



## چگونگی فرسایش جداره نسوز کوره‌های القایی بدون هسته به وسیله بر گشتی‌های چدن نشکن

منبع: A.F.S Trans.2010

ترجمه: عبدالحمید قدیمی

### قسمت اول

در گذشته علت خوردگی نسوز سیلیسی در قسمت پایینی کوره‌های القایی بدون هسته هنگام ذوب چدن‌های خاکستری به دلیل احیای سیلیس به وسیله کربن موجود در مذاب چدن تلقی گردیده است، هر چند که این توجیه به اندازه کافی روشنگر مسائل خوردگی جداره برای ذوب‌های نشکن نیست. به هر حال بخشی از خوردگی جداره به وسیله فرآیند احیای سیلیس توسط کربن مذاب اتفاق می‌افتد ولی مکانیزم اولیه خوردگی ذوب و پوسته شدن جداره گذاخته نسوز است. عناصر فعال در برگشتی چدن‌های نشکن که با فرو سیلیکو منیزیم تلقیح شده‌اند سیلیس جداره را احیا کرده، تشکیل اکسید داده، مخلوط می‌شوند و نقطه ذوب جداره گذاخته شده سیلیس را پایین می‌آورند. هنگامی که درجه حرارت مذاب افزایش می‌یابد و از نقطه ذوب جداره تجاوز می‌نماید آن قسمت از جداره به وسیله جریان چرخشی ناشی از نیروی الکترومغناطیس در کوره شسته شده و تبدیل به سرباره می‌شود.

#### مقدمه

۳/۸ درصد کربن و ۱/۸ درصد سیلیسیم در (۱۴۵۴ درجه سانتی‌گراد)  $T=1727k$ ، و با  $\Delta F$  منفی ۷۱۴۸ کالری واقع می‌گردد.

در جریان این واکنش سیلیسیم در مذاب حل شده و CO به صورت گاز از مذاب خارج می‌شود. احیای سیلیس به وسیله کربن باعث از بین رفتن جداره نسوز می‌گردد. به عنوان مثال در یک کوره بدون هسته ۳۵ تنی با ۷۰۰۰ کیلووات توان و فرکانس شبکه جداره نسوز پس از ذوب ۸۰۰۰ تن چدن خاکستری می‌باید تعویض شود در حالی که در همین کوره پس از ذوب ۲۶۰۰ تن چدن پایه نشکن جداره تعویض می‌گردد. از آنجا که افزایش خوردگی جداره تناسبی با تفاوت انرژی آزاد ندارد خوردگی جداره سیلیسی در زمان ذوب چدن پایه نشکن می‌باید تحت مکانیزم دیگری اتفاق بیفتد. در مقاله‌ای که در سال ۲۰۰۳ منتشر گردیده (۲) احیای سیلیس جداره توسط کربن به عنوان علت خوردگی جداره نسوز به چالش کشیده شده و محققین آن تحقیق نشان دادند که جداره سیلیسی همچنین به وسیله منیزیم و سولفور منیزیم ناشی از چدن‌های نشکن تلقیح شده نیز احیا می‌گردد. از آنجا که با آزاد شدن اکسیژن از سیلیس به وسیله منیزیم و سولفور منیزیم و تشکیل اکسید منیزیم به طور مجازی هیچ تلفات نسوز ایجاد

برای ذوب چدن‌های خاکستری و چدن‌های پایه نشکن در کوره‌های بدون هسته حتی با وجود تجارب خوردگی نسوز انتخاب شده، سیلیس خشک همراه با اکسید بر که با ویریه کوبیده می‌شود، می‌باشد. این جداره از گذشته دارای ویژگی احیای سیلیس به وسیله کربن حل شده در مذاب براساس معادله (۱) بوده است.



