



مهندس جادر مالحی زاده،
نویسنده اول مقاله، دانشگاه
شهید چمران اهواز

مروری بر ترکیب مواد اولیه و روش های تولید

استوپر تاندیش ریخته گری پیوسته فولاد

جادر مالحی زاده^{۱*}، خلیل الله قیصری^۲، سیدرضا علوی زارع^۳، خلیل سعدیان^۴

^۱ گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

^۲ گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

^۳ گروه مهندسی مواد و متالورژی، شرکت فولاد خوزستان، اهواز، ایران

چکیده: ریخته گری مداوم فولاد مهم ترین روش تولید فولاد در جهان است. اجرا کنترل کننده جریان مذاب در این روش شامل: اسلاید گیت^۱، شروید^۲، میله استوپر^۳ و نازل غوطه وری^۴، از اهمیت بالایی برخوردار هستند که به آنها دیرگدازهای ویژه اطلاق می شود. در میان قطعات دیرگداز ویژه، نازل غوطه وری و استوپر تاندیش از اهمیت فراوانی برخوردار هستند. وظیفه استوپر تاندیش، کنترل جریان مذاب از تاندیش به نازل غوطه وری می باشد. مواد اولیه اصلی تشکیل دهنده استوپرها، آلومینا-گرافیت به همراه یک پیوند دهنده می باشد. به کامپوزیت تشکیل دهنده استوپر علاوه بر مواد اصلی، آنتی اکسیدانها و مواد تشکیل دهنده لعاب سطحی نیز افزوده می شود. در صنعت به علت کثرت آنتی اکسیدانها، ترکیب کامپوزیت تشکیل دهنده استوپر از تنوع زیادی برخوردار است. هدف از این پژوهش مروری بر مواد اولیه، وظیفه، عملکرد و درصد بهینه هر کدام از اجزاء در ترکیب دیرگداز تشکیل دهنده استوپر می باشد. در ادامه نیز اشاره ای به روش های تولید استوپر شده است.

کلمات کلیدی: استوپر تاندیش؛ ریخته گری مداوم؛ آلومینا-گرافیت؛ آنتی اکسیدان.

۱- مقدمه

ریخته گری مداوم یکی از مهم ترین روش های تولید شمش جامد از فلز مذاب است. این روش تولید در دهه های اخیر رشد چشم گیری یافته است. و بیش از ۹۰ درصد فولاد تولیدی جهان از این روش تولید می شود [۱]. در این فرایند، فولاد مذاب از پاتیل به تاندیش و سپس به قالب جریان می یابد. وظیفه تاندیش نگهداری مذاب کافی جهت حفظ پیوستگی جریان مذاب به درون قالب حتی در هنگام تعویض پاتیل، جلوگیری از ایجاد جریان های نا آرام، تصفیه مذاب از طریق انتقال آخال به سطح و پس از آن به فلاکس پوششی است. جهت تولید فولاد با کیفیت بالاتر می بایست از تماس مذاب با هوا جلوگیری کرد، بدین منظور هنگام انتقال فولاد مذاب از پاتیل به تاندیش از لوله سرامیکی بنام شروید و در زمان انتقال مذاب از تاندیش به قالب از نازل غوطه وری که درون مذاب قالب غوطه ور است و برای تنظیم و کنترل مذاب از پاتیل به تاندیش و از تاندیش به قالب به ترتیب از اسلاید گیت و میله استوپر استفاده می شود [۲]. مهم ترین اجزا کنترل کننده جریان مذاب در این فرایند شامل: اسلاید گیت، شروید، استوپر و نازل غوطه ور می باشند که به آنها دیرگدازهای ویژه گفته می شود. در این میان مهم ترین خواص مورد انتظار در آنها عبارتند از: مقاومت در برابر شوک حرارتی، مقاومت در برابر فرسایش ناشی از فولاد مذاب - سرباره و مقاومت در برابر بسته شدن بر اثر تجمع و به هم پیوستن آخال های Al_2O_3 (گرفتگی)^۵ و فلز مذاب است.

در سال های اخیر استفاده از کامپوزیت های اکسید - گرافیتی رشد قابل توجهی یافته است. این رشد به دلیل وجود گرافیت است. دلایل استفاده از گرافیت در این گونه دیرگدازها، بهبود مقاومت در

¹ Slide gate

² Shroud

³ Stopper rod

⁴ Submerge entry nozzle (SEN)

⁵ Clogging

برابر شوک‌های حرارتی ناشی از انبساط حرارتی کم و انتقال حرارت بسیار بالای گرافیت و مقاومت عالی به سرباره ناشی از عدم ترشوندگی گرافیت توسط سرباره است. این عوامل سبب استفاده از کامپوزیت‌های اکسید-گرافیتی در صنایع فولادسازی شده است. نوع دانه اکسیدی بستگی به کاربرد آن دارد. به عنوان مثال دیرگذاهای آلومینا-گرافیت به علت رفتار عالی ترمومکانیکی و ترشوندگی ضعیف توسط سرباره از آنها به عنوان نازل غوطه‌وری، استوپر تاندیش و شرود پاتیل در ریخته‌گری مداوم استفاده می‌شود [۳-۶]. همچنین در مواردی که خوردگی و سایش در فصل مشترک مذاب-سرباره و سرباره-هوا زیاد است، می‌توان از دیرگذاهای زیرکونیا-گرافیت استفاده کرد. در طی پخت، پیوندی بین اکسید و گرافیت ایجاد نمی‌شود. لذا به فاز سومی نیاز است تا بتوان این مواد را به یکدیگر اتصال داد. این پیوند به یکی از صورت‌های: باند کربنی ناشی از کربونیزاسیون قطران تصفیه شده با یک رزین فنلی و یا باند سرامیکی نظیر خاک یا نیتريد سیلیسیم می‌باشد.

برای تهیه میله دیرگذاز استوپر تاندیش ابتدا، مواد اولیه مانند آلومینا، گرافیت، سیلیس و افزودنی‌هایی نظیر سیلیسیم یا آلومینیوم را با یک پیوند دهنده مناسب، مخلوط می‌کنند. پس از مخلوط کردن مواد اولیه در همزن، آنها را در قالب ریخته و پرس می‌کنند. به دلیل پیچیدگی شکل هندسی قطعات، لزوم تراکم یکسان و نامتجانس بودن ویژگی‌های گرافیت، روش پرس ایزواستاتیک سرد با فشار ۲۰۰ الی ۴۰۰ مگاپاسکال به عنوان روش ویژه شکل دهی میله‌های استوپر، بسیار موفق بوده است. پس از شکل‌دهی ایزواستاتیکی، در صورت نیاز ماشینکاری و پس از آن مرحله خشک کردن و در ادامه پخت سرامیکی دیرگذاهای کربن دار در دمای ۱۱۰۰ الی ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد ضروری است. این امر لزوماً در جو احیایی یا خنثی صورت می‌گیرد تا از سوختن کربن در اثر واکنش با اکسیژن هوا، جلوگیری شود. ایجاد یک لایه محافظ شیشه‌ای، امکان دیگری برای جلوگیری از اکسایش کربن به هنگام پخت و در زمان استفاده است [۷].

