

بررسی علل تخریب دیرگدازهای آلومینا - گرافیتی مورد استفاده در ریخته‌گری مداوم فولاد

فاطمه یوسفان^{۱*}، سجاد خلیلی^۲، علی اشرفی^۳، ابراهیم دادرسی^۴، محمد بهنیا^۵

^۱ مجری پروژه، ^۲ مدیر عامل، شرکت سهند آهن و فولاد خاورمیانه (MISTR)، شهرک علمی و تحقیقاتی دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

^۴ مدیر واحد تحقیقات، فناوری و بهینه سازی، مجتمع فولاد خوزستان، خوزستان، ایران

^۵ رئیس فولاد ریزی اسلب، مجتمع فولاد خوزستان، خوزستان، ایران

* نویسنده مسئول: F.yoosefan@ma.iut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۲۶

چکیده

دیرگدازهای آلومینا - گرافیتی به دلیل ویژگی‌های قابل توجه در دمای بالا نظیر انبساط حرارتی کم، رسانایی حرارتی و مقاومت در برابر شوک حرارتی بالا، به‌طور گسترده در فرآیند ریخته‌گری پیوسته فولاد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در پژوهش حاضر به بررسی مکانیزم‌ها و عوامل تخریب استوپرهای تاندیش از جنس آلومینا - گرافیت در فرآیند ریخته‌گری پیوسته پرداخته شده است. در این راستا، از مقاطع مختلف استوپر مصرفی نمونه‌برداری شد. به‌منظور مطالعه علل خوردگی و شکست، ریزساختار و ترکیب شیمیایی نمونه‌ها به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و همچنین پراش پرتو ایکس (XRD)، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تحقیق نشان داد که تخریب استوپر تاندیش در این شرکت با اکسیداسیون کربن دیرگداز در طول فرآیند پیش گرمایش آغاز شده و از دو جهت ایجاد تخلخل و افزایش ترشوندگی دیرگداز بر کاهش مقاومت در برابر خوردگی دیرگداز سیاه تأثیرگذار است. علاوه بر این دگربراسیون دیرگداز به کاهش مقاومت در برابر شوک حرارتی استوپر منجر شده و کاهش عمر مفید قطعه را در پی خواهد داشت. پس از قرارگیری دیرگداز در معرض مذاب و سرباره، مرحله اصلی خوردگی و تخریب دیرگداز آغاز می‌گردد. در این مرحله، فولاد و سرباره مذاب تا حدی به درون دیرگداز نفوذ می‌کند که ذرات جدا شده از شبکه دیرگداز با فولاد/سرباره مذاب یکی شده و زمینه دیرگداز تخریب می‌شود. در نهایت سرباره به‌طور کامل زمینه دیرگداز را در بر گرفته و ذرات آلومینا به‌صورت جزایر پراکنده در زمینه پخش می‌گردند. تخریب دیرگداز به‌ویژه در خط سرباره مشهود است؛ تا جایی که با گلوپی شدن دیرگداز در خط سرباره، امکان ادامه فرآیند ریخته‌گری وجود نخواهد داشت.

کلیدواژه: ریخته‌گری پیوسته فولاد، دیرگداز آلومینا - گرافیت، تخریب مکانیکی، تخریب خوردگی.

Investigating the Failure Mechanisms of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ Refractories Used in Continuous Casting of Steel

F. Yoosefan^{1*}, S. Khalili², A. Ashrafi³, E. Dadras⁴, M. Behniya⁵

^{1,2} Project Manager ³ Managing Director, Middle Eastern Sahand Iron and Steel Company (MISTR), Isfahan University of Technology Science and Research Campus, Isfahan, Iran

⁴ Director of Research, Technology and Optimization Unit, Khuzestan Steel Complex, Khuzestan, Iran

⁵ President of Rizzi Slab Steel, Khuzestan Steel Complex, Khuzestan, Iran

* **Corresponding Author:** F.yoosefan@ma.iut.ac.ir

Submission: 2022, 09 , 29 **Acceptance:** 2023 , 01 , 16

Abstract

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractories have been widely used in the continuous steel casting process due to their remarkable properties at high temperatures, such as low thermal expansion, thermal conductivity, and high thermal shock resistance. In the present study, the mechanisms and factors of the destruction of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ tundish stoppers in the continuous casting process of Khuzestan Steel Company have been investigated. Samples were taken from different stopper sections. In order to study the causes of corrosion and failure, the microstructure and chemical composition of the samples have been examined by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), and X-ray diffractometry (XRD), respectively. The results showed that the destruction of the tundish stopper started with the oxidation of refractory carbon during the pre-heating process. It affects the reduction of corrosion resistance of black refractory due to the two aspects of creating porosity and increasing the wettability of refractory. In addition, refractory decarburization leads to a decrease in the thermal shock resistance of the stopper and will cause a decrease in its useful life of that. After the refractories are exposed to melt and slag, the main stage of corrosion and destruction of the refractories begins. At this stage, the molten steel and slag penetrate the refractory to such an extent that the particles separated from the refractory network merge with the molten steel/slag, and the refractory base is destroyed. Finally, the slag completely covers the refractory, and the alumina particles are dispersed as scattered islands in the ground. Refractory destruction is especially clear in the slag line; As long as the diameter of the stopper in the slag line is reduced (necking), it will not be possible to continue the casting process.

Keywords: Continuous casting of steel, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ refractory, Mechanical degradation, Corrosion degradation.

۱- مقدمه

پیشرفت‌های صورت گرفته در فرآیند ریخته‌گری پیوسته فولاد از سال ۱۹۶۰ تاکنون، افزایش چشمگیر تولید فولاد خام در مقیاس جهانی را در پی داشته و کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری، صرفه‌جویی در مصرف سوخت و ارتقای کیفیت و بهره‌وری را در این حوزه به ارمغان آورده است [۱، ۲]. از طرفی کاهش میزان عیوب در محصولات فولادی یکی از چالش‌های اساسی در فرآیندهای تولید سریع و انبوه فولاد به شمار می‌رود. در فرآیند ریخته‌گری پیوسته فولاد، تاندیش به‌عنوان آخرین مرحله کنترل و کاهش آلودگی‌های موجود در مذاب و همچنین تأثیر مستقیم آن بر نحوه انجماد و کیفیت محصول تولیدی، از اهمیت بالایی برخوردار است [۱].

