

P.3345/43

CHEMIA z. 66

CZESŁAW MAZANEK

**BADANIA NAD ZJAWISKAMI POWIERZCHNIOWYMI MIĘDZY
KĄPIELĄ REAKCYJNĄ A WYŁOŻENIEM KONWERTORA
MIEDZIOWEGO**

P O L I T E C H N I K A Ś L Ą S K A
ZESZYT NAUKOWY Nr 384 – GLIWICE 1973

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 384

CZESŁAW MAZANEK



P.3345/43

**BADANIA NAD ZJAWISKAMI POWIERZCHNIOWYMI MIĘDZY
KAPIELĄ REAKCYJNĄ A WYŁOŻENIEM KONWERTORA
MIEDZIOWEGO**

ZNSCAM (66) 3-48 (1973)

PRACA HABILITACYJNA Nr 129

Przewód habilitacyjny otwarto w dniu 23. VI. 1973 r.

GLIWICE 1973

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Iwo Pollo

REDAKTOR DZIAŁU

Aleksandra Burghardt

SEKRETARZ REDAKCJI

Helena Ogrodnik

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Kujawska 2

Nakł. 50+170 Ark. wyd. 2,62 Ark. druk. 3 Papier offsetowy kl. III, 70x100, 80g
Oddano do druku 27.6.1973 Podpis. do druku 20.9.1973 Druk ukoń. w listopadzie 1973
Zamówienie 1025 26. 6 . 1973 M-23 Cena 21,5,—

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

PJ-296/73

SPIS TREŚCI

	Str.
1. Wstęp	5
2. Rozważania nad wnikaniem cieczy w materiały ogniotrwałe	9
2.1. Badania fizykochemicznych właściwości faz ciekłych i stałych	12
2.1.1. Badania napięcia powierzchniowego	12
2.1.1.1. Metodyka badań	13
2.1.1.2. Wyniki pomiarów	13
2.1.1.3. Omówienie wyników pomiarów napięć powierzchniowych	14
2.1.2. Badania zwilżalności tlenków ceramicznych przez fazy ciekłe	15
2.1.2.1. Omówienie wyników	16
2.2. Obliczenia głębokości wnikania cieczy w porowate tlenki ceramiczne	16
2.2.1. Omówienie wyników obliczeń	18
3. Badania nad wnikaniem kąpieli konwertorowej w chromitowo-magnezytowe materiały ogniotrwałe	20
3.1. Przedmiot badań	20
3.2. Metodyka badań	21
3.3. Badania chemiczne	21
3.3.1. Omówienie wyników	22
3.4. Badania mikroskopowe	24
3.4.1. Omówienie wyników badań mikroskopowych	30
3.5. Mikroanaliza rentgenograficzna	32
3.6. Badania składu fazowego materiałów ogniotrwałych	34
3.6.1. Omówienie wyników analizy fazowej	34
4. Uwagi końcowe	36
5. Literatura	43

1. WSTĘP

Hutnictwo miedzi zajmuje obecnie ozołową pozycję w polskiej metalurgii metali nieżelaznych. Bazę surowcową stanowią dolnośląskie rudy miedziowe zawierające głównie związki o charakterze siarczkowym. Rudy wzbogacone są flotacyjnie, a uzyskiwane koncentraty miedziowe zawierające około 20% Cu stanowią surowiec dla przemysłu hutniczego. W technologii otrzymywania miedzi wyróżnić można kilka etapów, a mianowicie: wytop kamienia miedziowego, konwertowanie kamienia miedziowego, rafinację ogniową miedzi konwertorowej i elektorafinację miedzi anodowej. Końcowym produktem jest miedź katodowa o wysokim stopniu czystości, którą przetapia się i odlewa w odpowiednie formy.

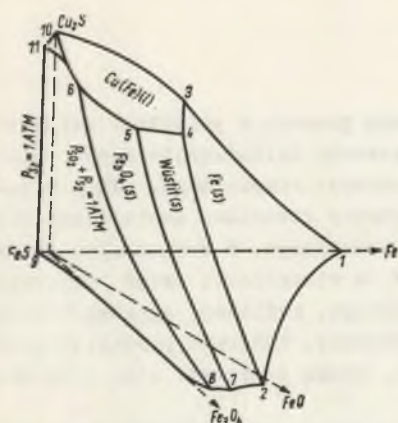
Dynamiczny rozwój polskiego przemysłu miedziowego wymaga ciągłego doskonalenia wszystkich ogniw procesu technologicznego. Konwertowanie kamienia miedziowego polegające na selektywnym utlenianiu siarczków miedzi i żelaza tlenem powietrza i prowadzące do powstania miedzi wolnej jest procesem skomplikowanym. Złożoność składu kamienia miedziowego jest przyczyną tego, że mechanizm reakcji zachodzących w tym procesie jest ciągle jeszcze przedmiotem licznych badań.

Zespół reagentów stanowiący kąpiel konwertorową jest układem wieloskładnikowym i wielofazowym. W pierwszym przybliżeniu można rozpatrywać ten układ jako układ złożony z pięciu składników: Cu - Fe - S - O - SiO₂. Ponieważ zawartość SiO₂ w kamieniu znajdującym się w równowadze z żużlem nasyconym SiO₂ wynosi < 0,5%, można wprowadzić i dalsze przybliżenie i rozpatrywać układ jako ostroskładnikowy Cu - Fe - S - O. Przedstawiony na rys. 1 izotermiczny model tego układu podany przez Rosenqvista i Hartviga jest niedostatecznie zbadany [4].

Do zbudowania kompletnego modelu izotermicznego muszą być zebrane dane przede wszystkim o trójskładnikowych układach Cu-Fe-S, Fe-S-O, Cu-S-O, Cu-Fe-O. Układy te są przedmiotem wielu badań uwzględniających aktywności poszczególnych składników [2,3,4,5,6]. Wykres aktywności żelaza w układzie Cu-Fe-S przedstawiono na rys. 2 [7].

Układ rzeczywisty znacznie odbiega od izotermicznego modelu opisującego stan równowagi zarówno pod względem ilości składników, ilości faz, jak również parametrów zewnętrznych (p, T, x_n). W reaktorze rzeczywistym nie dochodzi do ustalenia się stanu równowagi, a poszczególne fazy znajdują się w ciągłym ruchu. Wpływa na to przebieg reakcji podstawowych oraz wywołuje szereg reakcji ubocznych zmieniających obraz procesów głównych.

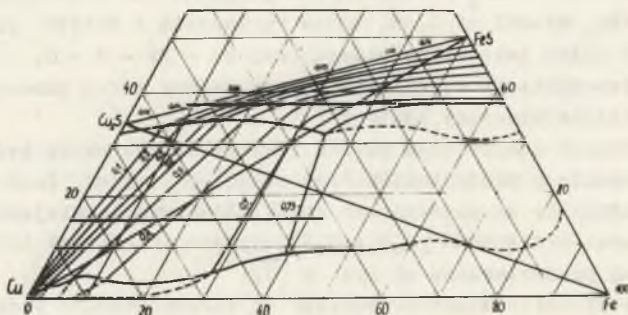
Ooena procesu konwertorowania kamienia miedzowego wymaga zatem szeregu zróżnicowanych badań określających właściwości układu.



Rys. 1. Izotermiczny model układu Cu-Fe-S-O w temp. 1473 K
 Obszar 1-2-3-4: nasylenie stopu żelazem, Obszar 2-4-5-7: nasylenie stopu wistytem, Obszar: 5-6-7-8: nasylenie stopu magnezylem, Obszar 3-4-5-6-10: nasylenie stopu mieszaniną Cu+Fe, Obszar 6-8-9-11: ciśnienie równowagowe $p_{SO_2} + p_{S_2} = 1 \text{ atm}$, Obszar 10-11-6: ciśnienie równowagowe 1 atm

Utlenianie kamienia miedzowego prowadzi się w konwertorach miedzowych, które pracują w sposób okresowy. Wskaźniki techniczno-ekonomiczne procesu konwertorowania zależą w dużej mierze od właściwego wykorzystania reaktora. Konieczność remontów konwertorów miedzowych spowodowana jest najoczęściej zużyciem się ich obmurza ogniotrwałego. Stopień zużycia materiałów ogniotrwałych w polskim przemyśle miedzowym jest ciągle jeszcze zbyt wysoki w porównaniu ze wskaźnikiem notowanym w innych krajach. Wyłania się stąd konieczność podejmowania różnorodnych prac, których celem jest poprawienie istniejącego stanu rzeczy.

Jako obmurza ogniotrwałe konwertorów miedzowych stosuje się zasadome materiały ogniotrwałe różnego rodzaju, a mianowicie: magnezytowo-chromitowe, chromitowo-magnezytowe, peryklazowo-spinelowe, wypalane, topione, odlewane itp. Obmurza ogniotrwałe polskich konwertorów



Rys. 2. Aktywność Fe w układzie Cu-Fe-S w temp. 1530 K

miedzowych stanowią najoczęściej materiały chromitowo-magnezytowe importowane typu Ankrom D-6 oraz materiały krajowe typu CM-1, CM-2. Panujące w konwertorach warunki technologiczne jak: wysoka temperatura, jej zmiany, znaczne naprężenia termiczne, a także powstające agresywne oście produkty reakcji, głównie tlenek miedzawy, siarczek miedzawy, siarczek

żelazawy oraz niskotopliwe krzemiany żelaza stwarzają trudne warunki pracy materiałów ogniotrwałych, które ulegają przedwczesnemu zużyciu. Zjawisko to jest bardzo złożone, więc zmiany zachodzące w materiałach ogniotrwałych są wypadkowym efektem wielu czynników działających równocześnie, a uchwycenie ilościowego udziału poszczególnych czynników powodujących zużycie obmurza ogniotrwałego konwertora jest trudne.

Proces zużywania ogniotrwałych obmurzy konwerterów miedziowych był przedmiotem licznych badań uwzględniających różne aspekty tego zagadnienia.

Stwierdzono [8,9,10], że w warunkach utleniania siarczków miedzi i żelaza peryklaz posiada większą zdolność reakcyjną niż spinel ohromowy. Ustalono również [11,12], że związki i roztwory stałe tlenków miedzi z tlenkiem chromu są trwalsze niż związki i roztwory stałe tlenków magnezu w szerszym zakresie temperatur, co przemawia za większą przydatnością materiałów ohromitowo-magnezytowych niż materiałów magnezytowych.

Wiadomo jednak [13], że rozpuszczalność tlenku chromu w peryklazie w znacznym stopniu zależy od temperatury, a zatem zmiany jej mogą być przyczyną pęknięcia kształtek. Znany jest fakt, że stopy krzemianowe wzbogacają materiał ogniotrwały w fazy łatwotopliwe, a nierówność stref koncentracji krzemianów [14] jest podstawową przyczyną niszczenia materiału ogniotrwałego. Obecnie przeważa jednak pogląd [15], że największe zużycie materiałów ogniotrwałych następuje w drugim okresie konwertorowania kamienia miedziowego, kiedy żużel nie wchodzi w skład kąpieli konwertorowej. Tlen powoduje utlenianie miedzi wchłoniętej przez materiał ogniotrwały do tlenków, co związane jest ze znacznym zwiększeniem objętości wchłoniętej masy [16] i późnieniem obmurzy ogniotrwałych.

Wykazano również [17], że tlenki cynku i ołowiu tworzą z tlenkiem magnezu i chromu nietrwałe połączenia, a tlenek cynku związany w krzemianach reaguje z forsterytem tworząc roztwory stałe i nieskotoplową eutektykę [18]. Badania zużytych obmurzy ogniotrwałych konwerterów miedziowych wykazały w nich obecność arsenu i antymonu [19].

Rozpatrywanie procesu konwertorowania kamienia miedziowego, w aspekcie zjawisk zachodzących między kąpielą konwertorową a materiałem ogniotrwałym, winno uwzględniać procesy chemiczne oraz procesy powierzchniowe biegnące na granicy faz: materiał ogniotrwały/kąpiel konwertorowa. O przebiegu zjawisk powierzchniowych decydują przede wszystkim takie właściwości faz ciekłych jak: napięcie powierzchniowe, lepkość, gęstość, zwilżalność oraz stałych przez ciecz oraz cechy materiału ogniotrwałego zależne od rodzaju składników i tekstury wyrobu.

Fizyko-chemiczne właściwości składników kąpieli konwertorowej w wysokiej temperaturze są do tej pory niedostatecznie przebadane, a dane literaturowe podawane przez różnych autorów wykazują duże rozbieżności [20, 21, 22, 23]. Dotychczasowe prace obejmujące zagadnienia trwałości obmurzy ogniotrwałych konwerterów miedziowych dotyczą przede wszystkim chemizmu procesów zachodzących między tlenkami ceramicznymi a związkami miedzi i

żelaza. Mało natomiast jest danych wyjaśniających charakter zużywania się obmurzy ogniotrwałych konwertorów miedziowych w oparciu o fizykochemię powierzchni. W związku z tym za celowe uznano zbadanie właściwości poszczególnych substancji oraz podjęcie próby interpretacji mechanizmu procesów na granicy fazy ciekłej i materiału ogniotrwałego.

Warunkiem koniecznym przemian między reagentami w układzie heterogenicznym jest występowanie powierzchni wspólnej między poszczególnymi substancjami. Wielkość, rodzaj i charakter powierzchni granicznej w dużej mierze decydują o przebiegu zjawisk zachodzących na granicy faz.

Rozpatrywany układ należy zaliczyć do układów heterogenicznych. A zatem powierzchnia graniczna między reagentami odgrywa dominującą rolę w przebiegu zjawisk zachodzących na granicy faz. Wielkość, rodzaj i charakter powierzchni granicznej zależy od fizykochemicznych właściwości materiału ogniotrwałego oraz odpowiednich faz ciekłych. Celem pracy było podjęcie próby interpretacji zużywania się obmurzy ogniotrwałych konwertorów miedziowych pod wpływem wnikania do nich fazy ciekłej.