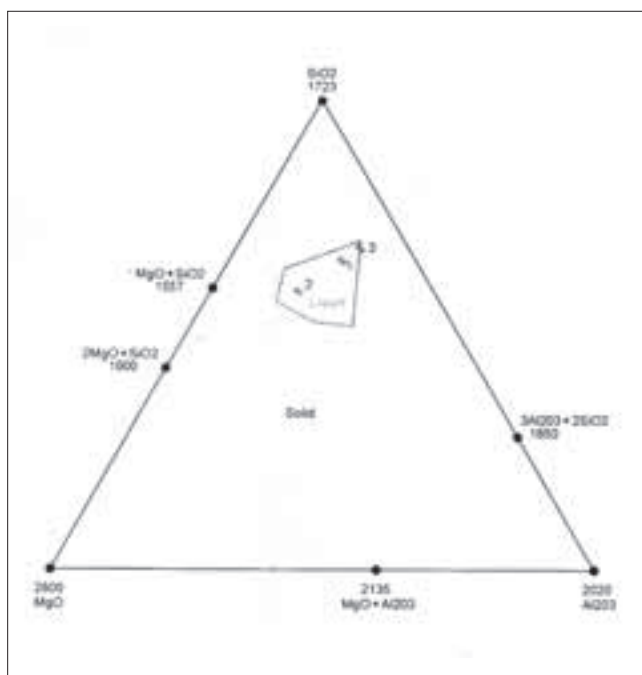
معادله ۱a  $\Delta F = 131300 - 73/96 \times T + R \times T \times \ln([\%Si] + [\%C]^2)$  هنگامی که  $\Delta F$  در محاسبات یک عدد منفی باشد واکنش مطابق آنچه که نوشته شده انجام می‌شود و اگر  $\Delta F$  مثبت باشد واکنش مطابق معادله (۱) انجام نمی‌شود و هنگامی که  $\Delta F$  صفر باشد واکنش در حالت تعادل قرار گرفته است. احیای سیلیس توسط کربن و تشکیل موناوکسید کربن مطابق با واکنش (۱) هنگامی که انرژی آزاد ( $\Delta F$ ) منفی ۵۳۹۷ کالری بوده و در جریان ذوب چدن خاکستری با ۳/۴ درصد کربن و ۲/۴ درصد سیلیسیم در (۱۴۵۴ درجه سانتی‌گراد) واکنش در  $T=1727k$  انجام می‌شود. به همین ترتیب فعل و انفعال کربن با سیلیس و تشکیل موناوکسید کربن مطابق با واکنش (۱) در جریان ذوب چدن پایه نشکن با

▼ جدول ۱- ترکیب شیمیایی جداره نسوز

Compound	Sample 1	Sample 2	Sample 3
SiO <sub>2</sub>	62.16%	57.78%	63.93%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.59%	15.66%	18.40%
MgO	12.82%	24.24%	11.29%
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.16%	0.35%	0.96%
CaO	1.11%		2.28%
FeO	0.17%	0.29%	
MnO	2.12%	0.83%	1.85%
Na <sub>2</sub> O	0.71%	0.85%	0.78%
K <sub>2</sub> O	0.16%		0.19%
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.20%
TiO <sub>2</sub>			0.11%
Totals	100%	100%	100%

▼ جدول ۲- اکسیدهای اصلی درجه حرارت‌های ذوب

Oxide	Sample 1	Sample 2	Sample 3
SiO <sub>2</sub>	65.73%	59.15%	68.29%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.71%	16.03%	19.65%
MgO	12.82%	24.82%	11.29%

▲ شکل ۱- ترکیب شیمیایی برای هر نمونه در دیاگرام سه تایی فازهای MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> در درجه حرارت ۱۴۵۴ درجه سانتی‌گراد

▼ جدول ۳- ترکیب شیمیایی فروسیلیکو منیزیم

Element	Percentage
Magnesium	6.25%
Calcium	0.90%
Aluminum	0.78%
Rare Earths	1.04%
Barium	1.47%
Silicon	44.01%
Iron	Balance

نمی‌شود، بنابراین چگونگی ارتباط منیزیم و سولفور منیزیم موجود در چدن‌های نشکن تلقیح شده برگشتی با مکانیزم فرسایش جداره نسوز نیازمند توجیه و تشریح بیشتر است.

#### تحلیل و بررسی

هنگامی که خوردگی جداره سیلیسی در حین ذوب چدن نشکن بررسی می‌شود مشخص گردید که در سطح جداره در قسمت پایین و ناحیه پافیلی، نسوز ذوب شده ولی در قسمت بالای جداره این اتفاق نیفتاده بود. برای اینکه جداره سیلیسی در درجه حرارتی پایین‌تر از نقطه ذوب سیلیس ذوب شود، نسوزندگی سیلیس می‌بایست تحت تاثیر اکسیدهای دیگر کاهش یافته باشد. از یک الکترون میکروسکوپ برای تعیین ترکیب سه نمونه از نسوز کوره القایی بدون هسته ۳۵ تنی در ناحیه فرسایش یافته در اثر چدن نشکن، استفاده گردید. ترکیب نمونه‌ها و اکسیدهای موجود در جدول ۱ ارائه شده است.

