تأثیر فلوئور در خوردگی تجهیزات کوره و تشکیل کورد در شیشه مذاب

علی آراسته نوده[1*]، آیلا حضرت حسینی[2]، فاطمه وحیدیان[3]، احمد فرزادگان[4]

۱- قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قوچان، گروه مهندسی شیمی

۲- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی

۳- مشهد، شرکت تحقیقاتی مقصود کاوان شرق

۴- مشهد، شرکت سپیده جام طوس

پیام‌نگار: **aliarastehnodeh@yahoo.com**

چکیده

کورد به صورت ناهمگنی شیشه‌ای در محصولات خروجی نوعی از شیشه سرامیکها (اپال) دیده می‌شود. این عیب که به صورت نقاط تاریک و گاها رنگی در بستر روشن محصول قابل مشاهده است در اثر ناهمگنی در مواد اولیه حاصل می‌گردد. به جهت بررسی علت این ناهمگنی از بستر مذاب و کورد و تجهیزات در تماس با مذاب نمونه برداری و آنالیز صورت گرفت. نتایج نشان می‌دهد یکی از مهم ترین دلایل بروز این عیب خوردگی آجرهای تماسی و الکترودهای کوره مذاب در اثر فلوئور موجود در مذاب می‌باشد. بنابراین جایگزینی یک ماده بلور ساز دیگر به جای فلوئور می‌تواند نقش مهمی در کاهش خوردگی تجهیزات و تشکیل کورد داشته باشد.

کلمات کلیدی: کورد، شیشه سرامیک، فلوئور، خوردگی

Archive of SID

۱- مقدمه

شیشه سرامیک ها جامدات پلی کریستالین در بستری از فاز شیشه آمرف می‌باشند[۱] و ازطریق فرایند معمول ساخت شیشه یعنی ذوب مواد اولیه و شکل دادن آنها ساخته می‌شوند[۲]. پس از تهیه قطعه شکل داده شده، این قطعه تحت عملیات حرارتی قرار گرفته تا بصورت جزئی و یا کامل تبلور یافته و به محصول شیشه سرامیک تبدیل گردد[۲]. درساختار نوعی از این شیشه سرامیکها که به اصطلاح اپال گفته می‌شود از اکسیدهایی مانند اکسید سلیسیم، اکسید آلومینیم، اکسید سدیم، اکسید بر، اکسید زیرکونیوم به عنوان ماده اصلی و از فلوئور به عنوان عامل تبلوردهنده استفاده می‌گردد.[۳].

فلوئور خالص، گاز زرد رنگ و فرسایشگری است که عامل اکسیدکننده‌ای قوی و الکترونگاتیوترین عنصر جدول تناوبی می‌باشد. این گاز از تمامی عناصر، الکترونگاتیوتر و واکنش‌پذیرتر بوده و همیشه بصورت ترکیب وجود دارد. تمایل واکنش با سایر عناصر مخصوصاً سیلیکون به حدی است که نه می‌توان آنرا در ظروف شیشه‌ای تهیه و نه در آنها نگهداری کرد. نام فلوئور هم بدین دلیل از کلمه یونانی فتورس به معنی مخرب به خاطر فعالیت شیمیائی شدید فلوئور انتخاب شده است. عوارض کار با فلوئور به حدی است که چندین دانشمند در راه تهیه فلوئور جان خود را از دست دادند. کوششهای آنها به این خاطر به شکست انجامید که آنها نمی‌توانسته‌اند بر میل ترکیبی شدید فلوئور که باعث ترکیب

شدید و آنی فلوئور با هر چیزی، از جمله مصالح مصرفی در ساخت ابزار آزمایشگاه، می‌شود فائق آیند.

در تهیه شیشه سرامیکهای اپال از فلوئور به عنوان ماده بلور ساز استفاده می‌گردد. این ماده بصورت ترکیب در کریولیت (Na_3AlF_6) به همراه سایر مواد تشکیل دهنده شیشه سرامیک پس از وزن کشی و ترکیب در کوره الکتریکی تا۱۴۰۰ درجه سانتیگراد حرارت دیده و تشکیل مذاب همگن می‌دهند و پس از شکل‌دهی مذاب تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرند. در این فرایند عیوب مختلفی از قبیل حباب، استون، ترک، ناهمگنی و کورد می‌تواند بوجود آید[۴].