W związku z tym plan obejmował:

1. ustalenie głębokości wnikania poszczególnych cieczy w materiały ogniotrwałe,
2. obliczenie maksymalnej głębokości wnikania poszczególnych faz w kapilary materiału ogniotrwałego w warunkach równowagi kapilarnej.

Celem zrealizowania tego programu koniecznym było wyznaczenie niektórych fizykochemicznych właściwości układu. Koniecznym było również prześledzenie przebiegu procesu wnikania stopniowych substancji czystych i produktów technicznych w materiały ogniotrwałe co przeprowadzono stosując badania chemiczne, mikroskopowe i fazowe.

2. ROZWAŻANIA NAD WNIKANIEM CIECZY W MATERIAŁY OGNIOTRWAŁE

Materiał ogniotrwały jako ciało porowate można z punktu widzenia teoretycznego traktować jako układ równoległych kapilar. Rozpatrując wnikanie cieczy w materiały ogniotrwałe można wykorzystać zależności matematyczne opisujące zjawiska kapilarne, przy czym należy wyróżnić dwie możliwości:

1. ciecz nie wnika w pory między ziarnami materiału ogniotrwałego
2. ciecz wnika częściowo w pory i zaczyna w nich płynąć przesączając się przez pory między ziarnami.

Granicą matematyczno-fizyczną między tymi możliwościami jest tzw. ciśnienie wnikania, rozumiane jako ciśnienie potrzebne do wpenięcia cieczy w kapilarę.

Dla kierunku poziomego ciśnienie kapilarne cieczy jest opisane równaniem Jounge i Laplace'a [24]

$$P_k = \frac{2\delta \cos \theta}{r}, \quad (1)$$

gdzie

- P_k - ciśnienie kapilarne cieczy,
- δ - napięcie powierzchniowe na granicy ciecz-gaz,
- r - promień kapilary,
- θ - kąt zwilżania materiału ogniotrwałego przez ciecz.

Przy zwilżaniu ujemnym materiału ogniotrwałego przez fazę ciekłą ($\theta > 90^\circ$) ciśnienie kapilarne cieczy jest mniejsze od ciśnienia hydrostatycznego. Działa ono jako siła odpychająca utrudniająca wnikanie fazy ciekłej w niezwilżalne przez ciecz szczeliny, pory i kapilary materiału ogniotrwałego.

Przy zwilżaniu dodatnim ($\theta < 90^\circ$) ciśnienie kapilarne jest także większe od ciśnienia hydrostatycznego, ułatwiając wnikanie fazy ciekłej w pory i kapilary materiału ogniotrwałego.

Opisując wnikanie fazy ciekłej w kapilary materiału ogniotrwałego opar to się na następujących założeniach [25]:

1. W przygranicznej warstwie fazy ciekłej szybkość zmian wszystkich wielkości w kierunku prostopadłym do powierzchni materiału ogniotrwałego jest duża w porównaniu z szybkością zmian w kierunku stycznym.
2. Ruch cieczy w kapilarze jest na tyle wolny, że niestacjonarny proces ruchu może być opisany przez prawa ruchu stacjonarnego. Przy małych szybkościach ruch cieczy ma charakter laminarny.

3. Ciecz przesuwana się w kapilarze w jednym kierunku. Ruch wirowy cieczy pominięto.
 4. Średnica kapilary jest znacznie mniejsza od jej długości. Przy zachowaniu tego warunku można pominąć wpływ krzywizny powierzchni strugi cieczy na charakter ruchu cieczy.
 5. Na powierzchni cieczy wypełniającej kapilary działa ciśnienie kapilarne określone równaniem (1).
 6. Temperatura poruszającej się cieczy jest równa temperaturze kapilary.
- Przyjęte założenia pozwalają zastosować dla obliczenia szybkości wnikania metali w kapilary równanie Poiseuille'a

$$v = \frac{1}{8\eta} \frac{\partial p}{\partial x} r^2, \quad (2)$$

gdzie

$\frac{\partial p}{\partial x}$ - gradient ciśnienia w poruszającym się w kapilarze metalu o lepkości η .

Wykorzystując to równanie autor [25] wyprowadził następujący wzór na szybkość wnikania metalu w kapilary

$$v = \frac{1}{8\eta} \frac{\frac{2\delta}{r} \cos \theta - \rho g x}{h} r^2, \quad (3)$$

gdzie

x - długość kapilary

ρ - gęstość metalu

h - max wysokość poziomu metalu w kapilarze.

Ponieważ kapilary materiału porowatego mają różne przekroje, autor wprowadził [25] do tego wzoru poprawkę. Badania mikroskopowe wykazały, że zmienność przekroju kapilary w pierwszym przybliżeniu da się opisać równaniem sinusoidy o okresie λ

$$r = \alpha + \beta \sin(\gamma h), \quad (4)$$

gdzie

$$\alpha = \frac{1}{2} (r_1 + r_2), \quad \beta = \frac{1}{2} (r_1 - r_2), \quad \gamma = \frac{2\pi}{\lambda}$$

r_1 i r_2 - max i min promień kapilary.

Podstawiając do wzoru (3) zależność (4) otrzymujemy dla warunków równowagi równość

$$\frac{2\delta \cos \theta}{\alpha + \beta \sin(\gamma h)} - \rho g h = 0. \quad (5)$$

Równość ta jest słuszna dla różnorodnych wielkości "h", przy czym wszystkie rzeczywiste dodatnie wielkości mieszczą się w przedziałach

$$h_{\min} \leq h \leq h_{\max},$$

gdzie

$$h_{\min} = \frac{2\delta \cos \theta}{\rho g} \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (6)$$

$$h_{\max} = \frac{2\delta \cos \theta}{\rho g} \frac{1}{\alpha - \beta}. \quad (7)$$

Zmiana głębokości wnikania fazy ciekłej, czyli histereza wnikania zależy od właściwości materiału ogniotrwałego (wielkości porów i ich kształtu).

Histereza wnikania zwiększa się przy zmniejszeniu rozmiarów porów, a zatem głębokość wnikania fazy ciekłej w pory materiału ogniotrwałego może zwiększyć się w przypadku stosowania materiału drobnoziarnistego [26].

Ruch fazy ciekłej w porach materiału ogniotrwałego w granicach $h_{\min} \leq h \leq h_{\max}$ zachodzi skokowo z zatrzymaniem w wąskich częściach kapilar. Dla kontynuowania ruchu po zatrzymaniu niezbędne jest działanie zewnętrzne, np. dodatkowe zewnętrzne ciśnienie na ciecz. W wyniku tego działania ciecz przechodzi do szerszej części kapilary i ponownie zatrzymuje się w następnym zwężeniu. Czas wnikania τ cieczy w kapilarze oddaje równanie

$$\tau = \frac{4\eta b^2}{\delta r \cos \theta}, \quad (8)$$

gdzie

η - lepkość.

Czas ruchu fazy ciekłej w pionowej kapilarze jest wielkością skończoną. Zależy od lepkości, napięcia powierzchniowego, wielkości porów w materiale ogniotrwałym i kąta zwilżania [25].

Szybkość wnikania dla kapilar poziomych opisuje zależność podana przez Washburna [24]

$$v = \frac{r \delta \cos \theta}{4 d \eta}, \quad (9)$$

gdzie

d - głębokość przenikania.

Wykorzystanie równań związanych z prawem wnikania cieczy w kapilary wymaga znajomości napięć powierzchniowych faz ciekłych, kątów zwilżania faz stałych przez ciekłe, lepkości i gęstości cieczy oraz promieni kapilar.

Właściwości fizyko-chemiczne substancji występujących w procesie konwertowania kamienia miedziowego nie zostały do tej pory dostatecznie rozpoznane. W szczególności wartości liczbowe napięć powierzchniowych związków miedzi i żelaza podawane w literaturze różnią się znacznie między sobą. Stąd konieczne jest przeprowadzenie badań ustalających właściwości powierzchniowe związków chemicznych i mieszanin stanowiących kąpiel konwertorową.

2.1. Badania fizyko-chemicznych właściwości faz ciekłych i stałych

2.1.1. Badania napięcia powierzchniowego

Podczas konwertowania kamienia miedziowego występują następujące substancje: siarczek miedziawy, siarczek żelazawy, tlenek miedziawy, miedź i żużel konwertorowy.

W konwertorze miedziowym zawsze występuje mieszanina przynajmniej dwóch głównych składników reakcyjnych. Z tego względu konieczna jest znajomość nie tylko właściwości każdego składnika, lecz stwierdzenie wpływu składu mieszanin na ich napięcia powierzchniowe.

Skład kąpielii konwertorowej rzeczywistej jest znacznie bardziej złożony, z uwagi na występowanie licznych domieszek w surowcach. Ilościowy udział poszczególnych domieszek nie jest zbyt duży, jednakże wiadomo, że niektóre z nich biorą czynny udział we wnikaniu do obmurzy ogniotrwałych konwertora [17,18,19]. Badania napięć powierzchniowych przeprowadzono dla faz ciekłych jednoskładnikowych, dwuskładnikowych i wieloskładnikowych stanowiących rzeczywisty produkt przemysłowy.

Przeprowadzone badania objęły:

- pomiary napięć powierzchniowych miedzi, siarczku miedziawego oz.d.a. siarczku żelazawego oz.d.a. żużła (żużel sporządzono syntetycznie [27])
- pomiary napięć powierzchniowych składników topu konwertorowego a mianowicie kamienia miedziowego, białego natu, miedzi konwertorowej, żużła konwertorowego. Materiały te pobrano z konwertora Nr 4 Huty Miedzi "Głogów",

c) ustalenie wpływu składu mieszanin dwuskładnikowych na ich napięcia powierzchniowe. Badano mieszaniny: siarczku miedziowego i siarczku żelazowego, miedzi i siarczku miedziowego oraz miedzi i tlenku miedziowego.

2.1.1.1. Metodyka badań

Pomiary napięcia powierzchniowego prowadzono metodą leżącej kropli przy zastosowaniu wysokotemperaturowego mikroskopu typu MH 02 firmy Carl Zeiss Jena [28,29]. Badaną substancję formowano w pastylki, osadzano na podkładce grafitowej i umieszczano w piecu przez który przepływał strumień osuszonego i oczyszczonego argonu. Pomiary przeprowadzono przy wzrastającej temperaturze a kształt kropli utrwalano fotograficznie. Napięcie powierzchniowe obliczano stosując metodę Chantadze i Onikaszwilli [31]. Dla każdej substancji przeprowadzono trzy pomiary, z których obliczano średnią wartość.

2.1.1.2. Wyniki pomiarów

Wartości liczbowe napięć powierzchniowych badanych cieczy przedstawiono w tablicach 1 i 2.

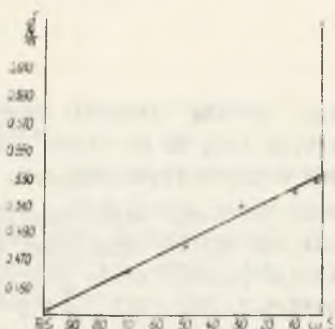
Tablica 1
Napięcie powierzchniowe substancji czystych, temperatura pomiaru 1573 K, podkładka grafitowa, atmosfera Ar

Nazwa substancji	δ [N/m]
miedź czysta Cu	1,410
Cu ₂ S	0,534
Cu ₂ O	0,510
FeS	0,433
żużel syntet. (FeO) ₂ SiO ₂	0,204
mieszanina 70% Cu ₂ S+30% FeS	0,530

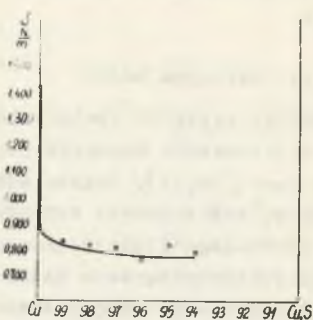
Tablica 2
Skład chemiczny i napięcie powierzchniowe produktów technicznych. Temperatura pomiaru 1573 K, podkładka grafitowa, atmosfera Ar

Produkt	Skład chemiczny w % wag			δ [N/m]
	Cu	Fe	S	
kamień miedz.	58,07	15,07	19,99	0,371
biały mat	70,76	5,64	14,84	0,385
miedź konwert.	98,51	ślady	0,017	0,740
żużel konwert.	9,16	49,31	0,72	0,407

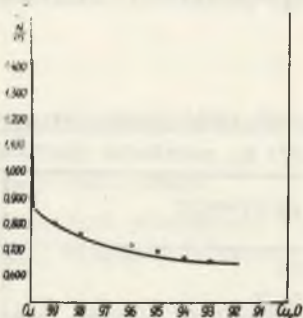
Wpływ stężenia mieszanin na ich napięcia powierzchniowe przedstawiają rys. 3-5.



Rys. 3. Napięcie powierzchniowe mieszanin Cu_2S-FeS . Temperatura 1573 K, płytka grafitowa, atmosfera Ar



Rys. 4. Wpływ stężenia Cu_2S w mieszaninie $Cu-Cu_2S$ na napięcie powierzchniowe. Temperatura 1573 K, atmosfera Ar



Rys. 5. Zależność napięcia powierzchniowego mieszaniny $Cu-Cu_2O$ od stężenia Cu_2O . Temperatura 1573 K, atmosfera Ar

2.1.1.3. Omówienie wyników pomiarów napięć powierzchniowych

Napięcia powierzchniowe badanych czystych związków ohemicznych i syntetycznych mieszanin posiadają zbliżone wartości liczbowe zawarte w granicach od 0,204 N/m do 0,534 N/m. Zmierzone napięcia powierzchniowe miedzi czystej jest znacznie wyższe i wynosi 1,410 N/m. Krzywe obrazujące wpływ stężenia miedziowego i tlenku miedziowego na napięcia powierzchniowe miedzi charakteryzują się znacznym spadkiem szczególnie w zakresie małych stężeń. Kształt obu krzywych jest podobny. Napięcia powierzchniowe badanych produktów technicznych odbiegają od wartości odpowiadających im substancji czystych i na ogół są od nich niższe. Szczególnie dużą różnicę

wykazuje miedź konwertorowa ($\delta = 0,740 \text{ N/m}$) i miedź czysta ($\delta = 1,410 \text{ N/m}$), co spowodowane jest obecnością siarczku i tlenku miedziowego w miedzi czarnej.