از آنجا که اکسیدهای اولیه شامل سیلیس، آلومینا و منیزیت است در این تحقیق بر روی این سه اکسید تمرکز گردیده و برای بررسی اینکه چه اتفاقی هنگام واکنش همزمان اکسید آلومینیم و اکسید منیزیم با اکسید سیلیسیم می‌افتد مجدداً مقادیر این سه اکسید در سه نمونه به جمع ۱۰۰ درصد تراز شده و در جدول ۲ ارائه شده است.

سپس ترکیب شیمیایی برای هر نمونه به صورت دیاگرام سه تایی (۳) در شکل ۱ نشان داده شده، نکته حایز توجه اینکه کلیه ترکیبات در درجه حرارت ۱۴۵۴ درجه سانتی‌گراد در محدوده ذوب هستند بنابراین هنگامی که درجه حرارت در ناحیه داغ جداره به ۱۴۵۴ درجه سانتی‌گراد برسد آن قسمت از جداره نسوز ذوب شده و در اثر نیروی به هم‌زدن الکترومغناطیس کنده شده و از جداره جدا می‌شود. برای تشریح چگونگی مکانیزم فرسایش جداره منبع ورودی منیزیم و آلومینیم می‌باید تعیین گردد.

#### منابع ورودی منیزیم

در شارژ کوره القایی بدون ۳۵ تن معمولاً ۵۵ درصد برگشتی چدن نشکن وجود دارد. این برگشتی‌ها قبلاً با فروسیلیکو منیزیم حاوی ۶/۲۵ درصد منیزیم (مطابق جدول ۳) تلقیح شده‌اند:

فروسیلیکو منیزیم افزوده شده به مذاب چدن پایه نشکن باعث اکسیژن‌زدایی و گرافیت‌گوگردزایی چدن شده و باعث می‌گردد که گرافیت‌ها به جای شکل لاملی تبدیل به شکل کروی شوند. از آنجا که اکسیدها و سولفورهای به وجود آمده در ابعاد مولکولی بوده لذا تمامی اکسیدها و سولفورها در سطح مذاب شناور نشده و به صورت سرباره در نمی‌آیند. همزمان مقداری اکسید منیزیم و سولفور منیزیم در مذاب چدن معلق شده و در چدن تلقیح شده و در جریان انجماد محبوس می‌گردند.

مقدار فرو سیلیکو منیزیم افزوده شده به چدن پایه نشکن برای اطمینان از کرویت کامل گرافیت‌ها بیشتر از حد نیازی است که فقط گوگرد و اکسیژن حل شده را کاهش دهد. از آنجا که انحلال منیزیم در مذاب چدن بسیار پایین است منیزیم در ابتدا به صورت گاز در مذاب حضور دارد. هنگامی که چدن تلقیح شده منجمد می‌شود منیزیم گازی شکل، کندانس شده و در چدن تلقیح یافته منجمد می‌گردد. مقدار منیزیم باقی‌مانده در چدن تلقیح شده ۰/۰۳۹ درصد بوده و به صورت منیزیم خالص، سولفور منیزیم و اکسید منیزیم و اکسید منیزیم خواهد بود.

## منابع آلومینیم

شارژ کوره القایی ۳۵ تنی بدون هسته معمولاً شامل ۴۵ درصد قراضه فولاد می‌باشد. در تولید فولاد برای اکسیژن‌زدایی از افزودن آلومینیم به مذاب فولاد استفاده می‌شود بنابراین هنگامی که فولاد منجمد می‌شود مقداری از آلومینیم اضافی در فولاد جامد می‌شود در حالی که مقداری از آلومینیم نیز به صورت اکسید در مذاب معلق بوده و در فولاد جامد شده باقی می‌ماند. بدین ترتیب در قراضه شارژ شده به کوره بین ۰/۰۱۹۹ تا ۰/۰۴۵۹ درصد آلومینیم حضور دارد و اگر آلومینیم موجود در فولاد (آهن قراضه) در مذاب پایه چدن باقی بماند در این صورت می‌توان انتظار حضور ۰/۰۰۸ تا ۰/۰۲۱ درصد آلومینیم را در چدن پایه داشت.

