فصلنامه سرامیک ایران

بررسی ساز و کار خوردگی نازل زیرکونیایی تاندیش سیستم باز در ریخته‌گری پیوستهٔ فولاد

محمدجواد نورالدینی زرکانی[1]، هادی برزگر بفروئی[2]، مهدی فیض‌پور[2]

[1] دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه میبد، یزد

[2] استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه میبد، یزد

نویسنده اول:
مهندس محمدجواد نورالدینی زرکانی
نویسنده مسئول:
دکتر هادی برزگر بفروئی
دانشگاه میبد، یزد
* hadi.merc@gmail.com

نوع مقاله: پژوهشی
صفحه‌های: ۵۱ تا ۶۱
شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵
شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی:
www.JICERS.ir
تاریخ دریافت:
۱۴۰۳/۰۷/۲۳
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۳/۰۸/۱۲
DOR: 20.1001.1.17353351.1402.19.0.13.6

چکیده: *نازل‌های ریخته‌گری یکی از قطعات مهم در سیستم باز ریخته‌گری مداوم محسوب می‌شوند که با توجه به قطرهای مختلف، وظیفهٔ کنترل جریان و سرعت ریخته‌گری را بر عهده دارند. نازل‌های ریخته‌گری زیرکونیایی دسته‌ای از سرامیک‌های مهندسی هستند که مقاومت بالایی در برابر حملات شیمیایی مواد خورنده دارند. در این پژوهش مکانیزم، علل و روند تخریب این نازل‌ها بررسی شد. مطالعات ریزساختاری با استفاده از SEM–EDS نشان داد در نمونه‌ای که به مدت ۱۲۰ دقیقه در معرض عبور مذاب قرار داشته است، عناصر آهن، اکسیژن و کلسیم به ترتیب بیش‌ترین میزان رسوب‌گذاری و حضور در مرزدانه‌های زیرکونیا را دارند. این در حالی است که درصد وزنی کلی عناصر در نمونه‌های مستهلک تغییر چندانی با نمونه‌های خام نداشته است. این مسأله بدین معناست که این عناصر از مذاب نفوذ نکرده‌اند و هر آنچه موجبات تخریب و معیوب‌شدن قطعه را فراهم کرده است عملاً ناشی از نفوذ همان عناصر موجود در خود قطعهٔ زیرکونیایی و شرایط ریخته‌گری بوده است. میزان ترک‌ها و درصد تخلخل موجود در قطعهٔ نازل رابطهٔ مستقیمی با درجهٔ معیوب‌شدن آن دارد که در ارائهٔ هرگونه راهکاری، این مسئله نیز باید مدنظر قرار گیرد.*

کلمات کلیدی: *نازل تاندیش، زیرکونیا، خوردگی، ریخته‌گری مداوم، ریخته‌گری سیستم باز.*

۱– مقدمه

امروزه روش رایج تولید فولاد در جهان از طریق ریخته‌گری مداوم انجام می‌شود. بررسی رفتار خوردگی ترکیبات مختلف در تعیین عمر مواد دیرگداز و برنامه تولید صنایع تاثیر بسزایی دارد. یکی از مزایای کلیدی مواد سرامیکی نسبت به دیگر مواد، مقاومت بالای آن‌ها در برابر حملات شیمیایی است. به‌طور خاص، خنثی بودن آن‌ها در برابر پدیده خوردگی در دماهای بالا بسیار حائز اهمیت است. در چنین دماهایی، استفاده از مواد پلیمری ممکن نیست و فلزات نیز ممکن است به دلیل نرم‌شدگی و خوردگی، مناسب نباشند. در اکثر موارد، تنها گزینه‌ای که یک مهندس مواد در شرایط نیاز به ماده‌ای مقاوم در برابر فلزات مذاب دارد، استفاده از یک سرامیک مهندسی است [۱]. نرخ خوردگی تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله دما، ترکیب فازی مواد نسوز، نوع و ویسکوزیته مایع خورنده (چه از سرباره و چه از فولاد مذاب)، فازهای بین‌مرزی و قابلیت نفوذ قرار دارد [۲]. نازل‌های غوطه‌وری یکی از انواع نازل‌های تاندیش در ریخته‌گری مداوم هستند که به منظور ایجاد جریان منظم مذاب و هندسه‌ای نزدیک به محصول نهایی در

