
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Construction Materials

Nr 6

ISSN 1899-3230

Rok III

Warszawa–Opole 2010

*JÓZEF BARAŃSKI**

*JERZY WITEK***

*IZABELA MAJCHROWICZ****

Wyroby wysokoglinowe modyfikowane SiC dla urządzeń metalurgicznych

Przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną nowego gatunku wyrobów wysokoglinowych, zmodyfikowanych poprzez wprowadzenie do ich składu chemicznego węgla krzemu (SiC). Podano wyniki badań aplikacyjnych wymienionych wyrobów w kadziach żeliwiakowych. Przeprowadzone próby wykazały blisko dwukrotny wzrost trwałości wymurówki kadzi w porównaniu z wyrobami standardowymi.

1. Wprowadzenie

Materiały stosowane w wyłożeniach ogniotrwałych w przemyśle odlewniczym poddane są szczególnie ostrym obciążeniom temperaturowym i mechanicznym. Wymaga się od nich, aby były odporne na intensywne, erozyjne oddziaływanie ze strony płynnego metalu i wysokoreaktywnych żużli metalurgicznych. Wyroby stosowane w wymurówkach żeliwiakowych pieców topliwych oraz w wymurówkach odlewniczych kadzi żeliwiakowych i surówkowych muszą również charakteryzować się dużą odpornością na szoki termiczne. W urządzeniach tych jako wymurówkę ogniotrwałą stosuje się wyroby kwarcowo-szamotowe, szamotowe lub wysokoglinowe. Własności tych wyrobów przedstawiono w tabeli 1.

Warunki pracy żeliwiaka są trudne. W kotlinie panuje temperatura 1500–1600°C, a w strefie spiekania koksu nawet 1700°C. Na wymurówkę kotliny, jak również

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

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

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

zbiornika żeliwa oddziałuje korozyjnie żeliwo i żużel, a zwłaszcza zawarte w nim tlenki CaO, FeO i MnO, jak i CaF₂, CaC₂ oraz inne dodatki odsiarczające. Te same czynniki oddziałują niszcząco, choć w niższej temperaturze, na wymurówkę w strefie topienia, w której panuje temperatura 1200–1500°C. Powyżej strefy topienia znajduje się strefa podgrzewania z temperaturą 900–1200°C. W strefie podgrzewania ma miejsce erozja wymurówki przez przesuwający się wsad, jednocześnie może tu występować korozja gazowa pod wpływem działania CO. Strefa podgrzewania ku górze kończy się gardzielą i sięga do okna wsadowego. W gardzieli żeliwiaka niszczą wymurówkę uderzenia, powstające przy załadowywaniu wsadu. W związku z tym, od wyłożenia ogniotrwałego żeliwiaków wymagana jest dostatecznie wysoka ogniotrwałość zwykła i pod obciążeniem, możliwie najniższa porowatość i wysoka odporność na ścieranie.

Tabela 1

Własności wyrobów ogniotrwałych stosowanych w żeliwiakach [1, 3]

Własności	Rodzaj wyrobu		
	kwarcowo-szamotowe	szamotowe	wysokoglinowe
Zawartość Al ₂ O ₃ [%]	19–27	38–45	60–70
Zawartość SiO ₂ [%]	70–78	50–58	15–30
Zawartość Fe ₂ O ₃ [%]	1,0–1,5	1,2–1,5	0,5–2,0
Ogniotrwałość pod obciążeniem [°C]	1420–1450	1400–1500	1550–1670
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	25–35	30–50	40–90
Porowatość otwarta [%]	18–22	16–22	17–22
Odporność na wstrząsy cieplne [ilość cykli wodnych]	4–8	6–10	> 30
Współczynnik przewodności cieplnej [W/mK]			
– 300°C	–	1,04–1,27	1,92
– 700°C	–	1,10–1,34	1,86
– 1100°C	–	1,18–1,39	1,80

W przypadku wyłożenia ogniotrwałego odlewniczych kadzi żeliwiakowych, oprócz wysokiej ogniotrwałości pod obciążeniem i odporności na korozyjne działanie płynnego żeliwa oraz reakcyjnych żużli, powinno się ono charakteryzować również odpowiednio wysoką odpornością na nagłe zmiany temperatury, co związane jest z rotacją kadzi odlewniczych [1]. Trwałość wyłożenia ogniotrwałego kadzi odlewniczych wykonanych z wyrobów szamotowych nie przekracza zwykle 2–3 miesięcy [2].