2.1.2. Badania zwilżalności tlenków ceramicznych przez fazy ciekłe

Podstawowymi składnikami obmurzy ogniotrwałych konwertorów miedziowych są: tlenek magnezu i tlenek chromu. Oba te związki są w różnym stopniu zwilżane przez składniki kąpieli konwertorowej, co określone jest kątem zwilżania [23,30].

W związku z tym przeprowadzono pomiary zwilżalności tlenków magnezu i chromu przez miedź, siarczek i tlenek miedziawy, siarczek żelazawy oraz mieszaninę siarczoków żelaza i miedzi. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 1613 K w atmosferze argonu na podkładkach:

1. wykonanych z syntetycznego dobrze spiezonego japońskiego klinkieru magnetyzowanego o porowatości 6%,
2. formowanych i spiekanych z proszku magnezytowego i porowatości 16%,
3. formowanych z nieco zredukowanego spiezonego proszku tlenku chromu o porowatości 16%.

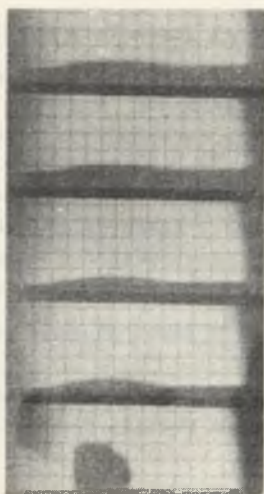
Wyniki pomiarów przedstawiono w tabelicy 3.

Tablica 3

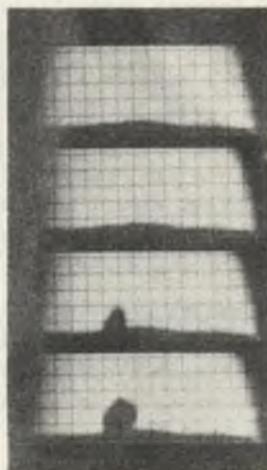
Wartości kątów zwilżania tlenków magnezu i chromu przez różne ciecze

Faza stała	Faza ciekła	Kąt zwilżania θ
spieczony japoński klinkier magnezytowy o porowatości 6%	Cu	43°40'
	Cu ₂ S	38°10'
	Cu ₂ O	0
	FeS	38°50'
	70% Cu ₂ S+30% FeS	37°30'
spieczony proszek magnezytowy o porowatości 16%	Cu	40°10'
	Cu ₂ S	31°00'
	Cu ₂ O	0
	FeS	32°10'
	70% Cu ₂ S+30% FeS	33°40'
spieczony tlenek chromu o porowatości 16%	Cu	49°50'
	Cu ₂ S	43°10'
	Cu ₂ O	0
	FeS	46°20'
	70% Cu ₂ S + 30% FeS	39°20'

Całkowitą zwilżalność tlenków magnezu i chromu przez stopiony Cu_2O obrazują rys. 6 i 7.



Rys. 6. Ciekły Cu_2O na podkładce z syntetycznego dobrze spiezonego japońskiego klinkieru magnezytowego



Rys. 7. Ciekły Cu_2O na podkładce ze spiezonego proszku Cr_2O_3 o porowatości 16%

2.1.2.1. Omówienie wyników

Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że badane fazy ciekłe zwilżają tlenki ceramiczne. Wyluczając z rozważań tlenek miedziawy wykazano, że największą odporność na zwilżanie badanymi cieczami wykazuje tlenek chromu, a w następnej kolejności japoński klinkier magnezytowy i spieczony tlenek magnezu. Badane tlenki są najtrudniej zwilżane przez miedź. Całkowitą zwilżalność względem badanych tlenków wykazuje stopiony tlenek miedziawy, przy czym należy podkreślić, że szybkość rozlewania się tej cieczy na powierzchni materiałów ogniotrwałych jest tak duża, że nie można zauważyć nawet zarysów kropli.

2.2. Obliczenia głębokości wnikania cieczy w porowate tlenki ceramiczne

Przeprowadzone pomiary napięć powierzchniowych, lepkości cieczy oraz kątów zwilżania tlenków magnezu i chromu przez te cieczce, pozwoliły na obliczenie w oparciu o wzory 6,7,9 przebiegu wnikania faz ciekłych w porowate materiały ogniotrwałe. Do obliczeń przyjęto dwie wartości promieni kapilar $45\ \mu$ i $100\ \mu$ [33]. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelicy 4.

Tablica 4

Głębokość i szybkość wnikania cieczy w porowate tlenki magnezu i chromu

Faza stała	Faza ciekła	Nap. pow. δ [N/m]	Kąt zwilżania θ	Gęstość [kg/m ³]	Lepkość [Ns/m ²]	Wnikania		Szybkość wnikania cieczy V [m/s]
						Głębokość h_{\max} [mm]	h_{\min} [mm]	
MgO 16% porowatości	Cu	1,410	40°10'	8,15	3,187	588	264	32
	Cu ₂ S	0,534	31°00'	5,18	3,500	400	180	18
	Cu ₂ O	0,510	0°00'	5,30	-	420	196	-
	FeS	0,433	32°10'	3,80	2,300	436	196	20
	70% Cu ₂ S+30% FeS	0,530	33°40'	4,60	2,900	434	195	19
Klinkier magnezytowy 6% porowatości	Cu	1,410	43°40'	8,15	3,187	567	255	31
	Cu ₂ S	0,534	38°10'	5,18	3,500	363	162	20
	Cu ₂ O	0,510	0°00'	5,30	-	436	196	-
	FeS	0,433	38°50'	3,80	2,300	402	181	20
	70% Cu ₂ S+30% FeS	0,530	37°30'	4,60	2,900	414	186	19
Cr ₂ O ₃ 16% porowatości	Cu	1,410	49°50'	8,15	3,187	507	228	31
	Cu ₂ S	0,534	43°10'	5,18	3,500	341	153	18
	Cu ₂ O	0,510	0°00'	5,30	-	430	193	-
	FeS	0,433	46°20'	3,80	2,300	356	160	12
	70% Cu ₂ S + 30% FeS	0,530	39°20'	4,60	2,900	403	181	19

2.2.1. Omówienie wyników obliczeń

Przeprowadzone obliczenia wykazały, że po ustaleniu równowagi głębokości napełnienia kapilar fazą ciekłą zawiera się w granicach 172–252 mm, w przypadku kapilary o promieniu $r = 100 \mu$ i 381–563 mm w przypadku kapilary o promieniu $r = 45 \mu$. Z obliczeń szybkości napełnienia kapilar wynika, że czas ustalenia się równowagi wynosi 3–10 s. Zmiana kątów zwilżania tlenków ceramicznych przez ciecz nie wpływa w dużym stopniu na wysokość słupa cieczy w kaliparze, np. kąt zwilżania tlenku magnezu siarczkiem żelazawym wynosi $32^{\circ}10'$, a kąt zwilżania tlenku chromu siarczkiem żelazawym wynosi $46^{\circ}20'$, podczas gdy głębokości wypełnienia kapilar wynoszą odpowiednio 222 mm i 182 mm. Różnica kątów zwilżania tlenku magnezu i tlenku chromu wynosi $14^{\circ}10'$, a różnica głębokości wypełnienia kapilary ciekłym siarczkiem żelaza wynosi 40 mm.

Powyższe wyniki dotyczą trzech materiałów ogniotrwałych, a mianowicie: spieczonego proszku tlenku magnezu o porowatości ok. 16%, spieczonego syntetycznego japońskiego klinkieru magnezytowego o porowatości 6% i spieczonego nieco zredukowanego proszku tlenku chromu o porowatości 16%. Głębokość wnikania badanych substancji w pory spieczonego tlenku magnezu o porowatości 16% zawiera się w granicach 434–563 mm dla kapilar o promieniu $r = 45 \mu$ i 195–252 mm dla kapilar o promieniu $r = 100 \mu$. Mniejsze wartości wysokości słupa cieczy wypełniającego kapilarę uzyskuje się na japońskim klinkierze magnezytowym o porowatości 6%. Wynoszą one dla kapilar o promieniu $r = 45 \mu$ 414–513 mm, a dla kapilar o promieniu $r = 100 \mu$ 186–229 mm. Najmniejszą zdolność wnikania wykazują wszystkie substancje w przypadkach spieczonego tlenku chromu. Wysokości słupów cieczy wypełniające kapilary o promieniu $r = 45 \mu$ zawierają się w granicach 381–490 mm, a dla kapilar o promieniu 100μ 172–215 mm.

Z obliczeń tych wynika, że zdolność infiltracji badanych substancji jest największa w przypadku tlenku magnezu, a najmniejsza w przypadku tlenku chromu. Różnice głębokości infiltracji cieczy w spieczonych porach tlenku magnezu i w japońskim spieczonym klinkierze magnezytowym są nieznaczne.

Rozpatrując zdolność wnikania poszczególnych substancji w dany materiał ogniotrwały można je uszeregować według malejącej głębokości wypełnienia kapilar następująco:

dla spieczonego tlenku magnezu – Cu, FeS, Cu_2O , Cu_2S , mieszanina 70% Cu_2S i 30% FeS;

dla japońskiego klinkieru magnezytowego – Cu, Cu_2O , FeS, mieszanina 70% Cu_2S i 30% FeS;

dla spieczonego Cr_2O_3 – Cu_2O , Cu, FeS, Cu_2S , mieszanina 70% Cu_2S i 30% FeS.

Na uwagę zasługuje fakt, że mimo dużej różnicy kątów zwilżania poszczególnych materiałów ogniotrwałych przez miedź ($\theta = 40^{\circ}50'$) tlenek miedzia-

wy Cu_2O ($\theta = 0^\circ$), miedź wykazuje największą zdolność infiltracji i dopiero po osiągnięciu dużego kąta zwilżania Cr_2O_3 przez miedź ($\theta = 49^\circ 50'$) większą głębokość zwilżania wykazuje tlenek miedziawy.

Na dużą zdolność wnikania miedzi w kapilary wpływa wysokie napięcie powierzchniowe tej substancji. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że w przypadku cieczy zwilżających ciała stałe o budowie kapilarnej zmniejszenie kąta zwilżania powoduje przede wszystkim zwilżanie powierzchni zewnętrznej ciała stałego, a w mniejszym stopniu wpływa na zwilżanie kapilar. O wciąganiu cieczy do kapilar decyduje głównie napięcie powierzchniowe, gęstość i lepkość cieczy.

Obliczenia wykazały również, że po ustaleniu się równowagi między fazą ciekłą a materiałem ogniotrwałym nastąpi całkowite napełnienie kapilar otwartych.

Symbol	Wartość	Wartość
$\sigma_{\text{Cu}_2\text{O}}$	1720	
$\sigma_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	1700	
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$	1500	
$\sigma_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	1400	
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$	1300	
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$	1200	
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$	1100	
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$	1000	
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$	900	
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$	800	
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$	700	
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$	600	
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$	500	
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$	400	
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$	300	
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$	200	
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$	100	
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$	0	

3. BADANIA NAD WNIKANIEM KĄPIELI KONWERTOROWEJ W CHROMITOWO-MAGNEZYTOWE MATERIAŁY OGNIOTRWAŁE

Jako obmurza ogniotrwałe konwertorów miedziowych stosuje się chromitowo-magnezytowe materiały ogniotrwałe. Celem ustalenia przebiegu wnikania poszczególnych związków miedzi i żelaza występujących w procesie konwertowania kamienia miedziowego przeprowadzono próby nasycoania wyrobów chromitowo-magnezytowych substancjami czystymi oraz produktami technicznymi. Nasycone materiały ogniotrwałe poddawano analizie:

- a) chemicznej
- b) mikroskopowej
- c) rentgenograficznej
- d) mikroanalizie elektronowej.

Celem tych badań było porównanie rzeczywistego przebiegu wnikania oleczy w materiały ogniotrwałe z danymi wynikającymi z rozważań teoretycznych. Badano stopień nasycoenia materiału ogniotrwałego poszczególnymi pierwiastkami, rozkład tych pierwiastków, skład fazowy materiału ogniotrwałego po pełnym cyklu produkcyjnym.

3.1. Przedmiot badań

Badaniom poddano wyroby chromitowo-magnezytowe polskie gatunek CM-2 oraz austriackie Ankrom D-6. Właściwości badanych materiałów ogniotrwałych ujęto w tablicy 5.

Tablica 5

Właściwości fizyczne i chemiczne chromitowo-magnezytowych materiałów ogniotrwałych

Oznaczenie skład chemiczny	Rodzaj materiału ogniotrwałego	
	Ankrom D-6	CM (podano dla CM-2)
strata prażenia	0,22%	0,20%
SiO ₂	2,06%	2,35%
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	9,08%	8,50%
Fe ₂ O ₃	9,20%	9,10%
CaO	0,48%	0,80%
MgO	44,15%	42,30%
Cr ₂ O ₃	35,60%	37,30%
porowatość otwarta	19,10%	19,50%
gęstość pozorną	3,23 g/cm ³	3,21 g/cm ³

Jako substancje nasycające stosowano:

- a) substancje czyste: siarczek miedziawy Cu_2S , tlenek miedziawy Cu_2O , miedź Cu , mieszaninę o składzie 70% Cu_2S i 30% FeS , żużel syntetyczny o składzie $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$,
- b) produkty techniczne o składzie podanym w tabelicy 2 dostarczone przez Hutę Miedzi "Głogów", a mianowicie: miedź konwertorową, biały mat, kamień miedziowy, żużel konwertorowy.

Badaniom (b, c, d) poddano także próbki obmurzy ogniotrwałych pobrane z konwertorów Huty Miedzi "Głogów" w czasie ich remontu.