این بخش به‌کار می‌روند. در گذشته، نازل‌های Al_2O_3 یا ZrO_2 کامپوزیت شده با کربن معمولی در کارخانه‌های ریخته‌گری مداوم فولاد استفاده می‌شدند، اما اکنون این مواد دیگر قادر به تأمین نیازهای مقاومت در برابر خوردگی بالا نیستند. بهترین ماده سرامیکی برای ریخته‌گری فولاد، با توجه به مقاومت در برابر خوردگی و فرسایش بالا، ZrO_2 است [۳]. انواع مختلفی از زیرکونیا در کاربردهای مختلف استفاده می‌شود. رایج‌ترین انواع زیرکونیا عبارتند از: ۱) زیرکونیا مونوکلینیک: این پایدارترین شکل زیرکونیا در دمای اتاق است و به‌طور گسترده در ابزارهای سنگ‌زنی و برش و همچنین در کاربردهای سرامیکی و نسوز استفاده می‌شود، ۲) زیرکونیای تتراگونال: این شکل زیرکونیوم در دمای معینی که «دمای انتقال» نامیده می‌شود، تحت یک انتقال فاز از مونوکلینیک به تتراگونال قرار می‌گیرد. زیرکونیای چهاروجهی از استحکام و چقرمگی بالاتری نسبت به زیرکونیای مونوکلینیک برخوردار است و برای کاربردهایی که این خواص مهم هستند مناسب است، ۳) زیرکونیای مکعبی: این نوع زیرکونیا ضریب شکست بالایی دارد از این نوع در لوله‌های محافظ حرارتی با دمای بالا و سایر کاربردهای سنگ‌زنی و دمای بالا استفاده می‌شود، ۴) زیرکونیای پایدار شده: این نوع زیرکونیا با افزودن مقادیر کمی از عناصر دیگر مانند ایتریم یا منیزیا برای بهبود پایداری و استحکام ساخته می‌شود. مواد زیرکونیای تثبیت‌شده به‌طور گسترده در کاربردهای ساینده و دمای بالا و همچنین در الکترودهای پیل سوختی و سایر فناوری‌های پیشرفته استفاده می‌شود [۴]. مواد نسوز بر پایه زیرکونیا به دلیل داشتن نقطه ذوب بالا (۲۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) و مقاومت شیمیایی زیاد، گزینه‌های مناسبی برای قرارگیری در معرض مواد مذاب خورنده و شرایط دمایی بالا هستند. یکی از چالش‌های موجود در تکنولوژی ریخته‌گری ذوبی با استفاده از مواد با محتوای زیرکونیای بالا (ZrO_2 >۶۵٪)، کریستالی‌شدن سریع مذاب پس از ریختن در قالب ریخته‌گری است. همچنین، موضوع دیگری که در مورد مواد حاوی ZrO_2 باید به آن توجه شود، استحاله برگشت‌پذیر از ساختار مونوکلینیک (baddeleyite) به ساختار تتراگونال در دمای بین ۱۲۰۰–۹۵۰ درجه سانتی‌گراد است. تغییر حجم ناشی از دگرگونی‌های پلی‌مورف می‌تواند به رشد ترک و در نهایت شکست ماده منجر شود [۵].

فاکس و همکاران، انحلال ذرات ZrO_2 را در سرباره‌های شفاف با استفاده از میکروسکوپ روبشی لیزری هم‌کانون (CSLM[1]) مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند که نرخ انحلال ذرات ZrO_2 بسیار کند است و حذف این آخال‌ها از طریق انحلال در سرباره امکان‌پذیر نیست. موکای و همکاران و ناکامورا و همکاران با استفاده از روش میله غوطه‌وری نشان دادند که ویسکوزیته سرباره مذاب موجب خوردگی شدید دیرگدازهای بر پایه زیرکونیا در فصل مشترک سرباره– فلز می‌شود [۶]. وجود نقطه یوتکتیک در دمای ۱۸۳۰ درجه سانتی‌گراد در سیستم Al_2O_3-$MgAl_2O_4$-ZrO_2 نشان‌دهنده خصوصیت دیرگدازی بالای این سیستم است. علاوه بر دمای بالای ذوب، استحکام مکانیکی، مقاومت در برابر شوک حرارتی و مقاومت بالا در برابر خوردگی سرباره از دیگر ویژگی‌های این سیستم محسوب می‌شوند. توزیع ذرات ZrO_2 به‌عنوان یک فاز دیگر در دیرگداز نقش مهمی در بهبود خواص مکانیکی و مقاومت این ماده در برابر شوک حرارتی ایفا می‌کند [۷]. یاماگوچی و همکارانش [۹] تأثیر اکسیدهای دیرگداز را بر مقاومت به اکسیداسیون گرافیت و کربن آمورف بررسی کردند و نشان دادند که آلومینا موجب تسریع اکسیداسیون گرافیت می‌شود، در حالی که اکسیدهای زیرکونیم، تیتانیم و منیزیم نقش مهارکننده اکسیداسیون گرافیت را دارند.

در اواخر دهه ۱۹۷۰، دیرگدازهای Al_2O_3-C (دیرگدازهای کربن‌دار ساخته شده با رزین‌های مصنوعی) به‌عنوان جایگزینی برای دیرگدازهای بر پایه آلومینا یا زیرکونیا که به‌طور معمول در دریچه‌های کشویی یا نازل‌ها استفاده می‌شدند، توسعه یافتند. سپس، در اوایل دهه ۱۹۸۰، در پاسخ به نیاز به مقاومت در برابر خوردگی، فرسایش و شوک حرارتی در عملیات متالورژیکی ثانویه پیشرفته و فناوری‌های ریخته‌گری، دیرگدازهای Al_2O_3-ZrO_2-C معرفی شدند. امروزه، دیرگدازهای Al_2O_3-ZrO_2-C به دلیل داشتن مقاومت بالا در برابر خوردگی، فرسایش و پوسته‌پوسته شدن، در اجزای افشانک ورودی مستغرق یا دریچه‌های کشویی در کارخانجات فولاد در سراسر جهان مورد استفاده قرار می‌گیرند [۸]. در چندین پژوهش، مقاومت شیمیایی انواع مواد نسوز کاربردی در دستگاه‌های گرمایشی صنعت فولاد بررسی شده است. نتایج نشان داد که در اثر برهم‌کنش اکسید زیرکونیم (ZrO_2) با ترکیب مذاب آلومیناید تیتانیوم (γ-TiAl)، مقدار زیادی از این اکسید (تا ۹/۹۶ درصد وزنی) در مذاب حل می‌شود. زیرکونات‌کلسیم ($CaZrO_3$) در مقایسه با عنصر مس (Cu) و اکسید ایتریم (Y_2O_3)، مقاومت قابل قبولی در برابر مذاب‌های تیتانیومی از خود نشان می‌دهد. با این حال، در

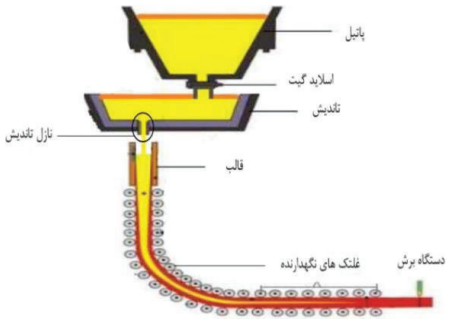
[1] Confocal laser scanning microscopy

این آزمایش، فلز مذاب به‌طور کامل در برخی بخش‌های مواد نفوذ کرد. کیم و همکاران در آزمایشی تأثیر آلیاژهای تیتانیومی Ti-6Al-4V و γ-TiAl را بر مقاومت شیمیایی قالب‌هایی از جنس‌های مختلف، از جمله اکسید کلسیم (CaO)، اکسید زیرکونیوم (ZrO_2)، اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) و زیرکونات‌کلسیم($CaZrO_3$) ، بررسی کردند و بهترین نتایج را برای CaO و $CaZrO_3$ به‌دست آوردند [۲].