## شارژ کوره

هنگامی که برگشتی‌های چدن نشکن تلقیح شده و قراضه آهنی به داخل کوره القایی بدون هسته شارژ می‌شود آن‌ها در مذاب چدن غوطه‌ور شده و در اثر انتقال حرارت از طریق هدایت ذوب می‌شود.

برای تعیین این که منیزیم، آلومینیم، اکسیدها و سولفورها کجا در حمام مذاب آزاد می‌شوند مرجع مناسب تحقیقی است که توسط انجمن فلزات غیر آهنی انگلستان (۴) انجام شده و حرکت مذاب تحت نیروی الکترو مغناطیس در کوره‌های القایی بدون کانال تشریح می‌نماید.

در یک کوره القایی بدون هسته یک نیروی غیرمتقارن مذاب در کف کوره در پایین و یا کمی بالاتر از کف کویل و مذاب بالا در کمی بالای نیروی کویل، مذاب را مطابق الگوی ارایه شده در شکل ۲ به هم می‌زند.

هنگامی که شارژ وارد مذاب چدن می‌شود انرژی فلز مذاب به مواد انتقال یافته و باعث بالا رفتن درجه حرارت شارژ فلزی شده و درجه حرارت مذاب تا حدود ۱۳۱۶ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. از آنجا که مواد تمایل به غوطه‌وری در قسمت بالایی حمام مذاب دارد، مذاب قسمت بالایی کوره به فوق گذار نمی‌رسد مگر اینکه انرژی کافی مورد نیاز برای ذوب مواد شارژ تامین شود و فقط بعد از آن درجه حرارت قسمت بالایی افزایش خواهد یافت. از آنجا که در قسمت پایینی حمام مذاب شارژ جامد حضور ندارد مذاب امکان افزایش دما و رسیدن به فوق گذار را دارد و چون مذاب قسمت پایینی کوره بیشتر از مذاب قسمت بالای کوره است، انرژی از قسمت پایین به بالا منتقل شده و در نتیجه مواد شارژ در پایین کوره اول ذوب می‌شود.

منیزیم هم که در برگشتی‌های چدن منجمد شده، ذوب و سپس تبدیل به بخار می‌شود و به صورت گاز در مذاب چدن پایه غوطه‌ور می‌گردد. آلومینیم که در فولاد و برگشتی‌های چدن نشکن حل شده در مذاب چدن مینا به صورت حل شده باقی می‌ماند. سولفور منیزیم که در برگشتی‌ها محبوس شده در مذاب چدن مینا معلق خواهند شد. منیزیم، آلومینیم، سولفورها و اکسیدها بدین ترتیب آزاد شده و در جریان چرخش مذاب در کف کوره قرار می‌گیرند.

## منبع اکسیژن

هنگامی که سولفورهای منیزیم و آلومینیم موجود در برگشتی‌های چدن نشکن



▲ شکل ۲- بردارها نشان‌دهنده الگو و مدل به هم خوردن مذاب در کوره القایی بدون هسته

تلقیح شده در حمام مذاب آزاد می‌شوند در حصول به کمترین انرژی آزاد که ترکیب اکسید است، می‌باشند. از آنجا که اکسیژن موجود در چدن مینا، فولاد (قراضه آهن) و برگشتی‌های چدن نشکن تلقیح شده بسیار پایین است، یک منبع اکسیژن جداره نسوز می‌باشد. برای اینکه مشخص شود که عناصر فعال و یا سولفور آنها قادر به گرفتن اکسیژن از جداره سیلیسی هستند، لازم است که مطالعه شود که بلافاصله پس از رسیدن به مذاب به درجه حرارت ۱۳۱۶ درجه سانتی‌گراد چه اتفاقی می‌افتد.