۲- ترکیب و مواد اولیه میله‌های استوپر تاندیش

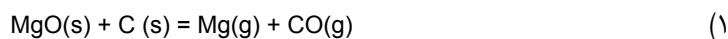
مهم‌ترین خواص مورد انتظار در دیرگذاهای ویژه عبارتند از: مقاومت در برابر شوک حرارتی، مقاومت در برابر فرسایش ناشی از فولاد مذاب - سرباره و مقاومت در برابر گرفتگی Al_2O_3 و فلز مذاب است. در نتیجه برای حصول به خواص مورد انتظار، ترکیب مواد اولیه به گونه‌ای انتخاب می‌شود تا دیرگذاز استوپرهای تاندیش دارای: هدایت حرارتی بالا، ضریب انبساط حرارتی پایین، نرخ مدول الاستیک پایین، مقاومت در برابر اکسیداسیون در دمای بالا، مقاومت در برابر نفوذ سرباره و فلز مذاب و مقاومت در برابر شوک حرارتی باشند [۴، ۵، ۸]. در حال حاضر مهم‌ترین دیرگذازی که دارای شرایط فوق بوده، آلومینا - گرافیت است. ذرات آلومینا بوسیله گرافیت‌های لایه‌ای احاطه و ساختار فشرده‌ای ایجاد می‌کنند. دو ترکیب اصلی در این دیرگذاز یعنی گرافیت و آلومینا یک محافظت دوطرفه برای خود ایجاد می‌کنند؛ به طوری که گرافیت به علت خاصیت عدم ترشوندگی، باعث پس زدن سرباره و آخال‌ها شده و حمله‌ی آنها را به آلومینا کاهش و در مقابل آلومینا مانع انحلال گرافیت در فولاد مذاب می‌شود. در مجموع می‌توان گفت که ذرات آلومینا یک هسته‌ی مقاوم به خوردگی ایجاد می‌کند. به دلیل انتقال حرارت بالا، سبب کاهش گرادیان حرارتی شده و مقاومت در برابر شوک‌های حرارتی را افزایش می‌دهد. طول عمر استوپرها توسط فرسایش تعیین می‌شود که معمولاً در خط سرباره رخ می‌دهد. در نتیجه تا حد بسیار زیادی به نوع سرباره بستگی دارد [۴]. با توجه به خواص ذکر شده، ترکیب مواد اولیه مورد استفاده در این دیرگذاها شامل ۵ گروه: ذرات دیرگذاز اکسیدی، گرافیت یا شکل‌های دیگر کربن، پیونددهنده مصرفی، آنتی‌اکسیدان‌ها و مواد مورد نیاز ایجاد کننده لعاب سطحی است.

۲-۱- ذرات دیرگذاز اکسیدی

دیرگذاز مورد استفاده معمولاً آلومینا می‌باشد و در بعضی مواقع از MgO یا ZrO_2 در برخی قسمت‌های میله استوپر، نظیر نوک آن استفاده می‌شود. در ریخته‌گری اسلب نازک معمولاً از عملیات کلسیم^۱ به صورت صحیح و میزان بهینه برای تشکیل کلسیم آلومینات ($12CaO.7Al_2O_3$) مایع استفاده می‌شود. در صورت استفاده کمتر از حد بهینه، منجر به تشکیل آلومینا خوشه‌ای و گرفتگی و در صورت استفاده بیشتر از حد منجر به سایش دیرگذاز شده و در نتیجه نوک استوپر باعث انتشار آخال دیرگذاز درون

¹ Calcium treatment

فولاد مذاب می‌شود. در واقع در مواقعی از عملیات اصلاح با کلسیم در فولاد استفاده می‌کنند که میزان سایش در استوپر دارای نوک آلومینا-گرافیت زیاد باشد. مواد دیرگدازی (آلومینا) که در نتیجه سایش نوک استوپر جدا شده، به علت اینکه اندازه درشت و غیر قابل تغییر شکل دارد، در عملیات بعدی نظیر عملیات نورد گرم، منجر به پارگی، از هم گسیختگی و معیوب شدن محصول می‌شوند. در اغلب شرکت‌های تولید کننده اسلب نازک، نوک استوپرها را از دیرگداز منیزیت-گرافیت به روش ایزواستاتیکی به جای آلومینا-گرافیت می‌سازند. در صورت تخریب، مکانیزم تخریب منیزیت از معادله ۱ پیروی می‌کند [۹].



این واکنش هنگامی که فشار جزئی مونو اکسید کربن کاهش می‌یابد، نظیر مواقعی که خلاء (در عمل، خلاء درست در زیر نوک استوپر وجود داشته و بستگی به شرایط ریخته‌گری مثل ارتفاع تاندیش، فاصله بین سطح تاندیش و قالب، اندازه نوک استوپر و طراحی نازل غوطه‌ور و عملیات ریخته‌گری دارد) وجود دارد، احتمال رخ دادن واکنش ۱ بالا است. واکنش تنها زمانی رخ می‌دهد که منیزیت دارای خلوص بالا و در تماس با کربن باشد؛ در نتیجه زمانی که اسپینل منیزیت-آلومینا باشد، اکتیویته منیزیت کم و فرسایش به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. یکی دیگر از احتمالات افزایش میزان فرسایش منیزیت در حالت خلوص بالا نسبت به اسپینل منیزیت-آلومینا، واکنش منیزیت نوک استوپر با آلومینای موجود در کلسیم آلومینات است که باعث خوردگی موضعی می‌شود [۹].

۲-۲- گرافیت یا شکل‌های دیگر کربن

گرافیت معمولاً بر خواص ذیل در دیرگدازهای آلومینا-گرافیت اثر می‌گذارد.

الف- هدایت حرارتی: مطالعات راند و همکاران نشان داد که صفحات گرافیتی تمایل به چرخش و قرار گرفتن در راستای عمود بر جهت پرس دارند و با افزایش مقدار و پیوستگی صفحات گرافیتی، هدایت حرارتی افزایش می‌یابد. همچنین در راستای موازی محور پرس که موازی با محور C لایه‌های گرافیت است، بیشینه مقدار هدایت حرارتی در ۳۰ درصد وزنی اتفاق می‌افتد. البته هدایت حرارتی در این راستا همیشه مقدار کمتری نسبت به راستای عمود بر محور پرس دارد [۱۰].