استفاده از مواد دیرگداز در تکنولوژی تاندیش به دلیل قابلیت آن‌ها در تحمل شرایط سخت نظیر اعمال تنش‌های حرارتی و مکانیکی در حضور ترکیبات خورنده (جامد، مایع و گاز) امری اجتناب‌ناپذیر است. بر این اساس، چندین نوع دیرگداز در ترکیبات و اشکال مختلف بر اساس کارکرد مورد نیاز در صنعت فولادسازی تولید و عرضه می‌شود. دیرگدازهای پایه کربن نظیر دیرگدازهای Al_2O_3-C به دلیل ویژگی‌های عالی در دمای بالا مانند انبساط حرارتی کم، رسانایی حرارتی و مقاومت در برابر شوک حرارتی بالا، به‌طور گسترده در فرآیند ریخته‌گری پیوسته فولاد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. دیرگدازهای آلومینایی با پیوند کربن در ساخت نازل‌ها، اسلاید گیت‌ها، استوپرها و پوشش پاتیل‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای مؤثرترین بهره‌وری کارخانه فولاد، این دیرگدازهای نیاز به خصوصیاتی دارند که در این میان می‌توان به مقاومت در برابر خوردگی و فرسایش بالا، ترشوندگی کم در برابر مذاب فولاد و سرباره، مقاومت در برابر شوک حرارتی بالا، استحکام مکانیکی بالا و همچنین مقاومت در برابر اکسیداسیون در دماهای بالا اشاره کرد [۳-۶]. بهینه‌سازی خواص فوق و در نتیجه عملکرد مناسب دیرگداز را می‌توان با تنظیم ریزساختار آن‌ها به دست آورد [۷-۵].

از اسلاید گیت‌ها و استوپرها به‌منظور کنترل جریان مذاب در ورودی و خروجی تاندیش استفاده می‌گردد. استوپر که از دو

قسمت اصلی بدنه و سری تشکیل شده، به روش پرس ایزواستاتیک مخلوط مواد اولیه‌ای چون مواد دیرگداز، گرافیت و سایر مواد افزودنی چون پیونددهنده‌ها^۱ (رزین‌ها و چسب‌ها) و آنتی اکسیدان‌ها ساخته می‌شود [۸، ۹]. ترکیب مواد دیرگدازی چون MgO ، Al_2O_3 و ZrO_2 با کربن، بخش اصلی ترکیب شیمیایی استوپرها را تشکیل داده که اصطلاحاً به آن‌ها "دیرگدازهای سیاه" گفته می‌شود. گرافیت به دلیل داشتن هدایت حرارتی بالا، مقاومت در برابر شوک حرارتی دیرگدازهای سیاه را بالا می‌برد. از طرفی اجزای اصلی تشکیل دهنده دیرگدازهای آلومینا - گرافیت، آلومینا، سیلیکای گداخته و گرافیت می‌باشد [۳، ۱۰]. این در حالی است که استفاده از دیرگدازهای آلومینا - گرافیت در سر استوپر، برای برخی از گریدهای فولادی پیشنهاد نمی‌گردد؛ چرا که استحکام این دیرگداز در شرایط دمایی ریخته‌گری فولاد افت قابل ملاحظه‌ای داشته و نسبت به فولادهای اکسیژن زدایی شده با کلسیم حساس است [۱۱]. استوپرهای تک بلوکه‌ای معمولاً از جنس آلومینا - گرافیت هستند اما در برخی موارد خاص، در ناحیه تماس با سرباره و مذاب از دیرگدازهای منیزیا - کربن و زیرکونیا - کربن نیز استفاده می‌گردد [۱۲، ۱۳]. استوپر به‌عنوان یک قطعه مصرفی نقش مهمی در کنترل جریان ورودی به قالب داشته و می‌تواند اثرات مستقیم یا غیرمستقیمی بر بهبود کیفیت محصولات فولادی داشته باشد [۱۴، ۱۵]. با توجه به اهمیت حفظ و ارتقاء کیفیت محصولات فولادی و همچنین کاهش زمان توقف در خط تولید، ارتقاء کیفیت استوپرها حائز اهمیت است [۱۶].

تخریب استوپرها در چهار دسته تخریب مکانیکی [۱۱]، تخریب خوردگی [۱۷، ۱۸]، تخریب خوردگی فرسایشی [۱۷، ۱۹] و تخریب اپراتور [۲۰] طبقه‌بندی می‌گردد. هریک از این عوامل ممکن است به‌صورت مجزا و یا تلفیقی، عملکرد استوپر را تحت تأثیر قرار دهند. تخریب بر اثر آسیب‌های مکانیکی نظیر ایجاد تنش‌های حرارتی، تنش‌های خمشی، ضربه ارتعاشی، تغییر فشار گاز داخل مجرای استوپر و عوامل متالورژیکی در بدنه استوپر به‌وجود می‌آید که در مراحل اولیه به‌صورت ایجاد ترک بر روی استوپرها نمایان شده و در موارد شدیدتر، شکست کامل

1 - Binder

2 - Black refractories

نمونه‌برداری انجام شد.

۲-۲ - مطالعات فازشناسی و بررسی ساختار

میکروسکوپی

۲-۲-۱ - میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور بررسی ریزساختار نمونه‌ها، مورفولوژی فازها و چگونگی اتصال فازهای مختلف از میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips مدل XL30 با استفاده از سیگنال‌های برگشتی و الکترون‌های ثانویه و تحت ولتاژ ۲۰ Kv استفاده شد.

۲-۲-۲ - طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس

جهت تعیین ترکیب شیمیایی محصولات خوردگی ایجاد شده و بررسی تغییرات ترکیب در شرایط مختلف از دستگاه Seron مدل AIS2300C استفاده شد.

۲-۲-۳ - پراش پرتو ایکس

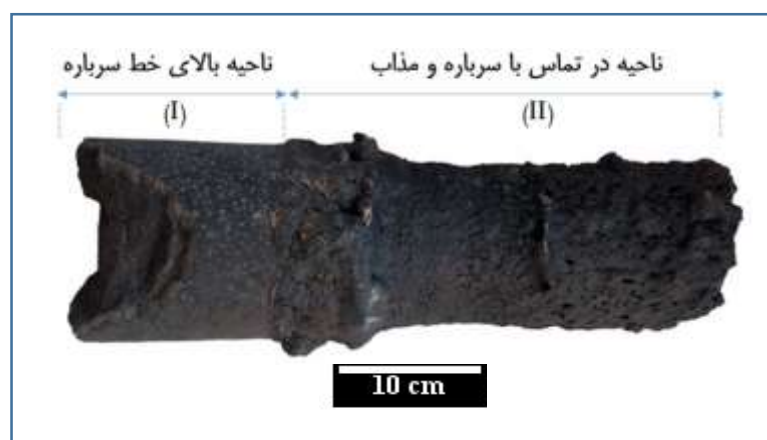
به منظور بررسی تغییرات ایجاد شده و شناسایی فازهای موجود در بدنه آلومینا - گرافیتی نمونه‌های مستعمل تهیه شده، مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور از یک دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) Asenware مدل AW - DX300 تحت ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی آمپر استفاده شد. زمان رویش ۱ ثانیه، اندازه گام رویش ۰/۰۵ درجه و محدوده رویش ۱۰ تا ۸۰ درجه بر حسب محل قرار گرفتن پیک‌ها انتخاب گردید. پس از گرفتن الگوی پراش پرتو ایکس هر یک از نمونه‌ها از طریق مقایسه موقعیت زاویه پراش و شدت پیک‌های پراش آن با اطلاعات موجود در نرم افزار مربوطه، فازبایی شد.

