

بررسی فازی و رفتار خوردگی دیرگدازهای سلیکون کاربیدی مصرفی در دیگهای احیا آلومینیوم

برزو بهاوند^۱، محسن عامری سیاهویی^۲، حسین سرپولکی^۳

چکیده

دیرگدازهای سلیکون کاربیدی با اتصال نیتریدی بطور گسترده برای تولید آلومینیوم استفاده میشود. در این تحقیق مقایسه‌ای بین خوردگی و مقاومت به نفوذ کریولیت میان چهار محصول از کشورهای آلمان، چین و ایران (دو کارخانه نسوزپارس و آریا گهر) انجام شده است. از سوی دیگر بررسی فازی در خصوص حضور باند‌های نیتریده در اینگونه دیرگدازهای سلیکون کاربیدی با باند نیتریدی که قابلیت کاربرد در دیگهای احیای آلومینیوم دارند نیز ارائه میشود. در تحقیق حاضر آزمایش خوردگی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و در مدت زمان ۷۲ ساعت انجام گرفته است. در این تحقیق دیرگداز با کد (A) و نمونه تحویلی از یک شرکت چینی با کد (B) نمونه شرکت نسوزپارس با کد (C) و نمونه آریا گهر با کد (D) مورد تحقیق و بررسی قرار گرفتند. نتایج این تحقیق بطور خلاصه نشان داد که دیرگدازهای نمونه (S) مقاومت به خوردگی و مقاومت به نفوذ کریولیت بهتری را در دمای ذوب آلومینیوم در مقایسه با نمونه‌های (D) از خود نشان دادند. همچنین بررسی‌های چشمی نشان داد که این دو دیرگداز در مدت زمان ۷۲ ساعت از لحاظ فیزیکی کمتر از دو آجر دیگر آسیب دیده بودند.

واژه‌های کلیدی: دیرگدازها، صنعت آلومینیوم

^۱ رئیس تحقیق و توسعه شرکت آلومینیوم المهدی هرمزال

^۲ سرپرست پژوهش شرکت آلومینیوم المهدی هرمزال

^۳ عضو هیئت علمی دانشکده مواد دانشگاه علم و صنعت

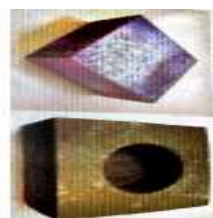
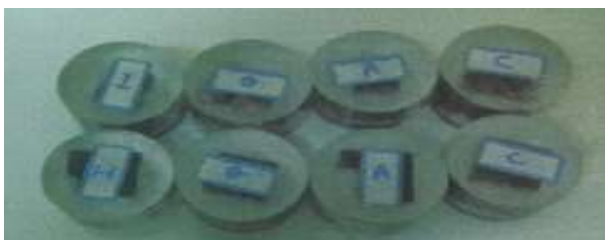


۱- مقدمه

دیر گدازهای سیلیکون کاربیدی با اتصال نیتریدی بطور گسترده برای تولید آلومینیوم استفاده می شود. از این دیر گدازها به دلیل مقاومت بالا در برابر خوردگی و کریولیت مذاب، اغلب به عنوان ماده اصلی سازنده دیواره ها در سلول احیای آلومینیوم استفاده می شود. آجر سیلیکون کاربیدی با باند نیتریدی به دلیل عداک تر شونده در مذاب آلومینیوم، مقاومت بسیار خوبی در مقابل مذاب کریولیت دارد. ثابت شده است که این آجرها مواد بسیار مناسبی در کنار یا بصورت جایگزین کربن و گرافیت در سلول احیای آلومینیوم هستند. این دیر گدازها در مقایسه با کربن و گرافیت استحکام، مقاومت به سایش، مقاومت الکتریکی و مقاومت اکسیداسیون بالاتری دارند. هدف از انجام این پروژه بررسی مقاومت به خوردگی آجرهای سیلیکون کاربیدی با باند نیتریدی بوده است. آجرهای انتخاب شده از کشورهای آلمان، چین و دو کارخانه از ایران بودند.