3.2. Metodyka badań

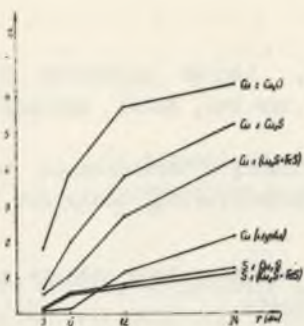
Z badanych wyrobów przygotowano kostki o boku 7 cm. W każdej kostce wywiercono otwór o średnicy $\Phi = 20$ mm i głębokości 35 mm. W tak przygotowanym tyglu umieszczono badaną substancję w postaci stałej, a następnie całość wygrzewano w piecu komorowym w atmosferze argonu w temperaturze 1573 K. Czas nasycania materiałów stopionymi substancjami wynosił 3, 6, 12, 24 dni. Po upływie tego czasu wyjmowano kształtki z pieca, usuwano top z tygla, a materiał ogniotrwały poddawano badaniom. Dla każdej substancji wykonano 4 równoległe próby, z których dwie przeznaczono do badań chemicznych, jedną poddano badaniom mikroskopowym, rentgenograficznymi i mikroanalizie elektronowej a jedną zachowano dla celów kontrolnych.

3.3. Badania chemiczne

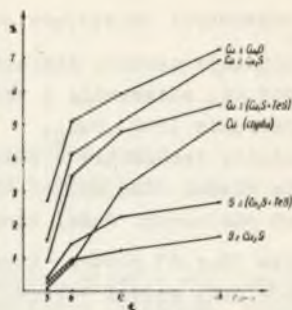
Z czterech analogicznych kształtek 2 przygotowano do analizy chemicznej w taki sposób, że ponownie wiercono w kształtkach otwór większy niż pierwotnie, zbierając w ten sposób warstewkę materiału ogniotrwałego, która uległa nasyceniu. Średnica nowego otworu wynosiła 30 mm, a głębokość 40 mm, czyli grubość zebranej warstwy wynosiła 5 mm.

Obserwacje pionowych przekrojów otworów uformowanych w badanych materiałach ogniotrwałych wykazały, że stopione owoce atakowały równomiernie całą powierzchnię i wnikały w głąb ścian tygla, a zatem taki sposób pobierania próbek do badań chemicznych jest właściwy. Tak pobrane próby uśredniano w moździerzu agatowym dla każdej kształtki osobno, poddawano analizie na miedź, żelazo i siarkę. Każde oznaczenie wykonano z jednej próby trzykrotnie i obliczono średnią. Poza tym dla kontroli wykonywano wrywkowe analizy z próby pobranej z drugiej kształtki.

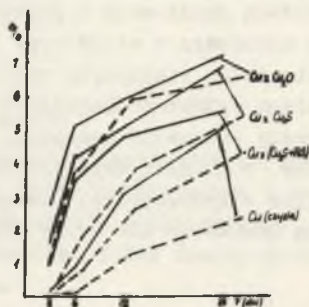
Przebieg procesu wnikania miedzi i siarki w badane materiały ogniotrwałe przedstawiono na rys. 8-10.



Rys. 8. Wpływ czasu na wnikanie miedzi i siarki w wyroby polskie CM-2



Rys. 9. Wpływ czasu na wnikanie miedzi i siarki w wyroby austriackie Ankrom D-6



Rys. 10. Przebieg wnikania miedzi w różne rodzaje chromitowo-magnezytowych materiałów ogniotrwałych

3.3.1. Omówienie wyników

Przeprowadzone analizy chemiczne wykazały, że stopień nasycenia materiału ogniotrwałego miedzią zależy od rodzaju cieczy. Po 24 dniach działania cieczy na polską cegłę chromitowo-magnezytową zawartość miedzi w badanej warstwie materiału wynosiła 5,05% dla czystej miedzi, 6,98% dla siarczku miedziowego i 7,20% dla tlenku miedziowego. Okazało się zatem, że tlenek i siarczki miedziawy nasycają materiał ogniotrwały w większym stopniu niż miedź. Stopień nasycenia materiału ogniotrwałego zależy od czasu działania cieczy na powierzchnię ciała stałego. Dla siarczku i tlenku miedziowego największy wzrost nasycenia zaobserwowano w ciągu pierwszych 6 dni. W dalszych 18 dniach nasycenie miedzią nadal wzrastało, lecz z mniejszą intensywnością. Podczas nasycenia materiału ogniotrwałego miedzią, największy wzrost wnikania cieczy nastąpił między 6 i 12 dniem próby. Po 24 dniach nasycenia materiału ogniotrwałego mieszaniną zawierającą 70% Cu_2S i 30% FeS zawartość miedzi w badanej warstwie wynosiła 5,55%, a więc więcej niż przy nasyceniu czystą miedzią, lecz mniej niż przy nasyceniu czystym Cu_2S .

Zawartość siarki po 24 dniach nasycania materiału ogniotrwałego siarozkiem miedziowym wynosiła 1,75% S, a po nasyceniu mieszaniną zawierającą 70% Cu_2S i 30% FeS po upływie 24 dni stwierdzono w badanej warstwie materiału ogniotrwałego 2,77% S. Można zatem wywnioskować, że siarka zostaje wprowadzona do materiału ogniotrwałego w większym stopniu za pośrednictwem siarozku żelazowego niż za pośrednictwem siarozku miedziowego.

Zawartość żelaza w badanych materiałach ogniotrwałych po 24 dniach nasycenia cieczy wynosiła 0,95% Fe dla mieszaniny 70% Cu_2S i 30% FeS oraz 1,50% Fe dla żużla syntetycznego o składzie $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$.

Podczas nasycania chromitowo-magnezytowych materiałów ogniotrwałych produktami technicznymi najwyższą zawartość miedzi stwierdzono dla kamienia miedziowego, dalej dla białego matu i miedzi konwertorowej. Nasycenie siarką było wyższe pod wpływem działania kamienia miedziowego niż pod wpływem działania białego matu.

Porównując zdolność przenikania miedzi, siarki i żelaza do materiałów ogniotrwałych podczas nasycania ich czystymi cieczami i produktami technicznymi stwierdzono, że produkty techniczne w większym stopniu nasycają materiał ogniotrwały niż odpowiadające im substancje czyste. Badając nasycenie austriackich wyrobów Ankrom D-6 stwierdzono po 24 dniach następujące zawartości miedzi, siarki i żelaza: dla miedzi czystej zawartość Cu wynosiła 2,10%, dla Cu_2S wynosiła 5,19%, dla Cu_2O - 6,32%, a dla mieszaniny 70% Cu_2S i 30% FeS zawartość miedzi wynosiła 4,12%; zawartość siarki pochodzącej z Cu_2S wynosiła 1,26%, a siarki pochodzącej z mieszaniny 70% Cu_2S i 30% FeS - 1,17%; zawartość żelaza pochodzącego z mieszaniny 70% Cu_2S i 30% FeS wynosiła 0,55%, a żelaza pochodzącego z żużla syntetycznego - 0,86%.

Wyroby austriackie wykazały większą odporność na nasycanie fazą ciekłą niż wyroby polskie. Stopień nasycenia wyrobów Ankrom D-6 miedzią pod wpływem działania miedzi czystej był aż o 60% niższy niż dla wyrobów polskich. W przypadku nasycania wyrobów austriackich siarozkiem miedzi i tlenkiem miedziowym różnice te były mniejsze i wynosiły odpowiednio 25% i 13%. Przyczyną takiego zachowania się materiału ogniotrwałego Ankrom D-6 w stosunku do badanych cieczy może być fakt, że o wnikaniu miedzi czystej decydują przede wszystkim cechy fizyczne układu, a wnikanie związków miedzi spowodowane jest również procesami chemicznymi, w których biorą udział składniki materiału ogniotrwałego.

Porównując nasycanie miedzią badanych materiałów ogniotrwałych pod wpływem działania siarozku i tlenku miedziowego stwierdzono, że większe ilości miedzi zostają wprowadzone za pośrednictwem tlenku miedziowego. Z przeprowadzonych badań nie wynika jednak czy przyczyną tego jest większa zdolność reakcyjna tlenku miedziowego z tlenkami ceramicznymi, czy też decyduje o tym skład stechiometryczny związku. Większa odporność wyrobów austriackich niż polskich na działanie badanych cieczy wynika niewątpliwie z różnic w teksturze obu materiałów ogniotrwałych.

Fotografie mikroskopowe 1-4 wyrobów Ankrom D-6 i polskich wyrobów CM-2 uwiadcniają wyraźnie znacznie większą spoiistość i zwartość wyrobów importowanych, w związku z tym oddziaływanie fazy ciekłej na składniki materiału ogniotrwałego jest w dużej mierze utrudnione.

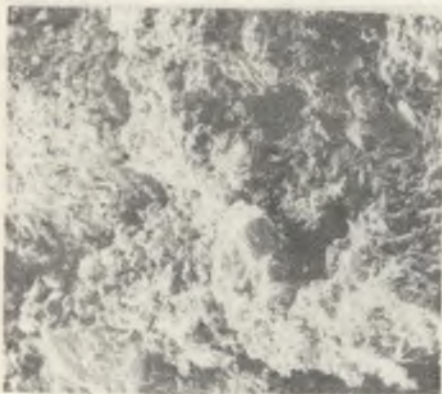
3.4. Badania mikroskopowe

Po wylaniu topu przekrojono kształtki wzdłuż osi pionowej i pobrano próbki, których powierzchnię obserwowano przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego produkcji japońskiej JEOL-JSM-31.

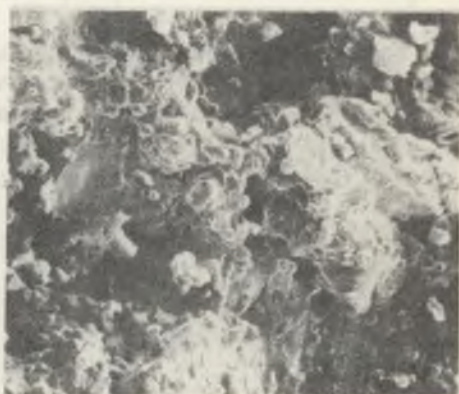
Obserwacje prowadzono w ten sposób, że początkowo w polu widzenia znajdowała się krawędź próbki, a następnie dalsza część cegły nasycona topem, bardziej oddalona od powierzchni graniczącej z fazą ciekłą. Podczas obserwacji stosowano powiększenie 200 i 600 razy. Wybrane fotografie powierzchni materiałów ogniotrwałych przedstawiają zmiany tekstury badanych kształtek zachodzące po nasyceniu ich topem.

1. Kształtka chromitowo-magnezytowa, polska typ CM-2, materiał nienasycony

Duże ziarna forsterytu są otoczone ziarnami spineli chromitowych o zarysach wielokątnych lub wydłużonych. Ziarna peryklazu są zaokrąglone, często oddzielone od masy wiążącej głębokimi szczelinami. Lepszo składa się z masy drobnych spineli, oddzielonych drobnymi lecz wyraźnymi szczelinami, fot. 1 i 2.



Fot. 1. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2, kształtka nowa nie posiadająca kontaktu z cieczą. Fotografie wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 200x



Fot. 2. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2, kształtka nowa nie posiadająca kontaktu z cieczą. Fotografie wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 600x

2. Kształtka austriacka Ankrom D-6, materiał nienasycony

Duże zaokrąglone ziarna peryklazu są otoczone małymi spinelami. Całość posiada strukturę zwartą, prawie zupełnie pozbawioną szczelin. Masa wiążąca oblepia poszczególne ziarna. Wyraźnie widoczne są wtórne spiniele wykształcone na masie wiążącej (fot. 3,4).



Fot. 3. Austriackie wyroby chromitowo-magnezytowe Ankrom D-6, kształtka nowa nie posiadająca kontaktu z cieczą. Fotografję wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 200x



Fot. 4. Austriackie wyroby chromitowo-magnezytowe Ankrom D-6, kształtka nowa nie posiadająca kontaktu z cieczą. Fotografję wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 600x



Fot. 5. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2 nasycone Cu_2S w czasie 6 dni. Warstwa granicząca z cieczą. Fotografję wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 200x



Fot. 6. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2 nasycone Cu_2S w czasie 6 dni. Warstwa granicząca z cieczą. Fotografję wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 600x

3. Kształtka CM-2 nasycona Cu_2S w czasie 6 dni

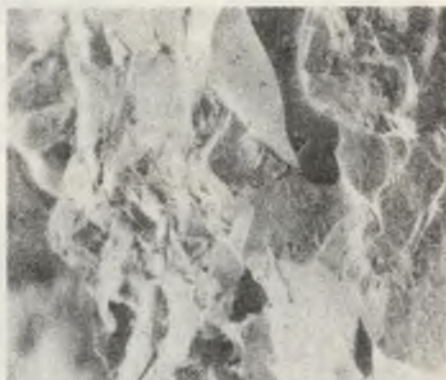
Struktura materiału ogniotrwałego została wyraźnie zmieniona. W warstwie graniczącej z topem znajduje się duża ilość form o zaokrąglonych kulistych kształtach, wśród których widoczne są bipyramidalne ziarna prawdopodobnie Cu_2S oraz zgrupowania spineli o charakterze wtórnym (fot. 5,6)

4. Kształtki nasycone tlenkiem miedziowym w czasie 3 dni, CM-2, Ankrom D-6

Materiał ogniotrwały uległ widocznym deformacjom. Zmniejszyła się znacznie porowatość, zniknęły poszczególne zgrupowania elementów składowych, gdzieś znajdują się pojedynczo rozsiane dość drobne spinela. Charakterystyczne są smugowe ślady uwidaczniające drogę płynnego topu. Głębokość nasycenia materiału Cu_2O jest znaczna i dopiero w dość znacznej odległości od powierzchni roboczej struktura materiału ogniotrwałego posiada cechy pierwotne (fot. 7). Materiał ogniotrwały austriacki również uległ zmianom, jakkolwiek w mniejszym stopniu niż wyroby polskie (fot. 8).



