

بررسی خوردگی دیرگدازهای ذوبی آلومینا - زیرکونیا - سیلیس (AZS) توسط مذاب شیشه

سربی

علی احمدی*، رفیع علی رحیمی و شاپور لاهوتی

پژوهشکده مواد کرج، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۸/۲/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۸/۲۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۱/۲۱

چکیده در صنعت شیشه از دیرگدازهایی استفاده می‌شود که علاوه بر داشتن طول عمر مناسب، بر روی کیفیت شیشه نیز تأثیر منفی نداشته باشند. لذا بررسی رفتار خوردگی دیرگدازهای مصرفی در ذوب شیشه از اهمیت زیادی برخوردار است. در این تحقیق اثر خوردگی مذاب شیشه سربی با مقدار سرب بالا (>۶۰wt)، بر روی سه نوع دیرگداز از نوع ZAS با محدوده ترکیبی ۳۲-۳۷ درصد وزنی ZrO_2 ، ۴۷-۵۱ درصد وزنی Al_2O_3 و ۱۴-۱۵ درصد وزنی SiO_2 بررسی شد. مقاومت به خوردگی آنها در محدوده دمایی $1200-1350^\circ C$ و زمان ۱۰۰ ساعت مطابق با استاندارد ASTM C621-09 از طریق اندازه گیری ابعاد نمونه قبل و بعد از آزمایش خوردگی و با مقایسه آنها با یکدیگر انجام گرفت. مکانیزم خوردگی دیرگدازها از طریق بررسی‌های میکروسکوپی (SEM,EDS) و XRD مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که شیشه سربی با فاز شیشه دیرگدازها واکنش داده و با ورود اکسید سرب به داخل آن، فاز شیشه جدید با نقطه ذوب پایین تر ایجاد می‌شود. این فاز در دمای کاری دیرگداز به صورت مذاب از دیرگداز خارج شده و باعث فرسایش و خوردگی آن می‌شود. از اینرو با توجه به واکنش پذیری شیشه سربی با فاز شیشه دیرگداز، مقدار فاز شیشه کمتر همراه با دیرگدازی بیشتر این فاز و همچنین میزان تخلخل کم در بهبود مقاومت به خوردگی این دیرگدازها در روزهای اول کاری مؤثر می‌باشد.

کلمات کلیدی خوردگی، شیشه سربی، دیرگدازهای ذوبی.

Corrosion behavior of $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ refractories in lead silicate glass melts

Ali Ahmadi*, Rafi Ali Rahimi, Shapour Lahouti

Nuclear Science and Technology Research Center, Materials School, Ceramics group, Karaj, Iran

Abstract The chemical corrosion behavior of fusion cast ZAS ($ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$) refractories inside lead silicate glass melt with 68.5 wt% PbO content was investigated at temperatures of 1200, 1250, 1300 and 1350°C. Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Thickness Reduction and Archimedes Principle were used to evaluate morphology/composition/structure of (corroded and un-corroded) refractory probes. The attack of lead silicate glass melt was taken place by inter-diffusion of the more mobile constituents into glassy matrix. chemical reactions produced a low viscosity secondary glass composition and deteriorated the durability.

Keywords Corrosion, lead glass, fused refractories.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: کرج، رجائی شهر، بلوار موزن، بلوار تحقیقات هسته‌ای، پژوهشکده مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای.

تلفن: - دورنگار: - پیام‌نگار: Aahmadi55@yahoo.co.uk

۱- مقدمه

در سطح مشترک دیرگداز- مذاب شیشه ممکن نیست. بنابراین برای این سیستم یک مرز فازی متحرک باید در نظر گرفته شود. برای فصل مشترک مایع / جامد سرعت نفوذ متناسب با $t^{1/2}$ (زمان = t) است. فرآیند نفوذ سیستم مذاب شیشه/ دیرگداز یک فرآیند نفوذ چند جزئی است که به ضریب نفوذ سدیم، پتاسیم، خاک‌های قلیایی، آلومینیوم، سیلسیم، اکسیژن و غیره بستگی دارد. بنابراین یک ضریب نفوذ کلی به نام ضریب نفوذ مؤثر D_{eff} تعریف می‌شود که در آن C و D غلظت و ضریب نفوذ هر یک از اجزاء و T دما می‌باشد.