۲- روش کار:

در ابتدا هر کدام از آنها به روش غوطه ور سازی آزمایش اندازه گیری دانسیته و در صد تخلخل به عمل آمد. در ادامه برای انجام تست خوردگی، درون هر کدام آجرها استوانه های توخالی به قطر ۳ و ارتفاع ۳/۵ سانتیمتر ایجاد شد. که با توجه به سخت بودن نمونه ها، زمان زیادی از این پروژه صرف سورخکاری آنها شد. و متحمل هزینه زیادی در این راستا گردید که نمونه آ در این بین نسبت به بقیه سختی بالاتری داشت. در شکل زیر نمونه های از آجر قبل و بعد از عملیات سورخکاری نشان داده شده است:



۱-مقطع برش خورده یکی از آجرها
شکل ۲-قرص های تهیه شده جهت اضافه کردن به مذاب درون آجر

سربارهای که در سلول الکترولیز آلومینیوم استفاده می گردد شامل: کریولیت، کلسیم فلوراید، آلومینیوم فلوراید و اکسید آلومینیوم می باشد در ادامه برای انجام این آزمایش مقدار سربارهای که برای هر کدام از این آجرها لازم بود به این طریق اندازه گرفته شد. یک پلاستیک فریزری را درون استوانه ایجاد شده در یکی از آجرها قرار داده شد و از پودر آلومینا که دانسیته آن نسبت به بقیه پودرهای مورد آزمایش بیشتر بود استفاده شد. پودر تا جایی اضافه گردید که از استوانه



بیرون نریزد. با محاسبه وزن آجر قبل وبعد از ریختن پودر، مقدار سرباره برای هر کدام از آجرها بدست آمد. که مقدار آن برای انجام تست خوردگی ۸۳ گرم می باشد. در ادامه برای هر کدام از این آجرها پودرهای در نظر گرفته شده توزین و سپس با هم مخلوط شدند و مدت زمان مخلوط سازی آنها ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد سپس هر کدام از آجرها از سرباره پر شدند و درون کوره ها قرار داده شدند. طبق مطالعات صورت گرفته دمای کوره را ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و مدت زمان آن، سه شبانه روز یعنی ۷۲ ساعت در نظر گرفته شد. بدلیل احتمال نفوذ سرباره به درون آجرها و کاهش ارتفاع سرباره، از سرباره مورد نظر قرص های تهیه شدند که به همزمان که مذاب ته نشین شد این قرصها به سرباره های قبلی اضافه گردد. علت تهیه قرص به این دلیل بود که اضافه کردن پودر به صورت معمولی مشکل بود و امکان پاشیدن مذاب وجود داشت بهمین خاطر این قرصها توسط انبرکهای بلند درون آجرها قرار داده می شدند. عکس زیر نماسانگر قرصهای تهیه شده می باشد.



شکل ۳-نمای کوره حین آزمایش خوردگی

۳-یخت و نتایج

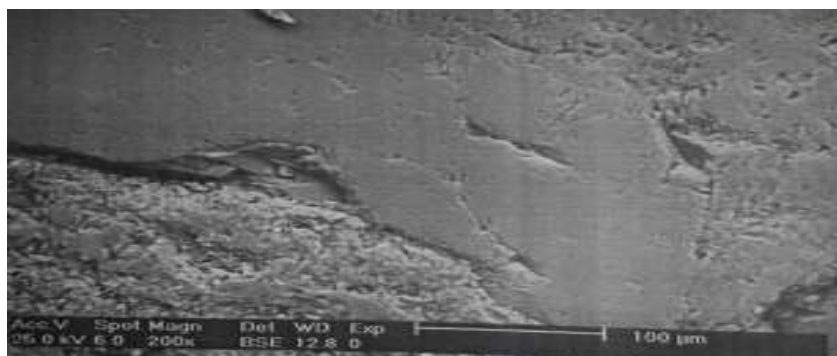
الف-بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی بعد از کوره وسطه مقطع: عکس بعد از کوره و برش سطح مقطع در شکل ۴ آمده است. آجرها بعد از ۷۲ ساعت دچار آسیب شده اند که احتمالاً بدلیل تخریب مذاب بر روی آجر است.



شکل ۴- عکس بعد از کوره و سطح مقطع همه آجرها



شکل ۵- فصل مشترک سرباره با آجر A با بزرگنمایی ۵۰ برابر



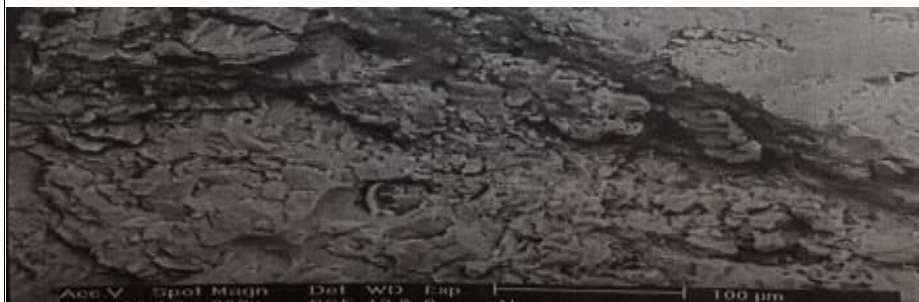
شکل ۶- فصل مشترک آجر B با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر



شکل ۷- ریز ساختارهای آجر B در فاصله ای دورتر از فصل مشترک با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر



شکل ۸- فصل مشترک آجر نسوز C با مذاب با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر



شکل ۹- فصل مشترک آجر نسوز D با مذاب با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر



در شکل ۵ مناطق تیره رنگ مذاب و مناطق روشن تر آجر هستند. با توجه به این شکل احتمالاً مکانیزم خوردگی آجر از طریق نفوذ به درون مرز دانه ها و شسته شدن دانه ها در مذاب است. در شکل ۶- همانطور که مشاهده میشود فصل مشترک کاملاً صاف و مجزاست. همانطور که در شکل ۷ ملاحظه می شود با توجه به آنالیز عنصری در فواصل دورتر آلومینیوم نفوذ کرده و در مرز دانه ها کاهش یافته است و دانه ها کمتر تخریب شده است. در شکل ۸ فصل مشترک نشان داده شده دندان ایست و حاکی از شسته شدن دانه هاس سیلیکون کاربید در مذاب است. شکل ۹ حاکی از واکنش شدید فصل مشترک و شسته شدن ذرات سیلیکون کارباید و وارد شدن آن به سرباره است. فصل مشترک این آجر با سرباره کاملاً مجزا و به صورت دندان ای می باشد.

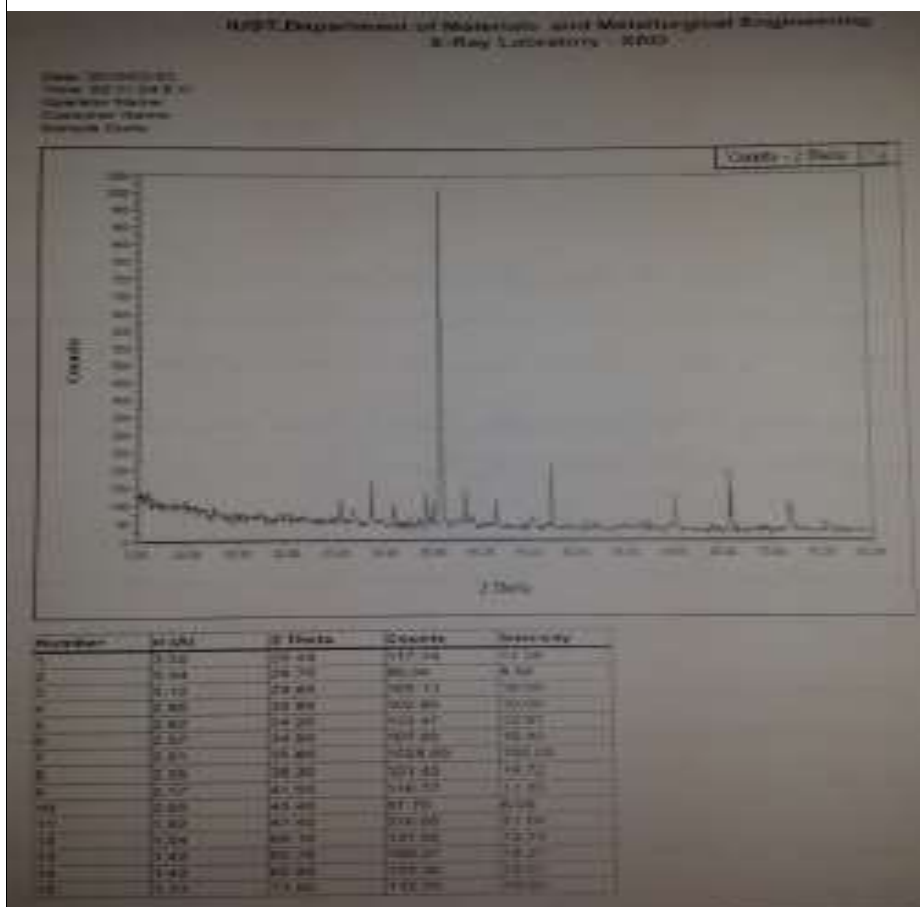
نتیجه گیری آزمایش خوردگی

- ۱- با افزایش درصد تخلخل میزان سرباره اضافه شده افزایش می یابد که احتمالاً به دلیل نفوذ مذاب در تخلخل ها می باشد.
- ۲- بهترین مقاومت به خوردگی برای آجر B است و سپس آجر نسوز C بوده است. و بدترین مقاومت به خوردگی برای آجرهای نسوز A و D بوده است.
- ۳- در همه آجرها مکانیزم خوردگی از طریق نفوذ به مرز دانه ها و شستن دانه ها بوده است.
- ۴- فصل مشترک سرباره با آجر در آجرهای B و S کاملاً مجزا و صاف بوده اما در آجرهای A و D فصل مشترک دندان ای بوده است.