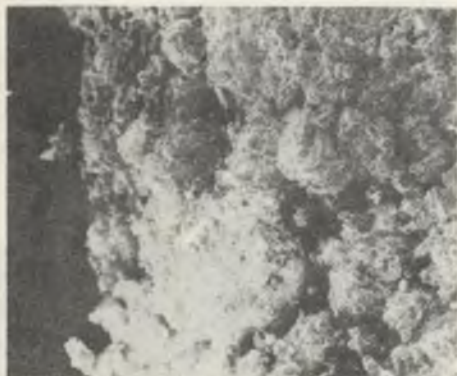
Fot. 7. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2 nasycone Cu_2O w czasie 3 dni. Warstwa granicząca z cieczą. Fotografię wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 600x



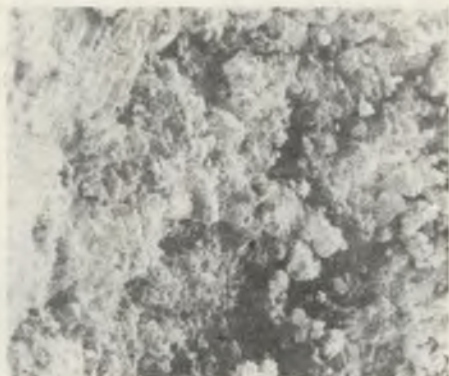
Fot. 8. Austriackie wyroby chromitowo-magnezytowe Ankrom D-6 nasycone Cu_2O w czasie 3 dni. Warstwa granicząca z cieczą. Fotografię wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 600x

5. Kształtka CM-2 nasycona czystą miedzią w czasie 6 dni

Materiał ogniotrwały pozostający w kontakcie z miedzią w mniejszym stopniu uległ zmianie niż poprzednio. Porowatość jest w dalszym ciągu znaczna, dopiero po dłuższym czasie warstwa robocza uległa nasyceniu metalem. Wyraźne są jednak zaokrąglenia ziarn (fot. 9,10).



Fot. 9. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2 nasycone Cu w czasie 6 dni. Warstwa granicząca z odcieżą. Fotografję wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 200x



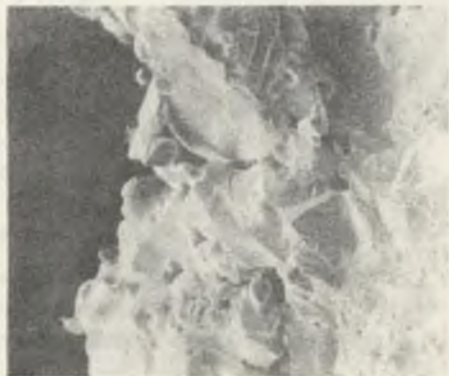
Fot. 10. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2 nasycone Cu w czasie 6 dni. Warstwa odległa od odcieży 0,4-0,9 mm. Fotografję wykonano na mikroskopie skaningowym powiększenie 200x

6. Kształtka CM-2 nasycona mieszaniną 70% Cu_2S i 30% FeS w czasie 12 dni

W warstwie roboczej wyraźne są deformacje, pory i szczeliny częściowo wypełnione fazą szklistą. Wyraźne duże ziarna heksagonalne o przekroju piramidalnym. W głębszych warstwach materiału ogniotrwałego widoczne są nowowysztalzone zgrupowania spineli wtórnych (fot. 11,12).



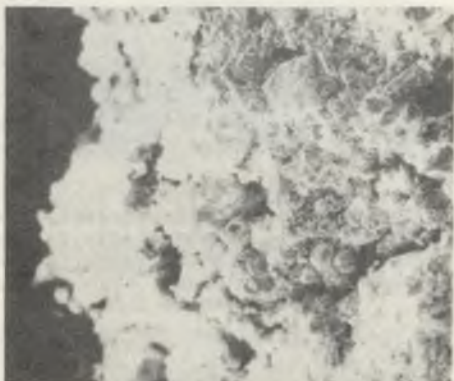
Fot. 11. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2 nasycone mieszaniną 70% Cu_2S i 30% FeS w czasie 12 dni. Warstwa granicząca z odcieżą. Fotografję wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 200x



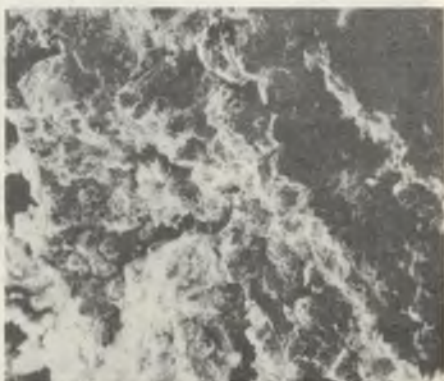
Fot. 12. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2 nasycone mieszaniną 70% Cu_2S i 30% FeS w czasie 12 dni. Warstwa granicząca z odcieżą. Fotografję wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 600x

7. Kształtka CM-2 nasycona fajalitem w osazie 12 dni

Warstwa robocza materiału ogniotrwałego jest nasycona fazą szklistą, jednak na niezbyt wielkich głębokościach. Dopiero po dłuższym osazie nagrzewania zmiany zachodzą również w głębszych warstwach materiału ogniotrwałego. Widoczne są duże ziarna magnezoferrytu, sąsiadujące z drobnymi ugrupowaniami spineli (fot. 13,14).



Fot. 13. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2 nasycone $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ w osazie 12 dni. Warstwa granicząca z cieczą. Fotografię wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 200x



Fot. 14. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2 nasycone $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ w osazie 12 dni. Warstwa odległa od cieczy 0,4-0,9 mm. Fotografię wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 200x

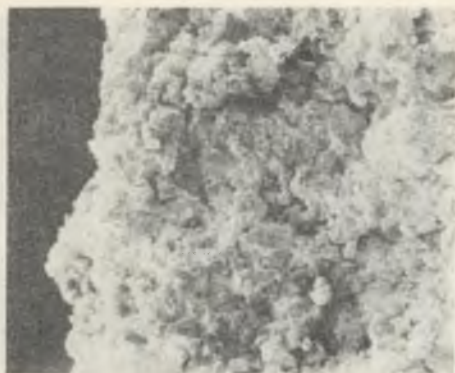
8. Kształtka CM-2 nasycona kamieniem miedziowym w osazie 3 dni

Pory i szczeliny warstwy roboczej zalane całkowicie lub częściowo fazą szklistą. Widoczne są duże, dobrze wykształcone heksagonalne ziarna, sąsiadujące z piramidalnymi kryształkami siarczku miedzi oraz z zaokrąglonymi ziarnami peryklazu (fot. 15,16).

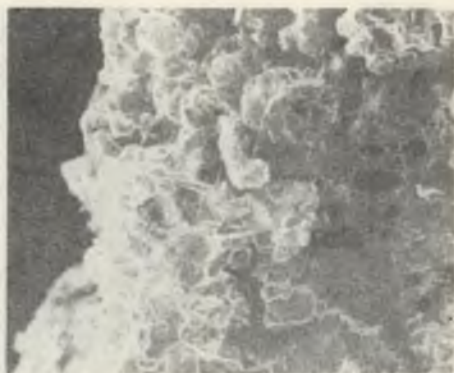
9. Kształtki CM-2 i Ankrom D-6 nasycone białym matem w osazie 3 dni

Warstwa robocza silnie zdeformowana. Mimo dość dużej ilości pustych szczelin na poszczególnych ziarnach widoczne są naloty otoczki nowej fazy. W głębszych warstwach można zauważyć piramidy dość dużych rozmiarów (fot. 17).

W wyrobach austriackich ziarna Cu_2S są zagęszczone w warstwie roboczej, tworząc jakby nową warstwę dobrze przyzoczoną do zasadniczego podłoża (fot. 18).



Fot. 15. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2 nasycone kamieniem miedziowym w czasie 3 dni. Warstwa granicząca z cieczą. Fotografię wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 200x



Fot. 16. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2 nasycone kamieniem miedziowym w czasie 3 dni. Warstwa granicząca z cieczą. Fotografię wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 600x



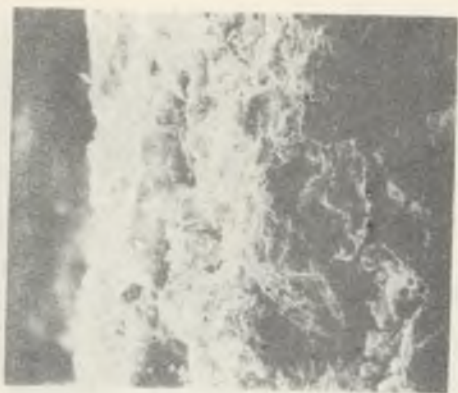
Fot. 17. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2 nasycone białym matem w czasie 3 dni. Warstwa granicząca z cieczą. Fotografię wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 600x



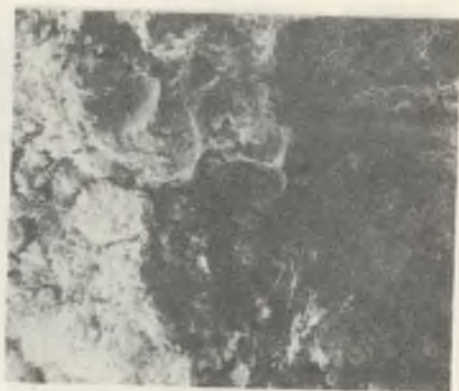
Fot. 18. Austriackie wyroby chromitowo-magnezytowe Ankrum D-6 nasycone białym matem w czasie 3 dni. Warstwa granicząca z cieczą. Fotografię wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 600x

10. Kształtka CM-2 nasycona miedzią konwertorową w czasie 3 dni

Warstwa robocza mało porowata, szczeliny wypełnione metaliczną miedzią, pokrywającą ziarna materiału ogniotrwałego. Głębsze warstwy nie wykazują poważniejszych zmian budowy, nadal wyraźne duże ziarna peryklazu obok drobnych skupisk spineli (fot. 19,20).



Fot. 19. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2 nasycone miedzią konwertorową w czasie 3 dni. Warstwa granicząca z cieczą. Fotografię wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 200x



Fot. 20. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2 nasycone miedzią konwertorową w czasie 3 dni. Warstwa odległa od cieczy 0,4-0,9 mm. Fotografię wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 200x

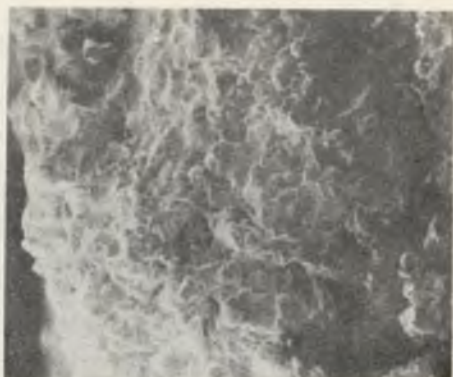
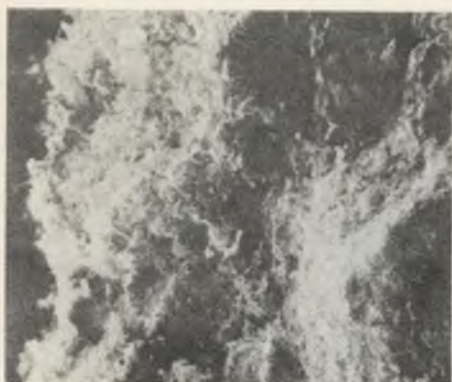
11. Kształtki CM-2 i Ankrom D-6 nasycone żużłem konwertorowym w czasie 3 dni

Niezbyt gruba warstwa materiału ogniotrwałego została wypłeniona fazą szklistą. Widoczne są jednak w dalszym ciągu wyraźne szczeliny i pory. Struktura jest raczej drobnokrystaliczna, rzadko rozsiiane duże ziarna peryklazu. Widoczne są dość równomiernie rozmieszczone drobne ugrupowania spinelowe. Na wyrobach austriackich wyraźnie widoczne nałożone warstwy łatwotopliwych krzemianów.

Faza szklista o charakterystycznych zmarszczkach ściśle przylega do dużych obtopionych ziarn peryklazu (fot. 21,22).

3.4.1. Omówienie wyników badań mikroskopowych

Badania mikroskopowe wykazały, że poszczególne cieczce wnikaające w pory i szczeliny powodują zagęszczenie tekstury materiału ogniotrwałego. Niektóre cieczce, jak np. siarozek miedziawy infiltrują równomiernie na całej masie materiału ogniotrwałego, oblewając poszczególne ziarna, które tracą charakterystyczny dla nich wygląd i przyjmują obłe kształty. Tlenek miedziawy przenika do materiału ogniotrwałego tworząc charakterystyczne smużki, wypełnia pory i szczeliny. Interesująca jest niewielka głębokość strefy infiltracji żużła połączona z wyraźną zmianą struktury całej warstwy powierzchniowej materiału ogniotrwałego. Głębokość infiltracji cieczy do materiału ogniotrwałego jest niewielka w porównaniu z głębokością wnikania obliczoną dla kapilar o promieniach odpowiadających promieniom porów materiału ogniotrwałego.



Fot. 21. Polskie wyroby chromitowo-magnezytowe CM-2 nasycone żużłem konwertorowym w czasie 3 dni. Warstwa granicząca z cieczą. Fotografię wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 200x

Fot. 22. Austriackie wyroby chromitowo-magnezytowe Ankrom D-6 nasycone żużłem konwertorowym w czasie 3 dni. Warstwa granicząca z cieczą. Fotografię wykonano na mikroskopie skaningowym, powiększenie 200x

Tablica 6

Głębokość wnikania cieczy
w chromitowo-magnezytowe materiały ogniotrwałe

Lp.	Rodzaj cieczy	Grubość warstwy nasyconej (mm)				U w a g i
		CM-2			Ankrom D-6	
		czas nasyocenia			czas nasyocania	
		3 dni	6 dni	24 dni	3 dni	
1	70% Cu ₂ S+30%FeS	0,5	0,7	0,85	-	wyraźne oblepienie ziarn
2	Cu ₂ S	0,2	0,6	0,85	-	wyraźne oblepienie ziarn
3	Cu	0,1	0,4	0,60	-	wnikanie na całym przekroju
4	Cu ₂ O	0,7	-	-	0,2	charakterystyczne smugi
5	(FeO) ₂ SiO ₂	0,04	0,1	0,15	-	
6	biały mat	0,7	-	-	0,7	
7	miedź konwert.	0,35	-	-	0,2	warstwa powierzchniowa nasycona równomiernie, w warstwach głębszych pojedyncze smugi
8	kamień miedziowy	0,85	-	-	0,05	
9	żużel konwert.	0,15	-	-	0,05	

Przytoczone wyniki wskazują, że produkty techniczne posiadają większą zdolność wnikania do materiału ogniotrwałego niż odpowiadające tym produktom substancje czyste. Świadczy to o dużym wpływie domieszek na proces nasyczenia materiału ogniotrwałego cieczą.