$$D_{eff} = f(c(Na/Al/Si), D_{Na}, D_{Al}, D_{O}, T) \quad (۱) \text{ رابطه}$$

اگر همه مقادیر دیگر معادلات خوردگی مشخص باشند، ضریب نفوذ مؤثر می‌تواند محاسبه شود. با ارتباط میان اکسیدهای مواد دیرگداز و اکسیدهای مذاب‌های شیشه، انحلال شیمیایی اکسیدهای مشخصی از دیرگدازها مثل Al_2O_3 و Cr_2O_3 به‌طور قطع تشکیل لایه‌های مرزی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. انحلال شیمیایی مثل اکسید کروم خالص در مذاب‌های شیشه‌های سودا لایم و الیاف شیشه‌ای به‌قدری کند است که عملاً لایه مرزی مشترکی وجود ندارد. ولی برای اکثر دیرگدازهای استفاده شده در تانک‌های ذوب شیشه مثل AZS ذوبی و پیوند سرامیکی، آلومینایی، آلومینا- اکسید کروم و غیره می‌توان فرض کرد که واکنش انحلال آنقدر سریع است که همه اجزاء در داخل مرز فازی فوراً به حد اشباع برسند. از اینرو فرآیند خوردگی به‌وسیله سرعت انتقال اجزای حل شده به بیرون از نقطه واکنش کنترل می‌شود که در آن همرفت یک اثر قطعی در کنار نفوذ دارد [۳]. جریان‌های همرفت که قبلاً اشاره شد تأثیر عمیقی بر سرعت خوردگی دیرگدازهای مختلف در تانک‌های ذوب شیشه دارند [۴].

دیرگدازها برای کوره‌های شیشه به‌طور معمول، ترکیباتی بر مبنای Al_2O_3 ، ZrO_2 و SiO_2 با یا بدون Cr_2O_3 می‌باشند. دیرگدازهای آلومینا- زیرکونیا- سیلیکات در تماس با شیشه

نیاز اساسی برای تولید شیشه تحت شرایط مناسب، دیرگدازهایی هستند که کیفیت شیشه و طول عمر مناسب تانک شیشه را تضمین نمایند. خصوصیات مورد نیاز دیرگدازهای استفاده شده در کوره‌های ذوب، مقاومت به شوک حرارتی، مقاومت به خوردگی، رفتار انبساطی کنترل شونده، هدایت حرارتی کم و مقاومت به خزش کافی می‌باشد. دیرگدازهای مصرفی در تانک‌های ذوب شیشه در معرض حملات خوردگی و فرسایش دائمی هستند. فرسایش ممکن است ناشی از نقل و انتقال بیج (آهک، سودا، فلورید، اکسید سرب، بوراکس، سیلیکا و دیگر اجزاء شیشه)، گداز آوره‌های فرار (مثل اکسیدهای قلیایی فرار که به داخل حفرات دیرگداز نفوذ می‌کنند) یا خوردگی توسط مذاب باشد [۱-۳].

یک عامل مهم برای انتخاب دیرگداز مناسب و همچنین توسعه و بهبود دیرگدازهای جدید، اطلاع از سازوکارهای خوردگی و تشکیل عیوب در شیشه است. بنابراین کنش مذاب‌های شیشه و دیرگداز، که شامل فاکتورهای متعددی است، بایستی شناخته شود. این فاکتورها عبارتند از: نفوذ، انحلال شیمیایی، تشکیل غلظت اشباع در داخل لایه مرزی مذاب شیشه و دیرگداز و سه نوع همرفت (همرفت اجباری، همرفت ناشی از تغییرات دانسیته و تغییرات کشش سطحی) [۳].