Wychodząc naprzeciw tym wymaganiom, w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach przeprowadzono badania nad opracowaniem wyrobów wysokoglinowych modyfikowanych dodatkiem węgla krzemu. Węgiel krzemu jest bowiem materiałem odpornym na ścieranie i na wstrząsy cieplne, niskoporowatym, charakteryzującym

się wysoką ogniotrwałością pod obciążeniem. Ponadto, mało prawdopodobne jest również jego utlenianie w obecności tlenku węgla, zwłaszcza w wyższych temperaturach [3].

2. Wyniki badań

Do wytwarzania wyrobów wysokoglinowych z dodatkiem węgla krzemu jako surowce podstawowe wytypowano: palonki wysokoglinowe, techniczny tlenek glinu, węgiel krzemu oraz nieorganiczne spoiwa z grupy fosforanów. W oparciu o te surowce przeprowadzono badania technologiczne nad wpływem składu surowcowego, rodzaju spoiwa, warunków formowania i wypalania na własności otrzymywanych tworzyw. Wyniki tych badań były podstawą dla opracowania technologii wytwarzania nowego gatunku wyrobów wysokoglinowych, modyfikowanych SiC, przeznaczonych do pracy w szczególnie trudnych warunkach termomechanicznych [4]. W oparciu o tę technologię wyprodukowano partię prototypową (ok. 2 tony) nowych wyrobów. Ich własności przedstawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2

Własności wyrobów wysokoglinowych modyfikowanych dodatkiem SiC [4]

Parametr	Własności	
	po wysuszeniu w temperaturze 200°C/12 h	po wypaleniu w temperaturze 1280°C/6 h
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	59,8	66,8
Gęstość pozorna [g/cm ³]	2,80	2,71
Porowatość otwarta [%]	14,9	16,9
Ogniotrwałość zwykła [°C]	powyżej 1770	powyżej 1770
Ogniotrwałość pod obciążeniem 0,2 MPa, T _{0,6} [°C]	–	1650
OWT [ilość zmian 900°C – woda]	–	powyżej 30
Ścieralność g/cm ²		
– 20°C	–	0,10
– 1000°C	–	0,02
Rozszerzalność liniowa [%]		
– 100°C	–	0,07
– 1000°C	–	0,65
– 1100°C	–	1,10
– 1200°C	–	1,33
– 1300°C	–	1,37
– 1400°C	–	1,47
Współczynnik przewodności cieplnej [W/mK]		
– 600°C	–	2,15
– 800°C	–	2,10
– 1000°C	–	2,05
– 1200°C	–	2,00

Analizując wyniki badań przedstawionych w tabeli 2 należy stwierdzić, że wyprodukowane wyroby, po wypaleniu w temperaturze 1280°C, charakteryzują się wysoką wytrzymałością na ściskanie i ścieranie oraz stosunkowo niską porowatością otwartą. Świadczy to o dobrej zwartości tekstury tych wyrobów. Na uwagę zasługuje to, że wysokie parametry jakościowe wyroby te osiągają już po suszeniu (200°C). Wyroby wypalone charakteryzuje również wysoka odporność ogniowa – ogniotrwałość zwykła przekracza 177 sP (1770°C), a ogniotrwałość pod obciążeniem wynosi 1650°C. Za wysoką należy też uznać odporność na wstrząsy cieplne. Liczba zmian 900°C – woda przekracza 30. Podkreślić równocześnie należy, że wprowadzenie SiC do składu wyrobów wysokoglinowych, tylko nieznacznie zwiększyło wartość współczynnika przewodności cieplnej, który dla tradycyjnych wyrobów wysokoglinowych wynosi 1,8–1,9 W/mK. W odniesieniu do wyprodukowanych wyrobów wykonano także badania odporności korozyjnej na działanie reaktywnego żużla żeliwiakowego. Badania wykonano w temperaturze 1400°C, w czasie 6 godzin, stosując 3 odmiany żużla pochodzące z różnych etapów procesu topienia:

- 1/1 – żużel pobrany po 6 godzinach prowadzenia procesu wytapiania żeliwa,
- 1/2 – żużel pobrany po 8 godzinach prowadzenia procesu,
- 1/3 – żużel pobrany przed spustem żeliwa.

Skład chemiczny żużli przedstawiono w tabeli 3.

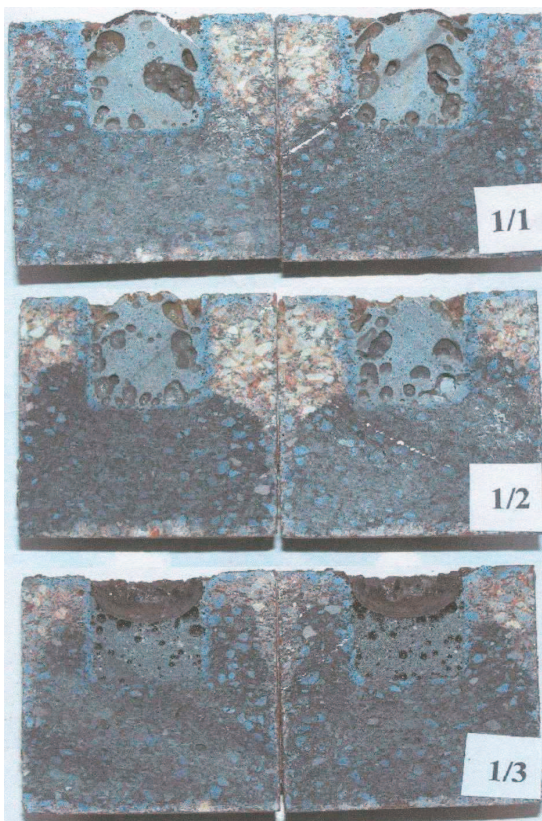
T a b e l a 3

Skład chemiczny żużli [4] [%]

Odmiany żużla	Skład chemiczny						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	S	CaO/SiO ₂
Żużel 1/1	27,2	52,3	14,4	0,9	2,1	0,15	0,52
Żużel 1/2	26,6	53,8	14,0	0,6	2,3	0,10	0,50
Żużel 1/3	27,1	50,9	15,5	0,4	2,0	0,15	0,51

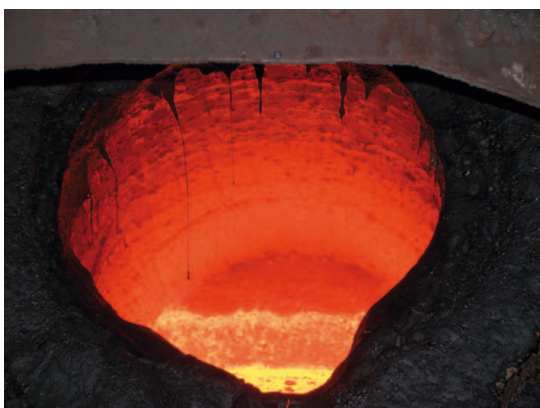
Wyniki badań odporności korozyjnej przedstawiono na rycinie 1.