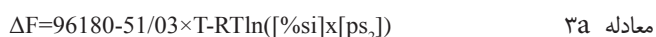
## منیزیم

گاز منیزیم در برگشتی‌های چدن نشکن تلقیح شده با جداره نسوز سیلیسی وارد واکنش شده و تشکیل سیلیکات منیزیم (MgO.SiO<sub>2</sub>) داده و در مذابی با ۱/۸ درصد سیلیسیم و در ۱۳۱۶ درجه سانتی‌گراد انرژی آزاد محاسبه شده (۵) ۰/۰۰۶ کالری است.



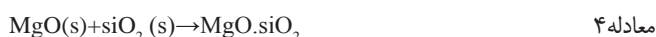
## سولفور منیزیم

سولفور منیزیم در برگشتی‌های چدن نشکن تلقیح شده با جداره نسوز سیلیسی وارد واکنش شده و تشکیل سیلیکات منیزیم (MgO.SiO<sub>2</sub>) می‌دهد و انرژی آزاد (۵) محاسبه شده برای یک مذاب با ۱/۸ درصد سیلیسیم هنگامی که فشار جزئی گاز گوگرد بر روی فصل مشترک مذاب درست قبل از شارژ، نزدیک به صفر بوده، ۵۵/۷۰۹- کالری است. واکنش احیا تا هنگامی که فشار جزئی گاز گوگرد تا ۱۰<sup>-۳</sup> /۳۲ اتمسفر افزایش یابد و انرژی آزاد نزدیک به صفر شود، ادامه می‌یابد.



## اکسید منیزیم

اکسید منیزیم آزاد شده در چدن مینا با جداره سیلیسی وارد واکنش شده و با انرژی آزاد (۵) ۹۵۷۴- کالری در ۱۳۱۶ سانتی‌گراد تشکیل سیلیکات منیزیم (MgO.SiO<sub>2</sub>) می‌دهد.



از آنجا که واکنش‌های ۴a و ۴a که منیزیم در آنها حضور دارد در پایین تر از

بنابراین هنگامی که مقدار کافی از اکسیدهای منیزیم و آلومینیم در سیلیس حل شد نقطه ذوب جداره پایین تر از درجه حرارت بارریزی خواهد رسید، فرسایش جداره در قسمت پایین کوره در تصویر ۳ نشان داده شده است.

#### جمع بندی

براساس بررسی انرژی آزاد دو مکانیزم وجود دارد که در هنگام ذوب شدن پایه نشکن در کوره القایی بدون هسته‌ی فرسایش جداره نسوز سیلیسی توجیه می‌کند. هر دوی این مکانیسم‌های فرسایش همراه با احیای جداره نسوز سیلیسی به‌وسیله‌ی عناصر موجود در مذاب شدن مینا است. مهمترین عنصری که باعث احیای جداره سیلیسی می‌شوند، منیزیم و آلومینیم است که باعث تشکیل اکسیدهای مخلوط با نقطه ذوب پایین در سطح گداخته جداره سیلیسی می‌شوند. این مخلوط اکسیدی سپس در اثر نیروی بهم زدن الکترو مغناطیسی مذاب شسته می‌شود. دومین مکانیزم که در گذشته نیز به آن اشاره می‌گردید احیای سیلیس به‌وسیله کربن موجود در مذاب شده و در این واکنش گاز مونواکسید کربن که تشکیل می‌شود از نسوز به طرف کویل آزاد شده و سیلیسیم نیز در مذاب آزاد می‌گردد. مکانیزم فرسایش عناصر فعال واکنش پذیر منیزیم و آلومینیم از حدود ۱۳۶۵ درجه سانتی‌گراد آغاز شده در حالی که مکانیسم فرسایش در اثر کربن از ۱۴۱۱ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود.

احیای جداره نسوز سیلیسی به‌وسیله منیزیم و آلومینیم و سایر عناصر فعال در مذاب شدن به علت شرایط اکسیژن زدایی مذاب است. در نتیجه منبع اصلی اکسیژن برای عناصر فعال جداره نسوز سیلیسی نمی‌باشد. یک راه برای افزایش عمر جداره سیلیسی هنگام ذوب شدن پایه نشکن این است که با شارژ کوره، مذاب را اکسیژنه نمود. این کار شاید با افزودن ترکیبی مانند اکسید آهن و یا کربنات منیزیم که تامین کننده اکسیژن برای ترکیب با عناصر فعال است، بتواند انجام شود.