فرآیند خوردگی مواد دیرگداز به‌وسیله سرعت انتقال اکسیدهای حل شده به بیرون از نقطه واکنش کنترل می‌شود. بنابراین مرحله اول کنش بین مذاب شیشه و دیرگداز واکنش شیمیایی است که به‌وسیله نفوذ یون‌های مختلف از شیشه به درون ماده دیرگداز و بالعکس کنترل می‌شود. نفوذ بدون دخالت هر نوع انتقال مواد نفوذ کننده از مرز فازی واقع

ولی در شیشه‌های سودا لایم دیرگدازهای با ۹۵ درصد زیرکونیا فقط اندکی بهتر از دیرگدازهای حاوی ۴۲ درصد زیرکونیا عمل نموده اند [۷]. در این مقاله سعی شده است که خوردگی دیرگداز ذوبی AZS در برابر مذاب حاوی ۶۵ درصد وزنی PbO از نظر عوامل مؤثر، مورد بررسی دقیق قرار بگیرد.

۲- نحوه انجام آزمایش

سه نوع دیرگداز ذوبی AZS با کدهای CS-3، CS-4، محصول یک شرکت ژاپنی و ER1681 محصول یک شرکت فرانسوی با آنالیز شیمیایی و مینرالی معین برای آزمایش خوردگی انتخاب شدند. در ابتدا از این مواد دیرگداز، بررسی‌های SEM، EDS و XRD همچنین اندازه‌گیری‌های دانسیته و تخلخل به عمل آمد. آنالیز شیمیایی، مینرالی و همچنین خصوصیات فیزیکی این دیرگدازها در جدول‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. آزمایش خوردگی بر اساس روش استاندارد ASTM-C621 انجام گرفت، نمای کلی این روش در شکل ۱ نشان داده شده است.

نمونه‌هایی با مقطع مربعی با ابعاد ۵×۱×۱ سانتیمتر، مطابق شکل از بلوک‌های دیرگداز برش داده شد و بعد از خشک کردن کامل داخل بسته حاوی شیشه به صورت آویزان قرار گرفتند.

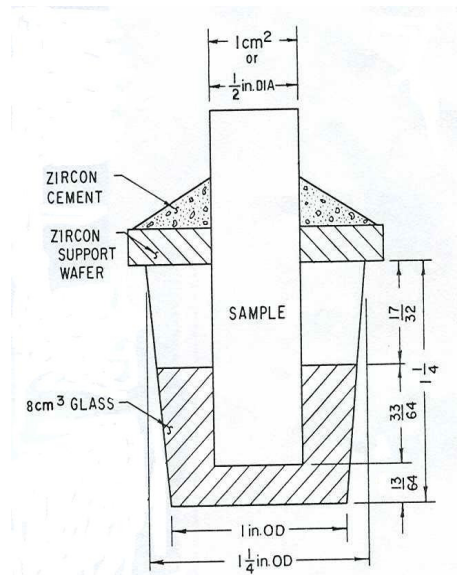
مذاب یک لایه گرانو را در مجاورت دیرگداز تشکیل می‌دهند که سطح تماس را محدود ساخته و در نتیجه مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد [۲،۱].

عمده دیرگدازهای مصرفی، دیرگدازهای زیرکونیایی با مقادیر مختلف ZrO_2 می‌باشد که به واسطه مقاومت به خوردگی بالا در برابر مذاب شیشه و محیط مذاب شیشه به طور گسترده استفاده می‌شوند. دیرگدازهای زیرکونیایی ذوبی به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند: دیرگدازهای AZS با درصد زیرکونیای ۳۵-۴۲ درصد و دیرگدازهای با درصد زیرکونیای بیش از ۹۰ درصد. مقاومت به خوردگی دیرگدازهای AZS به ریزساختار بی نظیرشان نسبت داده می‌شود که دارای حداقل تخلخل است و بلورهای آلومینایی و زمینه فاز شیشه در کنار بلورهای دندردیتی ZrO_2 با بالاترین مقاومت شیمیایی قرار دارند.