بدنه یا سر استوپر و توقف فرآیند ریخته‌گری را در پی دارد. تخریب خوردگی نیز از دو مکانیزم اکسیداسیون کربن و تهاجم شیمیایی عوامل خورنده به بافت اکسیدی به وجود می‌آید. مشاهدات حاکی از آن است که عمده تخریب استوپرهای مصرفی در صنایع فولادی در ناحیه خط سرباره تاندیش رخ می‌دهد. در استوپرهای مورد بررسی، تخریب با دکرپوره شدن زمینه آلومینا - گرافیتی استوپر طی مرحله پیش گرم آغاز و با خوردگی بر اثر تماس با اجزاء خورنده سرباره و حل شدن در مذاب ادامه می‌یابد. در نهایت پس از کاهش ضخامت در خط سرباره لازم است تا استوپر تعویض گردد. از این رو، مطالعه مکانیزم‌ها و عوامل تخریب استوپر و بررسی راهکارهای مؤثر در کاهش و یا جلوگیری از آن می‌تواند ضمن کاهش عیوب محصولات فولادی، ارتقای توان تولید را در پی داشته باشد. در این پژوهش به بررسی عوامل تخریب مکانیکی و خوردگی دیواره استوپر تاندیش مستعمل در شرکت فولاد خوزستان (در خط سرباره) و مکانیزم‌های آن پرداخته خواهد شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱ - نمونه برداری از استوپرهای مستعمل اولیه

در شکل ۱ نمایی از استوپر مورد مطالعه در این تحقیق ارائه شده است. ترکیب بدنه اصلی استوپر از جنس آلومینا و گرافیت می‌باشد. در این مرحله از مقاطع مختلف استوپر یعنی ناحیه دکرپوره شده و ناحیه خورده شده در تماس با سرباره و مذاب،



شکل ۱ - نمایی از استوپر به کار رفته در فولاد خوزستان.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ترکیب شیمیایی استوپر تاندیش فولاد خوزستان

به منظور آشنایی با جنس استوپرهای مورد استفاده در شرکت فولاد خوزستان، پس از بررسی‌های انجام شده بر مقطع شکست و ناحیه خوردگی خط سرباره، به یک جمع بندی کلی در این رابطه پرداخته می‌شود. در شکل ۲ نتیجه آنالیز پراش پرتو ایکس بدنه استوپر به همراه الگوی استاندارد پراش پرتو ایکس فازهای شناسایی شده، ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، علاوه بر آلومینا و کربن، ترکیبات حاوی زیرکونیم، مولایت (آلومینو سیلیکات)، کوارتز و سیلیکون در ترکیب شیمیایی بدنه استوپر حضور دارد.

کامپوزیت‌های پایه آلومینایی با زمینه مولایت، مقاومت شوک حرارتی مناسبی دارند. کریستال‌های کوچک مولایت در زمینه، بافت الاستیکی بهتری ایجاد کرده که توانایی جذب تنش‌های حرارتی را دارد. از طرف دیگر، کامپوزیت‌هایی که حاوی سیلیکای آزاد (کوارتز) هستند مقاومت خوردگی سرباره پایین‌تری از خود نشان داده‌اند؛ چرا که به تشکیل ترکیبات با نقطه ذوب پایین حساس‌تر هستند [۲۱]. سیلیکون به عنوان آنتی اکسیدان در ترکیب شیمیایی بدنه مورد استفاده قرار گرفته است. آنتی اکسیدان‌های مورد استفاده در ساخت استوپر، معمولاً پودرهای ریز فلزی (Si و Al) در اندازه‌های حداکثر ۱۵۰ میکرونی، کاربیدها (SiC، B₄C، Al₄SiC₄ و Al₈B₄C) و اکسیدهای حاوی بور (روان‌ساز) تا اندازه حداکثر ۱۰۰ میکرونی می‌باشند. مکانیزم کاهش اکسیداسیون دیرگداز به این صورت است که در اثر واکنش آنتی اکسیدان‌ها با CO گازی محیط، SiO₂ گازی (در صورت افزودن Si یا SiC) به وجود آمده و

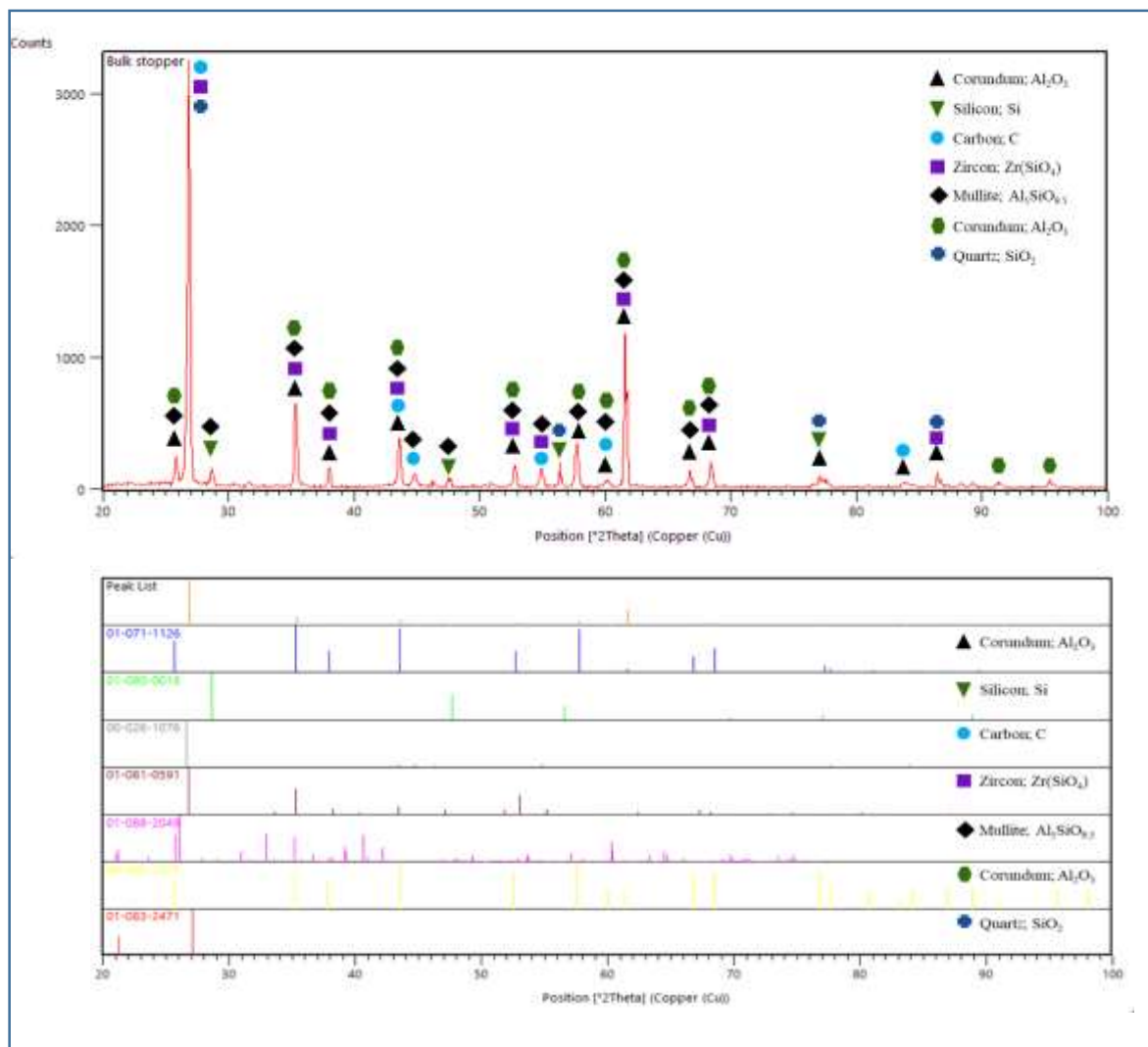
کربن جامد احیا می‌شود که می‌تواند باعث کاهش اکسیداسیون و اتلاف کربن شود. SiO₂ تشکیل شده مجدداً با CO گازی واکنش داده و به صورت یک لایه نازک