کورد مطابق با استاندارد CSN 700020 به صورت ناهمگنی شیشه‌ای (غیرکریستالی) در شیشه تعریف می‌گردد که دارای ترکیب شیمیایی، تاریخچه حرارتی و آرایش ساختاری متفاوتی نسبت به شیشه پایه است و منشا آن ناهمگنی مواد اولیه، خوردگی آجرهای نسوز و نوسانات دمایی کوره می‌تواند باشد. این عیب از طریق روش انعکاسی می‌تواند شناسایی گردد و در قطعات شکل یافته بصورت لکه های رنگی در بدنه کاملا مشاهده می‌گردد.

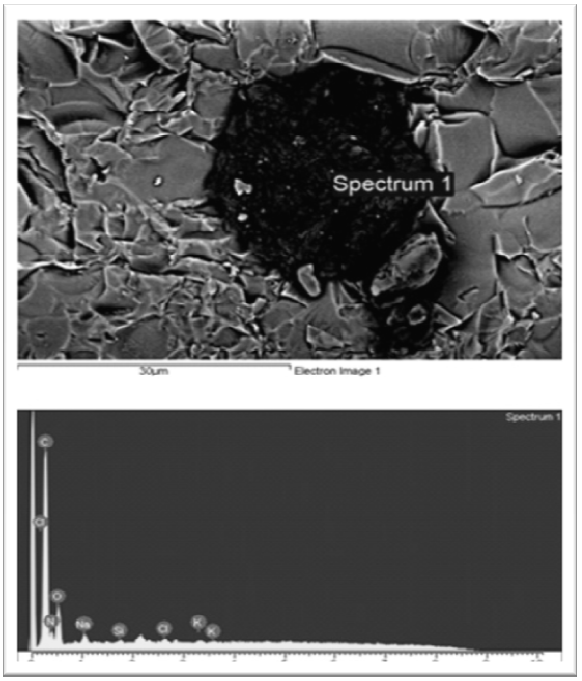
دراین مقاله علت تشکیل کورد و عوامل موثر بر آن در شرکت سپیده جام طوس بررسی شده است.

۲- روش انجام آزمایش

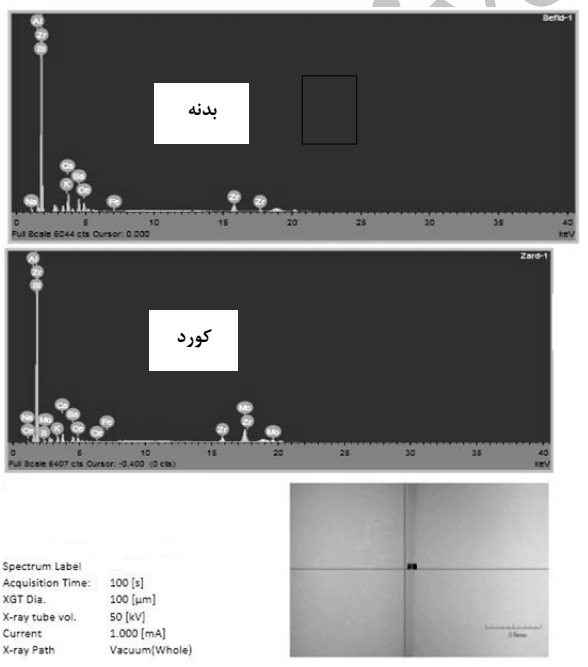
برای بررسی منشا کوردهای ایجاد شده، تعدادی از کوردها با استفاده از قرار گرفتن در مقابل نور شناسایی و با دستگاه برش از آنها نمونه‌برداری گردید و ترکیب شیمیایی قسمت سفید و قسمت رنگی آن توسط آنالیز میکروپروب اشعه x تعیین گردید. همچنین از قسمتهای خورده شده کوره و الکترود و مواد اولیه مورد استفاده نیز آنالیز شیمیایی صورت گرفت.

۳- بحث و بررسی

شکل (۱) نتایج حاصل از میکروسکوب الکترونی و شکل (۲) نتایج حاصل از میکروپروب اشعه X و جدول (۱) مقایسه بین ترکیب شیمیایی کورد و بدنه اطراف آنرا نشان می‌دهد. همچنانکه این جدول نشان می‌دهد مولیبدن عنصر جدید در ترکیب کورد ایجاد شده می‌باشد در حالی که سایر ترکیبات آن با ترکیب بدنه اطراف برابری می‌نماید. برای شناسائی کاملتر از پراش اشعه x کورد و بدنه استفاده شد که با توجه به اینکه پراش آنها تفاوت چندانی نداشت (شکل (۳) و (۴)) می‌توان دریافت که کورد ماهیت شیشه‌ای دارد.

