چهاردهمین کنگره ملی خوردگی
انجمن خوردگی ایران
Iranian Corrosion Association
دانشکده فنی

بررسی خوردگی داغ بر پوشش قالبهای مسی ریخته گری مداوم ذوب آهن اصفهان

محمد قادری[1]، سید محمود منیرواقفی[2]، علی سعیدی[3]*

۱. نجف آباد، دانشگاه آزاد نجف آباد، دانشکده مواد (دانشجوی کارشناسی ارشد)
۲. اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مواد (دانشیار)
۳. اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مواد (استاد)

چکیده

ایجاد شیار و شکست پوشش در قالبهای ریخته گری مداوم کارخانه فولاد سازی ذوب آهن اصفهان از جمله عوامل مخربی است که منجر به تعویض زود هنگام قالب شده و توقفات پر هزینه را در بر دارد. اثر عنصر روی در خوردگی داغ عامل اصلی تخریب پوشش در قالب می باشد. این عنصر با نفوذ از میان ترکهای پوشش کروم سخت می تواند با زیرلایه تشکیل محلول جامد برنج آلفا نماید و منجر به کاهش انتقال حرارت قالب شود. در این مطالعه پوشش کروم سخت با استفاده از مذاب روی تحت اتمسفر گاز آرگون به مدت ۶ ساعت قرار داده شده و مشاهده شده پوشش در برابر مذاب روی مقاومت کمی دارد. تحقیقات نشان داد استفاده از ورقهای گالوانیزه به عنوان قراضه آهن عامل وجود روی در مذاب فولاد می باشد. استفاده از پوشش های جایگزین یا حذف مواد آلوده به روی می تواند عمر قالبهای کریستالیزاتور را افزایش دهد.

واژه‌های کلیدی: ؛ کروم سخت؛ قالب کریستالیزاتور؛ مس DHP؛ خوردگی داغ؛ حمله روی؛ کوره تحت اتمسفر آرگون.

[1] - ghaderi@smt.iaun.ac.ir

مقدمه

قالب مورد استفاده در ریخته گری مداوم کارخانه فولاد سازی از جنس مس با درصد خلوص بالامی باشد. انتخاب قالبهای مسی به علت انتقال حرارت بسیار بالای این فلز و توانایی انجماد فولاد با نقطه ذوب بالا را دارا می باشد.[۱] سیستم چرخش آب که در تماس مستقیم با جداره خارجی قالب کریستالیزاتور[1] است منجر به یک شیب حرارتی از طریق جداره قالب به سمت آب می شود[۱و۲]. وجود ناخالصی، فاز دوم و عناصر حل شده مثل اکسیژن[2] در مس سبب کاهش انتقال حرارت قالب، اعوجاج قالب و در نتیجه می تواند منجر به بالا رفتن اصتکاک بین شمش و جداره قالب گردد. استفاده از مس اکسیژن زدایی شده توسط فسفر[3] ضریب انتقال حرارت را به شدت بالا می برد. همچنین استفاده از ۰/۱درصد نقره سبب افزایش استحکام قالب و افزایش دمای خزش بدون کاهش انتقال حرارت مس می شود.[۳] پوشش های مورد استفاده این قالب ها عموماً کروم سخت می باشد. از جمله پوشش های مورد استفاده در قالبهای کریستالیزاتور می توان به پوشش HVOF و پوشش الکترولس اشاره کرد. یکی از خصوصیات مهمی که باید پوشش قالب کریستالیزاتور داشته باشد انتقال حرارت بالا است به طوری که پوشش الکترولس دارای انتقال حراتی برابر W/M^2K ۴ و پوشش کروم سخت W/M^2K ۶۸ می باشند که نشان می دهد محدودیت استفاده از پوشش الکترولس نسبت به کروم سخت بیشترتر است [۴]. شرکت KME یکی از تولید کننده های قالبهای ریخته گری مداوم فولاد سازی از پوشش کروم سخت به منظور افزایش عمر و کاهش اصتکاک بین شمش و قالب استفاده می کند که محصولات آن در کارخانه ذوب آهن اصفهان مورد استفاده قرار می گیرد. یکی از عوامل مهم تخریب و کاهش طول عمر قالب وجود روی در مذاب فولاد ذکر شده است. منشاء عنصر روی در فولاد استفاده از روقهای گالوانیزه در کوره های کنورتور به عنوان قراضه ارزان قیمت می باشد. روی دارای نقطه جوش پایین ($۹۰۷^{\circ}C$) می باشد که در کنورتور قسمت اعظمی از آن تبخیر می شود ولی می تواند با مذاب فولاد واکنش داده و ترکیب شود. بنابراین میزان بسیار کمی از روی در مذاب فولاد باقی می ماند. این عنصر ازجمله عناصر مهاجم[4] می باشد که باعث تخریب پوشش می شود. حمله روی می تواند باعث نفوذ در پوشش و تشکیل محلول جامد تک فاز برنج شود. وجود لایه نازک برنج در زیر لایه پوشش سبب اختلال در انتقال حرارت، افزایش دمای قالب، انبساط حرارتی قالب و در نتیجه شکست و کندگی پوشش از سطح قالب می گردد که پیامد آن کاهش کیفیت سطح شمش فولاد تولیدی و افزایش استهلاک دستگاه کشاننده شمش می باشد.[۵]