محافظ SiO₂ بر روی گرافیت رسوب می‌کند و در نتیجه مکان‌های فعال برای واکنش را کاهش می‌دهد. به علاوه، انجام این واکنش‌ها با انبساط حجم همراه بوده که می‌تواند منجر به بسته شدن منافذ باز دیرگداز گردد [۲۲]. به نظر می‌رسد ذرات آلومینای به کار رفته در ترکیب شیمیایی این استوپر از نوع آلومینای گداخته قهوه‌ای (به دلیل داشتن رنگ قهوه‌ای و سبز) است. این نوع از آلومینا با ناخالصی‌هایی چون اکسید آهن و اکسید تیتانیوم همراه هستند [۲۳]. بررسی مقاومت در برابر خوردگی و نفوذپذیری انواع آلومینا نشان داده است که آلومینای گداخته قهوه‌ای نسبت به سایر انواع آلومینا، مقاومت در برابر خوردگی کمتری دارد.

ناحیه I در شکل ۱، ناحیه خارج از تاندیش عاری از محصولات خوردگی و ناحیه II، شامل ناحیه مرزی بین پوشش (سرباره) تاندیش و اتمسفر بیرونی، ناحیه در تماس با سرباره تاندیش با خوردگی یکنواخت و غیریکنواخت است. در ادامه به بررسی مکانیزم‌های تخریب در هر یک از این دو ناحیه پرداخته خواهد شد.

۳-۲- بررسی ناحیه I استوپر

ناحیه I استوپر، خارج از محفظه تاندیش قرار داشته و عاری از هرگونه اثرات ناشی از حملات خوردگی و یا محصولات خوردگی است. این ناحیه از دو جنبه شکست نگاری و ناحیه سطحی دکرپوره شده مورد بررسی قرار خواهد گرفت. به این منظور مطابق شکل ۳ دو نمونه از ناحیه سطح شکست (ناحیه قرمز) و ناحیه دکرپوراسیون (ناحیه سبز) انتخاب گردید.



شکل ۲ - الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پودر بدنه استوپر تاندیش به همراه الگوی استاندارد پراش پرتو ایکس فازهای شناسایی شده.



شکل ۳ - تصویر میکروسکوپی از مقطع شکست استوپر به کار رفته در شرکت فولاد خوزستان؛ ناحیه حلقه باریک (ناحیه سطح شکست) و ناحیه حلقه ضخیم (ناحیه دکرپوراسیون).

۳-۲-۱- ناحیه سطح شکست

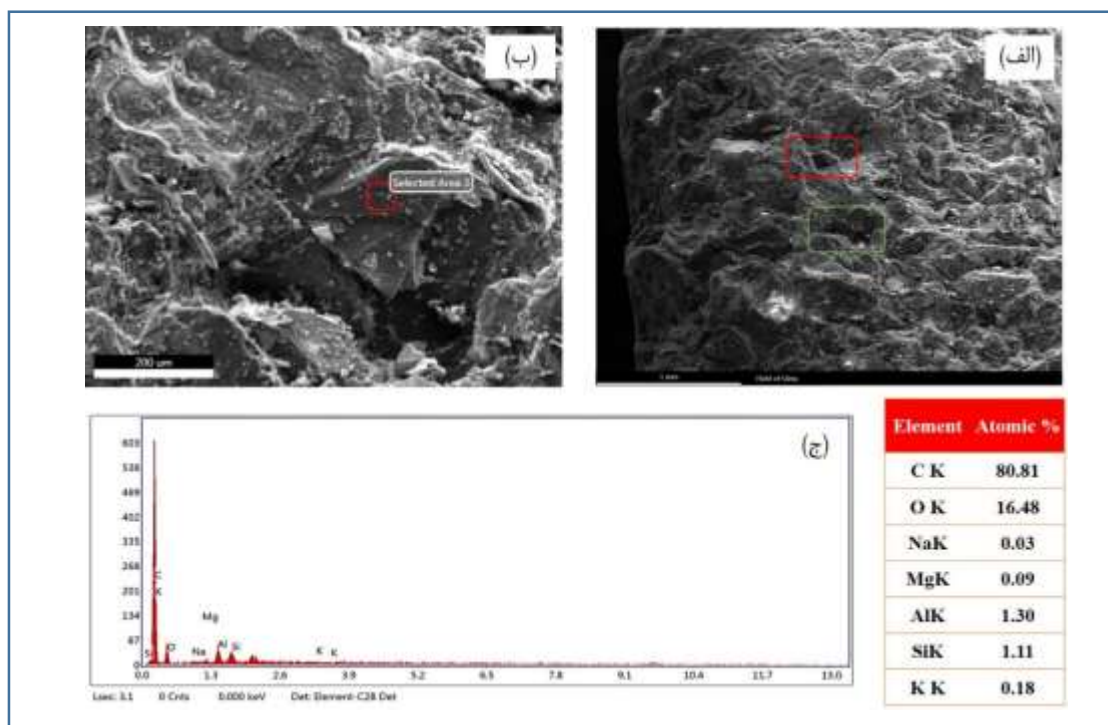
ناحیه I در نزدیکی مهره اتصال قرار دارد و غالباً از جنبه مکانیکی دچار تخریب گردیده است. از جمله عوامل تخریب مکانیکی می‌توان به (۱) تنش‌های حرارتی، به دلیل وجود شیب حرارتی میان قسمت‌هایی از استوپر که داخل و خارج از مذاب، (۲) تنش‌های ناشی از اعوجاج حرارتی مهره اتصال در استوپرهای با مهره‌های فلزی و (۳) تنش‌های خمشی و یا ارتعاشی، ناشی از سیلان مذاب در تاندیش اشاره کرد [۱۱، ۲۴]. از این رو سطح شکست استوپر از ناحیه مهره اتصال تحت بررسی‌های شکست نگاری توسط میکروسکوپ الکترونی و آنالیز عنصری قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است.