خوردگی آجرهای AZS توسط Selacek و همکارانش شیشه سربی مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که عیوب شیشه نظیر غده‌های گرانو، سنگ‌ها و حباب‌های ناشی از دیرگدازهای AZS از سرعت انحلال متغیر فازهای آلومینا و زیرکونیا ناشی می‌شود [۵].

برای حذف منبع آلودگی در شیشه و تقویت مقاومت به خوردگی، دیرگدازهای با مقادیر زیرکونیای بالا گسترش یافتند. در این دیرگدازها با افزایش ZrO_2 و کاهش فاز شیشه ای که مسیر نفوذ عوامل خورنده است، مقاومت به خوردگی بهبود می‌یابد [۶].

البته باید اشاره داشت که در توسعه دیرگدازهای ذوبی افزایش مقاومت به خوردگی در مقابل شیشه‌های مختلف با افزایش مقدار ZrO_2 به صورت خطی افزایش نمی‌یابد و با توجه به مسائل اقتصادی، دیرگدازهای با ۴۰-۴۲ درصد زیرکونیا در تولید اکثر شیشه‌ها بهتر تشخیص داده شده‌اند. برای تولید برخی شیشه‌های خاص نظیر یاف شیشه یا E-glass، دیرگدازهای با زیرکونیای بالا ممکن است که به لحاظ اقتصادی به صرفه باشند،



شکل ۱. روش انجام آزمایش خوردگی دیرگداز توسط شیشه [۸].

جدول ۱. آنالیز شیمیایی و مینرالی دیرگدازها (مطابق با اطلاعات تولید کنندگان).

آنالیز شیمیایی (درصد وزنی)							
Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	ترکیب
۰/۳			۱/۳	۱۵	۵۰/۹	۳۲/۵	نمونه ۱
۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۲	۱/۵	۱۵	۴۸	۳۴/۵	نمونه ۲
۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۰۲	۱/۵	۱۴/۱۵	۴۷	۳۷/۲	نمونه ۳
آنالیز مینرالی (درصد وزنی)							
فاز شیشه		بادلیت		کوراندوم		فاز	
۲۱		۳۲		۴۷		نمونه ۱	
۲۰		۳۳		۴۷		نمونه ۲	
۱۸		۳۶		۴۶		نمونه ۳	

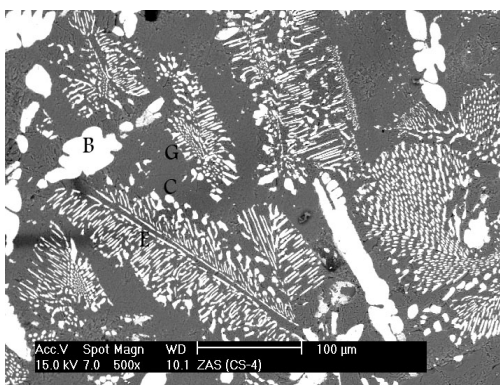
جدول ۲. خصوصیات فیزیکی دیرگذاها.

ویژگی نمونه	دانسیته بالک (gr/cm ³)	تخلخل باز (%)	استحکام خمشی سرد (MPa)
۱	۳/۸۰	۰/۵۱	۲۰۰
۲	۳/۷۸	۰/۷۷	۳۰۰
۳	۳/۷۹	۱/۱۵	۳۰۰

آنالیز EDS فاز شیشه در شکل ۵ نشان داده شده است همچنین از این نمونه‌ها آنالیز XRD به عمل آمد که نتایج بررسی SEM را تأیید می‌کند و نشان از فازهای عمده آلومینا- زیرکونیا در این دیرگذاها دارد.



