
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 2

ISSN 1899-3230

Rok I

Warszawa–Opole 2008

JÓZEF WOJSA*
LESŁAW JEDYNAK**
JACEK PODWÓRNY***
TERESA WALA****

Nowy rodzaj bezchromowych, zasadowych wyrobów ogniotrwałych

Ze względu na szkodliwe działanie na organizm ludzki związków chromu na +6 stopniu utlenienia, od lat prowadzone są badania mające wyeliminować tlenek chromu z technologii zasadowych materiałów ogniotrwałych. Poszukiwanie tworzyw alternatywnych umożliwiło opracowanie materiałów o zbliżonych własnościach i w perspektywie ograniczenie zakresu stosowania wyrobów zawierających chrom. Niemniej w wielu gałęziach przemysłu, a zwłaszcza w metalurgii miedzi i ołowiu, a także w niektórych procesach pozapiecowej obróbki stali, nadal stosowane są niemal wyłącznie tworzywa magnezjowo-chromitowe zawierające do ponad 30% Cr_2O_3 . Celem podjętych badań było opracowanie nowych tworzyw ceramicznych mogących stanowić alternatywę materiałową dla klasycznych wyrobów magnezjowo-chromitowych tam, gdzie odgrywają one rolę dominującą, a więc w przemyśle miedziowym. W badaniach nad nowego typu tworzywami ogniotrwałymi jako składnik spinelotwórczy zastosowano kasyteryt (SnO_2). Wyniki badań zależności fazowych tworzyw z układu $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ oraz podstawowych własności otrzymanych wyrobów próbnych łącznie z rezultatami laboratoryjnych testów odporności korozyjnej prezentowano we wcześniejszych publikacjach [1, 2]. W niniejszej pracy zaprezentowano wybrane wyniki dalszych badań własności nowych tworzyw spinelowo- i magnezjowo-cynianowych. Przedstawione rezultaty potwierdzają prawidłowość wyboru kierunku poszukiwań alternatywnych wyrobów bezchromowych, zwłaszcza do zastosowania w procesach niskotemperaturowych w metalurgii miedzi.

* Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

**Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

***Dr, Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

****Mgr, Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

1. Wprowadzenie

W ostatnich dwóch dekadach coraz szerzej podejmowane są działania w kierunku wyeliminowania bądź też ograniczenia stosowania wyrobów ogniotrwałych zawierających chrom – pierwiastek, który w określonych warunkach stanowi istotne zagrożenie dla środowiska i zdrowia człowieka. Wyniki dotychczasowych badań nad opracowaniem tworzyw alternatywnych do różnych zastosowań wskazują, że mało prawdopodobne jest odnalezienie składnika równie uniwersalnego co Cr_2O_3 . W związku z tym w prowadzonych działaniach całą uwagę skupiono na opracowaniu nowych, alternatywnych tworzyw bezchromowych do konkretnych zastosowań.

Wcześniejsze badania tworzyw magnezjowo-kasyterytowych (MgO-SnO_2) i spinelowo-kasyterytowych ($\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-SnO}_2$) wykazały, że w układzie $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ obok spinelu magnezjowo-glinowego występuje tylko jeden związek: ortocynian magnezu (Mg_2SnO_4). Dodatkowo stwierdzono występowanie serii roztworów stałych $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{SnO}_4$, natomiast w próbkach zawierających wolny tlenek magnezu obserwowano obecność znacznych ilości fazy amorficznej o nieznaną bliżej naturze. Rezultaty wstępnych badań wyrobów magnezjowych i spinelowych, zawierających dodatek tlenku cyny, wskazywały na ich zadowalające własności w porównaniu do typowych wyrobów magnezjowo-chromitowych [2].

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki dalszych badań obejmujących charakterystykę procesu parowania SnO_2 oraz charakterystykę mikrostruktury próbných wyrobów spinelowych i magnezjowych modyfikowanych SnO_2 . Uwzględniając wyniki dotychczasowych badań, wyroby magnezjowo-kasyterytowe wytypowano do przeprowadzenia prób w stosowaniu nowych tworzyw w skali przemysłowej.