Porównując grubość nasyconej warstwy materiału ogniotrwałego dla różnych cieczy można stwierdzić, że związki miedzi posiadają większą zdolność wnikania w materiał ogniotrwały niż miedź czysta. W miarę upływu czasu wzrasta głębokość warstwy nasyconej, jednak wpływ czasu nie jest zbyt duży. Obrazy powierzchni nasyconych materiałów ogniotrwałych wskazują na fakt, że po wypełnieniu porów materiału ogniotrwałego na głębokość ok. 1 mm szybkość wypełniania kapilar cieczą maleje, a w warstwie nasyconej zachodzą reakcje między fazą ciekłą a składnikiem materiału ogniotrwałego.

3.5. Mikroanaliza rentgenograficzna

Mikroanalizę rentgenograficzną przeprowadzono przy pomocy mikroanalityzatora rentgenowskiego typu JXA 50A firmy JEOL. Napięcie przyspieszające wynosiło 25kV. W badanym materiale ogniotrwałym, nasyconym cieczą w skład kąpeli konwertorowej, określano rozkład miedzi, żelaza i siarki [36,37, 38,39].

Omówienie uzyskanych wyników

a) Materiał ogniotrwały CM-2 nasycony mieszaniną Cu_2S i FeS

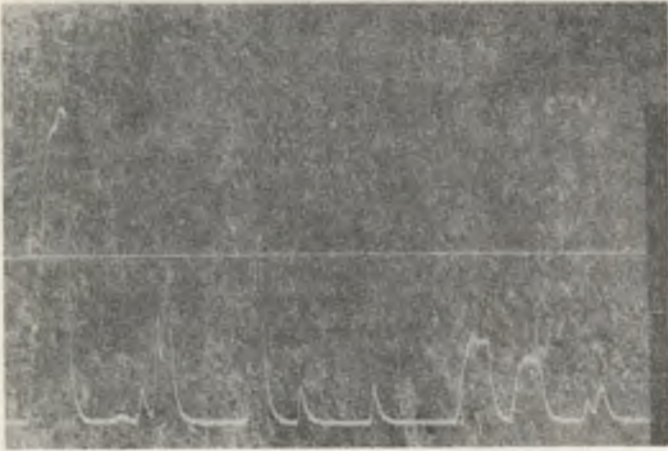
Przeprowadzona analiza wykazała, że rozkład stężenia żelaza jest na badanej powierzchni nierównomierny. Wyróżnić można obszary charakteryzujące się nieobecnością żelaza. Stężenie siarki i miedzi utrzymuje się natomiast na stałym poziomie.

b) Materiał ogniotrwały CM-2 nasycony kąpielą konwertorową przez dłuższy okres czasu (60 dni) w środowisku utleniającym.

Rozkład żelaza jest nierównomierny. Rentgenogramy wykazują duże obszary wolne od tego pierwiastka. Miedź wniknęła do materiału ogniotrwałego niejednakowo na całej powierzchni. Wyróżnić można miejsca mniej nasycone miedzią oraz obszary, w których nasycenie jest mniej więcej jednakowe. Części powierzchni charakteryzujące się dużym nasyceniem miedzią nie wykazują obecności żelaza.

Rozkład siarki jest również nierównomierny. Nasycenie materiału ogniotrwałego siarką niezupełnie pokrywa się z nasyceniem go miedzią. Powierzchnie wykazujące duże nasycenie Cu wykazują brak obecności siarki. Fot.23 i 24 przedstawiają liniowy rozkład miedzi oraz rentgenogram rozkładu miedzi.

Materiał ogniotrwały CM-2 nasycony kąpielą konwertorową w środowisku utleniającym: czas nasycania 60 dni.



Fot. 23. Liniowy rozkład miedzi, powiększenie 100x



Fot. 24. Rentgenogram rozkładu miedzi, powiększenie 100x

3.6. Badania składu fazowego materiałów ogniotrwałych

Dla określenia składu fazowego zastosowano rentgenograficzną metodę jakościowej analizy fazowej. Zbadano skład fazowy chromitowo-magnezytowego materiału ogniotrwałego CM-2 oraz skład fazowy tegoż materiału poddawane-go długotrwałemu działaniu kąpeli konwertorowej w środowisku utleniają-cym [40,41,42].

Materiał ogniotrwały nasycony kąpielą konwertorową pobrany został z konwertorów miedziowych Huty Miedzi "Głogów". Jedna próbka pobrana była w czasie normalnego remontu konwertora po 80 dniach pracy urządzenia, natomiast drugą pobrano z konwertora, który po 30 dniach uległ awarii wskutek uszkodzenia urządzeń napędowych. Z tego powodu przez kąpiel konwertorową przedmuohiwano przez dłuższy czas dodatkowe ilości powietrza.

Rentgenogramy materiału ogniotrwałego czystego i nasyconego kąpielą konwertorową w warunkach awaryjnych wykonano metodą Debeye' a-Goherrera-Hulla, w kamerze cylindrycznej o średnicy 1146 mm promieniowaniem CuK_{α} i CoK_{α} . Czas ekspozycji rentgenogramów wynosił około 8 godzin przy następujących warunkach pracy (aparatus rentgenowski TUR-M60 produkcji NRD): napięcie anodowe 40 kV, natężenie prądu anodowego 10 mA. Pomiaru odległości symetrycznych linii na rentgenogramie dokonano na negatometrze z dokładnością $\pm 0,1$ mm. Po uwzględnieniu poprawki na absorpcję preparatu poszczegól-nym liniom przypisano wartości odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} na podstawie tablic Dettmara. Rentgenowskie diagramy faz wybrano ze wzorów identyfikacyjnych ASTM, Browna, Brindleya, Markina i Trojera. Rentge-nogramy materiału ogniotrwałego nasyconego kąpielą konwertorową przez 80 dni przedstawiono w tablicach 7,8,9.

Rentgenogramy obmurza ogniotrwałego konwertora miedziowego, który uległ awarii po 30 dniach pracy wykonano metodą proszkowo-dyfraktometryczną w dyfraktometrze typu DX-60-S JEOL: promień dyfraktometru $R = 170$ mm, prędkość obrotu licznika $2^{\circ}/\text{min}$, napięcie anodowe 30 kV, a natężenie prądu anodowego 10 mA.

Rentgenowskie diagramy wzorowe faz wybrano ze wzorów identyfikacyj-nych Gorelika, Rastogruewa, Skakowa [43].

Wykonano rentgenogramy pięciu warstw materiału ogniotrwałego, różniących się odległością od kąpeli. Odległości te wynoszą 0 mm, 25 mm, 40 mm, 60 mm, 100 mm.

3.6.1. Omówienie wyników analizy fazowej

Identyfikacja fazowa rozdziału materiału wielofazowego nie należy do zadań łatwych. Wynika to z faktu, że rentgenogram mieszaniny faz jest nałożeniem rentgenogramów poszczególnych jej składników. Taki rentgenogram jest mało czytelny, występuje w nim wielka liczba linii o niskim natężeniu i wiele linii wzajemnie nakładających się, co znacznie utrudnia iden-tyfikację.

Podstawowymi składnikami materiału ogniotrwałego są: MgO , $(Mg,Fe)O$, $(Cr,Al)_2O_3$, $MgCr_2O_4$ oraz Mg_2SiO_4 i SiO_2/α -kwarc. Skład fazowy materiału stykającego się z kąpielą jest różny i zmienia się w miarę przechodzenia od strefy graniczącej bezpośrednio z kąpielą do strefy zewnętrznej. Obserwuje się zanik MgO wraz z równoczesnym pojawieniem się $MgFe_2O_4$. W warstwach środkowych stwierdzono również obecność $CaCrO_4$ ($CaO.CrO_3$).

W obmurzu ogniotrwałym konwertora miedziowego eksploatowanego normalnie stwierdzono przede wszystkim obecność miedzi. Nasylenie materiału ogniotrwałego miedzią jest wyraźne i maleje w miarę przechodzenia do strefy zewnętrznej. Warstwy najbardziej nasycone miedzią uległy zubożeniu w $FeO(Cr_2O_3, Al_2O_3)$. Zawartość miedzi w warstwie odległej o 100 mm od kąpielii jest znaczna, co świadczy o dużej zdolności miedzi do wypłnienia porów materiału ogniotrwałego.

W obmurzu ogniotrwałym konwertora miedziowego, który uległ awarii, stwierdzono obecność tlenków miedzi CuO i Cu_2O w warstwie bezpośrednio stykającej się z kąpielą oraz w warstwie odległej o 25 mm od kąpielii. Nadmierny dopływ powietrza do konwertora miedziowego spowodował częściowe utlenienie miedzi konwertorowej do Cu_2O . Tlenek ten charakteryzujący się powierzchniową aktywnością względem miedzi przeniknął z łatwością w pory materiału ogniotrwałego. Wykrycie tlenków miedzi w materiale ogniotrwałym świadczy o niekorzystnym wpływie przetlenia miedzi konwertorowej na obmurza ogniotrwałe konwertorów miedziowych.

4. UWAGI KOŃCOWE

Przeprowadzone badania właściwości substancji biorących udział w procesie konwertowania kamienia miedziowego, a w szczególności badanie napięcia powierzchniowego faz ciekłych, napięcia międzyfazowego na granicy faz ciekłych i materiałów ogniotrwałych oraz lepkości, pozwoliły na wykonanie obliczeń głębokości infiltracji cieczy do materiałów ogniotrwałych. Jednocześnie wyznaczono doświadczalnie, stosując metody chemiczne i rentgenograficzne oraz mikroskopowe, stopień nasycenia i głębokość strefy infiltracji cieczy w materiały ogniotrwałe. Pozwoliło to na stwierdzenie, że dane eksperymentalne nie pokrywają się z wynikami teoretycznymi.

P r z y k ł a d o w o: obliczona średnia głębokość wnikania miedzi, siarczku miedziawego i mieszaniny 70% Cu_2S i 30% FeS w spieczony Cr_2O_3 wynosi 417,292 i 257 mm, a zmierzona głębokość wnikania tych substancji w chromitowo-magnezytowe materiały ogniotrwałe CM-2 wynosi zaledwie 0,6; 0,85 i 0,35 mm. Na podstawie rozważań teoretycznych można uszeregować badane substancje według ich zdolności wnikania w spieczony Cr_2O_3 w następującej malejącej kolejności: Cu_2O , Cu , Cu_2S mieszanina 70% Cu_2S i 30% FeS . Badania chemiczne wykloniły inną kolejność zdolności wnikania w materiał ogniotrwały CM-2, a mianowicie: Cu_2O , mieszanina 70% Cu_2S i 30% FeS .

Analiza uzyskanych danych pozwala na wysunięcie następujących ustaleń:

1. w osazie działania siarczku miedziawego, miedzi, tlenku miedziawego, fajalitu oraz mieszaniny siarczku miedzi i żelaza na chromitowo-magnezytowe materiały ogniotrwałe w temperaturze 1573 K nie zostaje osiągnięta równowaga kapilarna;
2. w przypadku cieczy zwilżających ciała stałe, zmiana kąta zwilżania nie powoduje zasadniczej zmiany głębokości infiltracji cieczy;
3. rodzaj fazy ciekłej nie wpływa wyraźnie na głębokość infiltracji cieczy, mimo, że charakter przenikania cieczy do materiału ogniotrwałego jest zróżnicowany. Różnice w głębokości wnikania tych cieczy w chromitowo-magnezytowe materiały ogniotrwałe CM-2 są małe i zawarte są w granicach od 0,06 do 0,81 mm;
4. wpływ osazu na głębokość infiltracji fazy ciekłej do materiału ogniotrwałego jest niewielki;
5. materiał ogniotrwały poddany działaniu kąpieli konwertorowej w normalnych warunkach przemysłowych (atmosfera utleniająca) ulega w głębszych warstwach nasyceniu głównie Cu .

Z powyższych rozważań wynika, że proces niszczenia materiału ogniotrwałego odbywa się przede wszystkim w warstwie bezpośrednio przyległej do topu konwertorowego. Na skutek procesów kapilarnych ciecz wnika w materiał ogniotrwały na niewielką głębokość. W następnej fazie procesy kapilarne ulegają zahamowaniu, natomiast decydującą rolę zaczynają odgrywać procesy chemiczne, powodujące rekrytalizację materiałów ogniotrwałych, tworzenie się nowych łatwo płynnych faz ciekłych. Na skutek tych zjawisk powstają naprężenia wewnętrzne, niektóre składniki materiału ogniotrwałego rozpuszczają się w topie pod wpływem łącznego działania tych czynników wzmoconego ruchem cieczy i gazów we wsadzie, warstwa materiału ogniotrwałego ulega złuszczeniu. Odsłonięte partie świeżej warstwy materiału ogniotrwałego ulegają działaniu sił kapilarnych: w bardzo krótkim czasie ciecz infiltruje i nasycia następną warstwę materiału ogniotrwałego. A zatem proces niszczenia materiału ogniotrwałego odbywa się warstwami i skokowo, przy czym można wyróżnić następujące etapy:

- a) infiltracja cieczy do materiału ogniotrwałego – jest to etap początkowy inicjujący i warunkujący etapy następne. W procesie tym decydującą rolę odgrywają takie właściwości układu jak napięcie powierzchniowe, lepkość, gęstość cieczy, rodzaj i tekstura materiału ogniotrwałego;
- b) procesy chemiczne pomiędzy składnikami nasyconego materiału ogniotrwałego, które mogą zachodzić zarówno w obrębie ciekłych, jak i stałych faz – etap właściwego niszczenia materiału ogniotrwałego powodujący zasadniczą zmianę jego właściwości fizyko-chemicznych;
- c) pękanie, łuszczenie, odpryskiwanie, rozpuszczenie, odpadanie warstwy sąsiadującej z cieczą – etap końcowy związany z odsłonięciem nowych partii materiału ogniotrwałego.