شکل ۲. ریزساختار نمونه ۱، ناحیه توده‌ای روشن مربوط به فاز بادلیت (B)، نواحی سفید پر شکل مربوط به ترکیب یونکتیک Al₂O₃-ZrO₂ (E) و زمینه تیره رنگ حاوی فاز شیشه (G) در کنار فاز کورانوم (C) می‌باشد.



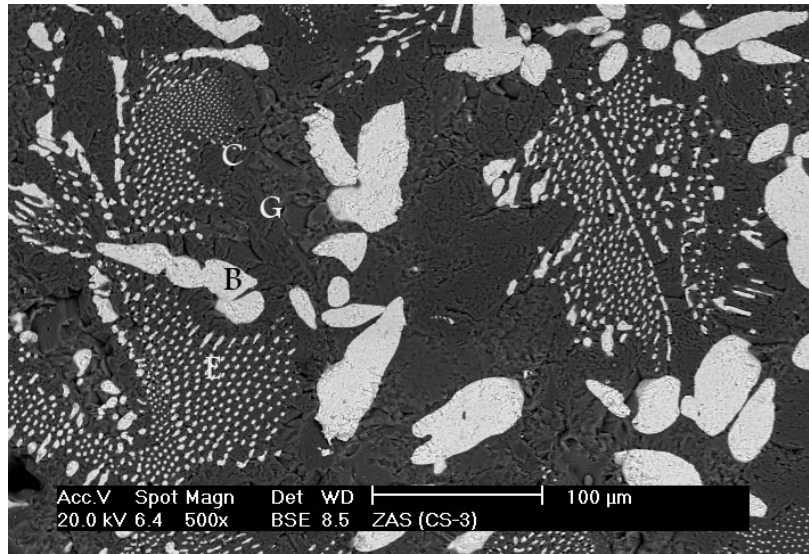
شکل ۳. ریزساختار نمونه ۲، ناحیه توده‌ای روشن مربوط به فاز بادلیت (B)، نواحی سفید پر شکل مربوط به ترکیب یونکتیک Al₂O₃-ZrO₂ (E) و زمینه تیره رنگ حاوی فاز شیشه (G) در کنار فاز کورانوم (C) می‌باشد.

شیشه موجود حاوی ۶۵ درصد وزنی PbO می‌باشد که در صنایع هسته‌ای به عنوان شیشه جاذب اشعه مورد استفاده قرار می‌گیرد. این آزمایش در دماهای ۱۲۰۰، ۱۲۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۳۵۰°C به مدت ۱۰۰ ساعت انجام گرفت. در این دماها شیشه به صورت مذاب می‌باشد. بعد از انجام آزمایش اندازه گیری‌هایی شامل میزان کاهش ضخامت دیرگذا در اثر خوردگی و همچنین بعد از برش نمونه‌ها از مقطع آن، بررسی‌های ریزساختاری به منظور آشنایی با نحوه خوردگی دیرگذاها صورت گرفت.

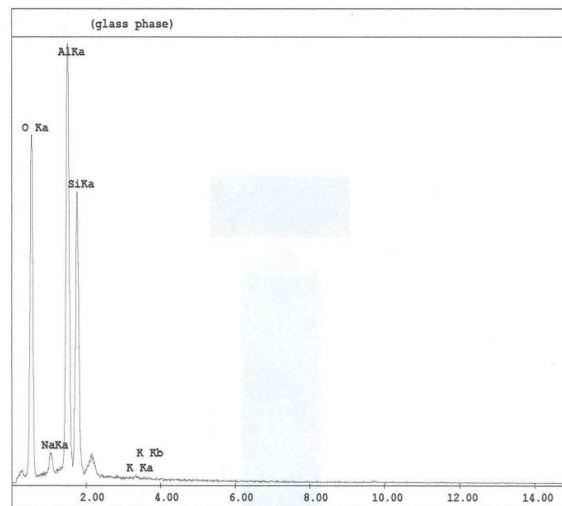
۳- نتایج و بحث

در نتایج به نمونه ۱، کد ER1681، نمونه ۲، کد CS-3 و نمونه ۳ کد CS-4 اطلاق شده است.