بررسی سطح شکست در شکل ۴- (الف)، نشان دهنده شکست ترد میان دانه‌ای و ایجاد ساختارهای لایه لایه می‌باشد. علاوه بر این تعدادی حفره بر روی سطح شکست مشاهده شد که می‌تواند بر اثر کنده شدن ذرات کروی سرامیکی پس از شکست اتفاق افتاده باشد و یا اینکه از ابتدا در استوپر حضور داشته است. از طرفی معمولاً در استوپرهای تک بلوکه‌ای حدود

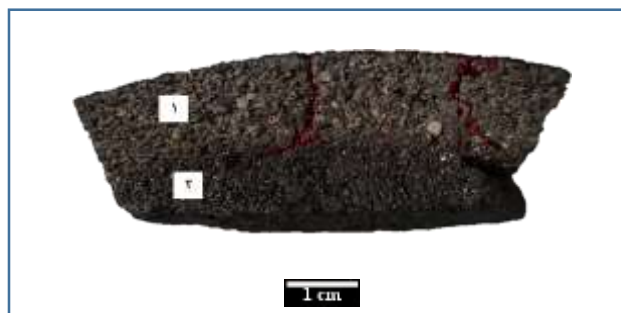
۱۰ تا ۲۰ درصد تخلخل می‌تواند حضور داشته باشد [۲۴]. ایجاد ساختارهای لایه لایه می‌تواند مربوط به استفاده از ورقه‌های گرافیتی در ترکیب شیمیایی استوپر باشد که شکل و آنالیز عنصری اخذ شده در آن به ترتیب در شکل ۴- (ب) و ۴- (ج) ارائه شده است. بنابراین طبق نتایج حاصل از پژوهش کومار و همکاران استفاده از ورقه‌های گرافیتی بزرگ (در حد ۲۰۰ میکرون در شکل ۴- (ب)) می‌تواند از لحاظ افزایش عمق نفوذ سرباره در مرحله تهاجم شیمیایی نقش مخربی داشته باشد [۲۵].

۳-۲-۲- ناحیه دکروراسیون

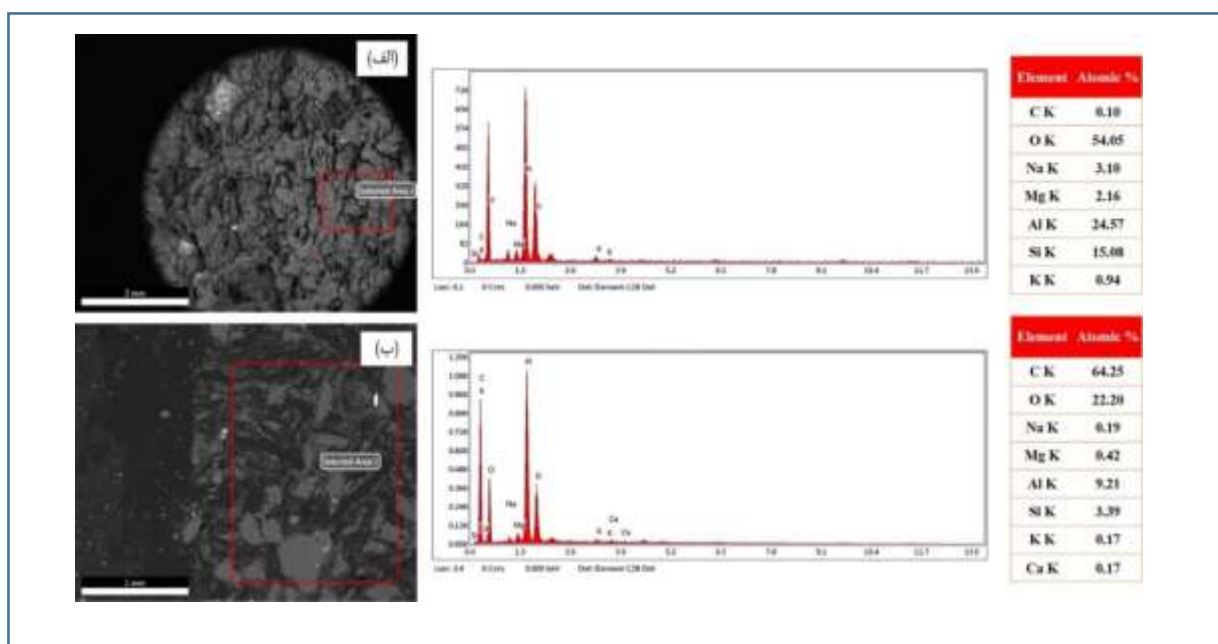
بررسی‌های ماکروسکوپی سطح استوپر در ناحیه دکروراسیون، ایجاد ترک‌های سطحی به هم پیوسته در این ناحیه را نشان داد که برای بررسی عمق و علت ایجاد این نواحی نمونه‌هایی از مقطع این ناحیه گرفته شد که با توجه به مشاهدات در شکل ۵ علت تفاوت رنگ موجود، دکروراسیون سطح استوپر می‌باشد. برای بررسی این فرضیه آنالیز عنصری در دو ناحیه انجام شد که نتایج آن در تصاویر شکل ۶ ارائه شده است.



شکل ۴- بررسی سطح شکست استوپر در ناحیه I، (الف) سطح شکست، (ب) بزرگنمایی بالاتر ناحیه مربوط به حلقه ضخیم در شکل (الف)، (ج) آنالیز عنصری EDS ناحیه حلقه نازک نشان داده شده در شکل (ب).



شکل ۵ - تصویر مایکروسکوپی از سطح مقطع ناحیه دیکربوراسیون.



شکل ۶ - (الف) آنالیز عنصری EDS از ناحیه ۱ در شکل ۵، (ب) آنالیز عنصری ناحیه ۲ در شکل ۵.

استوپر در شرایط کاری، بهتر است عملیات پیش گرم کردن بر روی آن‌ها انجام شود تا شوک حرارتی کاهش یافته و شکست قطعه رخ ندهد [۲۶].