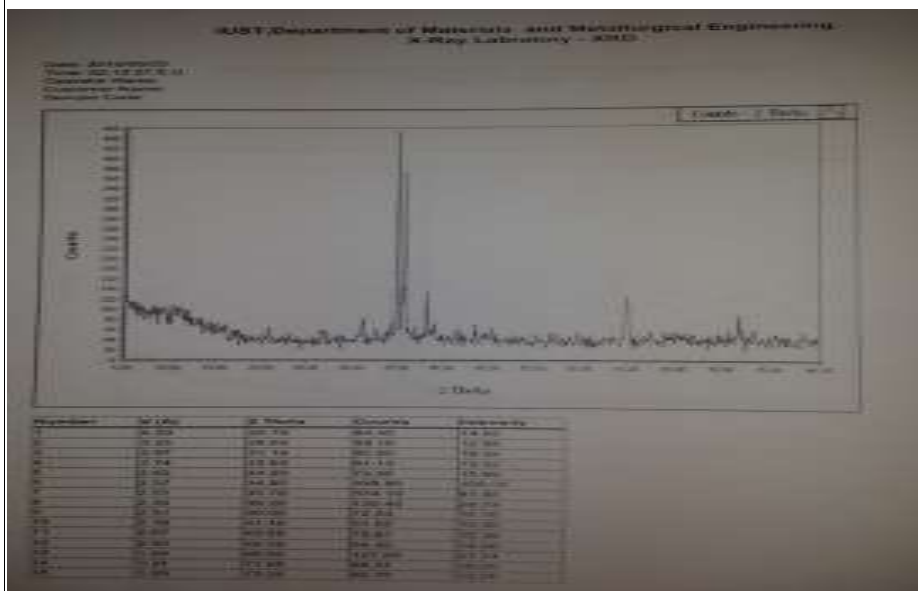
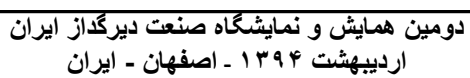


۵- بعد از ۷۲ ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد آجرهای B و C شکل ظاهری خود را بهتر از دو آجر دیگر حفظ کرده اند و همچنین رنگ سرباره در این دو آجر تغییر نکرده است.