Analizując wyniki badań odporności korozyjnej przedstawione na rycinie 1 należy stwierdzić, że badane wyroby wysokoglinowe z dodatkiem SiC są odporne na działanie wszystkich użytych w teście żużli żeliwiakowych. Nie stwierdzono reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy składnikami żużla i wyrobami, a jedynie niewielki stopień infiltracji żużla w wyroby. Badania aplikacyjne nowych wyrobów wysokoglinowych modyfikowanych dodatkiem SiC przeprowadzono w transportowych kadziach żeliwiakowych o pojemności 3 ton. Zdjęcia dokumentujące przebieg i wyniki badań aplikacyjnych przedstawiono na rycinie 2. Po ok. 5 miesiącach nieprzerwanej eksploatacji, w trakcie której zalano ok. 8000 ton żeliwa stwierdzono, że w przeciwieństwie do dotychczas stosowanych gatunków wyrobów wysokoglinowych, nowe nie wchodzi w reakcje z płynnym żelazem i żużlem, nie są podatne na tworzenie się skrzepów żeliwnych i żuż-



Ryc. 1. Przekrój próbek wyprodukowanych wyrobów wysokoglinowych modyfikowanych SiC poddanych badaniom odporności korozyjnej na działanie żużli odlewniczych

lowych na wymurówce, co wcześniej było powodem zmniejszania pojemności użytecznej kadzi i bezpośrednią przyczyną wycofywania ich z eksploatacji. Zużycie nowych wyrobów było równomierne (ryc. 2), nie stwierdzono nadmiernych, miejscowych śladów korozji czy erozji, a niewielkie narosty były łatwe do usuwania zarówno na zimno, jak i na gorąco, nie powodując uszkodzeń wymurówki. W sumie przeprowadzone próby wykazały, że stosowanie nowych wyrobów może przynieść blisko dwukrotny wzrost trwałości wymurówki kadzi, w porównaniu z dotychczas stosowanymi wyrobami standardowymi.



Ryc. 2. Kadź żeliwiakowa wymurowana nowymi wyrobami wysokoglinowymi modyfikowanymi SiC w trakcie eksploatacji (A) i po wystudzeniu (B)

3. Podsumowanie

Opracowano technologię nowego gatunku wyrobów wysokoglinowych, których własności zmodyfikowano poprzez wprowadzenie do składu chemicznego węgla krzemu (SiC). Uzyskano w ten sposób wyroby o zwiększonej odporności termomechanicznej, polecane do stosowania w wyłożeniach ogniotrwałych poddawanych szczególnie ostrym obciążeniom temperaturowym i mechanicznym, a jednocześnie odpornych na intensywne, erozyjne i korozyjne oddziaływanie płynnego metalu i wysokoreaktywnych żużli metalurgicznych. Parametry jakościowe opracowanych wyrobów wysokoglinowych z dodatkiem SiC całkowicie spełniają warunki pracy wymurówki żeliwiaków, odlewniczych kadzi żeliwiakowych i kadzi surówkowych, w tym kadzi torpeda, eksploatowanych w odlewniach żeliwa i na wydziałach wielkopiecowych w hutnictwie żelaza i stali. Wyroby te z powodzeniem można również stosować na obmurza koryt wielkich pieców oraz sklepienia elektrycznych pieców łukowych*.

Literatura

- [1.] P a w ł o w s k i S., S e r k o w s k i S., *Materiały ogniotrwałe. Własności i zastosowanie w urządzeniach przemysłowych*, Klub Producentów Materiałów Ogniotrwałych, SITPH, Gliwice 1996.
- [2.] Sprawozdanie IMO nr 3439/300828/BT/BL/2004.
- [3.] N a d a c h o w s k i F., *Zarys technologii materiałów ogniotrwałych*, Śląsk, Katowice 1995.
- [4.] Sprawozdanie IMO nr 3553/6 T08 2005C/06560/040610/BT/2005–2007.

JÓZEF BARAŃSKI
JERZY WITEK
IZABELA MAJCHROWICZ

HIGH-ALUMINA PRODUCTS MODIFIED BY SiC ADDITION FOR METALLURGICAL UNITS

In the paper the physicochemical characteristics of the new type of high-alumina SiC-addition modified products was described. Results of application tests in cupola ladles were presented. Carried out tests showed almost double increase of ladle lining durability in comparison with conventional products.

* Niniejszy artykuł jest rezultatem badań zrealizowanych w ramach projektu badawczego 6T08 2005C/06560 pt. „Uruchomienie produkcji nowych wyrobów ogniotrwałych dla przemysłu odlewniczego”, dofinansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.