۳-۳- بررسی ناحیه II استوپر

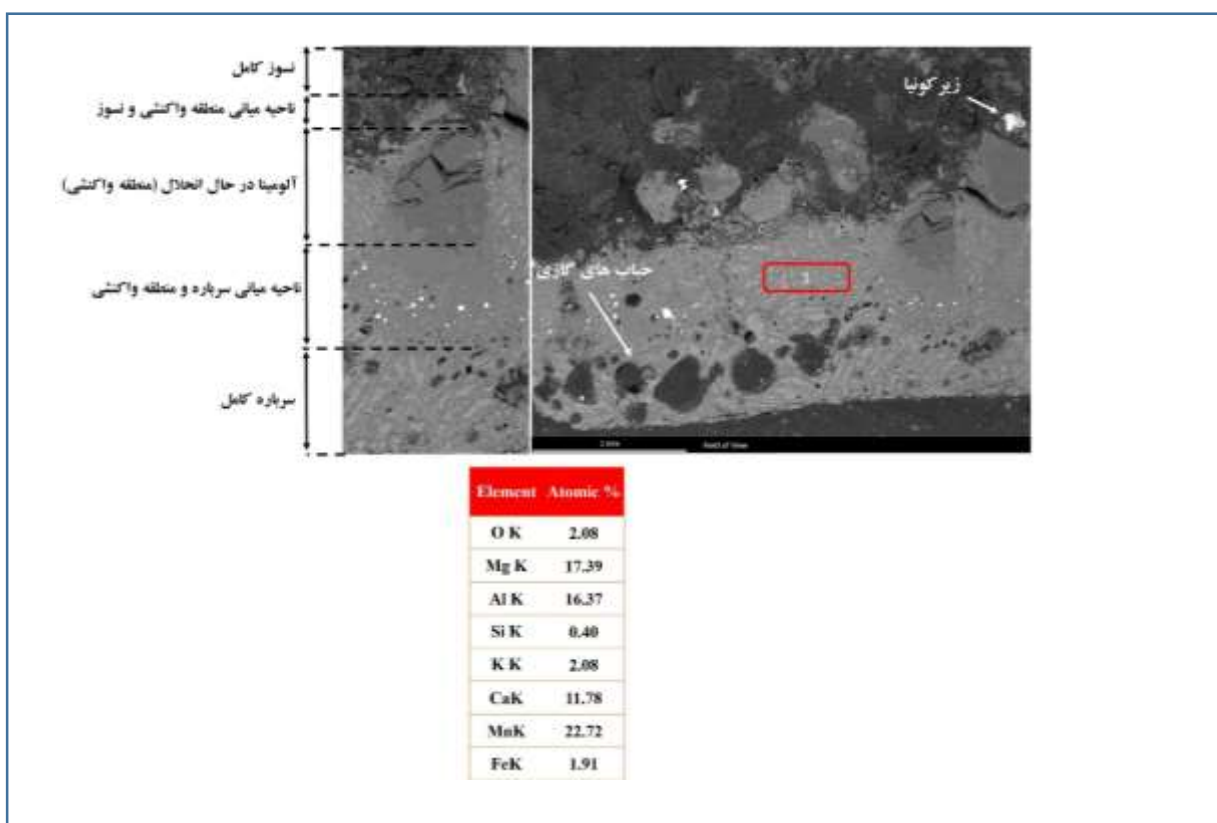
در شکل ۷، تصویر مایکروسکوپی نمونه‌های انتخاب شده از بخش میانی ناحیه II ارائه شده است. ناحیه II، ناحیه در تماس با سرباره تاندیش و مذاب فولاد است. در این نمونه لایه‌ای از محصولات خوردگی است به بدنه استوپر چسبیده است. ضخامت این لایه در سطوح مختلف استوپر، بسته به شدت خوردگی متفاوت است. در شکل ۸، تصویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز عنصری مربوط به این ناحیه ارائه شده است.

نتایج ارائه شده در شکل ۶ نشان می‌دهد که سطح استوپر دچار دیکربوراسیون شدید شده و همچنین به دلیل ورقه‌ای بودن گرافیت مورد استفاده در آن حفراتی با عمق زیاد در سطح ایجاد شده است (شکل ۶ - الف)). با این وجود حضور گرافیت در ترکیب شیمیایی دیرگدازهای سیاهی چون Al_2O_3-C ، مزایایی چون مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی [۳]، کاهش ترشوندگی دیرگداز برای جلوگیری از نفوذ مذاب یا سرباره [۴]، [۵] و امکان کاهش خوردگی دیرگداز از طریق احیای ناخالصی‌ها در حالت مذاب [۶] را به دنبال دارد.

دلیل اصلی ایجاد ناحیه دیکربوره در سطح استوپر، پیش گرمایش نامناسب است. معمولاً قبل از به کارگیری تجهیزاتی مانند نازل و



شکل ۷ - تصویر میکروسکوپی نمونه‌های انتخاب شده از ناحیه II.



شکل ۸ - تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM و آنالیز عنصری EDS از ناحیه II مربوط به استوپر تخریب شده.

به‌طور کلی مناطق خوردگی دیرگداز، به ۴ بخش تقسیم می‌شود. از بخش مرکزی دیرگداز به سمت ناحیه در تماس با سرباره، به‌ترتیب شامل (۱) منطقه دیرگداز کامل، (۲) منطقه انتقالی یا میانی (با مقداری نفوذ سرباره به شبکه دیرگداز و انجام واکنش‌های محدود)، (۳) منطقه فعال (با تغییرات شدید در فازها در مقایسه با دیرگداز اولیه) و (۴) سرباره کامل می‌باشد. به‌طور کل این طبقه‌بندی به‌صورت خوردگی مستقیم و غیرمستقیم سرباره تفکیک می‌گردد [۱۴].

همان‌طور که گفته شد، سطح استوپر مصرفی شرکت فولاد خوزستان تحت دکروراسیون شدید سطحی قرار داشته و به دلیل به‌کارگیری ورقه‌های گرافیتی نسبتاً بزرگ (در حد ۲۰۰ میکرون) در ساختار این استوپر، علاوه بر وجود تخلخل‌های سطحی اولیه، منافذ کافی برای ورود سرباره و یا فولاد مذاب فراهم شده است. از سوی دیگر، از بین رفتن کربن در نواحی دکرور، با افزایش ترشوندگی دیرگداز، شرایط تماس مستقیم ذرات آلومینا (که به دلیل داشتن رنگ قهوه‌ای احتمالاً از نوع آلومینای گداخته قهوه‌ای بوده است) با سرباره یا مذاب را فراهم کرده و عمق نفوذ را افزایش داده است. از آنجایی که پیوند دهنده‌های دیرگدازهای سیاه عمدتاً مواد پایه کربنی هستند، دکروراسیون سست شدن بافت دیرگداز، افزایش احتمال ایجاد ترک و افزایش عمق نفوذ سرباره در دیرگداز را در پی خواهد داشت. نتایج پژوهشی در این زمینه نشان داد که مقاومت به خوردگی ضعیف کامپوزیت $Al_2O_3.SiC.C$ در برابر سرباره غنی از سیلیکا و M، به‌دلیل عملکرد ضعیف این دیرگداز در برابر نفوذ سرباره بوده است [۲۷].