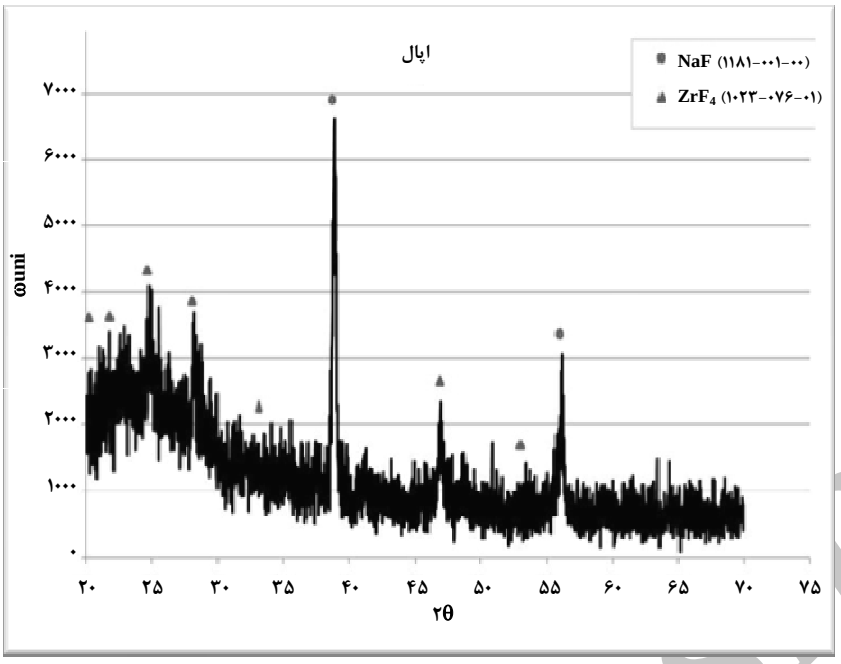


شکل ۱- نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی ناحیه کورد

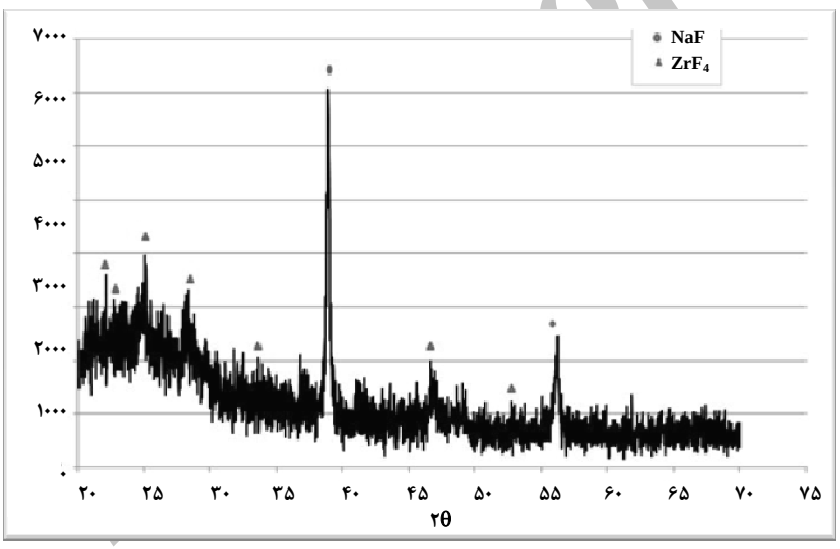


شکل ۲- آنالیز میکروپروب پرتوهای X یک نقطه از اپال بدون لکه در مقایسه با کورد

www.SID.ir



شکل ۳– پراش پرتو X بدنه



شکل ۴– پراش پرتو X کورد

جدول ۱– ترکیب شیمیایی بدنه در مقایسه با کورد

	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	K_2O	CaO	ZrO_2	BaO	B_2O_3	F	MoO_3
بدنه	۶۸/۷۵	۷/۴۱	۵/۶۵	۰/۶۸	۱/۵	۰/۲۱	۱۲/۵۹	۲/۰۱	۵/۰۳	۰
کورد	۶۸/۶۵	۷/۴۵	۵/۵۲	۰/۶۹	۰/۸۱	۰/۱۷	۱۱/۶۵	۲/۰۱	۵/۰۳	۰/۵۶

www.