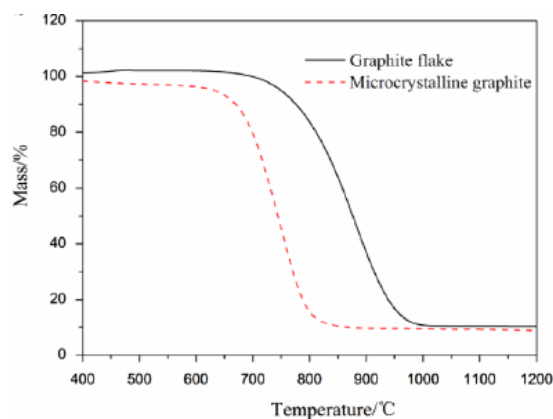
ب- ضریب انبساط حرارتی: ضریب انبساط حرارتی در راستای پرس و موازی محور پرس با افزایش گرافیت ابتدا با نرخ بالا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. علت افزایش اولیه با افزایش میزان گرافیت، تف جوشی و فشردگی نمونه‌ها به مراتب بهتر شده، در نتیجه باعث افزایش ضریب انبساط حرارتی می‌شود، اما علت کاهش بعدی ضریب انبساط حرارتی، آن است که در ابتدای تولید که محصول از دمای بالا به دمای محیط می‌رسد، در راستای بردار C دچار انقباض شده و ترک‌هایی در فضای بین لایه‌ها و بدنه آلومینا ایجاد می‌شود. در حین گرم شدن مجدد، گرافیت به درون این منافذ نفوذ می‌کند و ضریب انبساط حرارتی کاهش می‌یابد [۷].

ج- شوک حرارتی: پایداری در مقابل شوک حرارتی یکی از خواص مهم متاثر از حضور گرافیت در این دیرگدازها است. عوامل موثر بر مقاومت در برابر شوک حرارتی عبارتند از: ضریب انبساط حرارتی، هدایت حرارتی و خواص الاستیک مواد دیرگداز است. و در مجموع پایین بودن ضریب انبساط حرارتی مواد تشکیل دهنده کامپوزیت، هدایت حرارتی خوب، عاری بودن جسم دیرگداز از تغییرات فازی در دمای کاری، مدول الاستیسیته بالا و تخلخل، از عوامل پایداری دیرگداز در برابر شوک حرارتی هستند. گرافیت نیز به علت مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی با افزودن آن به ترکیب مواد اولیه باعث افزایش مقاومت در برابر شوک حرارتی می‌شود [۷ و ۱۱].

د- ترشوندگی: یکی از مهم‌ترین اثر افزایش گرافیت، ایجاد خاصیت عدم ترشوندگی است. عدم ترشوندگی باعث پس زدن مواد سرباره و آخال‌ها شده و حمله فلاکس و آخال‌ها را به آلومینا کاهش می‌دهد. عمق نفوذ مذاب به دیرگداز و استحکام اتصال ایجاد شده بین مذاب و دیرگداز بستگی به خاصیت و رفتار ترشوندگی دارد. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که زاویه ترشوندگی در سیستم‌های آلومینا-گرافیت در دمای ۱۳۰۰ تا ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و در شرایط خنثی و با میزان گرافیت ۱۰ تا ۳۰ درصد حدود ۱۳۰ تا ۱۴۰ درجه است [۱۲].

دیرگدازهای صنعتی حاوی مقادیر بالا تا حدود ۴۱ درصد گرافیت هستند، که علاوه بر مزیت‌های آن منجر به محدودیت‌هایی

نظیر جذب بالای کربن توسط مذاب، میزان بالایی از انرژی و انتشار گاز مونو اکسید کربن در حین کار می‌شود. اما کاهش میزان گرافیت خطرانی نظیر کاهش میزان مقاومت در برابر شوک حرارتی در دیرگداز را به همراه دارد. یکی از روش‌های مقبول استفاده از نانوذراتی نظیر CNT و گرافن به جای گرافیت است، اما استفاده از نانوذرات در صنعت به علت افزایش هزینه با استقبال مواجه نمی‌شود، بنابراین به جای این محصولات، ترجیح داده می‌شود تا از گرافیت میکرو کریستالیت استفاده شود. افزودن حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد گرافیت میکرو کریستالیت به جای گرافیت، باعث بهبود مدول از هم گسیختگی سرد، مدول الاستیسیته، کاهش میزان اکسیداسیون (شکل ۱) و افزایش ویسکریزهای سرامیکی SiC، AlN و Al_4C_3 می‌شود [۱۳].



شکل ۱- منحنی TG در هوا، برای نمونه‌های حاوی گرافیت ورقه‌ای و میکرو کریستالیت، نشان دهنده بالا بودن نرخ اکسیداسیون در نمونه‌های حاوی گرافیت ورقه‌ای است [۱۳].

۲-۳- پیونددهنده مصرفی

رزین‌ها، قیرها و چسب‌ها عوامل پیوند دهنده و اتصالی هستند که به دو دلیل اصلی در تولید دیرگدازهای ویژه مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱]:

- ایجاد استحکام در دیرگداز در حین فرایند
- هنگام پیش گرم و حرارت دهی دیرگداز در حین کاربرد، رزین‌ها و چسب‌ها به کربن و گاز تجزیه می‌شوند که پس از خروج گاز، کربن باقی مانده با تمام مزایای آن باقی می‌ماند.

قدیمی‌ترین پیوند دهنده مصرفی در تولید این دیرگدازها قطران تصفیه شده می‌باشد. قطران به دلیل قیمت پایین، قابلیت کاربرد خوب، کربن بالا و مقاوم به خوردگی، از اهمیت بالایی برخوردار است. از محدودیت این ماده، آلودگی و انتشار گازهای آلوده در حین کربونیزاسیون است. لذا به منظور کاهش این مضرات از رزین‌های مصنوعی فنلی استفاده می‌شود. رزین‌های فنلی به سهولت مخلوط شده و کربن، حاصل می‌شود. ولی کربن تشکیل شده از رزین فنلی در نتیجه کربونیزاسیون دارای ساختار شیشه‌ای بوده و دلیل اصلی کاهش مقاومت در برابر شوک حرارتی این نوع پیوند دهنده است. این ترکیبات پس از کربونیزاسیون تولید کربن پلیمری نموده که دارای قدرت پیوند بالایی است. مقدار کربن باقی مانده بستگی به نوع رزین، درجه تقطیر رزین‌ها و اتمسفر پیرولیز دارد. از رزین‌های مورد استفاده می‌توان فوران، اپوکسی، پلی استر اشباع شده و فنلی را نام برد. به طور کلی پارامترهای مختلفی که در موقع استفاده از پیوند دهنده مورد توجه قرار گیرد شامل ویسکوزیته، میزان مواد جامد، خصوصیات پخت و بازده کربن در مرحله‌ی کربونیزاسیون است [۵].