#### منابع

1. Sims, C.E., editor, "Electric Furnace Steelmaking, Volume II, Theory and Fundamentals," The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers (1963)
2. Duca, W.J. and Baird, J., "Understanding Bottom Wear in Coreless Induction Furnaces," *Modern Casting*, (July 2003)
3. Levin, E.M., Robbins, C.R., and McMurdie, H. F., "Phase Diagrams for Ceramists," Volumes I and II, The American Ceramic Society, Inc. (1964)
4. British Non Ferrous Metals Research Association, Boston Street, London, England.
5. Wakelin, D.H., editor, "The Making, Shaping and Treating of Steel, 11<sup>th</sup> Edition, Ironmaking Volume," The AISE Steel Foundation (1999)
6. Waldbaum, D.R., "Thermodynamic Properties of an Alumino-Silicate, Andalusite, Kyanite and Sillimanite," *The American Mineralogist*, Vol. 50 (January-February 1965)



▲ شکل ۳- الگو و مدل فرسایش جداره نسوز در کوره‌های القایی بدون هسته

درجه حرارت حد جامد ۱۵۴۳ درجه سانتی‌گراد در دیاگرام فازی دوتایی  $MgO.SiO_2$  انجام می‌شود لذا یک مخلوط جامد از  $MgO.SiO_2$  و  $SiO_2$  تشکیل می‌گردد، بنابراین اگر یک جداره سیلیسی به تنهایی با منیزیم و سولفور منیزیم وارد واکنش شود، از آنجا که درجه حرارت بارریزی پایین از حد جامد ( $1543^\circ C$ ) است، جداره نسوز در منطقه گداخته شده ذوب نخواهد شد.

#### آلومینیم

آلومینیم حل شده در قراضه آهن و چدن تلقیح شده با جداره سیلیسی دارد واکنش شده و تشکیل سیلیکات آلومینیم ( $3Al_2O_3.SiO_2$ ) می‌دهد و این واکنش در مذاب با ۱/۸ درصد سیلیسیم و ۰/۰۱۶ درصد آلومینیم و در ۱۳۱۶ درجه سانتی‌گراد در انرژی آزاد  $-110324$  - کالری انجام می‌شود.

معادله (۵)

$$6[Al] + 6.5SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 + 2SiO_2 + 5.5[Si] \quad (5)$$

$$\Delta F = -232359 + 21.10 \times T + RT \ln([\%Si]^{1.5} + [\%Al]^2) \quad (5a)$$

#### اکسید آلومینیم

اکسید آلومینیم موجود در قراضه آهنی و چدن تلقیح شده با جداره سیلیسی وارد واکنش شده تشکیل ( $3Al_2O_3.2SiO_2$ ) می‌دهد. انرژی آزاد این واکنش در ۱۳۱۶ درجه سانتی‌گراد  $-3760$  - کالری (۶) می‌باشد.



$$\Delta F = 19341 - 14.54 \times T \quad (6a)$$

از آنجا که واکنش‌های ۶ و ۶a در پایین تر از درجه حرارت حد جامد ۱۵۹۰ درجه سانتی‌گراد مطابق دیاگرام دوتایی فازی  $Al_2O_3 - SiO_2$  انجام می‌شود، حاصل واکنش مخلوط جامدی از  $3Al_2O_3.2SiO_2$  و  $SiO_2$  می‌باشد. بنابراین اگر جداره سیلیسی به تنهایی با اکسید آلومینیم وارد واکنش شود از آنجا که درجه حرارت بارریزی پایین تر از حد جامد است، جداره نسوز در ناحیه گداخته شده ذوب نخواهد شد.

#### اکسیدهای منیزیم و آلومینیم

از آنجا که جداره سیلیسی همزمان تحت واکنش با اکسید منیزیم و اکسید آلومینیم قرار می‌گیرد نقطه ذوب مخلوط سه تایی پایین تر از نقطه ذوب فازهای دوتایی است و درجه حرارت ذوب فاز یوتکتیک سه تایی  $1365^\circ C$  می‌باشد. ترکیب یوتکتیک سه تایی ۲۰/۷۳ درصد  $MgO$ ، ۱۷/۴۸ درصد  $Al_2O_3$  و ۶۱/۷۹ درصد  $SiO_2$  است که تشکیل  $3MgO.Al_2O_3.6SiO_2$  می‌شود.