2. Część eksperymentalna

Materiały wyjściowe

Do badań mikrostruktury i podstawowych własności nowych tworzyw wytypowano trzy rodzaje surowców:

- topiony spinel magnezjowo-glinowy zawierający 72% Al_2O_3 ;
- klinkier magnezjowy zawierający 98% MgO ;
- techniczny tlenek cyny zawierający 90% SnO_2 .

Do analizy termicznej procesów wysokotemperaturowych w układzie $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ wykorzystano proszkowe mieszaniny następujących tlenków:

- czysty MgO , zawierający 95% MgO po wyprażeniu w $500^\circ\text{C}/1\text{h}$;
- topiony spinel magnezjowo-glinowy, zawierający 72% Al_2O_3 ;
- ekstra czysty SnO_2 , zawierający ponad 99% SnO_2 .

Przygotowanie próbek i zakres badań

Próbki do analizy termicznej (mieszanki pyłów) otrzymano przez homogenizację składników na mokro w alkoholu etylowym przez 2 h w temperaturze $70 \div 75^\circ\text{C}$. Po wysuszeniu mieszanin w temperaturze 110°C , w celu usunięcia pozostałości substancji organicznych, preparaty wygrzano w $500^\circ\text{C}/1\text{h}$. Następnie z zastosowaniem urządzenia NETZSCH-STA 409 rejestrowano efekty cieplne i zmiany masy przygotowanych próbek podczas ich wygrzewania w $1500^\circ\text{C}/5\text{h}$.

Próby do badań podstawowych własności oraz mikrostruktury otrzymano w warunkach przemysłowych, mieszając frakcje ziarnowe poszczególnych surowców ze spoiwem ($3,5 \div 4,0\%$ roztworu ługu posulfiteowego). Następnie z przygotowanych mieszanin przy ciśnieniu 120 MPa formowano dwa rodzaje wyrobów: spinelowo-kasyterytowe i magnezjowo-kasyterytowe. Po suszeniu wyroby wypalano w temperaturze odpowiednio 1600 i 1650°C . Badania mikrostruktury wypalonych tworzyw obejmowały obserwacje w mikroskopie optycznym (REICHERT – MeF2) oraz skaningowym JEOL-ISM-35 z mikrosondą typu WDS. Rozkład wielkości porów oznaczono przy pomocy porozymetru AUTOPORE IV 9500 firmy MICROMERITICS, natomiast skład fazowy otrzymanych tworzyw wyznaczono metodą XRD z zastosowaniem dyfraktometru Philips-X'Change z wykorzystaniem metody Rietvela.

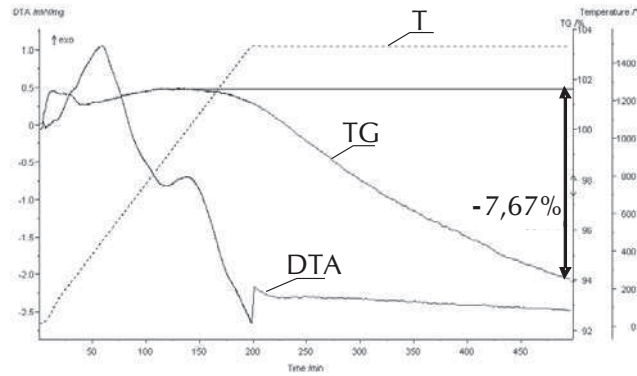
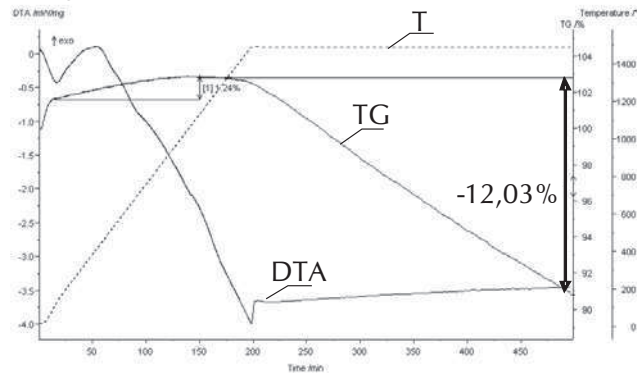
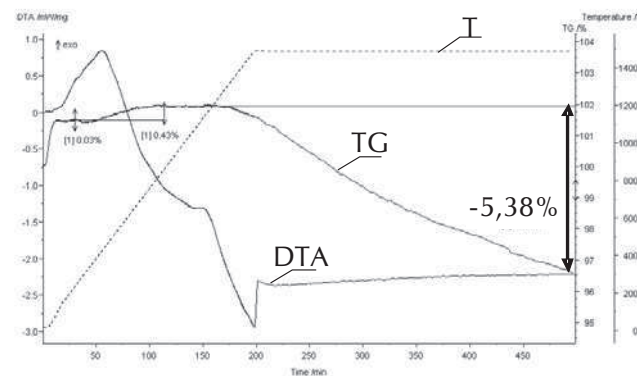
Próbki do badań odporności na korozję wycinano z wyrobów próbnych otrzymanych w warunkach przemysłowych. Przygotowane w ten sposób tygle były napełnione czynnikiem korozyjnym (żużel konwertorowy z przemysłu miedziowego) i następnie wypalone w $1400^\circ\text{C}/6\text{ h}$. Po przeprowadzonych testach dla badanych tworzyw wyznaczono wskaźnik odporności korozyjnej (CRI), stosując typowy wyrób magnezjowo-chromitowy (MC) jako materiał odniesienia. Dodatkowo, stosując taki sam czynnik korozyjny w laboratoryjnym piecu obrotowym, prowadzono testy odporności korozyjnej metodą dynamiczną.

