که نتایج مربوط به پارامترهای کیفی (شکل ۱) این را تایید می‌کند و به نوبه خود باعث بهبود مقاومت به خوردگی آجر می‌شود.



ب

الف

شکل ۲: تصاویر SEM مربوط به سطح مقطع پولیش خورده آجرها قبل از تست خوردگی، الف-آجر منیزیا-کرمیت معمولی (MK) و ب-آجر منیزیا-کروم فیوزد (FMK).

با توجه به نتایج مربوط به پارامترهای فیزیکی سرد و گرم (شکل ۱) دو نمونه MS و FMK به دلیل دارا بودن پارامترهای بهتر جهت بررسی تست خوردگی انتخاب شدند. شکل ۳ تصویر آجرمنیزیت-اسپینلی (MS) و منیزیا-کروم فیوزد (FMK) بعد از تست خوردگی در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر مشخص است میزان نفوذ مذاب و سرباره در نمونه منیزیا-کروم فیوزد در مقایسه با نمونه منیزیا-اسپینل به مراتب کمتر می‌باشد که تصاویر SEM نیز این را تایید می‌کنند. لازم به ذکر است که این نتیجه با توجه به تخلخل کمتر آجر FMK نسبت به MS قابل توجیه می‌باشد.

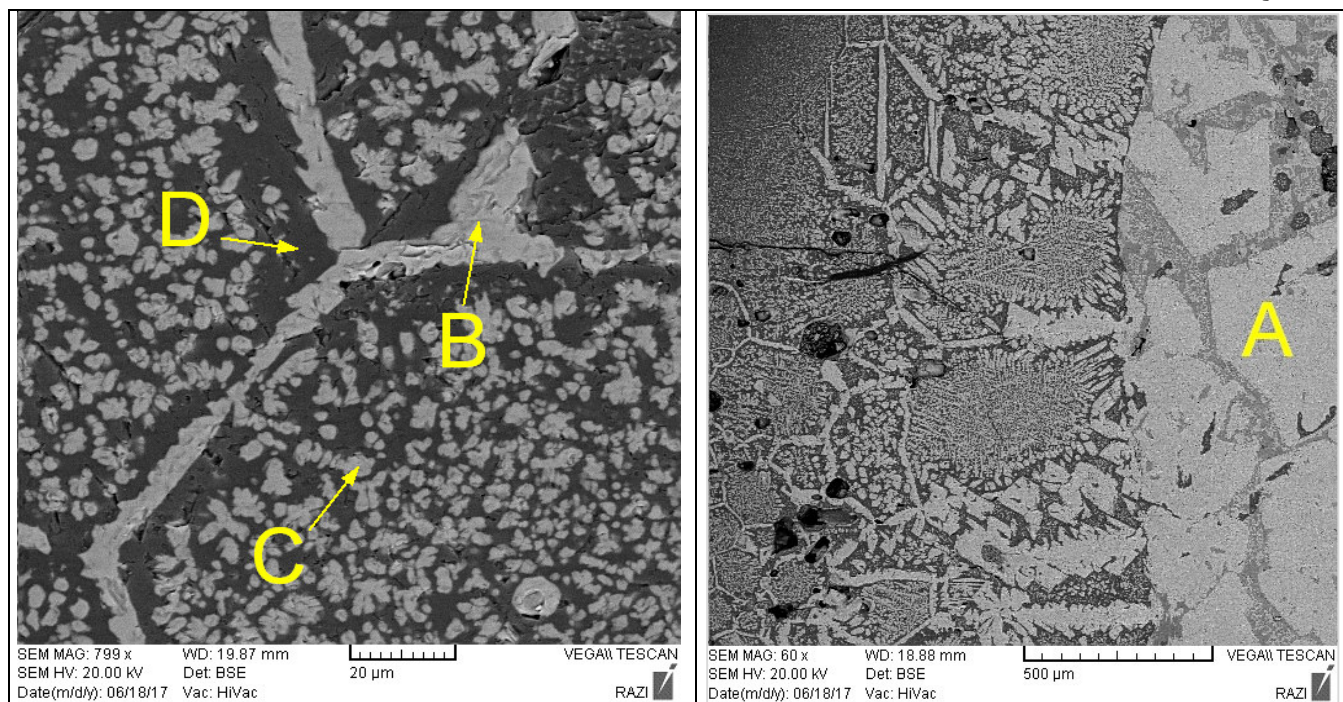


ب

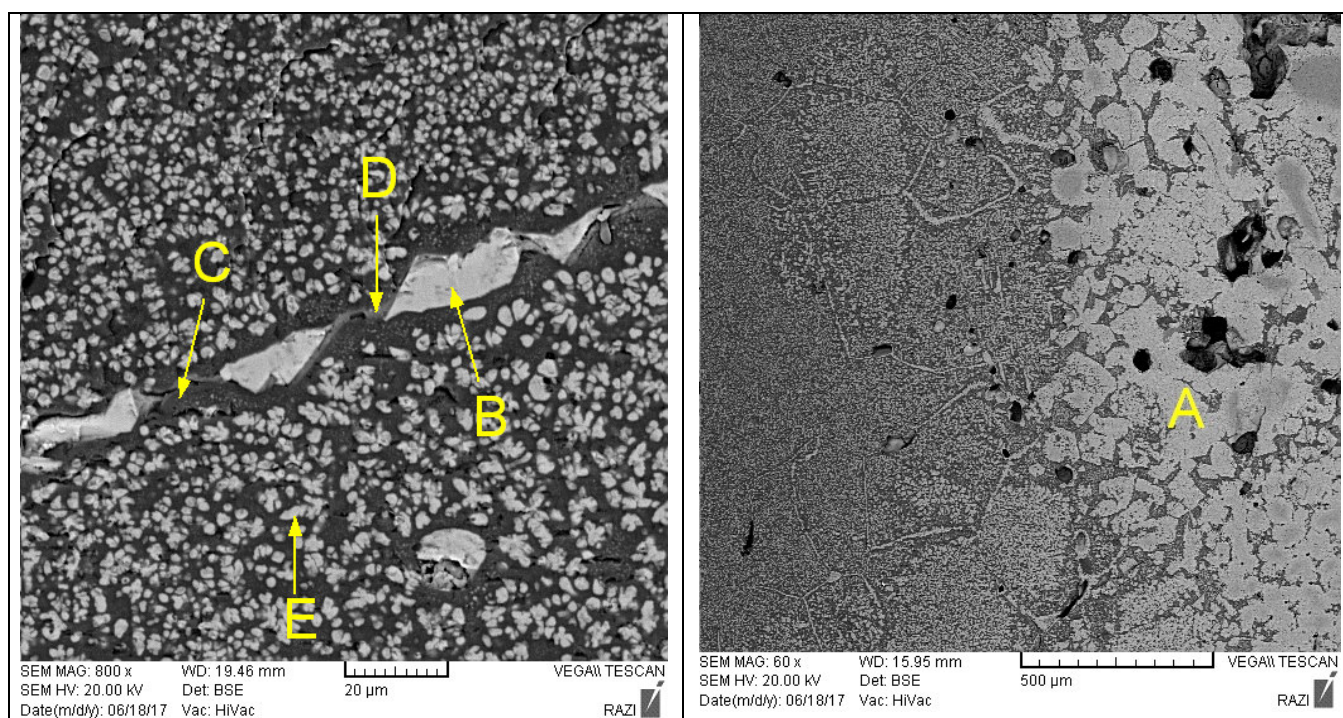
الف

شکل ۳: تصاویر تست خوردگی (الف) آجر منیزیا-اسپینل (MS) و (ب) آجرمنیزیا-اسپینل فیوزد (FMK).

شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب تصاویر SEM نمونه منیزیا-اسپینل (MS) و منیزیا-کروم فیوزد (FMK) بعد از تست خوردگی را نشان می‌دهند. همانطور که در تصاویر می‌توان دید میزان نفوذ مذاب و سرباره در نمونه MS در مقایسه با FMK بسیار شدیدتر است.