در یک مطالعه دیگر [۱۰] تست های خوردگی زیر اتمسفر آرگون به وسیله بوته‌های آلومینایی خالص جهت تعیین یک فولاد بسیار خورنده برای بررسی‌های بیش‌تر و تعیین فرآیندهای خوردگی انجام شد. فولادهای آزمایش شده عبارتند از: 100CrMn6 دارای Si و C بالا، X10MnCrN1818 دارای Mn و Cr بالا، X5CrNiCuNb174 دارای Cr زیاد و همچنین 17CrNiMo76 دارای Al بالا و که دمای ریخته‌گری ۱۵۸۰ درجه سانتی‌گراد بود. مشاهده شد که خوردگی توسط منگنز آغاز و با سیلیسیوم ادامه می‌یابد و در نهایت با آلومینیوم از فولاد تکرار می‌گردد. فولاد غنی از آلومینیوم 17CrNiMo76 به دلیل دمای بالای ریخته‌گری، شدیداً به مواد دیرگداز حمله می‌کند. این امر باعث تشکیل مولایت می‌شود. به خاطر عدم تطابق ضرایب انبساط حرارتی، ورقه‌ورقه‌شدن رخ می‌دهد. به‌صورت جزئی، فولاد بسیار خورنده 17CrNiMo76 دارای ۰٫۱۶ درصد وزنی کربن، ۰٫۲۱ درصد وزنی سیلیسیوم، ۰٫۶۳ درصد وزنی منگنز، ۱٫۵۲ درصد وزنی کروم و ۰٫۰۳ درصد وزنی آلومینیوم است. مطالعات زیادی نیز در رابطه با خوردگی دیرگدازهای حاوی اکسید زیرکونیم انجام گرفته است؛ به‌عنوان مثال، بررسی‌های آنزیریس[1] نشان داد که نفوذ سدیم و سیلیسم به داخل سرامیک‌های بر پایه اکسید زیرکونیم از طریق انحلال شیمیایی، سبب خوردگی موضعی در مرزدانه‌ها می‌شود. در این میان، میکروترک‌ها شرایط لازم را به منظور نفوذ زیاد و انحلال کاتالیزوری سرباره ایجاد کرده و در نهایت باعث افزایش خوردگی می‌شوند. مطالعات کومار[2] در رابطه با رفتار تخریب دیرگدازهای زیرکونیا–۲۰ درصد کربن در دمای بالا و در معرض سرباره منیسک (هلالی)[3] مذاب نشان داد که برهم‌کنش‌های میان سرباره و زیرکونیا سبب تجزیه فاز پایدار در ذرات زیرکونیا و تخلیه کربن زمینه می‌گردد و در ادامه حفره‌ها باعث تشدید نفوذ سرباره می‌شوند. از مطالعات مینکو[4] مشخص شد که دیرگدازهای زیرکونیوم در شیشه‌های بدون قلیایی و با قلیاییت کم در پایدارترین حالت هستند [۶].

فرایند تولید فولاد در کوره قوس الکتریکی با شارژ انواع مختلف قراضه های فولادی به درون کوره آغاز می‌گردد و هرچه فرایند ذوب بیش‌تر پیش می‌رود حوضچه‌ای از فولاد مذاب در کف کوره شکل می‌گیرد CaO به فرم آهک یا دولومیت سوخته یا به همراه قراضه وارد کوره می‌شود و یا در حین فرایند ذوب به درون کوره میده می‌شوند پس از آن طی عملیات‌های متالورژیکی پالایش سرباره‌سازی می‌شوند زمانی که ترکیب شیمیایی مناسب حاصل شد و به درون پاتیل تخلیه می‌شود سپس پاتیل به منظور پالایش بیش‌تر به بخش ثانویه تولید فولاد فرستاده می‌شود. [۱۱] در نهایت پاتیل مذاب بخش ریخته‌گری فرستاده می‌شود.

هدف از این پژوهش شناسایی عوامل مخرب در قسمت زیرکونیایی نازل تاندیش ریخته‌گری مداوم است معمولا این ناحیه از نازل‌ها به دلیل تماس مستقیم با مذاب دچار خوردگی و فرسایش می‌شوند.

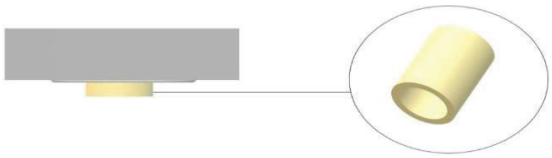


شکل ۱: شماتیک محل قرارگیری نازل تاندیش در ریخته‌گری مداوم

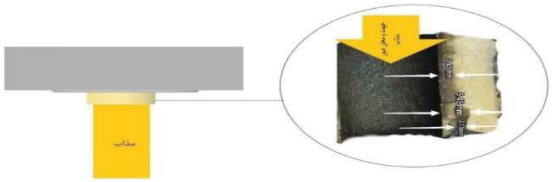
[1] Aneziris
[2] Kumar
[3] سرباره‌ای که ممکن است به واسطه جریان گردابی مذاب به قالب راه یابد و مابین فولاد مذاب و پودر قالب قرار می‌گیرد.
[4] Min'ko

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، دو نمونه از قسمت زیرکونیایی، شامل نمونه خام (بدون تماس با مذاب) و نمونه‌های حاصل از نازل‌های مستهلک (۱۲۰ دقیقه در تماس با مذاب بوده است) نمونه‌گیری شد، تمامی نمونه‌ها در شرایط کاملاً حقیقی ریخته‌گری مداوم فولاد گرفته شده است (شکل ۲ و ۳ قسمت زیرکونیایی نازل خام و مستهلک را نشان می‌دهد).