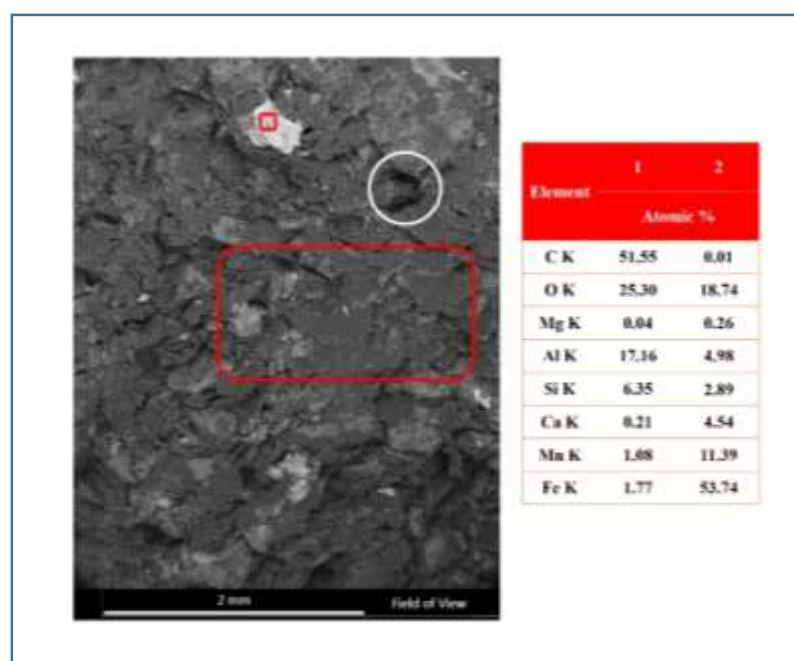
فازهای زیرکونیا که در زمینه استوپر، به‌صورت تکه‌های چندوجهی بوده، متفاوت از فازهای کروی مربوط به مذاب فولادی در قسمت سرباره هستند. شواهد امر حاکی از انحلال فازهای زیرکونیا در سرباره می‌باشد. فازهای غنی از زیرکونیا

می‌توانند نقطه ذوب سرباره نفوذی در شبکه دیرگداز را افزایش داده و با افزایش ویسکوزیته موضعی مذاب، خوردگی دیرگداز را کاهش دهد.

به‌منظور مطالعه بیشتر این ناحیه از تخریب، سطح استوپر در این ناحیه بدون سرباره مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۹ ارائه شده است.

وجود ساختار لایه‌ای و در برخی نواحی با عمق زیاد (دایره شکل ۹)، نشان دهنده مناطق باز برای نفوذ سرباره به شبکه دیرگداز بوده که می‌تواند به‌دلیل دکروراسیون، توسط عوامل اکسیدی موجود در سرباره ایجاد شده باشد. همان‌طور که در نتایج حاصل از آنالیز EDS قابل مشاهده است، FeO ، MnO و CaO روی سطح حضور دارند؛ که بیانگر غنی بودن جبهه جلوی سرباره نفوذی از این عناصر می‌باشد.

عدم تجمع محصولات خوردگی در نمونه مورد بررسی، می‌تواند به‌دلیل آزاد شدن بیشتر حباب‌های گازی از ناحیه انتخابی باشد که تخلخل سطحی بیشتر آن نیز بیانگر همین واقعیت است. همچنین به‌دلیل نزدیک‌تر بودن به سطح بالایی تاندیش (نزدیک اتمسفر محیط) و همچنین وجود فصل مشترک مابین استوپر و خط سرباره و امکان نفوذ اکسیژن محیط از فصل مشترک، میزان اکسیژن در این ناحیه بالاتر بوده و حباب‌های گازی ساطع شده بر اثر واکنش‌های اکسیداسیونی بیشتر خواهد بود. انتشار یکنواخت این حباب‌ها می‌تواند مانع از تمرکز محصولات خوردگی شود. از طرف دیگر، این ناحیه به سرباره تاندیش نزدیک‌تر بوده و آخال‌های موجود در مذاب به‌جای رسوب روی بدنه استوپر، به سرباره ملحق شده و درون سرباره حل می‌شوند.



شکل ۹ - تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM و آنالیز عنصری EDS از سطح استوپر در ناحیه II بدون سرباره.

نتیجه‌گیری

بر اساس بررسی‌های انجام شده در این تحقیق، عوامل زیر باعث خوردگی و تخریب استوپرهای تاندیش از جنس آلومینا - گرافیت در فرآیند ریخته‌گری پیوسته بوده‌اند:

- سطح استوپرهای مورد بررسی تحت دگربراسیون شدید سطحی قرار داشته و به دلیل به کارگیری ورقه‌های گرافیتی نسبتاً بزرگ (در حد ۲۰۰ میکرون) در ساختار این استوپر، به ایجاد تخلخل‌های سطحی اولیه منجر می‌شود.
- عملیات پیش گرم به منظور کاهش شوک حرارتی و جلوگیری از شکست قطعه انجام می‌شود. با این وجود پیش گرمایش در محیط نامناسب (محیط حفاظت نشده تحت گاز خنثی)، اکسید شدن کربن سطحی و امکان ورود مذاب یا سرباره به داخل دیرگداز را به همراه خواهد داشت. اکسیداسیون کربن دیرگداز از دو جهت ایجاد تخلخل و افزایش تر شوندگی دیرگداز بر مقاومت خوردگی دیرگداز سیاه تأثیرگذار است.
- مرحله اصلی خوردگی زمانی است که فولاد و سرباره مذاب تا حدی به درون دیرگداز نفوذ می‌کند که ذرات جدا شده از شبکه دیرگداز با فولاد و سرباره مذاب یکی شده و زمینه دیرگداز تخریب می‌شود. در این مرحله سرباره به طور کامل زمینه دیرگداز را در بر گرفته و ذرات آلومینا به صورت جزایر پراکنده در زمینه پخش می‌گردند.
- مشاهده نقاط کروی روشن مربوط به قطرات مذاب فولادی بوده که یا مستقیماً به همراه سرباره به شبکه دیرگداز وارد شده و یا مربوط به احیای ترکیبات اکسیدی FeO ، MnO و SiO_2 می‌باشد نیز وجود دارد. احیا کنندگی دیرگداز غالباً به میزان حضور کربن در آن بستگی دارد. در حالت کلی به دلیل واکنش کربن با آخال مذاب، مقدار آخال باقیمانده برای واکنش با دیرگداز کاهش می‌یابد و به این ترتیب دیرگداز حاوی درصد بالای کربن، کمتر خورده می‌شود و طول عمر آن افزایش می‌یابد.

