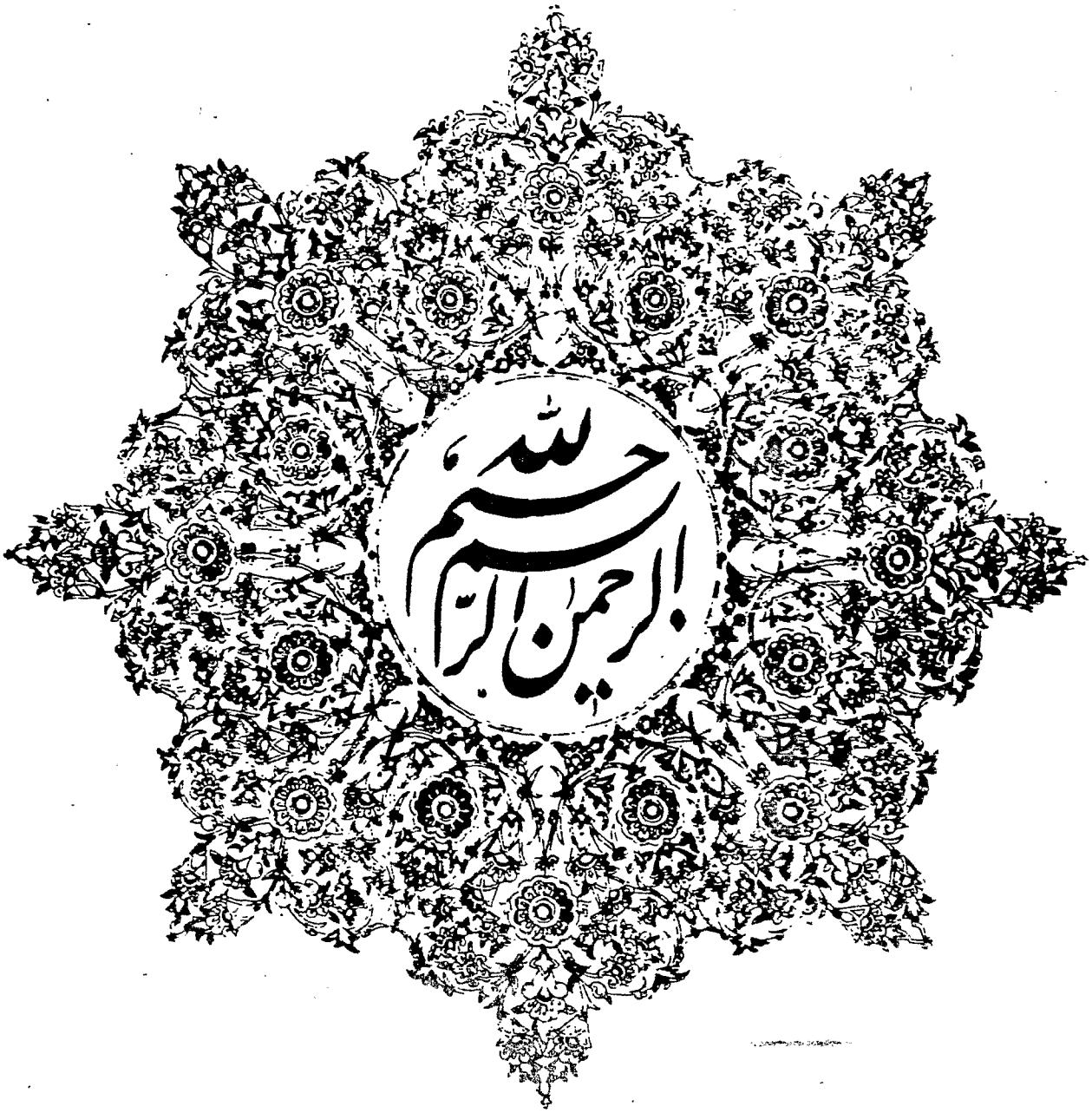


٤٩١٨٥

۳۰۱ /۵/ ۱۳۸۲

۳۰۱ /۵/ ۱۳۸۲

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی

دانشگاه شهید باهنر کرمان

دانشکده فنی- بخش مهندسی متالورژی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی

تحت عنوان :

بررسی خوردگی و اکسیداسیون قطعات اطراف دهانه کنورتورهای مجتمع مس سرچشمه

مولف :

شهرام ابراهیمی

استاد راهنما :

آقای دکتر محمد کرمی نژاد

تیر ۱۳۸۱

۴۹۱۸۵

بسمه تعالی

این پایان نامه

به عنوان یکی از شرایط احراز درجه کارشناسی ارشد

به

بخش مهندسی متالورژی

دانشکده فنی دانشگاه شهید باهنر کرمان

تسلیم شده است وهیچ گونه مدرکی به عنوان فراغت ازتحصیل دوره مزبورشناخته نمی شود.

دانشجو : آقای شهرام ابراهیمی امضاء ۸۱/۶/۲۱

استاد راهنما : آقای دکترمحمد کرمی نژاد

داور ۱ : آقای دکتر امیر صرافی

داور ۲ : آقای دکتر شهریار شرفی ۸۱/۶/۲۱

دانشگاه شهید باهنر کرمان
اداره تحصیلات تکمیلی

حق چاپ محفوظ و مخصوص به مولف است.

تقدیم به :

پدر و مادر عزیز و فداکارم
که همیشه مدیون زحماتشان هستم

و

برادر بزرگوارم شهریار

تشکر و قدردانی

خداونـد مـنان را سـپاس مـی گویـم کـه قادرم گرداند تا این نوشتار را به پایان برم. حال که با عنایـت الهـی موفـق به ارائه پایان نامه حاضر شده ام، بر خود لازم می دانم تا از کسانی که به نحوی در تهیه و تکمیل آن مرا یاری نمودند، تقدیر نمایم .

از اسـتاد راهـنمای گرامـی جـناب آقـای دکتر محمد کرمی نژاد که در کلیه مراحل مختلف این تحقیق و پژوهش همواره مشوق و راهنمایم بودند ، کمال تشکر را دارم.

از هیئـت محـترم داوران آقایـان دکـتر امیر صرافی و دکتر شهریار شرفی که بنده را مورد لطف قرار دادند سپاسگزاری میکنم .

از مدیریـت محـترم امـور تحقـیقات و مطالعـات مجـتمع مس سرچشمه سرکار خانم مهندس پـرتوآذر کـه در انجـام ایـن پـروژه نهایـت همکـاری را نمودنـد ، تشکر و قدردانی می نمایم.

همچنیـن از ریاسـت محـترم تحقـیقات پیرومـتالورژی جـناب آقای مهندس عماد نیک نژاد که حمایت های لازم را از اینجانب به عمل آوردند ،سپاسگزاری می نمایم .

از جـناب آقـای مهـندس شـهرام سعید مشاور صنعتی پروژه به خاطر راهنماییها درطول پروژه قدردانـی مـی نمـایم. همچنیـن از جـناب آقـای مهندس علیرضا معینی و جناب آقای مهندس مجید عاشوری سرپرست عملیات کنورتور به خاطر همکاری های فراوان تشکر می کنم.

شهرام ابراهیمی

تیر ۱۳۸۱

چکیده :