شکل ۲: شماتیک قسمت زیرکونیایی نازل تاندیش نمونه خام



شکل ۳: شماتیک قسمت زیرکونیایی نازل تاندیش نمونه مستهلک

ترکیب اصلی قسمت زردرنگ در تماس مستقیم با مذاب، از جنس زیرکونیا است که از نظر استحکام، چقرمگی، خوردگی و فرسایش مقاوم است. در این مقاله به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی و مشاهده تغییرات آن، آزمون ICP مورد استفاده قرار گرفت همچنین جهت مشاهده مورفولوژی، ریزساختار و ترکیب شیمیایی فازهای مختلف از میکروسکوپ الکترون روبشی استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

نتایج ترکیب شیمیایی نمونه‌های خام و مستهلک را می‌توان در جدول ۱ و ۲ مشاهده کرد.

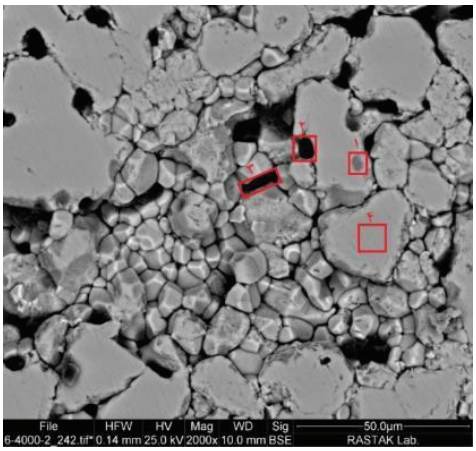
جدول ۱: نتایج مربوط به آزمون ICP نمونه خام (شکل ۲) و نمونه مستهلک (شکل ۳)

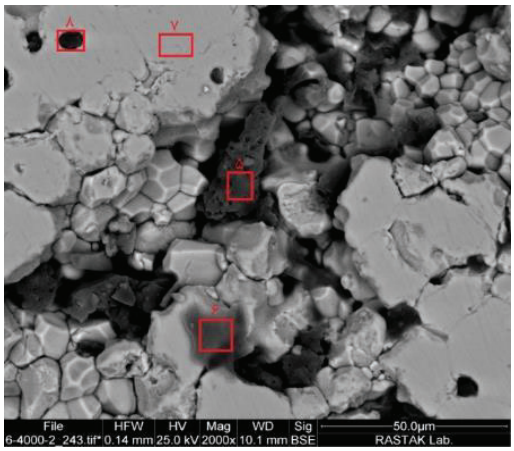
ترکیب	درصد وزنی٪	
	نمونه خام	نمونه مستهلک
SiO_2	۰/۳۶	۰/۴
Al_2O_3	۰/۹۴	۰/۸۵
BaO	۰/۰۹	۰/۱۲
CaO	۱/۰۵	۱/۰۷
Fe_2O_3	۰/۹۶	۰/۷۱
K_2O	۰/۰۱	۰/۰۱
MgO	۱/۲۸	۱/۲۴
MnO	۰/۰۱	۰/۴
Na_2O	۰/۰۳	۰/۰۲
P_2O_5	۰/۰۱	۰/۰۱
SO_3	۰/۰۱	۰/۰۱
TiO_2	۰/۱۲	۰/۱۳
ZrO_2	۹۴/۸۶	۹۴/۸۱
LOI	۰/۲۸	۰/۲۳

جدول ۲: نتایج سولفور و کربن نمونه خام و مستهلک

عناصر	درصد وزنی٪	
	نمونه خام	نمونه مستهلک
C	۰/۰۷	۰/۰۴۸
S	۰/۰۲۶	۰/۰۱۲

بر اساس این نتایج، مشاهده شد که ترکیب شیمیایی دو نمونه خام و مستهلک تغییرات چندانی نداشته است و عامل یا عوامل مخرب از فعل و انفعالات درون خود قطعه ناشی شده‌اند. داده‌های SEM از شکل ۴ در جدول ۳ بیانگر ترکیب شیمیایی دانه‌های مختلف است؛ نمونه خام، ترکیبی از عناصر با غلظت یکسان است به جز نقاط EDS Spot 5,8 که به‌صورت نقاط تیره و سیاه در شکل ۴ مشاهده می‌گردد، در نقاط EDS Spot 2,3 این احتمال وجود دارد که نقاطی با تخلخل بالا هستند البته همان‌طورکه بر همگان عیان است در هر قطعه به‌صورت ذاتی ترک‌هایی هرچند ریز وجود دارد.