Oczywistym jest fakt, że wszystkie te etapy przebiegają równolegle ponieważ stopień zmian zaistniałych na powierzchni materiału ogniotrwałego jest różny dla różnych obszarów warstwy reagującej.

Z powyższych rozważań wynika, że należy dążyć do zapobiegania infiltracji fazy ciekłej do materiału ogniotrwałego, do uniemożliwienia zapoczątkowania dalszych przemian fizyko-chemicznych. Niezgodność danych eksperymentalnych z danymi teoretycznymi wynika z faktu, że procesy biegnące w czasie niszczenia obmurzy ogniotrwałych nie osiągają stanu równowagowego. Zahamowanie procesów infiltracji spowodowane jest przebiegiem reakcji o znacznie większej szybkości i wpływem czynników zewnętrznych. Obciążenia głębokości infiltracji cieczy w materiał porowaty oparte są na założeniach, które nie są spełnione w układach rzeczywistych. Wyniki tych obliczeń pozwalają na wyznaczenie granicy, do której ciecz mogła by wnikać, gdyby nie działały inne czynniki. Rozpoznanie procesu infiltracji musi być zatem oparte o badania eksperymentalne.

Przedstawiony zespół metod badawczych obejmujących badania chemiczne mikroskopowe i rentgenograficzne określa przebieg infiltracji cieczy,

lecz nie dają jednoznacznych odpowiedzi dotyczących przemian fazowych zachodzących w ciele stałym. W wyniku badań rentgenograficznych zaobserwowano wyraźny wpływ składu fazy gazowej na głębokość wnikania poszczególnych składników kąpieli oraz na ich zróżnicowaną aktywność chemiczną wobec tlenków ceramicznych.

Badania obmurzy ogniotrwałych poddanych działaniu kąpieli konwertorowej w warunkach normalnej eksploatacji konwertora miedziowego wykazały, że największą zdolność infiltracji do materiału ogniotrwałego posiada miedź. Przyczyną takiego zachowania się miedzi jest jej wysokie napięcie powierzchniowe oraz mała zdolność do wchodzenia w reakcje chemiczne ze składnikami materiału ogniotrwałego. Dlatego też związki chemiczne występujące w procesie konwertorowania kamienia miedziowego atakują przede wszystkim warstwę o niewielkiej grubości, natomiast miedź odkłada się w głębszych strefach materiału ogniotrwałego, wywołując w nim zmianę własności fizycznych.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że nasyconie obmurza ogniotrwałego miedzią powoduje zmianę przewodnictwa cieplnego i rozszerzania się strefy gorącej w materiale ogniotrwałym. Mimo to niszczące działanie miedzi jest znacznie mniejsze niż działanie związków reagujących chemicznie z obmurzem ogniotrwałym. Potwierdzają to przemysłowe obserwacje zużywania się obmurzy ogniotrwałych konwertorów miedziowych i pieców rafinacyjnych. Piece rafinacyjne remontowane są rzadko i stopień zużycia materiałów ogniotrwałych jest mniejszy niż w konwertorze miedziowym.

Spośród innych składników kąpieli konwertorowej szczególnie łatwo tlenek miedziawy wchodzi w reakcję ze składnikami materiału ogniotrwałego oraz stosunkowo łatwo infiltruje w pory wyłożenia. Wynika stąd, że zbyt duże stężenie tlenku miedziawego w kąpieli wywołuje niekorzystne zmiany w teksturze i strukturze materiału ogniotrwałego. Wzrostowi stężenia tlenku miedziawego w kąpieli konwertorowej sprzyja utleniająca atmosfera w konwertorze miedziowym, szczególnie w końcowym okresie konwertorowania.

Odporność chromitowo-magnezytowych materiałów ogniotrwałych na działanie kąpieli konwertorowej zależy w dużym stopniu od ich tekstury. Obniżenie porowatości materiałów ogniotrwałych prowadzi do zmniejszenia strefy reakcyjnej.

Przedłużenie czasu pracy obmurzy ogniotrwałych konwertorów miedziowych można uzyskać przez wytworzenie warstw ochronnych utrudniających bezpośredni kontakt kąpieli konwertorowej z materiałem ogniotrwałym. Warstwę ochronną w konwertorach Huty Miedzi "Głogów" stanowi glazura magnetytowa nakładana przed uruchomieniem konwertora i odnawiana okresowo w czasie jego eksploatacji. Odsłonięcie powierzchni obmurza ogniotrwałego prowadzi do bardzo szybkiego zniszczenia konwertora. W praktyce przemysłowej stosuje się też glazury magnetytowe o dużej grubości np. w Jugosławii grubość glazury wynosi około 30 cm i wówczas czas pracy konwertorów dochodzi do około 200 dni. Średni czas kampanii polskich konwertorów, w których grubość glazury wynosi 5-8 cm dochodzi do 80, a nawet 100 dni.

Warstwa ochronna może być wytworzona również bezpośrednio w materiale ogniotrwałym np.: przez zagęszczenie tekstury i wypełnienie porów, co utrudnia infiltrację cieczy. Materiał wypełniający nie może reagować chemicznie z kąpielą konwertorową i winien być mało zwilżalny.

W przemyśle hutniczym stosuje się często smołowanie materiałów ogniotrwałych i wytwarzanie warstw fosforanowych. Zachowanie się podobnie przygotowanych materiałów ogniotrwałych w przemyśle miedziowym jest mało zbadane i wydaje się, że byłoby celowym rozwinięcie tego typu badań.

Tabela 7

Skład fazowy chromitowo-magnezytowy materiału ogniotrwałego CM-2

Lp.	I _{wzgl}	d (pm)	MgO		(Mg,Fe/O /Cr,Al/2O ₃)		MgCr ₂ O ₄		Mg ₂ SiO ₄		SiO ₂ , α kwarc	
			I _{wzgl}	d (pm)	I _{wzgl}	d (pm)	I _{wzgl}	d (pm)	I _{wzgl}	d (pm)	I _{wzgl}	d (pm)
1	3	479			50	480	b.b.sł.	480			25	425
2	1	425							40	389		
3	2	389							20	349		
4	1	349									100	335
5	1	335							13	290		
6	1	300										
7	3	292			60	293	b.sł.	294				
8	2	279							40	277		
9	7	250			100	250	śr.s.	251	32	251		
10	1	243	10	243					40	245		
11	1	230			10	239	b.sł.	240				
12	2	227							40	226		
13	1	216							11	215		
14	6	211	100	211								
15	4	207			70	207	śr.s.	208				
16	1	190					b.b.sł.	190,8			25	182
17	1	181										
18	2	175							100	174		
19	2	169			40	100	b.sł.	169	10	167		
20	1	163							11	162		
21	5	159,3					śred.	160,1				
22	5	158,7			90	159					20	154
23	1	154,4										
24	1	151,5										
25	1	150,3										
26	5	149,1	52	148,9					32	149		
27	5	146,6					silna	147				
28	5	145,9			90	146						
29	1	139,9			10	140	słaba	140,6	20	139,5		
30	1	135,2							28	135	25	137,5
31	1	131,4					b.b.sł.	131,5	10	131,5		
32	1	131			20	131						
33	2	126,4			50	126	śr.sł.	126,8				
34	2	125,6					śr.sł.	125,4				
35	3	121,6	12	121,6								
36	1	119,3			30	120	śr.sł.	120,0				
37	1	115,9			20	110	słaba	116,4				
38	1	110,7			30	111	b.sł.	111,1				
39	3	107,8					śr.sł.	108,3				
40	3	107,4			80	108						
41	2	105,7										
42	2	104,1	5	105,3	30	104	śr.sł.	104				
43	2	103,3										

Tablica 8

Skład fazowy obmuru ogolotwiałego konwertora miedziowego po 80 dniach pracy. Warstwa granicząca bezpośrednio z kapielą

Lp.	I _{wzgl}	d (pm)	MgO		(Mg, Fe) ^(O) (Cr, Al) ₂ O ₃		MgCr ₂ O ₄		Mg ₂ SiO ₄		SiO ₂ α -kwarc		CuO		Cu ₂ O	
			I _{wzgl}	d (pm)	I _{wzgl}	d (pm)	I _{wzgl}	d (pm)	I _{wzgl}	d (pm)	I _{wzgl}	d (pm)	I _{wzgl}	d (pm)	I _{wzgl}	d (pm)
1	3	460			50	480	b.b.sz	480			25	425				
2	1	426														
3	2	387							40	389						
4	1	373														
5	2	349							20	349						
6	2	334									100	335				
7	1	299							13	299						
8	2	294			60	293	b.sz.	294								
9	1	286														
10	2	277							40	277						
11	1	265											49	253		
12	7	250			100	250	śr.s	251	32	251			100	252	100	246,5
13	7	246,6														
14	1	245	10	243					40	245						
15	1	240			10	239	b.sz.	240								
16	1	236											96	232,3		
17	1	233,4											30	231,2		
18	1	226,4							40	226						
19	1	214							11	215						
20	7	211,1	100	211											37	213
21	3	208,3														
22	3	207,4			70	207										
23	1	190,7					b.b.sz	190,8								
24	1	187,0											25	186,6		
25	1	181,0														
26	3	174,9							100	174						
27	1	168,3			40	163	b.sz.	169	10	167						
28	1	163,5							11	162						
29	4	159,8			90	159	śred.	160,1					20	150,5	26	151
30	2	151,5														
31	6	149,8	52	149,9					32	149						
32	4	147,2					silna	147,0								
33	1	146,0			90	146										
34	1	143,6														
35	2	140,2			10	140	szaba	140,6	20	139,5						
36	1	137,9											25	137,5	19	137,5
37	2	135,5							28	135,0						
38	2	131,8			20	131	b.b.sz	131,5	10	131,5						
39	3	128,0													17	128,7
40	3	127,2			50	126	śr.sz.	126,8								
41	1	125,1					śr.sz.	125,4								
42	1	123,5														
43	4	121,8	12	121,6												
44	1	120,1			30	120	śr.sz.	120,0								
45	1	116,6			20	116	szaba	116,4								
46	1	113,9														
47	1	111,0			30	111	b.sz.	111,1								
48	4	108,9			60	108	śr.s.	108,3								
49	2	105,9	5	105,3												
50	2	104,1			30	104	śr.sz.	104,0								
51	1	102,4														
52	1	100,5														
53	1	98,4					b.b.sz	98,0								
54	1	96,9														
55	1	96,3					śr.s.	96								
56	1	95,5			40	96										
57	4	94,5	17	94,2												
58	2	93,2			30	93										

Tablica 9

Skład fazowy obmuru ogniotrwałego konwertora miedziowego po 80 dniach pracy.
Warstwa odległa od kąpieli o 25 mm

Lp.	I _{wzgl}	d (pm)	(Mg, Fe/O. · (Cr, Al) ₂ O ₃)		MgCr ₂ O ₄		MgFe ₂ O ₄		CuO		Cu ₂ O	
			I _{wzgl}	d (pm)	I _{wzgl}	d (pm)	I _{wzgl}	d (pm)	I _{wzgl}	d (pm)	I _{wzgl}	d (pm)
1	2	480	50	480	b. d. sz.	480	10	483				
2	1	357										
3	1	336										
4	1	316										
5	3	295	60	293	b. sz.	294	50	296				
6	1	274							12	275		
7	7	252	100	250	śr. s.	251	100	252	49 100	253 252		
8	3	247									100	246,5
9	4	232,6							96 30	232,3 231,2		
10	1	222										
11	2	213,5									37	213,5
12	3	207	70	207	śr. s.	208	50	209				
13	2	186,5							25	186,6		
14	2	170,0	40	169	b. sz.	169	30	171				
15	3	160,9					70	161				
16	2	160,2			śred.	160,1						
17	2	159,7	90						14	158,1		
18	1	155,2										
19	2	150,7							20	150,5	27	151,0
20	3	146,0					90	146				
21	2	147,0			silna	147						
22	2	145,9	90	146					12	141,8		
23	1	143,0										
24	2	140,9	10	140	szkaba	140,6			15	141,0		
25	3	137,6							19	137,5		
26	1	132,3					10	132				
27	1	130,7	20	131							17	126,7
28	1	129,3										
29	1	128,1					20	128				
30	2	126,4	50	126	śr. sz.	126,8			6 7	126,5 126,2		
31	1	123,3										
32	1	120,1	30	120	śr. sz.	120,0						
33	1	116,0	20	116	szkaba	116,4						
34	1	111,7	30	111	b. sz.	111,1		112				
35	2	108,9			śr. s.	108,3						
36	1	108,2	60	108								
37	1	107,6										
38	1	105,0	30	104			20	104,6				
39	1	98,5					10	98,6				
40	2	97,1			śr. s.	96						
41	2	96,1	40	96								

LITERATURA

1. Rosenqvist T., Hartvig T.: Meddelelse Nr 12 fra Metallurgisk, Komité, Trondheim, s. 21, 1958.
2. Riemien T.F., Chejfiac W.A., Wajsburd S.E.: Cvet. Metall., 6, s. 58, 1961.
3. Wajsburd S.E., Werner B.F., Chejfiac W.A.: Cvet. Metall., 1, s. 59, 1962.
4. Wajsburd S.E., Riemien T.F., Szejnin A.B.: Z. Fiz. Chim., 12, s. 3172 1969.
5. Espelund A.: Conditions-University of Trondheim, 7, 1970.
6. Mazanek Cz., Baranowska A., Kalinowska J.: Sesja naukowa - Dzień Hutnika - Katowice, s. 220, 1971.
7. Yazawa A. Sehnálek F.: Teória hutnických procesov, J. VST, Košice, 1968.
8. Demichowa T.W., Bałach J.K., Woroncow J.W.: Cvet. Metall., 4, 1962.
9. Woroniewa K.W., Pieriopieliocyn W.A.: Ognieupory, 7, 1966.
10. Ragoznnikow W.A., Szczetnikow J.Z., Kiełarjew E.J., Kudriawcow T.N.: Ognieupory, 11, 1966.
11. Gadall A.M.M., White J.: J. Trans. Brit. Ceram. Soc., 3, 63, 1964.
12. Gadall A.M.M., White J.: J. Trans. Brit. Ceram. Soc., 10, 63, 1964.
13. White J.: Refractories for oxygen steelmaking, London 1962.
14. Eusner R.G.: J. Metals, 3, 14, 1962.
15. Steyrleithner H.L.: Radex Rdsch., 4-5, 1968.
16. Trojer F.: Radex. Rdsch., 5, 1960.
17. Szczegłow A.G., Babin P.N.: Tr. Inst. Met. i Obogaszcz. An. Kaz. SSR, 38, 1970.
18. Sarver J.F., Hummel F.A.: J. Am. Ceram. Soc., 6, 1962.
19. Sattarowa A.S., Demichowa F.W.: Tr. Inst. Met. Obogaszcz. An. Kaz. SSR 38, 1970.
20. Głazow W.M., Kriespownikow A.N., Ochotin A.S.: Cvet. Metall., 4, 1970.
21. Dobrowinskij I.I., Jesin O.A., Barmin L.I.: Cvet. Metall., 2, 1970.
22. Jesin O.A., Geld P.W.: Fiziczeskaja Chimia Pirometalurgiczeskich procesov, Iz. Metalurgia, cz. II, 1966.
23. Pieozka W.: Praca doktorska, Katowice, 1972.
24. Adamson A.W.: Chemia Fizyczna Powierzchni, PWN, Warszawa 1963.
25. Batanokina G.F., Wasiliew W.A.: Fizykochemiczeskije osnovy litiejnowo proizvodstva, Moskwa 1971.
26. Adamson A.W.: Physical Chemistry of Surfaces, Los Angeles 1960.
27. Lewioki W.A., Ration D.D.: Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Metally, 6, s. 65 1970.
28. Mazanek Cz., Kalinowska J., Kańtoch G.: Sympozjum Naukowe, Wisza, s. 101, 1972.