در شکل‌های ۲ تا ۴ ریز ساختار این نمونه‌ها قبل از خوردگی نشان داده شده است. در همه آنها فازهای بادلیت (B)، کورانوم (C)، فاز شیشه (G) و ساختار یونکتیکی Al₂O₃-ZrO₂ (E) نشان داده شده است که البته مقادیر آن در هر نمونه متفاوت می‌باشد. فاز کورانوم در داخل فاز شیشه بدلیل هم‌رنگی براحتی قابل تشخیص نیست و با آنالیز EDS می‌توان آن را شناسایی کرد.



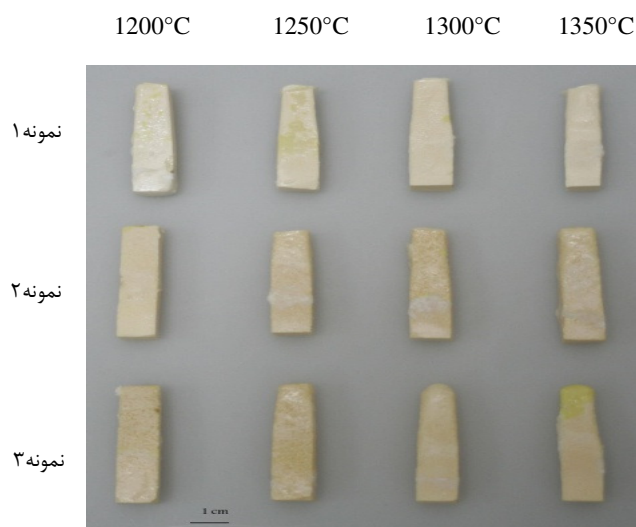
شکل ۴. ریزساختار نمونه ۳، ناحیه توده ای روشن مربوط به فاز بادلپت (B)، نواحی سفید پر شکل مربوط به ترکیب یونکتیک $Al_2O_3-ZrO_2$ (E) و زمینه تیره رنگ حاوی فاز شیشه (G) در کنار فاز کوراندوم (C) می باشد.



شکل ۵. آنالیز EDS فاز شیشه دیرگداز.

چسبیده از نمونه جدا شده و به کف بوته بریزد، سپس اندازه گیری کاهش ضخامت نمونه‌ها انجام شد. نتایج در جدول ۳ و نمودار شکل ۷ که در آن درصد کاهش ضخامت دیرگداز بر اثر خوردگی آورده شده است، نشان داده شده است. برآیند عوامل مؤثر بر میزان خوردگی دیرگدازها، نظیر تخلخل ظاهری دیرگداز، مقدار فاز شیشه و دیرگدازی آن، نتایج مذکور را به دنبال داشته است.

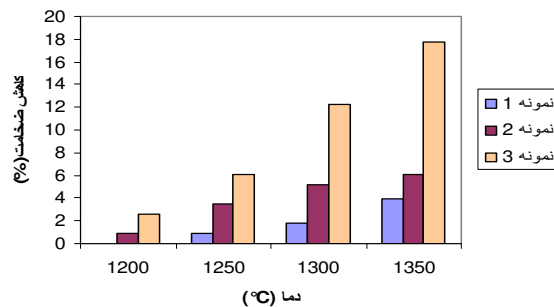
در شکل ۶ نمونه‌ها بعد از آزمایش خوردگی نشان داده شده اند که بیانگر این است که خوردگی از نمونه ۱ به ۳ در همه دماها افزایش داشته است. با افزایش دما در هر یک از نمونه‌ها میزان خوردگی دیرگداز افزایش یافته است. به منظور جدایش شیشه از نمونه‌ها، یک بار دیگر هر یک از نمونه‌ها بعد از انجام آزمایش خوردگی، مطابق شکل ۱ ولی بدون حضور شیشه در دمای 1200°C به مدت ۲ ساعت قرار گرفتند تا شیشه



شکل ۶. شکل ظاهری نمونه‌های دیرگداز بعد از آزمایش خوردگی.