درمجتمع مس سرچشمه ، تبدیل مات به مس بلیستر درکنورتور انجام می شود. دهانه کنورتر در حین کار دارای دمایی حدود ۱۰۷۰°C-۱۰۳۰ و محیطی حاوی تقریباً ٦/٥درصد اکسیژن و ۷-٤درصد SO_2 می باشد . قطعات مورد استفاده در دهانه کنورتورهای مجتمع مس سرچشمه از جنس فولادهای مقاوم به حرارت آستنیتی Fe-25Cr-12Ni میباشند که تحت شرایط سرویس خورده شده و پس از حدود ۱۳۰ سیکل کاری (۱۰۰۰ساعت) تعویض می شوندکه پیامدهای اقتصادی و مشکلات عملیاتی را در فرایند کارخانهٔ بدنبال داشته است . در ابتدا در سطح این قطعات خوردگی و اکسیداسیون یکنواخت بوجود آمده و پس از آن در اثر نفوذ عوامل خورنده و شکست لایه اکسیدی ، فرایندهای اکسیداسیون و سولفیداسیون زیر سطحی و در نهایت شکست قطعات اتفاق می افتد.پس از بررسی درباره مکانیزم خوردگی فولادهای مورد استفاده در دهانه کنورتور و نحوه مقابله با آن ، انتخاب مواد مناسب ، بهترین راه حل تشخیص داده شد. برای بررسی دقیق بر روی نحوه و مکانیزم خوردگی و میزان خسارات وارده بر مواد پیشنهادی در مقایسه با فولاد مقاوم به حرارت Fe-25Cr-12Ni، آزمایشات اکسیداسیون در محیط هوا و اکسیداسیون/سولفیداسیون در محیط هوا /بخار گوگرد بازای مصرف یک کیلوگرم گوگرد در هر سیکل(٥ساعت) انجام گردید و تمام مسایل جانبی از جمله سرعت خوردگی ، بررسی های میکروسکپی و SEM ، آنالیزهای XRD و EDAX مورد ارزیابی قرار گرفت. بعد از بدست آوردن نتایج وتجزیه و تحلیل آنها و مشخص شدن سرعت بالای خوردگی و داشتن لایه اکسیدی غیر مقاوم در فولاد Fe-25Cr-12Ni وبرعکس سرعت خوردگی کم و مقاومت عالی در دیگر نمونه ها،فولادهای مقاوم به حرارت Fe-25Cr-20Ni و Fe-30Ni-20Cr-6Al برای جایگزینی در دهانه کنورتور از بقیه مناسب تر تشخیص داده شدند.برآوردهای اقتصادی نیز نشان دادند که علی رغم قیمت بالاتر مواد پیشنهادی، در دراز مدت برای کارخانه بسیار مقرون به صرفه تر خواهند بود.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول : مقدمه	
۱-۱- کلیات	۱
۱-۲- شرایط عملیاتی کنورتور	٤
۱-۳- مشخصات یک کنورتور	٤
۱-٤- مشخصات قطعات دهانه کنورتور	٥
۱-٥- مقدار گازهای خروجی از کنورتورها	٥
۱-٦-بررسی های اقتصادی	٦
فصل دوم : مروری بر تحقیقات گذشته	۸
۲-۱- فولادهای مقاوم در برابر حرارت	۹
۲-۱-۱- مقدمه	۹
۲-۱-۲- خواص عمومی	۹
۲-۱-۳- روش تولید	۱۲
۲-۱-٤- ساختارهای متالورژیکی آلیاژهای مقاوم در برابر حرارت	۱۲
۲-۱-٥- بررسی ساختاری دیاگرام الیاژهای آهن – کروم – نیکل	۱٥
۲-۱-٦- دیاگرام شفلر و شوفر	۱۹
۲-۱-۷- آلیاژهای آهن – کروم	۲۰
۲-۱-۷-۱- آلیاژHA	۲۱
۲-۱-۷-۲- آلیاژ HC	۲۱
۲-۱-۷-۳- آلیاژ HD	۲۲
۲-۱-۸- آلیاژهای آهن – کروم – نیکل	۲۲
۲-۱-۸-۱- آلیاژHE	۲۲
۲-۱-۸-۲- آلیاژ HF	۲۳