۲-۴- آنتی اکسیدان‌ها

استفاده از کربن یک اشکال عمده دارد و آن کاهش مقاومت در مقابل اکسیداسیون است. جهت کاهش این عیب به ترکیب آنتی اکسیدان‌هایی نظیر پودرهای فلزی (سیلیسیم-آلومینیم)، کاربیدها (کاربید بور، کاربید سیلیسیم) و ... استفاده می‌کنند. این مواد علاوه بر افزایش مقاومت به اکسیداسیون، رفتار مکانیکی را نیز بهبود می‌بخشند [۳، ۵]. البته ذکر این نکته ضروری است که افزایش آنتی اکسیدان‌ها باعث کاهش مقاومت به شوک حرارتی می‌شوند، به عبارت دیگر عملکرد آنتی اکسیدان به مقدار بهینه‌ی

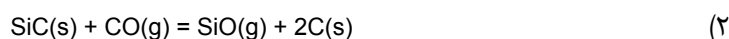
آن بستگی دارد و معمولاً براساس شرایط اپراتوری در فرایندهای مختلف و نوع آنتی اکسیدان از ۰ تا ۵ درصد است. به طور کلی آنتی اکسیدان‌ها سه نقش کلیدی ایفا می‌کنند [۱۱]:

- اکسیژن به جای کربن ترجیحاً با آن‌ها واکنش داده و تشکیل اکسید می‌دهد.
- با بستن تخلخل‌ها از نفوذ اکسیژن به داخل دیرگداز جلوگیری می‌کنند.
- قادرند با اکسیداسیون مجدداً در نزدیکی سطح داغ دیرگداز، لایه‌های متراکم تشکیل دهند

۲-۴-۱ انواع آنتی اکسیدان

۲-۴-۱-۱ آلایز سیلیسیم-آلومینیوم، کاربید و نیتrideهای آن‌ها

استفاده از پودر فلزاتی نظیر آلومینیوم-سیلیسیم، کاربید و نیتrideهای آن‌ها منجر به کاهش اکسیداسیون می‌شود. مکانیزم کار بدین صورت است که کربن موجود در بدنه با اکسیژن ترکیب شده و گاز CO تولید می‌کند. این گاز با آلومینیوم و سیلیسیم موجود در ترکیب واکنش داده و گازهای SiO و Al₂O₃ تشکیل می‌دهد. در ادامه این گازها با گاز O₂ و CO ترکیب شده و رسوبات SiO₂ و Al₂O₃ را تشکیل می‌دهند. این رسوبات طی نفوذ، روی کانال‌های عبور گاز و حفرات نشسته و مسیر عبور گاز را مسدود و باعث کاهش واکنش‌های اکسیداسیون با اعمال یک پوشش می‌شوند [۵]. این آلایز علاوه بر کاهش میزان اکسیداسیون، می‌تواند باعث کاهش تخلخل و استحکام را افزایش دهد. این امر به دلیل کاهش واکنش‌های آلومینیوم و سیلیسیم با اکسیژن و نیتروژن محیط، و تشکیل ترکیبات الیافی یا سوزنی شکل SiC، Al₄C₃، Si₃N₄ است. این ترکیبات، تخلخل‌ها را پر کرده و ساختاری فشرده حاصل می‌شود. با افزودن سیلیسیم و آلومینیوم میزان کاهش وزن در حین زینترینگ که نشان دهنده میزان اکسیداسیون است، کاهش می‌یابد. برای توضیح علت کاهش میزان اکسیداسیون در حضور سیلیسیم ذکر این نکته ضروری است که بسته به فشار جزیی اکسیژن و دمای اکسیداسیون، فرایند اکسیداسیون به دو گروه فعال (Active) و غیر فعال (Passive) تقسیم بندی می‌شود. در فرایند غیرفعال تشکیل فیلم نازکی از SiO₂ بر روی ذرات SiC باعث به تعویق افتادن اکسیداسیون می‌شود. درگروه فعال، اکسیداسیون با حذف SiO گازی از نمونه ادامه می‌یابد. در آزمون اکسیداسیون، فشار جزیی مونواکسیدکربن به علت اکسیداسیون کربن افزایش می‌یابد، در نتیجه اکسیداسیون SiC طبق واکنش ذیل می‌تواند فعال شود [۱۴].



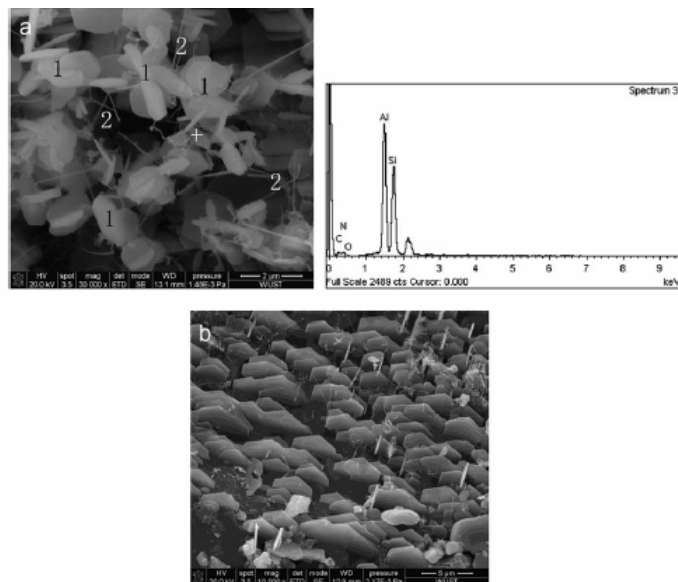
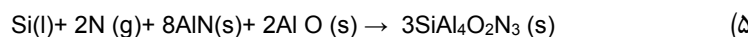
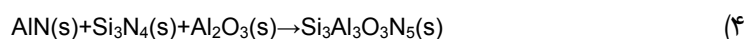
از طرف دیگر به علت وجود میزان بالایی از PO₂ در اتمفسر کوره‌ی تف جوشی، میزان PO₂ در نزدیک سطح نمونه نیز بالا بوده و بنابراین یک اکسیداسیون غیر فعال در سطح طبق واکنش ذیل پیش بینی می‌شود.