جدول ۳. میزان کاهش ضخامت نمونه‌های دیرگداز در دماهای مختلف (%).

نمونه	دما ($^{\circ}\text{C}$)			
	۱۲۰۰	۱۲۵۰	۱۳۰۰	۱۳۵۰
۱	بدون خوردگی	۰/۹	۱/۸	۳/۹
۲	۰/۹	۳/۵	۵/۲	۶/۱
۳	۲/۶	۶/۱	۱۲/۲	۱۷/۷



شکل ۷. نمودار درصد کاهش ضخامت انواع دیرگدازها بعد از آزمایش خوردگی.

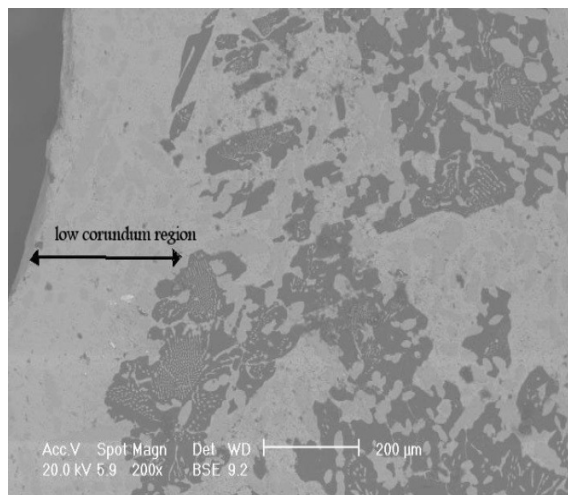
شیشه ای جدید (زمینه سفید رنگ)، فاز بادلیت و فاز کوراندوم به ترتیب با علائم اختصاری B.G و C نشان داده شده است. شکل ۱۰ آنالیز EDS فاز شیشه جدید را بعد از نفوذ سرب نشان می‌دهد. نکته قابل توجه دیگر این می‌باشد که فاز کوراندوم در حالت قبل از خوردگی به دلیل تمایز کم با فاز شیشه زمینه دیرگداز، کاملاً در ساختار دیرگداز مشخص نبود ولی بعد از خوردگی و تشکیل فاز شیشه ای جدید به صورت مناطقی تیره رنگ کاملاً مشخص است. این فاز در اکثر نقاط حاوی فاز یوتکتیک آلومینا - زیرکونیا (مناطق سفید رنگ دندرتی) در درون منطقه فوق می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

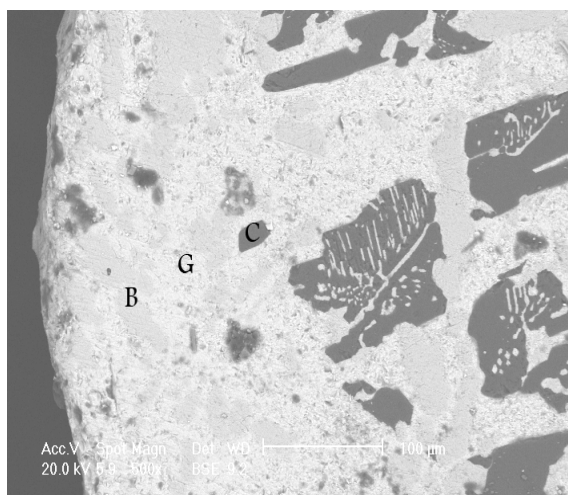
- به نظر می‌رسد در روزهای اول خوردگی دیرگدازهای AZS، میزان تخلخل ظاهری فاکتور مهمتری از میزان فازهای موجود در دیرگداز باشد.