عنوان	صفحه
۲-۱-۸-۳- آلیاژ HH	۲۳
۲-۱-۸-٤- آلیاژ HI	۲٦
۲-۱-۸-٥- آلیاژ HK	۲٦
۲-۱-۸-٦- آلیاژ HL	۲۷
۲-۱-۹- آلیاژهای آهن – نیکل – کروم	۲۷
۲-۱-۹-۱- آلیاژ HN	۲۸
۲-۱-۹-۲-آلیاژ HP	۲۸
۲-۱-۹-۳- آلیاژ HT	۲۹
۲-۱-۹-٤- آلیاژ HU	۲۹
۲-۱-۹-٥- آلیاژ HW	۲۹
۲-۱-۹-٦- آلیاژ HX	۳۰
۲-۲- اکسیداسیون در دمای بالا	۳۰
۲-۲-۱- واکنش های اکسیداسیون	۳۰
۲-۲-۲- ترمودینامیک اکسیداسیون	۳۲
۲-۲-۳- ساختار اکسید	۳۳
۲-۲-۳-۱- اکسید با کمبود کاتیون فلزی	۳٤
۲-۲-۳-۲- اکسید دارای مازاد کاتیون فلزی	۳٥
۲-۲-٤- مراحل رشد لایه اکسید	۳۷
۲-۲-٤-۱- فصل مشترک گاز- اکسید	۳۹
۲-۲-٤-۲- اکسیدهای نوع N	۳۹
۲-۲-٤-۳- اکسیدهای نوع P	٤۱
۲-۲-٤-٤- اثرات عناصر آلیاژی	٤۲
۲-۲-٥- کینیتیک اکسیداسیون	٤۳

عنوان	صفحه

۲-۲-۵-۱- قانون سرعت سهمی	٤٦
۲-۲-۵-۱-۱- اثر فشار اکسیژن روی اکسیداسیون سهمی	٤٩
۲-۲-۵-۲- قانون سرعت خطی	٥٢
۲-۲-۵-۳- قانون سرعت لگاریتمی	٥٣
۲-۲-٦- خصوصیات پوشش های اکسیدی	٥٣
۲-۲-٦-۱- اثر عناصر فعال و نادر خاکی	٥٥
۲-۲-۷- پارامترهای مؤثر بر رشد پوسته های اکسیدی	٥٦
۲-۲-۷-۱- دما	٥٦
۲-۲-۷-۲- سرعت جریان گاز	٥٧
۲-۲-۷-۳- شرایط سطحی فلز	٥٧
۲-۲-۷-٤- تنش های رشد	٥٨
۲-۲-۷-۵- تنش های حرارتی	٦١
۲-۲-۸-شرایط تشکیل ترک و پوسته ای شدن	٦٢
۲-۲-۹- اکسیداسیون داخلی	٦٣
۲-۳- اثر عناصر آلیاژی بر اکسایش فولادهای مقاوم به حرارت فریتی	٦٤
۲-۳-۱- سیلیسیم	٦٤
۲-۳-۲- نیکل	٦٦
۲-۳-۳- آلومینیوم	٦٩
۲-٤- فولادهای مقاوم به حرارت آستنیتی	٧١
۲-٤-۱- اثر عناصر آلیاژی بر رفتار اکسیداسیون فولادهای مقاوم به حرارت آستنیتی	٧١
۲-٤-۱-۱- کروم	٧١
۲-٤-۱-۲- آلومینیوم	٧٣
۲-۵-فولادهای مقاوم به حرارت آستنیتی آلومینیوم دار	٧٤

عنوان	صفحه

فصل سوم : روشهای تحقیق	۷۸
۳-۱- عکسبرداری از قطعات مستعمل اف پائین و اف بالا	۷۹
۳-۲-نمونه برداری از قطعات مستعمل	۷۹
۳-۳- تهیه آلیاژها	۷۹
۳-٤- آماده سازی نمونه های مستعمل و ریختگی برای متالوگرافی با میکروسکوپ نوری	۸۰
۳-۵- آزمایشات اکسایش در محیط های هوا و هوا/بخارگوگرد	۸۱
۳-٦- بررسی نمونه های اکسید شده توسط میکروسکوپ نوری	۸۲
۳-۷- بررسی نمونه های اکسید / سولفید شده توسط میکروسکوپ الکترونی	۸۲
۳-۸-تشخیص فازهای اکسیدی توسط اشعهٔ X (XRD)	۸۲
۳-۹- انجام فرایند آلومینایزینگ	۸۳
۳-۱۰- انجام عملیات آنیل نفوذی و اکسایش در محیط هوا	۸۳
فصل چهارم : ارائه نتایج	۸٤
٤-۱- تصاویر نمونه های اف مستعمل	۸۵
٤-۲- مشخصات ریز ساختارهای نمونه های مستعمل	۸۵
٤-۳- میکروساختار ریختگی آلیاژهای آلومینیوم دار	۹٤
٤-٤- تصاویر نمونه های اکسید شده در دمای بالا	۹٦
٤-۵-نتایج آنالیزهای XRD	۱۰۳
٤-٦- نمودارهای تغییرات وزن نمونه های اکسید شده	۱۲٤
٤-۷- نمودارهای تغییرات وزن نمونه های اکسید/ سولفید شده	۱۳۰
٤-۸-تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه های اکسید/ سولفید شده	۱۳۲
فصل پنجم : نتیجه گیری و بحث	۱٦۳
۵-۱- مقدمه	۱٦٤