در نهایت تشکیل لایه SiO₂ در سطح باعث به تعویق افتادن اکسیداسیون می‌شود. از آنجایی که در نمونه‌های حاوی سیلیسیم، با افزایش این عنصر، ضخامت این لایه نیز بیشتر می‌شود، میزان اکسیداسیون با نفوذ اکسیژن در این لایه کنترل می‌شود. در پایان سرعت اکسیداسیون با افزایش میزان سیلیسیم به حد ثابتی می‌رسد، و افزایش بیشتر این عنصر در ترکیب اثری بر اکسیداسیون ندارد، حد بهینه بین ۴ تا ۵ درصد است [۱۴].

مکانیزم دیگر افزایش استحکام با افزودن Si و Al تشکیل پیوندهای سرامیکی است. این پیوند باعث افزایش استحکام زمینه و بهبود مقاومت در برابر شوک حرارتی، از طریق اصلاح و بهینه‌سازی اتصال‌های سرامیکی و ایجاد اتصال محکم بین ذرات Al₂O₃ و گرافیت می‌شود. یکی از پیوندهای غیر اکسیدی سرامیکی که بیشترین تاثیر را دارد، تقویت‌کننده β-Sialon است، β-Sialon با فرمول Si₃Al₃O₃N₅ و همچنین R15-Sialon با فرمول SiAl₄O₂N₄ (شکل ۲) از این دسته هستند. این دو تقویت‌کننده در دمای بالای زینتر به دست می‌آیند. دو تقویت‌کننده در مقایسه با دیگر تقویت‌کننده‌ها نظیر Si₃N₄ و SiC و AlN و Al₄C₃ از خواص مکانیکی، مقاومت در برابر شوک حرارتی، مقاومت در برابر اکسیداسیون (با کاهش میزان گرافیت)، استحکام گرم و مقاومت در برابر خوردگی سیال، بهتری برخوردار هستند. شرایط لازم برای تشکیل تقویت‌کننده‌های مذکور حضور Si و Al و دمای بالای زینترینگ و اتمفسر احیایی شامل ۳۵ درصد مونواکسید کربن و ۶۵ درصد گاز نیتروژن است. جهت کاهش سدا انرژی تشکیل و استفاده از دمای پایین تف جوشی (حدود ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) که مناسب جهت تولیدات صنعتی است، از کاتالیزورهایی نظیر نانو لوله‌های نیکل و Li₂O₃ استفاده می‌کنند [۱۵۶].

واکنش‌های مربوط به تشکیل پیوندهای سرامیکی به صورت ذیل است [۱۵،۶].



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز EDS از نمونه دیرگاز $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ همراه با پودر فلزی آلومینیوم و سیلیسیم
a: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز EDS تقویت کننده ورقه‌ای شکل $\beta\text{-Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$ (نقطه ۱) و ویسکرزهای SiC (نقطه ۲)
و b: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ساختار صفحه‌ای $\beta\text{-Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$ [۴]

۲-۴-۱-۲- سیلیس (SiO_2)

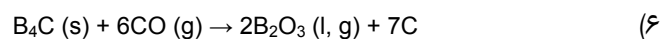
میزان استفاده از این ماده در ترکیب ۵ الی ۱۲ درصد متغیر است [۱۶]. مهم‌ترین خواص سیلیس عبارتند از: ارزانی مواد اولیه، تحمل فشارهای نسبتاً زیاد در دماهای بالا، مقاومت خوب در برابر سرباره‌های اسیدی، مقاومت در برابر سایش و مقاومت مناسب در برابر شوک حرارتی است [۷]. سیلیس مهم‌ترین ماده تشکیل دهنده لعاب سطحی بوده و میزان اکسیداسیون گرافیت را کاهش می‌دهد.

۲-۴-۱-۳- کاربید سیلیسیم

کاربید سیلیسیم ماده‌ای سخت و دارای استحکام گرم بالایی است. این ماده در برابر شوک حرارتی مقاومت خوبی از خود دارد. زیرا هدایت حرارتی آن بالا و ضریب انبساط حرارتی پایینی دارد. در نتیجه با توجه به خواص ذکر شده می‌تواند جایگزین بخشی از گرافیت در ترکیب باشد [۱۳]. همچنین در صورت افزودن به دیرگازهای منیزیت-گرافیت باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی موضعی می‌شود [۱۷].

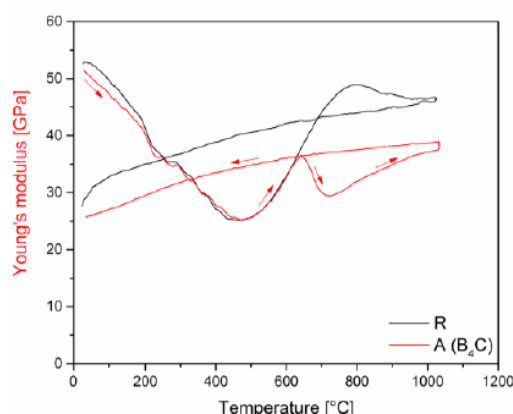
۲-۴-۱-۴- کاربید بور

دیگر آنتی‌اکسیدان که معمولاً امکان جایگزینی آن به جای گرافیت وجود دارد کاربید بور می‌باشد، قیمت آن بالا بوده و در مواردی که میزان فرسایش بالا است، استفاده می‌شود. میزان افزودن آن به ترکیب حدود ۰/۵ تا ۲ درصد است [۱۴]. کاربید بور در مذاب حل نمی‌شود و عمر سرویس دهی استوپر را افزایش می‌دهد. در شکل ۳ اثر این آنتی‌اکسیدان بر منحنی مدول یانگ را مشاهده می‌کنید. طبق شکل تا دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد رفتار مشابهی با ترکیب مواد مرجع دارد. در این دما کاربید بور با مونواکسید کربن آزاد شده در هنگام تجزیه رزین واکنش داده تا اینکه اکسید بور و کربن تشکیل شود.



ظهور یک فاز مایع، باعث افت ناگهانی مدول الاستیک است. مدول الاستیک به دلیل تعداد زیاد تماس در بین ذرات آلومینا و پیوند دهنده‌ی کربنی افزایش می‌یابد. رفتار در مرحله خنک کاری بسیار شبیه مواد مرجع می‌باشد [۵]. ظهور فاز مایع باعث پوشش

سطح ذرات گرافیت شده و تخلخل‌ها و حفرات را به سرعت مسدود می‌کند [۱۱].