- مکانیزم عمده خوردگی دیرگداز واکنش شیشه سربی با زمینه شیشه‌ای دیرگداز و تشکیل فاز شیشه ای با نقطه ذوب پائین تر در اثر ورود اکسید سرب و شست و شوی فازهای کوراندوم و بادلیت موجود در زمینه شیشه در دمای کاری دیرگداز می‌باشد.

بعد از این مرحله به منظور بررسی نحوه خوردگی دیرگدازها توسط شیشه، نمونه‌ها از وسط برش داده شده و مورد آنالیز ریزساختاری با SEM و EDS قرار گرفتند. در هر یک از انواع دیرگداز، نمونه خورده شده در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتیگراد به منظور بررسی میکروسکوپی انتخاب شد. مشاهدات SEM نشان داد که سازوکار خوردگی در این دیرگدازها مشابه می‌باشد که این به دلیل شباهت‌های ساختاری در بین دیرگدازها می‌باشد. در اینجا سازوکار خوردگی در نمونه شماره ۲ ذکر می‌شود. در شکل ۸ نمای کلی خوردگی نشان داده شده است. یک لایه سطحی به اندازه تقریبی ۲۰۰ میکرون وجود دارد که عمدتاً از فاز زمینه شیشه ای که در آن فاز بادلیت غوطه ور می‌باشد، تشکیل شده است. غلظت فاز کوراندوم (نقاط تیره رنگ) در این ناحیه بسیار کم می‌باشد که بیانگر این است که این فاز به نسبت فاز بادلیت از انحلال بیشتری در فاز مذاب شیشه برخوردار می‌باشد و سریعتر وارد مذاب شیشه می‌شود. به همین ترتیب فاز بادلیت با شدت کمتر با مذاب شیشه واکنش داده و در این حین همراه با فاز شیشه‌ای جدید زود گداز ایجاد شده، از ساختار دیرگداز خارج می‌شود. این فاز شیشه ای جدید در اثر ورود اکسید سرب شیشه به داخل فاز شیشه زمینه دیرگداز ایجاد می‌شود. تصویر بزرگنمایی شده نمونه خورده شده در شکل ۹ مشخص است که در آن فاز



شکل ۸. ریزساختار نمونه شماره ۲ بعد از تست خوردگی (۲۰۰×).



شکل ۹. نحوه خوردگی نمونه شماره ۲ با بزرگنمایی بیشتر، B فاز بادلیت (زیرکونیا)، G فاز شیشه و C فاز کوراندوم را نشان می‌دهد (۵۰۰×).

Methods”, *Ceramica*, Vol. 43, No. 283-284 (1997) 178-182.

3. Michael Dunki, “Glass melt- refractories interaction”, *A report of rsuvius Glass group*, Dusseldorf, germany, 2001.
4. Michael Dunki, “Corrosion of refractories by glass melts and suggestions for the reduction of the corrosion rate”, *Unitcer 91*, (1991) 413-415.
5. Jaroslav Selacek, Miroslav Jammicky and Jan Lokaj, “Microstructural Analysis and Properties of Fused Cast

مراجع

1. Robert E. Fisher, “Micro and Macro aspects of Refractory Corrosion Ceramic”, *Transaction on Advances in Refractory Technology*, Vol. 4 (1998) 453-463.
2. M. Velez, J. Smith and R. E. Moore, “Refractory degradation in Glass tank melter, A survey of Testing

- Zirconia Refractories Corroded in Lead Glass”, *Solid state phenomena*, Vols. 90-91 (2003) 253-258.
6. G. Duverrier, E. Stertain and A. Reber, “Advantages of using high zirconia refractories in lead crystal glass electric furnaces”, *glass technology*, Vol. 34, No. 5 (1993) 181-186.
 7. T. S. Busy, “Progress in refractory usage in the glass industry”, *glass technology*, Vol. 28, No. 1 (1987) 30-37.
 8. “Standard test Method for Isothermal corrosion Resistance of Refractories to Molten Glass”, *ASTM C-621*, (1999) 157-162.