عنوان	صفحه
۵-۲-بررسی فاکتورهای مؤثر بر شکست قطعات اف و ساید	۱۶۷
۵-۳- بررسی مقاومت به اکسیداسیون آلیاژها	۱۷۴
۵-۴- بررسی مقاومت به اکسیداسیون / سولفیداسیون آلیاژها	۱۹۲
۵-۵- بررسی اثر فرایند آلومینایزینگ بر مقاومت به اکسیداسیون	۲۰۲
۵-۶- نتیجه گیری نهایی	۲۰۵
۵-۷- پیشنهادات برای ادامه کار	۲۰۶
مراجع	۲۰۷
ضمیمه	

فصل اول:

مقدمه

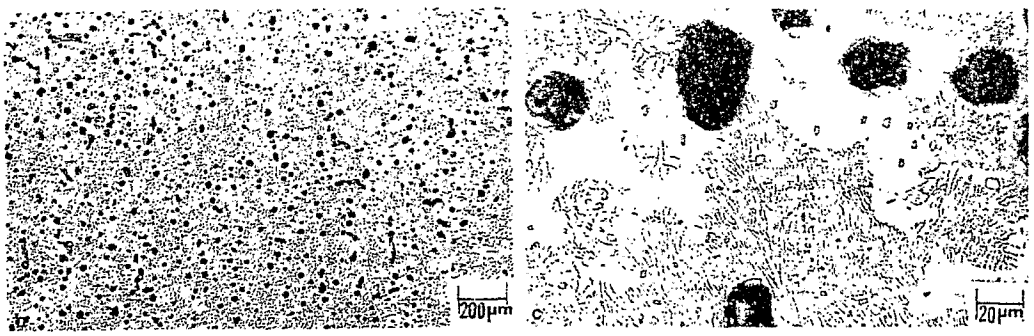
۱-۱-کلیات

اکسایش مهمترین واکنش خوردگی است که دردمای بالا تشدید می شود. فلزات وآلیاژها هنگامی که دردمای بالا درهوا یا محیط های اکسیدکننده نظیر اتمسفر احتراق با هوای اضافی یا اکسیژن قرار بگیرند ، اکسیده می شوند . اکسیداسیون همچنین می تواند درمحیط های احیایی انجام شود . (محیط هایی با پتانسیل کم اکسیژن) اکثر محیط های صنعتی حاوی اکسیژن بالایی بوده که منجر به اکسیداسیون همراه با واکنش های خوردگی دردمای بالا می شود [۱،۲،۳]. درحقیقت آلیاژ اغلب تمایل به اکسیداسیون برای ایجاد اکسید محافظ دارد که درمقابل حملات خوردگی نظیر سولفیده شدن ، کربوره شدن و ... مقاومت می کند. اکسیداسیون درهوا دربسیاری از فرایندهای صنعتی اتفاق می افتد .کوره های عملیات حرارتی و راکتورهای واکنش های شیمیایی اغلب بوسیله مقاومت های الکتریکی درهوا حرارت داده می شوند . دراین شرایط آلیاژ توسط اکسیژن اکسیده می شود . برای بسیاری از فرایند های صنعتی دیگر حرارت توسط احتراق تولید می شود ودربسیاری از حالات از هوا وسوخت های تمیز مثل گاز طبیعی استفاده می شود . بسیاری از فرایندها دردمای بالا از هوای اضافی برای اطمینان از احتراق کامل سوخت استفاده میکنند و بنابراین محصولات احتراق شامل CO_2 ، N_2 ، CO و H_2O می باشند . اگرچه آلیاژها دراین محیط ها بوسیله اکسیژن اکسیده می شوند ، سایر محصولات احتراق مثل (CO_2, H_2O) ممکن است نقش مهمی را در رفتار اکسیداسیون بازی کنند . هنگامی که احتراق درشرایط استوکیومتری یا غیر استوکیومتری انجام شود ، محیط حاصل احیایی می شود وپتانسیل اکسیژن کمی دارد . دراین شرایط ، پتانسیل اکسیژن بوسیله نسبت PH_2/PH_2O یا PCO/PCO_2 کنترل می شود و معمولا سینتیک اکسیداسیون کند است . توسعه اکسید محافظ دربسیاری از آلیاژها با کندی روبروست ودر