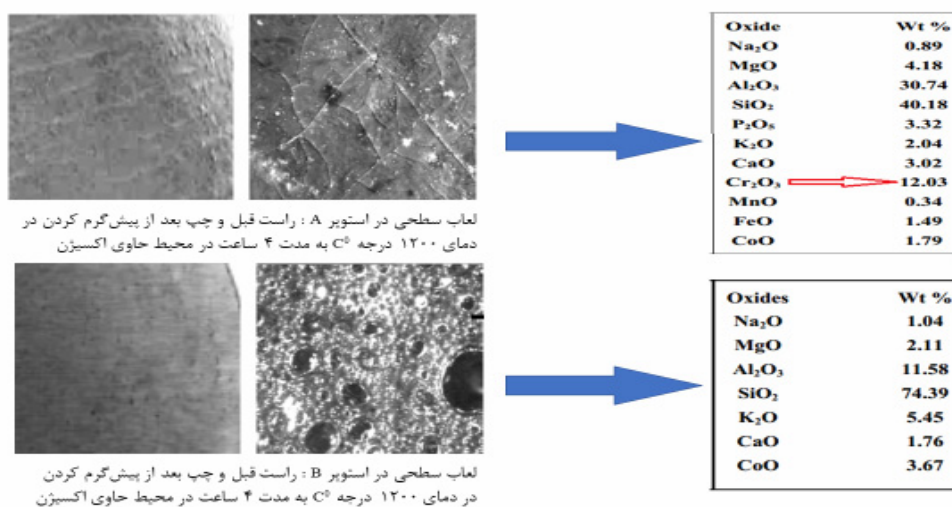


شکل ۳- منحنی مدول یانگ دیرگداز $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ حاوی آنتی اکسیدان کاربید بور [۵]

یکی از روش‌های افزایش خواص مورد انتظار در استوپرها استفاده از مواد با ریزساختار مناسب است. استفاده زیر نیم درصدی از آنتی اکسیدان‌ها به صورت نانوذرات نظیر Al_2O_3 ، اسپینل (MgAl_2O_4) باعث کاهش حدود ۱۰ درصدی استفاده از گرافیت شده، که منجر به کاهش میزان اکسیداسیون می‌شود. همچنین استفاده از نانو ذرات فوق باعث افزایش استحکام مکانیکی CMOR و HMOR در دمای اتاق و تف جوشی می‌شود [۸].

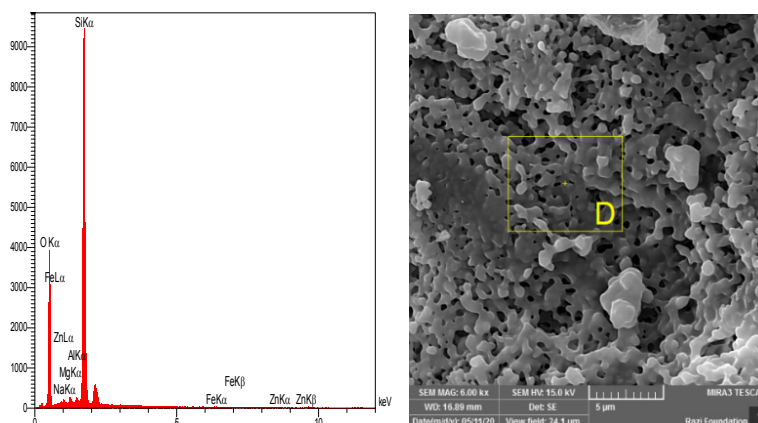
۲-۵- مواد مورد نیاز ایجاد لعاب سطحی

از جمله عواملی که بر میزان شوک حرارتی میله استوپر تاثیر می‌گذارد، نحوه‌ی پیش گرم کردن و شرایط آن است. پیش گرم کردن جهت به حداقل رساندن شوک حرارتی انجام می‌شود. جهت جلوگیری از اکسیداسیون کربن در حین پیش گرم کردن، بر روی سطح استوپر از یک لعاب یا لایه‌ی محافظ شیشه‌ای استفاده می‌کنند [۴]. النا براندالز و همکاران، اثر لعاب موجود بر سطح استوپر را در نمونه‌های تجاری موجود بررسی کردند. آنها لعاب یک طرف نمونه‌هایی از نوک استوپر را بوسیله سنباده‌زنی جدا کرده و نیمه دیگر را به حالت اولیه گذاشتند و به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و در محیط حاوی نیتروژن و اکسیژن پیش گرم کردند. نتایج نشان داد که، عدم استفاده از لعاب باعث افزایش تخلخل در سطح و به دنبال آن نفوذ اکسیژن بیشتر شده و اکسیداسیون افزایش می‌یابد. در نمونه‌هایی که کروم وجود دارد مقاومت در برابر اکسیداسیون کربن بالاتر است. شکل ۴ ترکیب شیمیایی به همراه تغییرات سطحی پوشش را بعد از پیش گرم کردن نشان می‌دهد [۴].



شکل ۴- اثر پیش گرم کردن در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۴ ساعت، در محیط حاوی اکسیژن بر لعاب سطحی دو نوع استوپر تجاری [۴]

لعب شیشه‌ای را می‌توان به دو صورت ایجاد کرد، روش اول فرو بردن در محلول قبل از زینترکردن، شکل ۵ این لایه را نشان می‌دهد. حدود ۴۰ تا ۵۰ درصد این لایه را SiO_2 تشکیل می‌دهد و روش دوم تولید آن به صورت درجا و در حین تفجوشی است، لایه مذکور متشکل از فازهایی نظیر کوراندوم، مولایت و بورات ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$) می‌باشد. لازم به ذکر است با توجه به همبستگی بین کاهش وزن بر اثر اکسیداسیون و تخلخل، به نظر می‌رسد یک میزان بهینه جهت تولید لایه محافظ همگن و متراکم وجود دارد. لادویج و همکاران این میزان را در محدوده ۱۸ درصد عنوان کرده‌اند، تا بتواند یک لایه چگال و مقاوم در برابر اکسیداسیون تشکیل دهد [۳].



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ نیروی الکترونی از سطح لعاب یک استوپر تجاری بعد از پیشگرم کردن به همراه آنالیز EDS از نقطه D. قسمت اعظم لعاب را SiO_2 تشکیل می‌دهد.

شکل ۶ سطح مقطع ریزساختار لعاب تشکیل شده را نشان می‌دهد. در این شکل لعاب، باندکربنی با ذرات آلومینا به روشنی قابل شناسایی است. ضخامت این لعاب در محدوده ۲۰۰ میکرومتر و چسبندگی قوی به سطح دارد. مستطیل مشخص شده در شکل محدوده فصل مشترک بین زیر لایه و لعاب را نشان می‌دهد. یکی از مواد اضافه شده جهت تشکیل این لایه به صورت درجا سدیم تترابورات است. مکانیزم تشکیل لعاب شامل مراحل الف: اکسیداسیون کربن (اولین اتصال دهنده و به دنبال آن گرافیت) ب: ذوب سدیم تترابورات ج: اکسیداسیون SiC ، تشکیل سیلیسیم همراه با افزایش حجم د: واکنش سدیم تترابورات با SiO_2 و Al_2O_3 و تشکیل لایه شیشه‌ای مانند، چسبناک و مقاوم در برابر اکسیداسیون است [۱۸ و ۱۹].