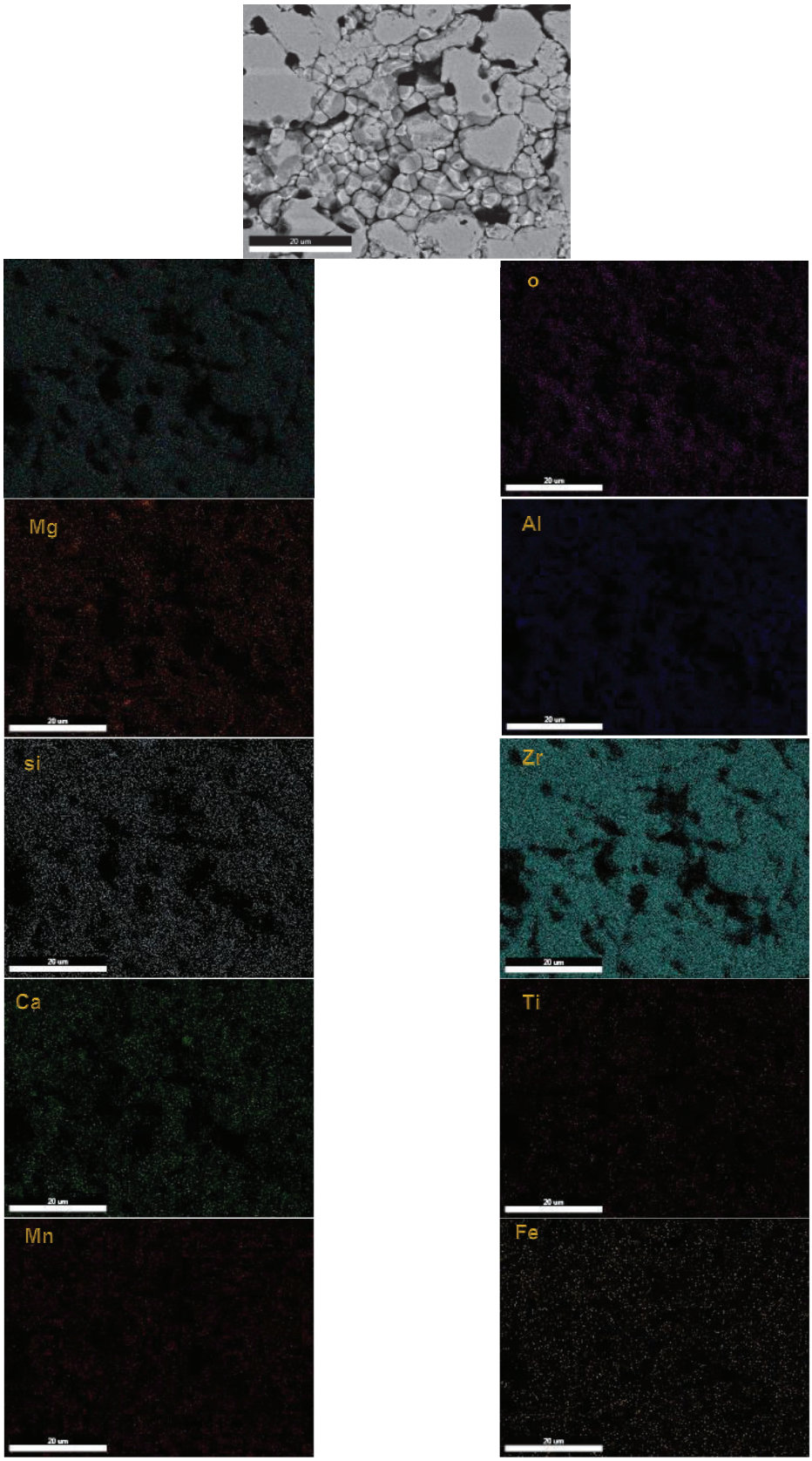


شکل ۴: تصویر SEM از دو مقطع مختلف نمونه خام با بزرگنمایی ۲۰۰۰X

جدول ۳: آنالیز نیمه‌کمی SEM-EDS از نمونه خام

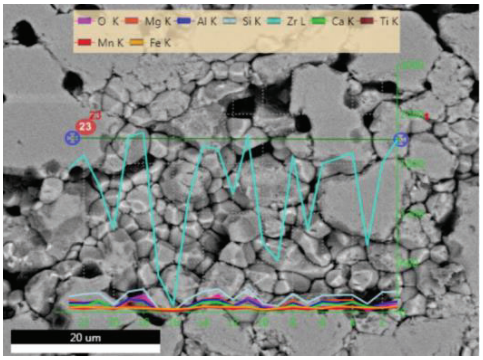
نقاط	درصد وزنی ٪								
	O	Mg	Al	Si	Zr	Ca	Ti	Mn	Fe
EDS Spot 1	۱۲/۲۸	۱/۱۴	۰/۵۴	۲/۵۶	۸۰/۱۸	۲/۰۶	۰/۲۶	۰/۴۷	۰/۵
EDS Spot 2	۱۱/۶۲	۲/۸۵	۲/۳۱	۴/۳۸	۶۹/۸۴	۱/۳۹	۰/۸۶	۳/۱۳	۳/۶۲
EDS Spot 3	۲۳/۰۱	۳/۷۲	۱/۶۹	۳/۱۷	۶۳/۷۹	۰/۱۵	۰	۰/۹۲	۳/۵۵
EDS Spot 4	۹/۹۵	۱/۹۵	۱/۱۵	۲/۹۵	۸۰/۹۱	۱/۷۷	۰/۴۵	۰/۴۸	۰/۴
EDS Spot 5	۴۸/۰۵	۴/۸۳	۲/۶۳	۳/۲۹	۱۲/۳۸	۲۷/۳۲	۰/۶۷	۰/۲۸	۰/۵۳
EDS Spot 6	۱۱/۷۳	۰/۱۷	۰	۱/۹۶	۸۱/۷۴	۲/۹۵	۰/۲۵	۰/۵۱	۰/۶۸
EDS Spot 7	۸/۳۵	۱/۶۲	۰/۷۳	۳/۲۸	۸۳/۳۸	۱/۵۱	۰/۲۱	۰/۴۲	۰/۴۹
EDS Spot 8	۲۳/۰۵	۰/۶۳	۰/۱۱	۲/۲۷	۴۹/۶۸	۲۲/۲۶	۰/۲۱	۰/۴۸	۱/۳۲

شکل ۵ نحوه توزیع کلی عناصر در یک مقطع را نشان می‌دهد. برخلاف شکل ۴ که نشان‌دهنده آنالیز دانه‌های مختلف به‌صورت نقطه‌ای است، در این شکل می‌توان ترکیبی از عناصر و تخلخل‌ها را در کنار یکدیگر مشاهده کرد. در نقاط EDS Spot 2,3 درصد آهن بیش‌تر از نقاط دیگر است، در صورتی که شکل ۵ توزیع یکنواخت آهن را نشان می‌دهد و این موضوع فقط در خصوص آهن صدق می‌کند؛ یعنی در نقاط EDS Spot 2,3، دانه‌های آهن به شکل متخلخل حضور دارند.