مواد و روش تحقیق

---

[1] - Crystallizator

۲- اکسیژن در مذاب مس به صورت بین نشینی انحلال می یابد

[3] - Dioxidation High Phosphor

[4] - aggressive

در این تحقیق از مس DHP شرکت KME با مشخصات آنالیز کمی موجود در جدول ۱ استفاده شده است. نمونه ها به ابعاد $۱\times۱\times۰/۲Cm$ با استفاده از دستگاه $wire\text{-}cut$ بریده شده است. سطوح نمونه ها با استفاده از دستگاه ماسه پاشی زبر گردیدند.

نمونه ها به ترتیب پس از ماسه پاشی با آب و استون شست وشو داده شده و به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک به منظور حذف باقیمانده ذرات ماسه روی سطح نمونه قرار داده شدند. سپس با توجه به استاندارد $ASTM\text{-}G1$ در محلول اسید کلریدریک رقیق به مدت ۳ دقیقه، بمنظور حذف اکسیدهای احتمالی بر روی سطح نمونه ها قرار داده شده است. مرحله چربی زدایی با محلول رقیق پتاسیم کلرید و اعمال جریان $۱۰۰A/m^2$ انجام شد.

پوشش مورد مطالعه این مقاله کروم سخت می باشد که به منظور بررسی تاثیر حمله روی انتخاب گردید. پوشش کروم سخت در حمام اسید کرومیک با اعمال جریان $17A/dm^2$ انجام داده شد.[۶]

پس از پوشش دهی نمونه به دلیل افزایش خواص مکانیکی و افزایش سختی عملیات حرارتی شده اند. دمای عملیات حرارتی $۲۸۵C$ به مدت ۱۶ ساعت انتخاب گردید[۷].

روی مورد استفاده در این تحقیق از براده شمش روی خالص و به میزان gr/cm^2 ۲ روی سطح نمونه پوشش داده شد. سپس نمونه ها در یک کوره تحت اتمسفر آرگون به مدت ۶ ساعت در دمای $۴۵۰\ ^\circ C$ قرار داره شد. از آنجایی که نقطه ذوب روی $۴۱۹\ ^\circ C$ می باشد، روی موجود روی سطح نمونه به طور کامل در حالت مذاب می باشد. وجود اتمسفر آرگون به علت تمایل اکسیداسون بالای روی در دمای مذاب می باشد. معادله ۱ نشان می دهد میزان تمایل به اکسیداسیون مذاب روی در دمای $۴۵۰C$ دارای انرژی آزاد برابر با $-۵۴۵Kj$ می باشد. بنابراین به منظور اطمینان مقداری پودر زغال همراه با نمونه ها درون کوره قرار داده شده است.

$$Zn+1/2O_2 \rightarrow ZnO \qquad \Delta G=-351874-28.87TlogT-184.68T\ (J) \qquad (۱)$$

در نهایت به منظور بررسی نفوذ پذیری روی در پوشش و تشکیل برنج در زیر لایه، نمونه ها از مقطع برش زده شده و با استفاده از میکروسکپ نوری و میکروسکپ الکترونی روبشی و EDX نتایج مورد مطالعه و گزارش گردید.

نتایج و بحث

شکل ۱الف و ب تصاویر SEM و میکروسکپی نوری پوشش کروم سخت بر روی سطح مس را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود پوشش کروم سخت روی سطح زیر لایه که به واسطه ماسه پاشی بوجود آمده است به صورت یکنواخت و بدون تخلخل رشد کرده است. این پوشش به دلیل تنشهای داخلی زیاد، دارای سختی بالا

($۹۰۰HV$) می باشد[۶]. تصویر ۲ میکروترکهای موجود بر روی سطح پوشش کروم سخت را با استفاده از میکروسکپ توپوگرافی به خوبی نشان می دهد.