- بنا بر آنچه گفته شد، استفاده از پوشش مناسب نقش مهمی در افزایش عمر استوپرها و کاهش اثرات خوردگی ناشی از سرباره و فولاد مذاب، بر روی دیرگداز دارد. در این راستا از لعاب به‌منظور جلوگیری از دگربراسیون حین پیش گرم و پس از آن از پوشش سرامیکی به منظور افزایش مقاومت دیرگداز در برابر تخریب و خوردگی سرباره/مذاب در زمان قرارگیری استوپر در مذاب، استفاده می‌گردد. سرامیک‌ها به دلیل دمای ذوب بالا در بسیاری از کاربردهای دما بالا به‌عنوان دیرگداز استفاده می‌شوند. خواص این مواد شامل پایداری فاز در دمای بالا، ضریب انبساط حرارتی بالا و هدایت حرارتی پایین است. نتایج تحقیق حاضر نشان داد که استفاده تلفیقی از لعاب و پوشش سرامیکی تا حد بسیار زیادی می‌تواند منجر به افزایش عمر و کاهش صدمات ناشی از خوردگی مذاب و سرباره به استوپر گردد.

مراجع

- [1] Louhenkilpi, S., Continuous Casting of Steel, Elsevier Ltd., 2014.
- [2] Samarasekera, I. V, Chow, C., "Continuous Casting of Steel Billets", pp. 1-46, 2003.
- [3] Biswas, S., Sarkar, D., Introduction to refractories for iron- and steelmaking, 2020.
- [4] Cho, S.M., Thomas, B.G., Kim, S.H., "Bubble behavior and size distributions in stopper-rod nozzle and mold during continuous casting of steel slabs", ISIJ International, Vol. 58, No. 8, pp. 1443-1452, 2018.
- [5] Liu, Y., Wang, Q., Li, G., Zhang, J., Yan, W., Huang, A., "Role of graphite on the corrosion resistance improvement of MgO-C bricks to MnO-rich slag", Ceramics International, Vol. 46, No. 6, pp. 7517-7522, 2020.
- [6] Cho, M.K., Jung, I.H., "Corrosion of nozzle refractories by liquid inclusion in high oxygen steels", ISIJ International, Vol. 52, No. 7, pp. 1281-1288, 2012.
- [7] Wang, X.Y., Zhao, D.T., Qiu, S.T., Zou, Z.S., "Effect of tunnel filters on flow characteristics in an eight-strand tundish", ISIJ International, Vol. 57, No. 11, pp. 1990-1999, 2017.
- [8] Smirnov, A.N., "Development of refractories and related products for steel melting, finishing, and casting", Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2013, No. 6, pp. 438-441, 2013.
- [9] جادر مالچی زاده، خلیل اله قیصری، سیدرضا علوی زارع، خلیل سعدیان، "مروری بر ترکیب مواد اولیه و روش های تولید استوپر تاندیش"، فصلنامه سرامیک ایران، Vol. 1, No. 61, pp. 46-56, 2020.
- [10] Sun, H., Yang, J., "Evolution behaviour and modification mechanism of inclusions in NM500 wear-resistant steel with calcium treatment", Ironmaking & Steelmaking, pp. 1-18, 2022.
- [11] Korostelev, A.A., S'emshchikov, N.S., Chernyshev, A.A., Semin, A.E., Bel'maz, K.N., Bozheshkov, A.N., Kazakov, V. V., Kosonogov, A. V., "Advantages of stoppers with MgO-based heads in continuous casting machines", Steel in Translation, Vol. 46, No. 5, pp. 343-348, 2016.
- [12] Ma, T.F., Wu, X.X., Li, H.X., Liu, G.Q., Yang, W.G., "Microstructures and mechanical properties of pyrocarbons produced from phenolic resin with added Ni(NO₃)₂", Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials, Vol. 32, No. 2, pp. 138-143, 2017.
- [13] Ghosh, A., Sinhamahapatra, S., Tripathi, H.S., "Refractories as Advanced Structural Materials for High Temperature Processing Industries", Future Landscape of Structural Materials in India, pp. 279-292, 2022.
- [14] Lee, W.E., Zhang, S., "Direct and indirect slag corrosion of oxide and oxide-c refractories", 7th Int. Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, pp. 309-320, 2004.
- [15] Cho, W.D., Fan, P., "Diffusional dissolution of alumina in various steelmaking slags", ISIJ international, Vol. 44, No. 2, pp. 229-234, 2004.
- [16] Thumfart, M., Hackl, G., Fellner, W., "Water model experiments on the influence of phase distribution in the submerged entry nozzle considering varying operating conditions", steel research international, pp. 2100824, 2022.
- [17] Jansson, S., Brabie, V., Jonsson, P., "Corrosion mechanism and kinetic behaviour of MgO-C refractory material in contact with CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO slag", Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol. 34, No. 5, pp. 283-292, 2005.
- [18] Thethwayo, B.M., Steenkamp, J.D., "A review of carbon-based refractory materials and their applications", Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 120, No. 11, pp. 641-650, 2020.
- [19] Groysman, A., "Corrosion phenomena", Topics in Safety, Risk, Reliability and Quality, Vol. 32, pp. 183-212, 2017.
- [20] Chaudhary, R., Lee, G.G., Thomas, B.G., Cho, S.M., Kim, S.H., Kwon, O.D., "Effect of stopper-rod misalignment on fluid flow in continuous casting of steel", Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, Vol. 42, No. 2, pp. 300-315, 2011.

- [21] Labadie, M., Dignani, M.L., Camelli, S., "Interaction between calcium and Al₂O₃-ZrO₂-C slide gate plates", Journal of Materials Research and Technology, Vol. 1, No. 2, pp. 103–108, 2012.
- [22] PATRA, S.K., "Effect of specially formulated graphite on the thermo-mechanical properties of Al₂O₃-C Slide gate plate refractory", No. May, pp. 40, 2014.
- [23] Sarpoolaky, H., Zhang, S., Argent, B.B., Lee, W.E., "Influence of grain phase on slag corrosion of low-cement castable refractories", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 84, No. 2, pp. 426–434, 2001.
- [24] Aksel'rod, L.M., "Corundum-graphite stopper-monoblocks for continuous casting machines", Refractories, Vol. 32, No. 9, pp. 487–493, 1991.
- [25] Kumar, A., Khanna, R., Ikram-Ul-Haq, M., Spink, J., Sahajwalla, V., "Corrosion Behavior of Al₂O₃-C Refractories with Casting Mould Meniscus Slags at 1 550 °C", Steel Research International, Vol. 87, No. 1, pp. 46–56, 2016.
- [26] Brandaleze, E., Walter, G., Bentancour, M., Madias, J., "Behavior during preheating of stopper rod and SEN", Steelmaking Conference Proceedings, Vol. 85, No. June, pp. 399–407, 2002.
- [27] Wu, M., Huang, A., Yang, S., Gu, H., Fu, L., Li, G., Dong, H., "Corrosion mechanism of Al₂O₃-SiC-C refractory by SiO₂-MgO-based slag", Ceramics International, Vol. 46, No. 18, pp. 28262–28267, 2020.