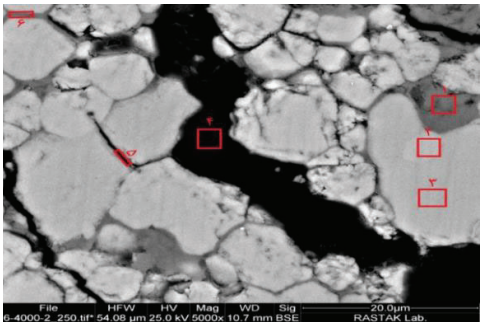
شکل ۵: آنالیز SEM-MAP نحوه توزیع عناصر در نمونه خام

شکل ۶، آنالیز SEM-LINE و نتایج آن را گزارش می‌کند. در این آنالیز، دستگاه SEM به‌صورت تصادفی ۲۳ نقطه را آنالیز و نتایج را به‌صورت نمودار ترسیم می‌کند. نقطه ۱۶، وجود یک ترک یا تخلخل را گزارش می‌کند؛ همچنین نقطه ۹ از نقاط نزدیک به EDS Spot 3 (شکل ۴) است که کاهش محسوس عناصر را نشان می‌دهد.



شکل ۶: آنالیز SEM-LINE نحوه توزیع خطی عناصر در نمونه خام

جدول ۴ نتایج آنالیز نقطه‌ای براساس شکل ۷ گزارش می‌کند. براساس این آنالیز، آهن به رنگ خاکستری در مزردانه‌های زیرکونیا رسوب کرده است (EDS Spot 1,5,6)؛ همچنین در دانه‌های سیاه‌رنگ مقداری آهن یافت می‌شود (EDS Spot 4)، اما دانه‌های سفید و روشن این مقدار به کم‌ترین میزان خود رسیده البته مقدار آهن در این دانه‌ها در مقایسه با شکل ۴ (EDS Spot 4,7) بیش‌تر است و این بدان معناست که مقداری آهن به این دانه‌ها نیز نفوذ کرده است.