به منظور بهبود خواص مکانیکی و خوردگی و نیز کاهش تنش داخلی عملیات حرارتی گردید. پوشش کروم سخت به دلیل تک عنصری بودن پوشش فازی غیر از کروم در نمودار پراش اشعه X ظاهر نشده است. ولی مطابق با استاندارد کاهش سختی را به میزان $۵۰-۷۰HV$ را به همراه دارد[۶]

تست خوردگی داغ توسط مذاب روی در درون کوره تحت اتمسفر آرگون انجام گردیده است. شکل ۳ تصاویر میکروسکپی نوری پوشش کروم سخت را بعد از تست خوردگی داغ را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود پوشش کروم سخت نتوانسته در مقابل حمله روی پس از گذشت ۶ ساعت تحت شرایط خوردگی داغ از نفوذ روی در پوشش و از تشکیل برنج در زیرلایه پوشش جلوگیری کند. پوشش کروم سخت با ایجاد شکاف های بزرگ در داخل پوشش نفوذ روی در زیرلایه را فرآهم کرده است. تصاویر میکروسکپی نوری شکل ۴ در قسمتهایی که ترک بزرگ به صورت شکاف ایجاد شده منجر به نفوذ بیشتر روی و تشکیل برنج در عمق بیشتری شده در حالیکه در مناطق دیگر جایی که ترکهای ریزترایجاد شده نفوذ روی کمتر بوده است. اختلاف رنگ در تصاویر شکل ۳ حاکی از مرز مس و برنج در زیرلایه پوشش می باشد. این تصاویر نشان می دهند شیار های ایجاد شده به صورت پیوسته به یکدیگر متصل شده اند و انتقال مذاب روی با سیالیت بالا را از میان پوشش به زیر لایه صورت گرفته است. شکل ۵ تصویر *line scan* پوشش کروم سخت را نشان می دهد. مشاهده می شود که نفوذ روی در درون زیرلایه با درصد ترکیبی تقریباً یکنواخت جاری شده است و در عمق ۳۰ میکرون از زیرلایه میزان روی کاهش یافته است.

از آنجایی که پوشش کروم سخت دارای میکروترکهای ذاتی می باشد در شرایط دمای بالا در اثر اتصال ترکهای کوچک به یکدیگر و ایجاد ترکهای بزرگ، جویبارهایی را برای هدایت مذاب روی از میان پوشش ایجاد می کند. تصویر *line scan* پوشش کروم سخت در شکل ۵ دهنده این است که روی با مکانیزم نفوذ از طریق جای خالی و ترکیب شدن با کروم ایجاد نشده است و تنها معابری برای عبور روی در داخل پوشش ایجاد شده است [۸] به طوری که در نمودار *line scan* پوشش کروم سخت مشاهده می شود درون پوشش میزان روی نزدیک به صفر می باشد. در واقع روی در کل پوشش با مکانیزم نفوذ اتمی و ترکیب شدن با پوشش منتقل نشده است و تنها از طریق ترکهای ذاتی از پیش موجود پوشش نفوذ صورت گرفته است. همچنین نمودار *line scan* نشان می دهد

نفوذ مس در داخل پوشش کروم وجود نداشته است و بالعکس. اساساً هیچ گونه فازی بین دو عنصر کروم و مس گزارش نشده است [۹] همانطور که در شکل ۴ تصاویر BSE پوشش کروم سخت نشان داده شده است، ترکها نک تیز بوده و جهت اشاعه ترکها به سمت بالا نسبت به سمت پایین بیشتر است و محل اتصال پوشش و زیر لایه دارای ترکهایی با عرض بیشتر می باشد. از مقایسه تصاویر مقطع پوشش کروم سخت سخت قبل و بعد از آزمایش خوردگی داغ در می یابیم که میکروترکهای ذاتی پوشش قبل از تست خوردگی بسیار ریز و پراکنده است به طوری که در تصاویر شکل ۱ قابل تشخیص نیستند. درصورتی که بعد از آزمایش خوردگی داغ میکروترکها با اتصال به یکدیگر و اشاعه میکروترکهای ریز و تشکیل ترک با طولی که گاهاً به اندازه ضخامت پوشش است، چگالی ترک را افزایش داده و این موضوع به خوبی در تصاویر شکل ۳و۴ مشخص است. تصاویر نشان می دهد نفوذ روی و تشکیل آلیاژ بین نشینی برنج $CuZn$ در زیر لایه در محلهایی که ترک پوشش عمیق تر بوده بیشتر است. در موارد که ضخامت پوشش کروم سخت کمتر بوده است (حدود ۸ میکرومتر)، شکستگی و تخریب کلی پوشش ایجاد شده است. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می شود، سطح نمونه به دلیل انبساط ناشی از تشکیل برنج آلفا و اثرات بین نشینی روی در زمینه مس و طبیعت ترد پوشش، شکستگی کامل پوشش ایجاد شده است. این شکل نشان می دهد نفوذ روی از میان پوشش با ضخامت کم منجر به ایجاد شکست های کامل و تخریب کلی پوشش شده و نفوذ روی در سرتاسر زیر لایه به صورت یکسان جریان یافته است.