وجـود مولیبـدن در کـورد قاعـدتا ناشـی از خـوردگی الکترودهـای مولیبدنی موجود در کوره بوده که بطور مستقیم بـا مـذاب در حـال تماس می‌باشند.

امروزه مولیبدن به دلیل نقطه ذوب ، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا و ویژگی مکانیکی عالی به عنوان الکتـرود در صـنعت شیـشه مـورد استفاده قرار می‌گیرد. این الکترودها به مرور زمان در اثر واکـنش بـا یونهای چند ظرفیتی [۴] و یا سولفور[۵و۶] و کاتیونهـای فلـزی [۷] موجود در مذاب واکنش داده و خورده می‌شوند و پوسته ضعیفی بـر روی آنها تشکیل می‌گردد. ایـن پوسـته در اثـر سـرد و گـرم شـدن الکترود از الکترود جدا شده و تولید کورد می‌نماید. برای بررسی علل ایجاد خوردگی از الکترود، پوسته تـشکیل شـده بـر روی الکتـرود و ناخالص‌های اطراف الکترود نمونه برداری و توسط میکروپروپ اشعه X از آنها آنالیز شیمیایی گرفته شد. جدول (۲) نتایج حاصل را نشان می‌دهد.

وجود مقادیری بیش از حـد موجـود در ترکیـب نقـش اکـسیدهایی ماننـد اکـسید سـدیم - اکـسید پتاسـیم و بخـصوص فلوئـور را در خوردگی الکترود مولیبدن نشان می‌دهد. برای بررسی بیـشتر نقـش فلوئور از ناخالصی آجر نیز آنالیز شیمیایی به عمل آمـد کـه جـدول (۳) نتایج آن را نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج به روشنی تأثیر فلوئـور موجـود در بـستر شیـشه مـذاب را در خوردگی تجهیزات کوره بویژه الکترودهـا و آجرهـا نـشان مـی‌دهـد. بنابراین لازم است استفاده از دیگر مواد بلورساز در بستر شیـشه بـه عنوان ماده تبلوردهنده در شیشه سرامیک مورد بررسی قرار گیرد.

جدول ۲- ترکیب شیمیایی الکترود در مقایسه با پوسته و ناخالصی تشکیل شده بر روی آن

	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	K_2O	CaO	ZrO_2	BaO	F	Mo	MoO_3
الکترود	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۹۹/۷	۰
ناخالصی	۴۴/۳	۲۰/۸	۶/۰۶	۰/۹	۲/۰۵	۰/۲۲	۱/۰۴	۱۹/۵	۰	۴/۸
پوسته	۱/۰۸	۱۱/۷	۶/۲۸	۴/۸۳	۰/۱۳	۰/۶۸	۰	۴۷/۷	۰	۱۸/۶

جدول ۳- ترکیب شیمیایی خوردگی مشاهده شده در روی آجرها

	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	K_2O	CaO	ZrO_2	BaO	F	Mo	MoO_3
ناخالصی آجر	۳۳/۱	۵/۷۶	۵۰/۸	۰/۹۷	۰/۱۶	۰/۱۵	۰	۶/۳۷	۰	۰

مراجع

[1] Zdenek Strnad, "Glass – ceramic material", Elsevier, p 5, (1986).

[۲] واهاک مارقوسیان، "شیشه، ساختار، خواص و کاربرد"، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، صفحه ۳۶۵، (۱۳۸۱).

[3] Dyamant I., Abyzov A., "Crystal nucleation and growth kinetics of NaF in photo-thermo-refractive glass", Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 378, 15, Pages 115–120, October (2013).

[4] Vanmoortel, I., "The influence of polyvalent metal cations on the corrosion rate of molybdenum in molten glass", journal of non-crystalline solids 353, 2179-2185, (2007).

[5] Min'ko, N. I., "the effect of process parameters on the stability of molybdenum electrodes in glass-melting furnace", Glass and Ceramics (2000).

[6] Ranmoortell, I., de Strycker, J., "Insight into the oxidation mechanism of molybdenum in molten Glass", ceramic- silikaty 52(1)1-7, (2008).

[7] Ranmoortell, I., de Strycker, J., "The influence of polyvalent metal cations on the corrosion rate of molybdenum in molten glass", Journal of non-crystalline solids, 353, 2179-2185, (2007).

www.SID.ir