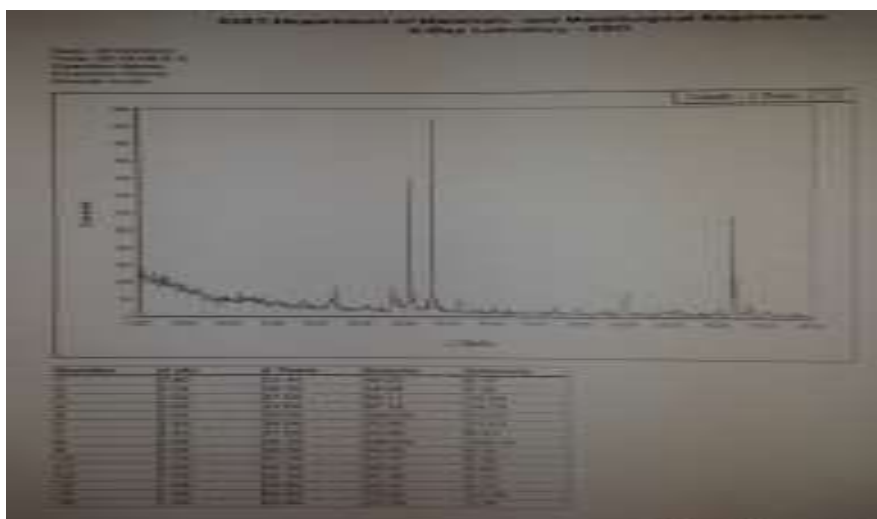
آنالیز فازی



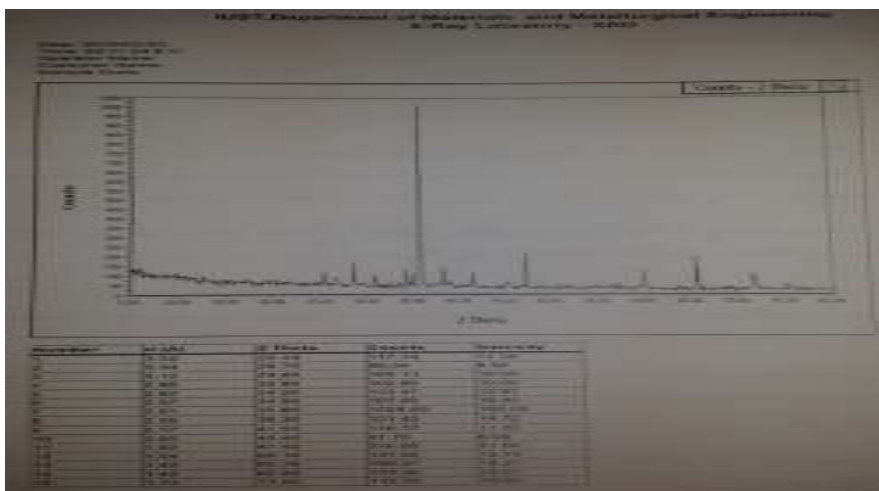
شکل ۱۰- نمودار XRD دیرگداز D شرکت آریا گوهر



شکل ۱۱- نمودار XRD دیرگداز چینی



شکل ۱۲- نمودار XRD دیرگداز شرکت نسوز پارس



شکل ۱۳- نمودار XRD دیرگداز AlN آلمانی

۲

پیک شماره ۹ در شکل ۱۰ نشان می‌دهد که $\beta - Si_3N_4$ و $Si_3N_4(1)$ و از طرفی پیک ۴ و ۱۴ نشان می‌دهد که $Si_3N_4(3)$ در این آجر وجود دارد. در مورد دیر گداز چینی (شکل ۱۱) پیک شماره ۱۰ نشان می‌دهد که $\beta - Si_3N_4$ و $Si_3N_4(1)$ و $Si_3N_4(2)$ در این آجر وجود دارد. در شکل ۱۲ پیک های شماره ۱۲، ۱۰، ۶، ۳، نشان می‌دهد که $\beta - Si_3N_4$ در این آجر وجود دارد. در شکل ۱۳ پیکهای شماره ۱۸، ۱۳، ۱۰، ۶، ۴ نشان می‌دهد که $\beta - Si_3N_4$ در این آجر وجود دارد. در بدنه این آجر همچنین $Si_3N_4(1)$ و $Si_3N_4(2)$ و $Si_3N_4(3)$ وجود دارد.

نتیجه گیری آنالیز فازی

با توجه به نتایج حاصل شده میتوان گفت که دیر گدازهای آلمانی و نسوز پارس دارای بیشترین مقدار باند نیتريدی بوده اند. شاید بتوان گفت که ایندو محصول میتوانند کاندیدای مناسبی برای کوره های الکترولیز آلومینیوم باشند.

اما با بررسی شکل و میزان خوردگی این آجرها، آجرهای نسوز پارس و چینی کمتر تخریب شده بودند و میزان خوردگی آنها نیز تا حدی کمتر از نوع آلمانی و آریا گهر بوده



است. حضور باند نیتزیده یعنی نیتزیدی بودن این دیر گدازها سیلیسیم کاربیدی شاید اصلی ترین خاصیتی است که بایستی به آن توجه شود که در بین این نمونه ها میتوان آجر نسوز پارس را میتوان بعنوان نمونه برگزیده ایرانی انتخاب کرد. نتایج حاصل از آزمایش خوردگی بسیار ارزشمند است اما نمی تواند به تنهایی ملاکی برای انتخاب دیرگداز مطلوب تلقی گردد. مجموعه خواص و ویژگیهای دیرگدازهای کاربید سیلیسیمی ما را قادر می سازد تا نمونه های مطلوب را انتخاب کرد. اما در حقیقت این پیش بینی ها لازم است تا در فرایند تولید به همراه دیگر عوامل مثل معیارهای اقتصادی و یا امکان دسترسی و... نهایی گردد. آزمایشها و نتایج بدست آمده بر روی نمونه های ارسالی قابل اتکا هستند و لزوما فابل توسعه به محموله های تولید تجاری نیستند. برای این مرحله لازمست کنترل های خاصی به انجام برسید.