29. Mazanek Cz., Kalinowska J.: II Sympozjum Pierwiastki Rzadkie i Metalurgia Chemiczna, Karpacz 1972.
30. Mazanek Cz., Kańtoch G.: III Konferencja Naukowa, Wisła 1973 - w druku
31. Chantadze O.H., Onikaszwili B.C., Tawadze F.Ch.: Niekatoryje prikożienija teorii kapilarnosti pri fizikoohimiczeskom isledowani rasplawow, Kijów 1971.
32. Jouenne G.A.: Ceramique generale, Nationsde physico-chimie, Gauthier-Villars, Paris 1960.
33. Kingery W.D.: Introduction to Ceramics, J. Wiley New York 1960.
34. Blook-Bolten A.: Termodynamika Ciała Stałego, PWN, Warszawa 1964.
35. Lepingle M.: Silikattechn., 20, 1, 1968.
36. Kusman L.: Silicates Industr., 34, 1, 1964.
37. Menezes J., Stubican V.S.: Industr. Heat, 32, 11, 1965.
38. Bojarski Z.: Mikroanalizator rentgenowski, Wyd. Śląsk, Katowice 1971.
39. Bojarski Z., Barszcz E., Zieliński S.: Prace Instytutów Hutnictwa, 19 s. 137, 1967.
40. Dickens P., König P., Jeansch P.: Ž. Anal. Chem., 209, s. 136, 1965.
41. Melford D.A.: Rev. Iniver. Min., 17, s. 147, Liege, 1961.
42. Schinoda G.: J. Inst. Metals., 6, s. 217, 1962.
43. Gorelik E., Rastogrujev J., Skakov A.: Rentgenograficzeskij analiz metallov, Moskwa 1963.

BADANIA NAD ZJAWISKAMI POWIERZCHNIOWYMI MIĘDZY KĄPIELĄ REAKCYJNĄ
A WYŁOŻENIEM KONWERTORA MIEDZIOWEGO

S t r e s z o z e n i e

Jedną z przyczyn zakłóceń pracy konwertorów miedziowych jest uszkodzenie obmurza ogniotrwałego. W pracy niniejszej zajęto się działaniem kąpeli konwertorowej w aspekcie nasycenia materiału ogniotrwałego cieczą. Przeprowadzono więc badania chromitowo-magnezytowych materiałów ogniotrwałych, które pozwoliły ustalić, w jakim stopniu poszczególne składniki kąpeli konwertorowej wpływają na zużycie obmurza konwertora. Wyjaśniono również mechanizm wnikania tych składników w pory obmurza ogniotrwałego. Polega on na szybkim nasyceniu cienkiej warstwy materiału ogniotrwałego kąpielą konwertorową, a dalej zahamowaniu procesów kapilarnych i wzmożonym przebiegu reakcji chemicznych między cieczą i materiałem ogniotrwałym. Prowadzi to do złuszczenia warstwy obmurza ogniotrwałego i umożliwia kontakt cieczy z następną warstwą ciała stałego. Wykazano, że siarczek miedziawy, tlenek miedziawy, kamień miedziowy i biały mat intensywnie nasycają robocze warstwy obmurza. Natomiast miedź wolna ma zdolność wnikania do głębszych warstw materiałów ogniotrwałych. Spośród wymienionych substancji tlenek miedziawy najłatwiej zwilża chromitowo-magnezytowe materiały ogniotrwałe. Atmosfera utleniająca oraz wysoka temperatura powodują wzrost nasycenia materiałów ogniotrwałych kąpielą konwertorową. Należy więc unikać przegrzewania i przetleniaania kąpeli konwertorowej.

Przeprowadzone badania chemiczne, mikroskopowe z zastosowaniem mikroskopu elektronowego skaningowego, mikroanaliza rentgenowska i analiza składu fazowego wykazały większą odporność na działanie kąpeli konwertorowej chromitowo-magnezytowych materiałów typu Ankrom D-6 niż materiałów typu CM-2. Przedstawiony w pracy zespół metod badawczych należy uznać za korzystny i właściwy dla badań wpływu cieczy na nasycenia materiałów ogniotrwałych. Stwierdzono, że w badaniach materiałów ogniotrwałych szczególnie przydatny jest elektronowy mikroskop skaningowy ze względu na możliwość obserwacji surowych przekrojów.

ИСПЫТАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ МЕЖДУ РЕАКЦИОННОЙ ВАННОЙ И КЛАДКОЙ МЕДНОГО КОНВЕРТЕРА

Р е з ю м е

Разрушение огнеупорной кладки вызывает нарушение работы медных конвертеров. Из множества факторов влияющих на разрушение кладки выбрано взаимодействие между ванной и огнеупором, а точнее — насыщение огнеупоров жидкостью. Проведены испытания хромомагнетитовых огнеупоров, которые дали возможность установить степень влияния отдельных компонентов ванны на износ кладки конвертеров. Испытан тоже механизм проникновения этих компонентов в поры кладки. Тонкий слой огнеупорной кладки быстро насыщается конвертерной ванной что тормозит капиллярные процессы и повышает скорость химических реакции между жидкостью и огнеупором, что ведет к отслаиванию этого слоя кладки и дает возможность контакта следующего слоя кладки с жидкостью. Доказано, что сернистая медь (I), закись меди, медный штейн и белый штейн быстро насыщают рабочие слои кладки, в то время как несвязанная медь может проникать в более глубокие слои огнеупоров. Из упомянутых веществ закись меди лучше всего увлажняет хромомагнетитовые огнеупоры. Окислительная атмосфера и высокая температура влияют на повышение насыщения огнеупоров компонентами конвертерной ванны. Из этого следует, что надо избегать перегревов и перенасыщения кислородом конвертерной ванны.

Исследования: химические, микроскопические с использованием электронного микроскопа, рентгеноструктурные и анализ фазового состава доказали что хромомагнетитовые огнеупоры Анкром Д-6 более стойки против воздействия конвертерной ванны чем огнеупоры Цм-2. Указанные в нынешней работе методы исследований надо узать полезными и правильными для поставленной цели. Установлено, что при испытании огнеупоров очень удобен электронный микроскоп из-за возможности наблюдения сырых изломов.

THE INVESTIGATIONS CONCERNING SURFACE PHENOMENA BETWEEN
THE RECTION BATH AND COPPER CONVERTER LINING

S u m m a r y

Damages of refractory brickwork frequently cause disturbances in the operation of copper convertors. This paper deals with the study of the action of the converter bath in the aspect of refractory material saturation by means of the liquid. The investigations of chromite-magnesite refractory materials enabled to determine the degree of influence of converter bath components on the wear of converter brickwork. The process of penetration of these components into the pores of refractory setting was also explained. The process mentioned above consists in a quick saturation of thin layer of refractory material with converter bath and next in inhibition of capillary processes and intensified course of chemical reactions between the liquid and refractory material. This leads to shelling off the layer of refractory setting and enables the contact of the liquid with the next layer of the solid. The investigations proved that cuprous sulphide, cuprous oxide, copper matte and white metal, intensively saturate the working layer of the setting. Its also worth mentioning that free copper is able to penetrate to thicker layers of refractory materials. Among the above mentioned substances cuprous oxide most easily wets the chromite-magnesite refractory materials. Oxidizing atmosphere and high temperature cause the increase of saturation in refractory materials with the converter bath. Thus it's better to avoid superheating and overoxidation of the converter bath.

The investigations, comprising chemical investigations, microscopic ones (utilising electronic, scanning microscope), X-ray microanalysis and phase constitution analysis proved the increased resistance of chromite-magnesite refractory materials type Ankrom D-6, than type CM-2 materials, towards the action of the converter bath. The research methods presented in the paper may be considered as useful and justified in the studies of the effect of liquid on the saturation of refractory materials. It has been found that the electronic scanning microscope is extremely useful due to the possibility of observing the crude fracture.



ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICTWO
- H. HUTNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- JO. JĘZYKI OBCE
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
- M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE
- O. ORGANIZACJA

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

Chemia z. 1, 1954 r., s. 87, zł 13,—	Chemia z. 32, 1966 r., s. 60, zł 5,—
Chemia z. 2, 1957 r., s. 140, zł 29,25	Chemia z. 33, 1967 r., s. 75, zł 6,—
Chemia z. 3, 1959 r., s. 110, zł 24,20	Chemia z. 34, 1967 r., s. 155, zł 10,—
Chemia z. 4, 1961 r., s. 30, zł 2,80	Chemia z. 35, 1967 r., s. 105, zł 8,—
Chemia z. 5, 1961 r., s. 165, zł 34,—	Chemia z. 36, 1967 r., s. 75, zł 5,—
Chemia z. 6, 1961 r., s. 33, zł 3,15	Chemia z. 37, 1967 r., s. 107, zł 7,—
Chemia z. 7, 1961 r., s. 62, zł 10,—	Chemia z. 38, 1967 r., s. 90, zł 6,—
Chemia z. 8, 1961 r., s. 58, zł 6,30	Chemia z. 39, 1967 r., s. 180, zł 10,—
Chemia z. 9, 1962 r., s. 119, zł 9,—	Chemia z. 40, 1967 r., s. 132, zł 8,—
Chemia z. 10, 1962 r., s. 58, zł 5,80	Chemia z. 41, 1968 r., s. 54, zł 4,—
Chemia z. 11, 1962 r., s. 110, zł 8,40	Chemia z. 42, 1968 r., s. 86, zł 6,—
Chemia z. 12, 1962 r., s. 148, zł 11,50	Chemia z. 43, 1968 r., s. 62, zł 4,—
Chemia z. 13, 1963 r., s. 82, zł 4,70	Chemia z. 44, 1968 r., s. 53, zł 4,—
Chemia z. 14, 1963 r., s. 73, zł 5,—	Chemia z. 45, 1968 r., s. 68, zł 4,—
Chemia z. 15, 1963 r., s. 81, zł 4,40	Chemia z. 46, 1968 r., s. 55, zł 4,—
Chemia z. 16, 1963 r., s. 92, zł 5,30	Chemia z. 47, 1969 r., s. 123, zł 8,—
Chemia z. 17, 1963 r., s. 119, zł 7,50	Chemia z. 48, 1969 r., s. 61, zł 4,—
Chemia z. 18, 1963 r., s. 118, zł 7,65	Chemia z. 49, 1969 r., s. 105, zł 6,—
Chemia z. 19, 1963 r., s. 96, zł 6,40	Chemia z. 50, 1970 r., s. 406, zł 17,—
Chemia z. 20, 1963 r., s. 148, zł 9,10	Chemia z. 51, 1970 r., s. 79, zł 4,50
Chemia z. 21, 1964 r., s. 72, zł 3,65	Chemia z. 52, 1970 r., s. 95, zł 5,50
Chemia z. 22, 1964 r., s. 75, zł 5,50	Chemia z. 53, 1970 r., s. 110, zł 6,50
Chemia z. 23, 1964 r., s. 116, zł 7,50	Chemia z. 54, 1970 r., s. 60, zł 3,—
Chemia z. 24, 1964 r., s. 302, zł 14,40	Chemia z. 55, 1970 r., s. 86, zł 5,—
Chemia z. 25, 1964 r., s. 113, zł 6,60	Chemia z. 56, 1970 r., s. 94, zł 5,50
Chemia z. 26, 1965 r., s. 95, zł 5,50	Chemia z. 57, 1970 r., s. 128, zł 10,—
Chemia z. 27, 1965 r., s. 137, zł 7,20	Chemia z. 58, 1971 r., s. 46, zł 5,—
Chemia z. 28, 1966 r., s. 90, zł 7,—	Chemia z. 59, 1972 r., s. 49, zł 4,—
Chemia z. 29, 1966 r., s. 100, zł 8,—	Chemia z. 60, 1972 r., s. 110, zł 7,—
Chemia z. 30, 1966 r., s. 144, zł 9,—	Chemia z. 61, 1973 r., s. 120, zł 9,—
Chemia z. 31, 1966 r., s. 69, zł 5,—	Chemia z. 62, 1973 r., s. 44, zł 4,—

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P 3345/73