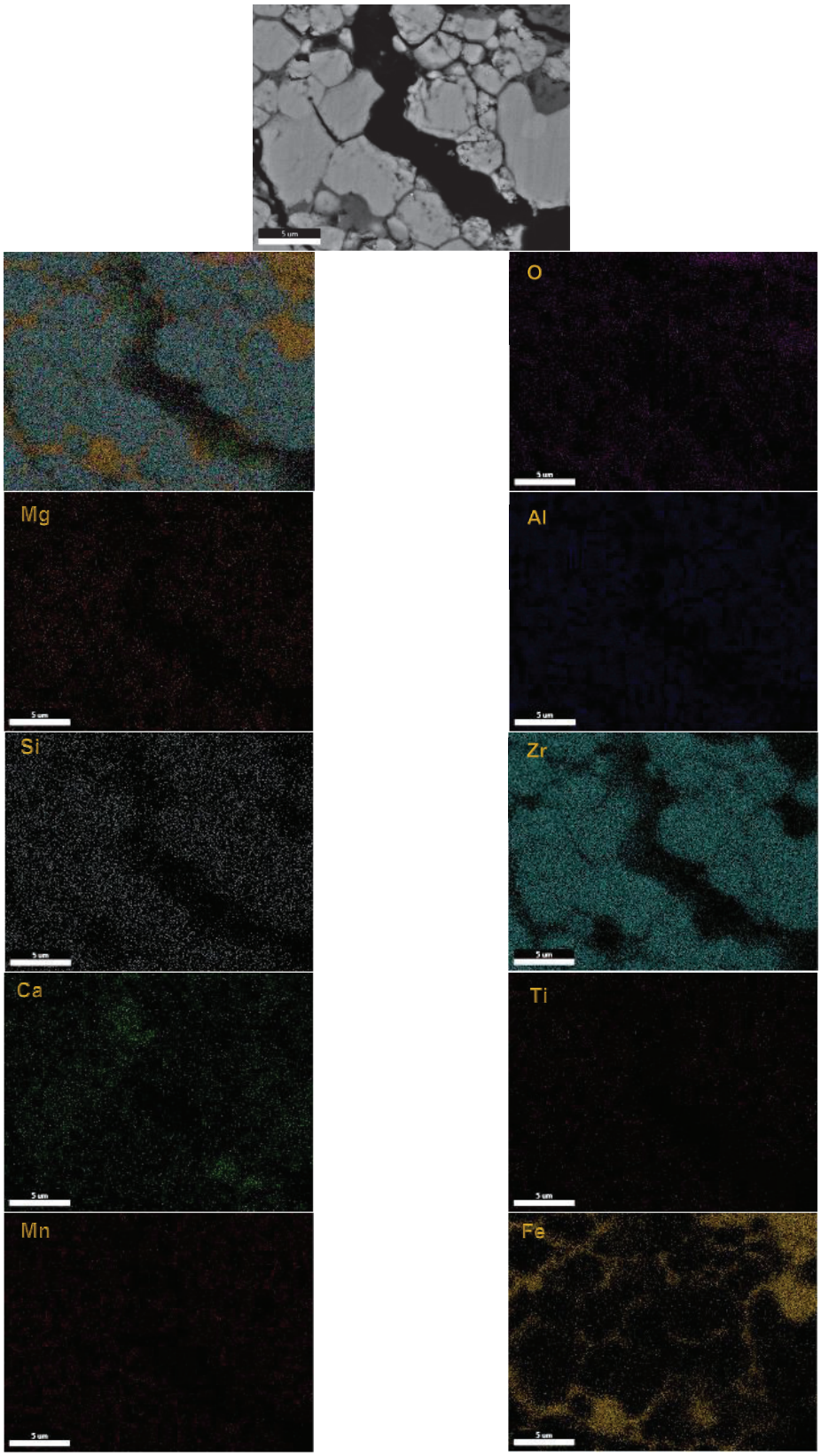


شکل ۷: تصویر SEM از نمونه مستهلک با بزرگنمایی ۵۰۰۰X

جدول ۴: آنالیز نیمه‌کمی SEM-EDS از نمونه مستهلک

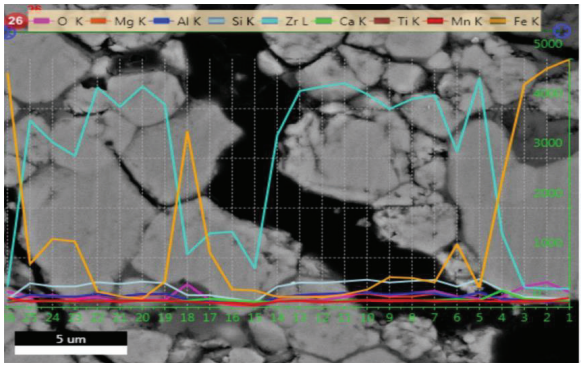
نقاط	درصد وزنی ٪								
	O	Mg	Al	Si	Zr	Ca	Ti	Mn	Fe
EDS Spot 1	۸/۸۵	۲/۷۱	۱/۷۳	۱/۴۶	۴/۶۵	۰/۳۲	۰/۳۳	۱/۲۱	۷۸/۷۴
EDS Spot 2	۷/۷۹	۱/۴۹	۱/۹۵	۳/۷۴	۸۱/۸۴	۰/۴۶	۰/۵۸	۰/۶	۱/۵۶
EDS Spot 3	۶/۱۴	۱/۷۸	۱/۳۵	۳/۲۸	۸۲/۹۸	۱/۸۹	۰/۳۹	۰/۶۳	۱/۵۶
EDS Spot 4	۱۳/۶۱	۱/۱۷	۱/۱۸	۳/۶۶	۶۷/۲۳	۱/۷۸	۰/۶	۰/۸۷	۹/۸۹
EDS Spot 5	۵/۸۳	۳/۵۶	۲/۲	۳/۸۹	۵۶/۰۱	۱/۶۸	۰/۷	۰/۶۵	۲۵/۴۸
EDS Spot 6	۷/۱	۲/۶	۲/۰۸	۳/۴۱	۵۵/۳۷	۰/۲۹	۰/۵۶	۰/۷۴	۲۷/۸۷

شکل ۸ به وضوح این مطلب را به نمایش می‌گذارد که آهن در مزردانه‌های زیرکونیا رسوب کرده است اما به جز آهن عناصری نظیر اکسیژن و کلسیم نیز به‌صورت توده‌ای در یک‌جا قابل مشاهده است.



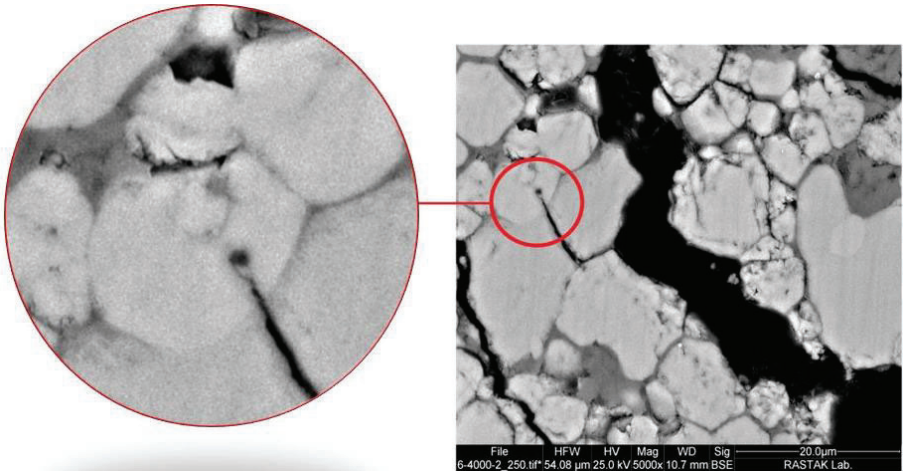
شکل ۸: آنالیز SEM-MAP نحوه توزیع عناصر در نمونه مستهلک

اگر شکل ۵ و ۸ را با یکدیگر مقایسه کنیم متوجه تفاوت قابل ملاحظه‌ای خواهیم شد بدین گونه که در شکل ۵ همه عناصر به‌صورت تقریبا یکنواخت در نمونه خام توزیع شده‌اند در حالی که این مسئله در مورد نمونه مستهلک صدق نمی‌کند.
شکل ۹ آنالیز SEM-LINE و نتایج آن را گزارش می‌کند. دستگاه آنالیز SEM، ۲۶ نقطه را به‌صورت تصادفی آنالیز و نتایج را به‌صورت نمودار گزارش می‌کند. در نمودار شکل ۹ همانند شکل ۷ و ۸ بیانگر وجود آهن در نمونه مستهلک است؛ بنابراین می‌توان با قاطعیت عامل مخرب نازل‌های تاندیش را آهن نامید.