3. Wyniki badań

Analiza termiczna

Wyniki analizy termicznej mieszanin proszkowych zawierających SnO_2 przedstawiono na ryc. 1.

Analiza krzywych DTA oraz zmian masy próbek wykazała, że zjawisko parowania SnO_2 w wysokiej temperaturze może być ograniczone dla składów zawierających wolne MgO , najprawdopodobniej w związku z powstawaniem ortocynianu magnezu (Mg_2SnO_4).

a) MgO -50%, SnO₂-50%b) MgAl₂O₄-70%, SnO₂-30%c) MgAl₂O₄-40%, MgO-30%, SnO₂-30%Ryc. 1. Wyniki analizy termicznej mieszanin proszkowych zawierających SnO₂

Badania podstawowych własności i mikrostruktury

Przegląd wybranych własności otrzymanych w warunkach przemysłowych wyrobów ogniotrwałych zawierających SnO₂ przedstawiono w tab. 1. Obok własności fizycznych wyrobów spinelowo-kasyterytowych (MA-SnO₂) i magnezjo-

wo-kasyterytowego (MgO-SnO_2) przedstawiono wyniki analizy składu fazowego oraz rezultaty laboratoryjnych testów odporności korozyjnej.

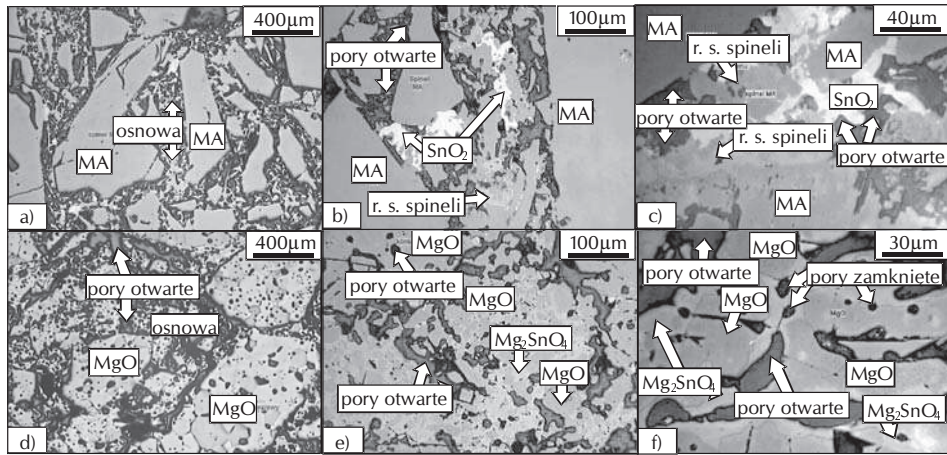
Tabela 1

Podstawowe własności wyrobów z układu $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ otrzymanych w warunkach przemysłowych