همانطور که قبلاً گفته شد میکروترکهای پوشش کروم سخت در حین فرآیند پوشش دهی ایجاد می شود. این میکروترکها با تغییر شرایط پوشش دهی تاحدودی قابل کنترل می باشد. تحقیقات نشان می دهد کاهش چگالی جریات پوشش دهی می تواند منجر به کاهش سرعت پوشش دهی و کاهش سختی شود. از طرفی می تواند میزان ترکهای پوشش را تا حد قابل توجهی کمتر و ریزتر نماید. استفاده از افزودنی های پوشش می تواند چسبندگی و میزان ترکهای موجود در پوشش را نیز کاهش دهد. تجربه نشان داده است که دمای حکام $42^{\circ}C$ بهترین شرایط را برای پوشش دهی کروم سخت مهیا می کند. تنظیم و کنترل نسبت کرومیک اسید و سولفوریک اسید در میزان تنش داخلی پوشش بسیار موثر است[۶].

نتیجه‌گیری

۱) نتایج نشان می دهد که مقاومت پوشش کروم سخت در برابر خوردگی داغ به وسیله مذاب روی در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت به دلیل تنش داخلی و ترکهای ذاتی پوشش، نفوذ روی باعث تشکیل برنج در زیرلایه می شود.

۲) مکانیزم حمله روی در پوشش کروم سخت از طریق گسترش اشاعه ترک از سطح پوشش تا فصل مشترک پوشش و زیرلایه می باشد. روی وکروم هیچ گونه میل ترکیبی با هم نداشته و در یکدیگر حل می شوند بنابراین تنها از طریق شیارهای موجود مذاب روی می تواند منتقل شود. در صورتی که چگالی ترکهای پوشش کروم کم باشد، این پوشش سدی برای حمله روی می تواند باشد.

۳) استفاده از دانسیته جریان کمتر از $17A/dm^2$ ، نسبت آند به کاتد مناسب، نسبت سطح آند و کاتد ۱:۱ برای پوشش دهی کروم سخت می تواند میزان میکروترکهای پوشش را کاهش دهد.

۳) از آنجایی که ترکهای ذاتی پوشش کروم سخت اجتناب ناپذیر است استفاده از مواد آلوده به روی نظیر ورقهای گالوانیزه می تواند منجر به کاهش عمر قالب شود؛ همچنین برای افزایش عمر قالب ریخته گری مداوم فولاد توصیه می شود با جایگزینی مناسب پوشش، هم از آلودگی محیط زیست جلوگیری شود و هم از نفوذ روی در زیرلایه جلوگیری می شود. در این صورت با ترمیم پوشش و پوشش دهی موضعی امکان استفاده مجدد قالب معیوب می تواند انجام پذیرد.

تشکر و قدردانی

در پایان جا دارد از آقایان جناب مهندس هاشمی سرپرست ریخته مداوم و جناب آقای مهندس رفیعی کارشناس ارشد تحقیقات و توسعه و تمامی پرسنل بخش ریخته گری مداوم شرکت سهامی ذوب آهن اصفهان بابت همکاری و مساعدتشان در انجام تحقیق حاضر تشکر و قدردانی فرآوان نمایم.