شکل ۴: تصاویر SEM نمونه منیزیا-اسپینل بعد از تست خوردگی : نقطه A مذاب و سرباره، نقاط B و C- مذاب و سرباره حاوی منیزیا و آلومینا ، نقطه D منیزیای حاوی آهن



شکل ۵: تصاویر SEM نمونه منیزیا-کروم فیوزد بعد از تست خوردگی : نقطه A مذاب و سرباره، نقاط B و E -کرومیت آهن بالا، نقطه C فاز CMS ، نقطه D- منیزیای حاوی آهن و کروم

از آنجاییکه همگنی ساختار باعث بهبود مقاومت به خوردگی آجر می‌شود و مواد اولیه مورد استفاده در آجر منیزیا-کروم فیوزد هنگام ساخت ذوب می‌شوند، بنابراین ساختار همگن‌تری نسبت به آجرهای دیگر از جمله منیزیا-اسپینل داشته در نتیجه مقاومت به خوردگی بهتری از خود نشان می‌دهند. از طرفی وجود پیوندهای مستقیم بیشتر در نمونه منیزیا-کروم فیوزد با

توجه به مواد اولیه مصرفی باعث خواص نسوزندگی، پایداری ابعادی و مقاومت به خوردگی بهتر می‌شود. تشکیل اسپینل کرومیت در مرزخانه‌های آجر منیزیا-کروم فیوزد در حین پخت از نفوذ فازهای مذاب جلوگیری کرده و از طرفی در آجرهای منیزیا-اسپینل احتمال انحلال اسپینل و MgO در مذاب در مقایسه با آجر منیزیا-کروم فیوزد بیشتر بوده که این باعث تخریب بیشتر آجر می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش چهار خانواده از نسوزهای معمول بکار رفته در RH شامل آجرهای منیزیا-کرومیت تولید شده با کولینکر ذوبی منیزیت-کرومیت، آجرهای دایرکت باند منیزیا-کرومیت معمولی، آجرهای منیزیا-اسپینلی و آجرهای منیزیا-کربنی با درصد کربن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که دیرگدازهای منیزیا-کرومیت تولید شده با کولینکر ذوبی منیزیت-کرومیت (FMK) دارای کمترین مقدار خوردگی شیمیایی و ترمومکانیکی، بالاترین مقدار استحکام دمای بالا و در مجموع بهترین گزینه برای بخش پایینی Snorkel واحدهای RH می‌باشند. آجرهای نسوز منیزیا-کربنی و منیزیا-اسپینلی را نیز می‌توان به عنوان جایگزین آجرهای دایرکت باند منیزیا-کرومیت معمولی در بخش‌های میانی و بالایی لایه کاری RH مورد استفاده قرار داد.

۵- مراجع

- [1] B.X. fang, W.G. Zhang, Z. Ma, M. Luo, L. Tai, YN. Zhu and M.K. Shen, "Properties of MgO-Spinel bricks and its application in RH degasser in China." UNITECR 2015, 133.
- [2] Gujun Chen, Sheng ping He. "Mixing behavior in the RH degasser with bottom gas injection." J.vacuum 130(2016) 48-55.
- [3] Shu-GuoZheng, Miao-Yong Zhu. "MOdelling effect of circulation flow rate on inclusion removal in RH degasser." Journal of Iron and Steel Reserch, International 2016, 23(12) 1243-1248.
- [4] Alain St-Jacques and Michael Heiligenbrunner. "Improved concave lining design fore the bottom of RH degasser." RHI Bulletine (2013) pp. 41-44.
- [5] Wang Yu-nun, BAO Yan-ping, Cui Heng, Chen Bin, Ji Chen-xi. "Final Temperature prediction model of molten steel in RH-Tap refining process for IF steel production." Journal of Iron and Steel Reserch, International 2012, 19(3) 01-05.
- [6] Mun-Kyu Cho, Marie-Aline Van Ende, Tae-HeeEun, In-Ho Jung. "Investigation of slag-refractory interactions for the RH vacuum degassing process in steelmaking." Journal of the European Ceramic Society 32(2012) 1503-1517.
- [7] Li Jingjie, Zhao Huizhong, Zhao Pengda, Cui Jiangtao Mu, Song Lin, LvYongfeng. "Effect of Cr₂O₃ addition on property improvement of magnesia-spinel refractories used in RH snorkel." Ceramics International (2016).
- [8] Z. Czapka, M. Skalska, W. Zelik, "Mechanisms of wear of refractory materials in snorkels of RH degasser and possibilities for their reduction." UNITECR 2005, 098.