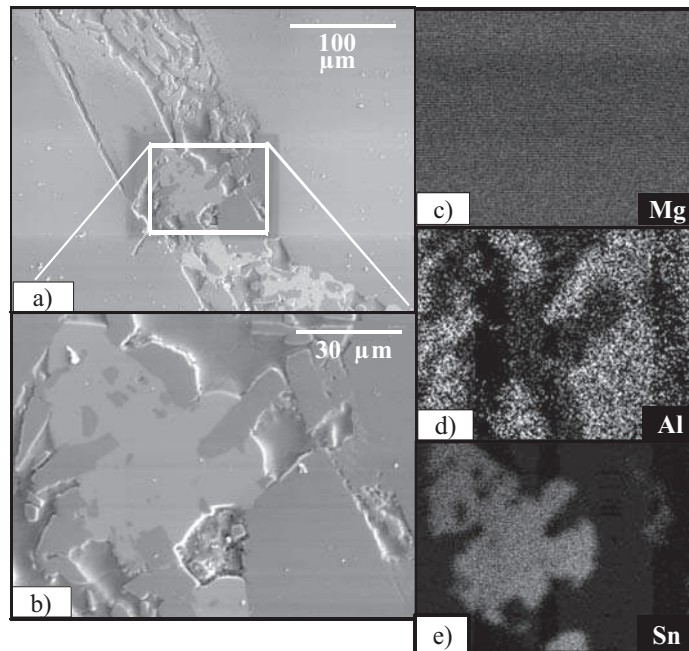
Typ wyrobu		MA-SnO ₂	MgO-SnO ₂
Surowce		spinel MA-SnO ₂	klinkier MgO-SnO ₂
Temperatura wypalania	°C	1600	1650
Skurczliwość wypalania	[%]	<i>a</i>	-0,26
		<i>l</i>	-0,02
Porowatość otwarta	[%]	15,6	13,3
Gęstość pozorna	[g/cm ³]	3,07	3,11
Wytrzymałość na ciskanie	[MPa]	51,7	58,2
Wytrzymałość na zginanie	[MPa]	20°	9,8
		1450°	3,9
Odporność na wstrząs cieplny [1000°C/woda]	Liczba zmian	8	7
Ogniotrwałość pod obciążeniem	°C T _{0,6}	1700	1700
Współczynnik rozszerzalności cieplnej [20–1000°C]	1/K · 10 ⁻⁶	8,8	13,5
Praca pęknięcia w 20°C [γ_{wof}]	[J/m ²]	32,2	80,0
Przepuszczalność gazowa	Nperm	4,02	4,11
Skład fazowy:			
MgAl ₂ O ₄		++	-
SnO ₂		+	-
CaSnO ₃		+	+
Mg ₂ SnO ₄		++	++
MgO		-	++
Faza amorficzna		-	+
Wskaźnik odporności korozyjnej (CRI) (dla typowego materiału MC CRI=1)		1,1	1,3

Otrzymane w warunkach przemysłowych wyroby spinelowo-kasyterytowe (MA-SnO₂) i magnezjowo-kasyterytowe (MgO-SnO₂) charakteryzują własności zbliżone do typowych wyrobów magnezjowo-chromitowych. Analiza składu fazowego potwierdziła rezultaty wcześniejszych badań [1, 2] oraz wykazała obecność niewielkich ilości metacynianu wapnia (CaSnO₄). Testy odporności korozyjnej metodą statyczną i dynamiczną wykazały podwyższoną odporność opracowanych tworzyw na działanie żużla konwertorowego.