مراجع

1. Bentsman, J, Hybrid Control of Continuous Casting, Control Systems, 138, Proceedings of 2011 NSF Engineering Research and Innovation Conference, Georgia, 2005
2. Thomas, B.G, Jiang, J, Optimization of water channel, 5th European Continuous Casting Conference, USA, 2005
3. Sanz, A, Tribological behavior of coatings, Surface & coating, 146 elsever, 55-57, 2001
4. Thomas, G, Modeling of the Continuous Casting, Iron and Steel Society, Brimacombe, 2002

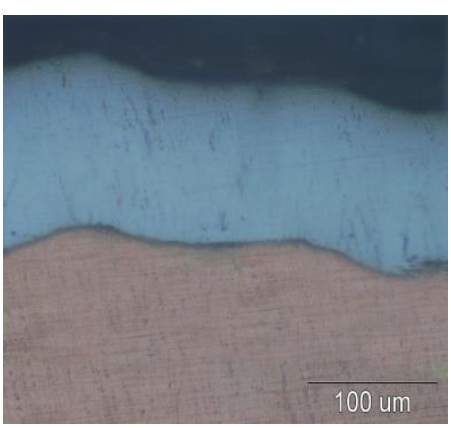
۵. منیرواقفی، م، قادری، م، مطالعه وامکان سنجی افزایش عمر کاری کریستالیزاتورهای ریخته گری، گزارش تحقیقاتی، ذوب آهن اصفهان، شماره۲

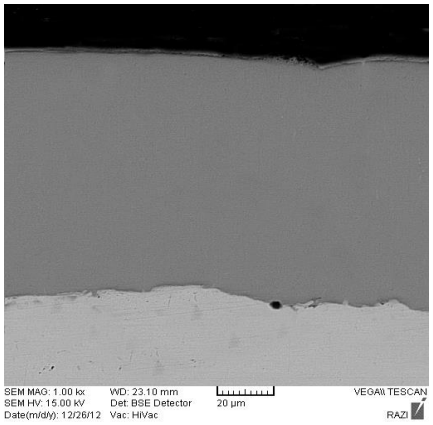
6. Zelahy, W, ASM Handbook, 9^{Th} , Handbook committee, Vol.5, USA, 1994
7. Wei, S, Xiaomin, W, Scanning electron microscopy study, Materials Science and Engineering, Elsever, 168, 95-99, 2010

8. Birks, H, High temperature oxidation, 2th, Cambridge Uni., New York, 2006
9. Haward, E, Standard X-Ray diffraction, 2th, Amazon, USA, 1990
10. Davis, J.R, ASM Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys, ASM International, New York, 2001

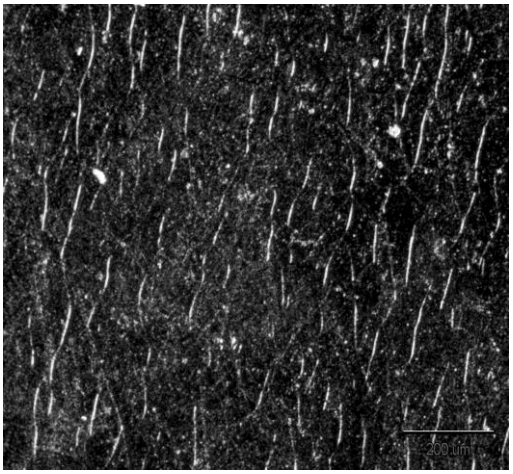
جدول ۱: ترکیب شیمیایی مس DHP [۱۰۶]