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی از چپ: سطح لعاب و راست: فصل مشترک زیرلایه و لعاب بعد از اکسیداسیون [۳]

با توجه به مطالب عنوان شده در مورد ۵ گروه اصلی تشکیل دهنده ترکیب و مواد اولیه میله‌های استوپر تاندیش و نیاز شرکت‌های فولادی، ترکیبات پیچیده‌ای از مواد مختلف جهت ساخت میله استوپر تاندیش مورد استفاده قرار می‌گیرد که در مورد ترکیب مواد اولیه استوپرهای تجاری و صنعتی با توجه به رقابت اقتصادی اطلاعات محدودی وجود دارد. چند نمونه از ترکیب مواد اولیه و خواص ویژه استوپر شرکت‌های تجاری در جدول ۱ و ۲ آمده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی و خواص فیزیکی یک استوپر تجاری [۲۰].

میزان	خواص فیزیکی
15%-17%	تخلخل ظاهری
2.2-2.3 gr/cm	چگالی
20-24 Mpa	مدول پارگی سرد
میزان استفاده شده	اجزا تشکیل دهنده دیرگداز استوپر
32%-36%	Carbon
33%-37%	Al ₂ O ₃
12%-16%	SiO ₂
4%-6%	Si
8%-10%	Na ₂ O, K ₂ O, Fe ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ & Other

جدول ۲- ترکیب مورد استفاده استوپری که لایه‌ی شیشه‌ای سطحی در آن به صورت درجا ایجاد می‌شود [۳]

Al ₂ O ₃	Graphite	Novolac resin	SiO ₂	Si	Na ₂ B ₄ O ₇	CNT
66	18.9	5.7	3.8	3.8	1.9	
64	18.3	8.6	3.7	3.7	1.8	
65.8	18.8	5.6	3.8	3.8	1.9	0.2
63.2	18.1	9.4	3.6	3.6	1.8	0.2
59	25	6	4	4	2	
55.6	23.6	11.3	3.8	3.8	1.9	
58.8	24.9	6	4	4	2	0.2
59.9	23.7	10.7	3.8	3.8	1.9	0.2

۳- ساخت استوپر تاندیش

برای تولید استوپر، مواد اولیه را با یک رزین نظیر قطران یا فنل فرم آلدئید مخلوط و سپس درون قالب‌های لاستیکی ریخته و پرس می‌کنند. به علت این که نسبت ارتفاع به قطر زیاد می‌باشد، تولید آنها به روش پرس تک محوری امکان پذیر نیست، زیرا در پرس تک محوری نیرو از یک سو به قطعه وارد می‌شود و قسمت‌هایی از قطعه که نزدیک به فک‌های اعمال نیرو هستند متراکم‌تر از سایر قسمت‌های قطعه می‌باشند، بنابراین باید روشی را در نظر گرفت که این عیب را برطرف سازد. پرس ایزو استاتیک به دو روش سرد و گرم تقسیم می‌شود. در پرس ایزواستاتیک سرد، ابتدا پودر مواد مورد نظر را در قالب ریخته و سپس این مجموعه را تحت فشار ایزواستاتیک یک سیال قرار می‌دهند. در صورتی که چگالی پودر داخل قالب یکنواخت و استحکام قالب کم باشد، می‌توان فرض کرد که تمام قسمت‌های پودر داخل قالب تحت تنش یکسانی قرار دارند. ولی در عمل، چگالی پودر داخل قالب دارای یکنواختی کامل نبوده و از استحکام قالب نمی‌توان صرف‌نظر کرد، بنابراین تنش کاملاً ایزو استاتیک نمی‌باشد، ولیکن راه حل دیگری وجود ندارد. با استفاده از این روش می‌توان پودر فلزات و غیرفلزات را فشرده نمود و از این نظر محدودیتی در نوع پودر وجود ندارد. مهم‌ترین ویژگی‌های روش پرس ایزو استاتیک سرد عبارت است از [۷]:

۱- چگالی بالای محصول بدست آمده

۲- یکنواخت بودن محصول

۳- عدم نیاز به مواد روان‌ساز (جز در موارد خاص)

تجهیزات تولید فشار بجز مخزن فشار، شامل پیستون‌ها، سیلندرها و شیرهای کنترل است. در قالب‌گیری به روش ایزو استاتیک سرد، نحوه‌ی باربرداری اهمیت زیادی دارد؛ زیرا در یک فشار معین در حین برداشتن فشار، هوای موجود در خلل و فرج محصول شروع به خارج شدن از آن کرده و در فاصله محصول و قالب قرار خواهد گرفت. اگر سرعت فشار برداری زیاد باشد محصول ترک خواهد خورد.

پارامتر بسیار مهم دیگر در پرس ایزو استاتیک که بر روی کیفیت محصول تاثیر می‌گذارد، قالب شکل دهنده می‌باشد. قالب شکل دهنده، باید نیازهایی از قبیل: جلوگیری از شکستن محصول در موقع فشار برداری، فراهم آوردن دقت ابعادی محصول، آب‌بندی نسبت به سیال اعمال‌کننده فشار، قابلیت پر شدن خوب توسط پودر، پاره نشدن در حین قالب‌گیری، عدم تخریب در اثر استفاده مکرر، تولید آسان و قیمت پایین قالب را برآورده سازد [۴]. در روش پرس ایزواستاتیک گرم، با استفاده از فشارهای بالا توسط گاز آرگون و دمای بالای ۱۰۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در قالب‌های شیشه‌ای یا فولاد در شرایط حساس صورت می‌گیرد. و تقریباً معایب روش پرس ایزواستاتیک سرد را ندارد. البته این روش به علت هزینه بالای آن، در تولید دیرگدازهای صنعتی کاربرد ندارد. روش تجاری تولید استوپر تاندیش شامل مراحل ذیل است [۷، ۲۱]:

- مخلوط کردن مواد اولیه (مواد اولیه به صورت گرانول، پودر و یا نانوذرات و رزین به صورت مایع یا جامد اضافه می‌شوند)
 - پرس ایزو استاتیک: (فشار حدود ۱۰۰ مگاپاسکال)
 - پخت و خشک کردن در دمای حدود ۱۵۰ الی ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۸ تا ۲۴ ساعت
 - کربوره کردن در اتمفسر احیایی در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و نگه داشتن در این دما به مدت ۵ ساعت [۳].
- استوپرهای تولیدی بر حسب نیاز مشتری می‌تواند به صورت کانال بسته و باز جهت عبور گاز خنثی و در طول‌های مختلف و هندسه نوک (بهترین زاویه نوک ۵۵ تا ۸۵ درجه می‌باشد) مختلف تولید شود [۲۲].