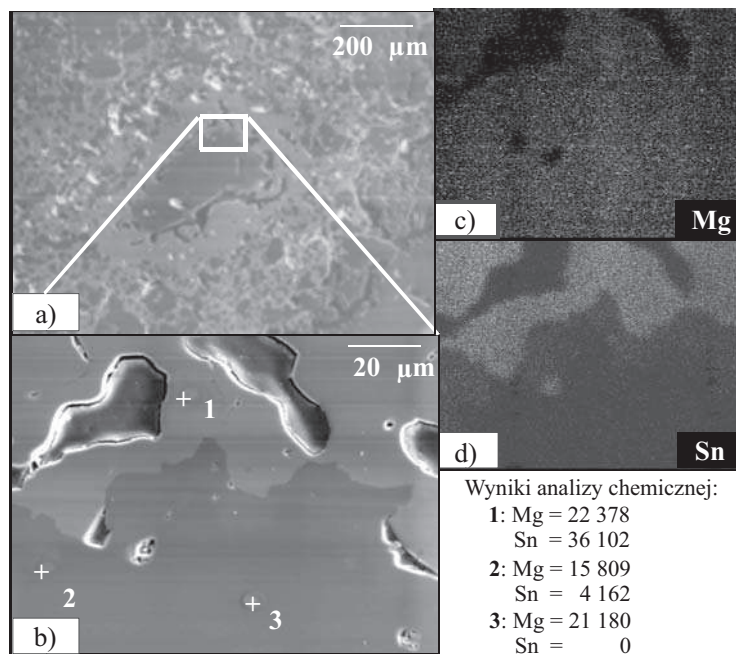
Obrazy mikrostruktury oraz rozmieszczenia pierwiastków w nowym typie wyrobach ogniotrwałych zawierających SnO₂ przedstawiono odpowiednio na ryc. 2, 3 i 4.



Ryc. 2. Mikrostruktura wyrobów otrzymanych w warunkach przemysłowych: MA-SnO₂ (a, b, c) i MgO-SnO₂ (d, e, f)



Ryc. 3. Obrazy SEM (a,b) i rozkład pierwiastków (c,d,e) w mikrostrukturze wyrobu MA-SnO₂



Ryc. 4. Obrazy SEM (a,b) i rozkład pierwiastków (c,d,e) w mikrostrukturze wyrobu MgO-SnO₂

Badania mikrostruktury wyrobów zawierających dodatek SnO₂ (mikroskopia optyczna, SEM, WDS) potwierdziły rezultaty wcześniejszych badań XRD. Widoczna w wyrobie MgO-SnO₂ strefa przejściowa pomiędzy peryklazem a obszarem o wyższym stężeniu Sn (ryc. 4 d) odpowiada prawdopodobnie fazie amorficznej, której obecność wykazała analiza XRD [2].

Badania z zastosowaniem porozymetrii ręciowej wykazały, że mediana wielkości porów opracowanych tworzyw nie przekraczała 9μm (tab. 2).

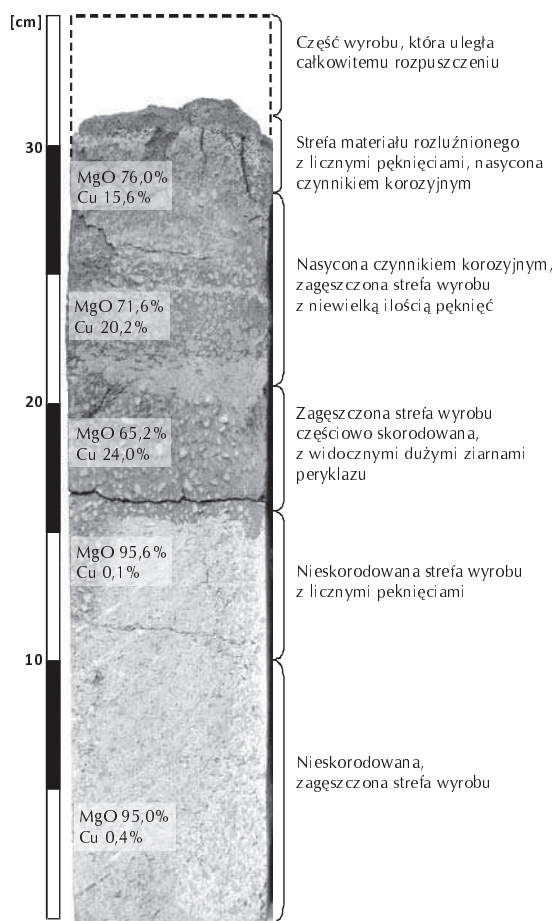
T a b e l a 2

Wyniki badań porozymetrycznych tworzyw z układu MgO-Al₂O₃-SnO₂ otrzymanych w warunkach przemysłowych