%Cu	%P	%Ag	%O
۹۹/۹	۰/۰۱۵-۰/۰۴	۰/۰۱۵	۵-۱۰Ppm

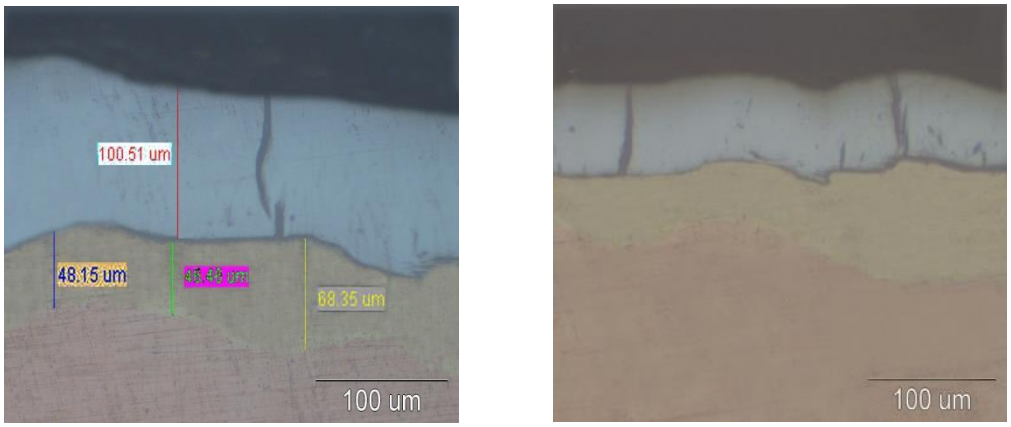




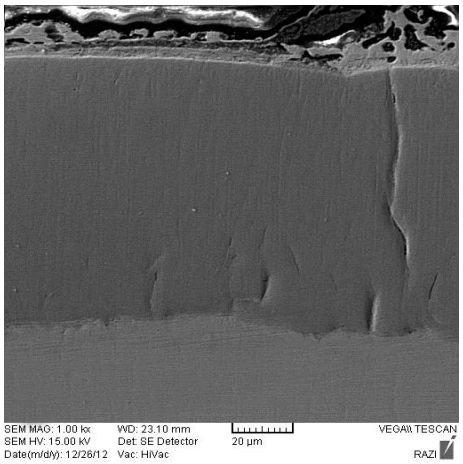
شکل ۱: تصاویر میکروسکپی نوری و SEM مقطع پوشش کروم سخت
الف) BSE کروم سخت؛ ب) میکروسکپ نوری کروم سخت؛



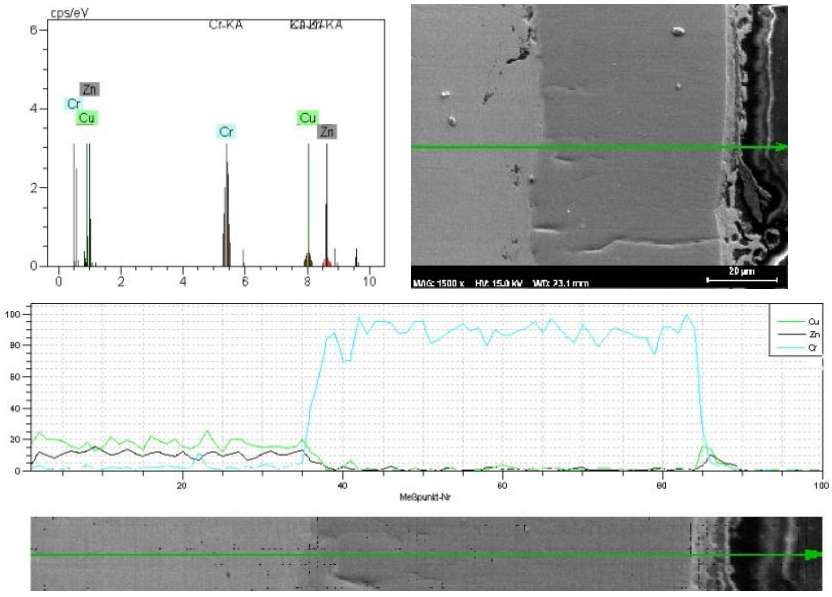
شکل ۲: مرفولوژی سطح پوشش کروم سخت؛
خطوط سفید رنگ ترکهای سطحی پوشش می باشند



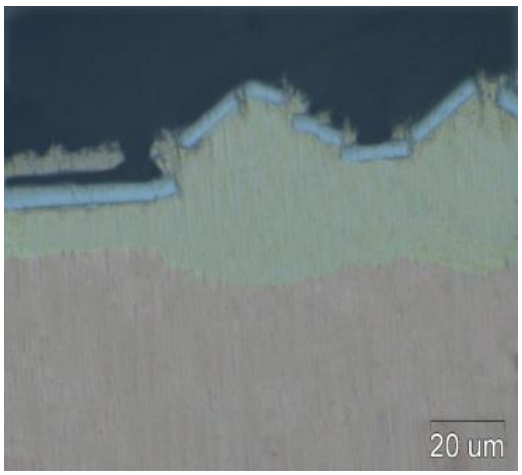
شکل ۳: تصاویر میکروسکپ نوری پوشش کروم سخت بعد از تست خوردگی داغ؛
الف) اثر ایجاد برنج در زیرلایه (رنگ زرد) ب) عمق نفوذ برنج در زیر لایه



شکل ۴: تصویر SEM پوشش کروم سخت و ایجاد ترک در زیر لایه



شکل ۵: تصویر line scan پوشش کروم سخت بعد از خوردگی داغ



شکل ۶: شکست پوشش کروم سخت با ضخامت ۸ میکرون در برابر خوردگی داغ
و اثر تشکیل برنج به صورت یکنواخت در زیرلایه