نتیجه اثرات عوامل خورنده می تواند اثر شدیدتری داشته باشد و درنتیجه خوردگی های دیگری اتفاق می افتد . برای مثال اگرگوگرد درمحیطی زیاد باشد، خوردگی غالب سولفیده شدن است، اگرچه اکسیداسیون نیز انجام می گیرد[۱]. شکل (۱-۱) سطح مقطع نمونه ای از ریکوپراتور از جنس آلیاژ ۸۰۰H (20Cr-32Ni) را نشان می دهد که در اثر سولفیداسیون دچار شکست شده است . در این حالت پوستهٔ اکسید کروم شکسته شده و اکسید غنی از آهن جای آن را می گیرد. بنابراین مشکلات عدیده خوردگی دردمای بالا درمحیط های احیایی ناشی از انواع خوردگی غیراز اکسیداسیون است . سرعت اکسیداسیون برای فلزات یا آلیاژها با افزایش دما افزایش می یابد [۱۷ ، ۳]. یک طیف گسترده ای از آلیاژهای مهندسی برای کاربرد در درجه حرارت های متفاوت وجود دارند . بسیاری از مشکلات اکسیداسیون ناشی از کاربرد آلیاژ در دمایی است که از توانایی حرارتی آن فراتر باشد . شکل(۱-۲) مثالی از یک آلیاژ انتخابی برای کاربرد در دمایی بالاتر از محدوده حرارتی آلیاژ را نشان می دهد . فولاد مقاوم به حرارت 25 Cr -10Ni دراثر اکسیداسیون ناگهانی درکوره های شعله ای با گاز طبیعی درمحدوده حرارتی ۱۲۳۰- ۱۰۹۰ °C خسارت می بیند . دراین حالت علاوه بر پوسته پوسته شدن زیاد آلیاژ از تشکیل حفره های داخلی گسترده لطمه می بیند.

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تهیه مدارک

شکل (۱-۱) : سطح مقطع نمونه ای از ریکوپراتور از جنس آلیاژ H۸۰۰ که در اثر حملات شدید سولفیداسیون در کورهٔ ذوب قراضه فلزات غیر آهنی صدمه دیده است. محصولات خوردگی در نواحی مختلف عبارتست از : ۱- اکسید غنی از آهن(4K و 5S و16Cr و 18Ni و 57Fe) ۲- اکسید غنی از آهن (12Cr و 8Ni و 80Fe) ۳- سولفید Ni (27S و 2Cr و 71Ni) ٤- ماتریس تهی شده (28 Fe و 72Ni) ٥- سولفید غنی از کروم (40Cr -10Fe – 50S) [۱]



شکل (۱-۲) :فولاد (25 Cr – 10Ni) که تحت اکسیداسیون ناگهانی در کورهٔ گاز طبیعی در دمای بیش از ۱۲۳۰ °C صدمه دیده است . آلیاژ نه تنها به صورت گسترده پوسته ای شده است (a) بلکه تشکیل حفره های داخلی گسترده ای را نشان می دهد[۱].