Własności		Rodzaj wyrobu	
		MA-SnO ₂	MgO-SnO ₂
Mediana (objętościowo)	[μm]	8,42	7,45
Mediana (powierzchniowo)	[μm]	0,37	2,63
Średnia średnica porów	[μm]	2,51	3,97
Gęstość pozorna	[g/cm ³]	3,62	3,70

Próby stosowania w warunkach przemysłowych

Uwzględniając wyniki badań podstawowych własności, mikrostruktury oraz laboratoryjnych testów odporności korozyjnej, do przeprowadzenia prób stosowania w warunkach przemysłowych wytypowano wyroby peryklazowo-kasyte-rytowe (MgO-SnO_2). W tym celu jedna tona wyrobów o wymiarach $350 \times 75 \times 150$ mm zabudowana została w strefie gazowej pieca anodowego do rafinacji miedzi ok. 1,5 m powyżej linii kąpieli metalicznej. W trakcie prób wykazano trwałość testowanych wyrobów na poziomie obecnie stosowanych w tej strefie wyrobów chromitowo-magnezowych (12 miesięcy lub 350 wytopów). Na rycinie 5 przedstawiono przekrój testowanego wyrobu po pracy z wyróżnionymi strefami o zróżnicowanej infiltracji przez czynniki korozyjne. Dodatkowo zaznaczono wyjściowy kształt wyrobu.



Ryc. 5. Przekrój wyrobu bezchromowego MgO-SnO_2 po pracy z zaznaczonym kształtem wyjściowym produktu

Podsumowanie

1. Wyniki analizy termicznej potwierdziły wcześniejsze przypuszczenia, że obecność MgO wskutek reakcji syntezy Mg_2SnO_4 istotnie obniża straty SnO_2 podczas parowania.
2. Badania mikrostruktury wyrobów $MgAl_2O_4-SnO_2$ i $MgO-SnO_2$ wykazały, że w pierwszym materiale kasyteryt umiejscowiony jest głównie w osnowie, podczas gdy w drugim opracowanym tworzywie reaguje z MgO, przyczyniając się do zwiększenia ilości zrostów bezpośrednich.
3. W trakcie laboratoryjnych testów odporności korozyjnej obydwa opracowane tworzywa zawierające dodatek kasyterytu wykazywały się niższym stopniem infiltracji przez czynnik korozyjny w porównaniu do magnezowo-chromitowego materiału odniesienia.
4. Testy stosowania w warunkach przemysłowych potwierdziły oczekiwania związane z opracowanym tworzywem magnezowo-kasyterytowym jako prawdopodobną alternatywą dla wyrobów ogniotrwałych zawierających chrom.

Literatura

- [1] Wojsa J., Jedynak L., Podwórny J., *Ceramika ogniotrwała z układu $MgO-Al_2O_3-SnO_2$ – perspektywy i ograniczenia*, „Ceramika” 2006, Vol. 96, s. 607–615.
- [2] Wojsa J., Jedynak L., Podwórny J., *New concept of chrome-free basic materials*, *Refractories for Industrials*, „Stahl und Eisen Special”, September 2005, s. 166–169.

JÓZEF WOJSA
LESŁAW JEDYNAK
JACEK PODWÓRNY
TERESA WALA

NEW TYPES OF CHROME FREE BASIC REFRACTORIES

In the last decade one of the most important objectives of many researching attempts in basic refractories was the elimination of chrome oxide due to environmental and human health protection reasons. However, there are still areas where replacement of magnesite-chrome bricks is unattainable. Accordingly attempts were undertaken to develop new materials in which the spinel creating agent was cassiterite (SnO_2). Results of investigations into phase compositions of materials from $MgO-Al_2O_3-SnO_2$ system and analysis of fundamental factors having an effect on its practical application as well as the results of corrosion resistance tests were presented earlier. In this paper further properties of the new, spinel- and magnesia-stannate materials were examined. The results, which have been obtained so far seem to be promising, especially those concerning the application of new refractories in low temperature processes in copper industry.