۴- نتیجه‌گیری

استوپر تاندیش باید دارای قابلیت‌هایی نظیر مقاومت در برابر شوک حرارتی، مقاومت در برابر فرسایش ناشی از فولاد مذاب - سرباره و مقاومت در برابر گرفتگی Al_2O_3 و فلز مذاب باشد. ضمن اینکه خواص مختلف مثل هدایت حرارتی بالا، ضریب انبساط حرارتی پایین، نرخ مدول الاستیک پایین، مقاومت در برابر اکسیداسیون در دمای بالا، مقاومت در برابر نفوذ سرباره و فلز مذاب و مقاومت در برابر شوک حرارتی، از ویژگی‌های مهم این دیرگداز سرامیکی می‌باشد. جهت دستیابی به بهترین ساختار و بالاترین عملکرد شیمیایی و مکانیکی، ترکیب و روش‌های ساخت استوپر تاندیش از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. ترکیب مواد اولیه مورد استفاده شامل: ذرات دیرگداز اکسیدی، گرافیت، پیونددهنده مصرفی، آنتی‌اکسیدان‌ها و مواد مورد نیاز ایجاد کننده لعاب سطحی است. دیرگداز مورد استفاده معمولاً آلومینا می‌باشد و در بعضی مواقع از MgO یا ZrO_2 در برخی قسمت‌های میله استوپر، نظیر نوک آن استفاده می‌شود. به دلیل پیچیدگی شکل هندسی قطعات، لزوم تراکم یکسان و نامتجانس بودن ویژگی‌های گرافیت، بهترین روش شکل دادن، پرس ایزواستاتیک سرد می‌باشد. پس از شکل دهی ایزواستاتیکی، در صورت نیاز ماشینکاری، مرحله خشک کردن و در ادامه پخت سرامیکی دیرگدازهای کربن دار در دمای ۱۱۰۰ الی ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد در محیط احیایی یا خنثی است. در انتها ایجاد یک لایه محافظ شیشه‌ای، امکان دیگری برای جلوگیری از اکسایش کربن به هنگام پخت و در زمان استفاده است.

مراجع

- [1] H.F.Schrewe, "Continuous casting of steel: fundamental principles and practice" Verlag Stahleisen, Germany (1987).
- [2] M.Ando, H.Okumura "Tundish stopper rod for continuous casting" United States Patent, NO 5851414 (1998) 1-9.
- [3] S.Ludwig, V.Roungos, C.G.Aneziris "Properties of self-glazing Al_2O_3 -C refractories influenced by the graphite content and nanoscaled additives" Int. J. Appl. Ceram. Technol, 11[6] (2014) 961-967.
- [4] E.Brandaleze, G.Walter, M.E.Bentancour, J.Madías "Behavior during preheating of stopper rods and sen" IAS Steelmaking Seminar, 13 (2001) 293-300.
- [5] A.Warchał, et al "Microstructure evolution during firing and resulting mechanical properties of steel flow control refractories containing various additives" hal-unilim.archives-ouvertes.fr (2017) 1-4.
- [6] B. Zhu, Y. Zhu, X. Lin, F. Zhao "Effect of ceramic bonding phases on the thermomechanical properties of Al_2O_3 -C refractories" Ceramics International, 39 (2013) 6069-6076.
- [7] ر. عمادی، "بررسی روشی نوین برای تولید دیرگدازهای ویژه آلومین-گرافیتی با استفاده از پرس ایزواستاتیک سرد و مواد دیرگداز ریختنی" رساله دکترا، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۸۴) ۱-۱۵۷.
- [8] V.Roungos, C.G.Aneziris "Improved thermal shock performance of Al_2O_3 -C refractories due to nanoscaled additives" Ceramics International, 38 (2012) 919-927.
- [9] M.Rembold, O.Chahin, N.Ross, B.Williams, R.O.Malley "Investigation of stopper rod tip wear on a thin-slab caster" AISTech (2015) 1921-1931.
- [10] B.Rand, et al "Thermal properties of alumina-graphite composite" unitecr91. second unified Int (1991) 153-158.
- [11] T.Vert "Refractory material selection for steelmaking" John Wiley & Sons, ISBN1119219876, 9781119219873 (2016) 170-195.
- [12] M.Ikram-ul-haq, R.khanna, P.koshy, V.sahajwalla "High-temperature Interactions of alumina-carbon refractories with molten iron" ISIJ International, 50[6] (2010) 804-812.
- [13] H.Wang, Y.Lin, T.Zhu, S.Sang, Q.Wang "Microstructures and mechanical properties of Al_2O_3 -C refractories with addition of microcrystalline graphite" Ceramics International (2014) 1-10.
- [14] M.N.Khezrabadi, "The effect of additives on the properties and microstructures of Al_2O_3 -C refractories" JMATER SCI, 41 (2006) 3027-3032.
- [15] C.Yin, X.Li, P.Chen, B.Zhu "Thermo-mechanical properties of Al_2O_3 -C refractories with in situ

- synthesized non-oxide bonding phases" *Ceramics International*, 45 (2019) 7427–7436.
- [16] M.K.Fishler, T.Belgium "Gas permeable stopper rod" United States Patent, NO 4791978 (1988) 1-8.
- [17] K.Muka, J.M.Togur, N.M.Stubina, J.Yoshitom "A mechanism for the local corrosion of immersion nozzles" *ISIJ International*, 29[6] (1989) 469- 476.
- [18] V.Roungos, C.G.Aneziris "Investigations on Al_2O_3 -C Refractories with a Self-glazing Effect" *refractories worldforum*, 1 (2009) 145-149.
- [19] V.Roungos, C.G.Aneziris "Prospects of Developing Self Glazing Al_2O_3 -C Refractories for Monobloc Stopper Applications *refractories*" *worldforum*, 3 (2011) 94-99.
- [20] Morganmms.Co "Molten Metal Systems, a business of Morgan Advanced Materials" www.morganmms.com (2015) 1-4.
- [21] D.Xie, C.Garlick, T.Tran "The wear of tundish stopper refractories by inclusion slags at onesteel" *ISIJ International*, 45[2] (2005) 175-182.
- [22] R.D.Morales "Tundish stopper rod for continuous molten metal casting" United States Patent, US20060261100A1 (2006) 1-10.