شکل ۹: آنالیز SEM-LINE نحوه توزیع خطی عناصر در نمونه مستهلک

یکی از معایب ZrO_2 استحاله برگشت‌پذیر از ساختار مونوکلینیک به تتراگونال در محدوده دمایی ۱۲۰۰-۹۵۰ درجه سانتی‌گراد است. تغییر حجم همراه با دگرگونی‌های پلی‌مورف به رشد ترک‌های و در نهایت شکستن ماده منتهی می‌شود [۵]. این موضوع شکستن را برای یک ماده با تخلخل بالا را تسهیل می‌کند که مطابق با آزمایشات انجام شده، جدول ۳ نقطه دوم و سوم (EDS Spot 2,3)، شکل ۴ و تصاویر شکل ۵ گویای این حقیقت است. آنالیز SEM-BSE در شکل ۱۰ به وضوح انتشار یک میکروترک را در دانه‌ای از نمونه مستهلک را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰: آنالیز SEM-BSE و وضوح انتشار یک میکروترک در دانه‌ای از نمونه مستهلک

۴- نتیجه‌گیری

براساس پژوهش انجام‌گرفته علل خرابی و معیوب‌شدن نازل‌های سیستم باز ریخته‌گری بدین شرح است که عناصری نظیر آهن به دلیل اینکه دمای کاری ریخته‌گری فولاد نزدیک به نقطه ذوب‌آهن است در نتیجه آهن موجود در قطعه نازل ریخته‌گری (که در تماس مستقیم با مذاب است) تمایل به واکنش با اکسیژن زمینه دارد و این موضوع سبب تجمع عناصری مثل آهن و مقادیری

از کلسیم و اکسیژن در مرزدانه‌ها گردیده است که در نهایت این مسئله تعادل سیستم را به هم می‌ریزد و دانه‌های زیرکونیا که به واسطه عناصر با یکدیگر پیوند خورده‌اند، از هم گسسته می‌شوند البته وجود تخلخل‌ها و ترک‌ها نیز در معیوب شدن نازل‌های ریخته‌گری تأثیر بسزایی دارند.

مراجع

[1]. Sangiorgi, R., Corrosion of Ceramics by Liquid Metals, in Corrosion of Advanced Ceramics: Measurement and Modelling Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Corrosion of Advanced Ceramics Tübingen, Germany August 30–September 3, 1993, K.G. Nickel, Editor. 1994, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 284-261.

[2]. Ludwig, M., et al., Effect of the chemical composition of slag on the corrosion of calcium zirconate material. Materials Chemistry and Physics, 2021. 258: p. 123844.

[3]. Himpel, G., M. Herrmann, and S. Höhn, Comparison of the high-temperature corrosion of aluminium nitride, alumina, magnesia and zirconia ceramics by coal ashes. Ceramics International, 2015. 41(7): p. 8298.8288.

[4]. Al-Naib, U.M.B., Introductory Chapter: Introduction to Zirconia Ceramic–A Versatile and Durable Material with a Wide Range of Applications, in Zirconia-New Advances, Structure, Fabrication and Applications. 2023, IntechOpen.

[5]. Sokolov, V.A., Fusion-Cast Refractories in the High-Zirconia Region of the ZrO_2-SiO_2-Cao System. Refractories and Industrial Ceramics, 2005. 46(3): p. 200-197.

[6]. Bui, A.H., et al., Dissolution behavior of zirconia-refractories during continuous casting of steel. Metals and Materials International, 2006. 12(5): p. 440-435.

[7]. Kalpaklı, Y., A. Dombaycı, and M. Öveçoglu, Role of ZrO_2 Addition on the Refractory Properties and Corrosion Mechanism of Zero-Cement Castables (ZCC).

[8]. Wang, W., et al., Thermodynamic corrosion behavior of Al_2O_3, ZrO_2 and MgO refractories in contact with high basicity refining slag. Ceramics International, 2019. 45(16): p. 20673-20664.

[9]. Gómez-Rodríguez, C., et al., MgO refractory doped with ZrO_2 nanoparticles: influence of cold isostatic and uniaxial pressing and sintering temperature in the physical and chemical properties. Metals, 2019. 9(12): p. 1297.

[10]. Fruhstorfer, J., et al., Erosion and corrosion of alumina refractory by ingot casting steels. Journal of the European Ceramic Society, 2016. 36(5): p. 1306-1299.

[11]. Yildirim, I.Z. and M. Prezzi, Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. Advances in Civil Engineering, 2011. 2011: p. 463638.

Investigation of Corrosion in Tundish Nozzles of Open Systems in Continuous Steel Casting

Mohammad Javad Nuradini Zarkani[1], Hadi Barzegar Bafrooei[2], Mahdi Feizpour[2]

[1] Master's student, Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Meybod University, 89616-99557 Yazd, Iran

[2] Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Meybod University, 89616-99557 Yazd, Iran

* hadi.merc@gmail.com

Abstract: Casting nozzles play a crucial role in open continuous casting systems. Their varying diameters help control the flow and speed of the casting process. Zirconia casting nozzles, a type of engineering ceramics, demonstrate high resistance to corrosive materials. This research investigates the mechanisms, causes, and processes behind the degradation of these nozzles. Microstructural analyses using SEM-EDS revealed that in a sample exposed to molten metal for 120 minutes, iron, oxygen, and calcium showed the highest presence in the zirconia grain boundaries. However, the weight percentages of these elements remained largely unchanged between the raw and degraded samples. This suggests that element penetration did not originate from the molten metal; rather, the degradation and defects stem from the nozzle's inherent properties and the conditions of the casting process. Additionally, the degree of cracks and porosity in the nozzles is directly linked to their overall defectiveness, an important factor to consider in any proposed solutions.

Keywords: Tundish nozzle, Zirconia, Continuous casting, Open casting system, Corrosion.