ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1977
Seria: Hutnictwo z. 11 Nr kol. 518

Stanisław PAWŁOWSKI, Janusz GAJDA,
Czesław RUSEK, Teodor TRYBA, Leszek MAZUR
Instytut Inżynierii Materiałowej

ZASTOSOWANIE PALONKI MULITOWEJ WIĄZANEJ SPOIWEM FOSFORANOWYM NA WYŁOŻENIE PIECÓW INDUKCYJNYCH

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań nad opracowaniem ubijanej masy wysokoglinowej na wiązaniu fosforanowym zastosowanej do wyłożenia pieców indukcyjnych do topienia aluminium.
Wyniki wytrzymałości na ściskanie oraz badań tekstury, skurczliwości wtórnej i odporności korozyjnej wykazały możliwość zastosowania tej masy na wyłożenie indukcyjnych pieców do produkcji aluminium.

1. Wprowadzenie

Zastosowanie wiązania fosforanowego w ceramice zostało zapoczątkowane w świecie w roku 1950, pomimo tego że od dawna były znane i wykorzystywane w preparatyce dentystycznej wiążące własności fosforanu cynku.

Intensywne badania prowadzone w ZSRR i USA [1, 2, 3, 4] doprowadziły do lepszego poznania własności tych spoiw, zwłaszcza mechanizmu ich wiązania oraz zachowania się ich w różnych warunkach technologicznych. Zastosowanie spoiw fosforanowych w ceramice ogniotrwałej, a szczególnie fosforanu glinu znalazło swoje odbicie w pracach naukowych prowadzonych w kraju [5, 6]. W ostatnich latach wykonano szereg prac badawczych na ten temat w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej. Szczególną uwagę poświęcono zastosowaniu spoiw fosforanowych do wytwarzania wyrobów ogniotrwałych, wykorzystując tu przede wszystkim fakt, że wyroby te nie wymagają wypalania. Ponadto prowadzono badania nad zastosowaniem spoiw fosforanowych w odlewnictwie do wytwarzania nowych mas ceramicznych na formy i rdzenie [7].

Największe znaczenie w technice mają spoiwa fosforanowe na bazie fosforanów glinu, chromu, miedzi, cynku, tytanu, magnezu i wapnia. Silne własności wiążące wykazują kwaśne fosforany jednozasadowe. Wiązanie spoiw fosforanowych polega na ich neutralizacji i tworzeniu się fosforanów dwu- i trójzasadowych, jak również na polikondensacji i polimeryzacji tych połączeń. Szereg fosforanów posiada wysoką temperaturę topnienia i z powodzeniem może być wykorzystanych w ceramice ogniotrwałej (tablica 1). W niniejszej publikacji przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem spoiwa

fosforanowego do wytwarzania ogniotrwałej masy ceramicznej na wyłożenie pieców indukcyjnych przeznaczonych do wytopu aluminium.

Tablica 1

Niektóre wysokoogniotrwałe fosforany i temperatury ich topnienia

Fosforan	Temperatura topnienia °C
$4\ CaO \cdot P_2O_5$	1710
$3\ CaO \cdot P_2O_5$	1810
$4\ CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$	powyżej 1900
$7\ CaO \cdot 2SiO_2 \cdot P_2O_5$	powyżej 1900
$Cr_2O_3 \cdot P_2O_5$	powyżej 2200
$3ZrO_2 \cdot 2P_2O_5$	powyżej 2000
$Al_2O_3 \cdot P_2O_5$	powyżej 2000

2. Badania własne

Wzrastające zapotrzebowanie na aluminium i jego stopy zmusza producentów do szukania nowych, bardziej trwałych materiałów ogniotrwałych stosowanych na wyłożenie pieców indukcyjnych. W chwili obecnej w kraju do topnienia aluminium i jego stopów w piecach indukcyjnych typu "Pial" stosowana jest ubijana masa szamotowa o nazwie "Żaroplast". Własności tej masy podano w tablicy 2. Masę tę stosuje się w postaci sypkiej z dodatkiem 1,3%

Tablica 2

Własności masy do ubijania "Żaroplast"

Wskaźnik	Masa "Żaroplast"
Ogniotrwałość zwykła	173 sP
Skurczliwość całkowita	1,19%
Porowatość całkowita	27,2%
Wytrzymałość na ściskanie	248 kG/cm^2
Zawartość $Al_2O_3 + TiO_2$	38%

szkła wodnego. Ze względu na niską temperaturę pracy, masa ta źle się spieka i w związku z tym obserwujemy dosyć częste mechaniczne uszkodzenia wyłożenia. Główną jednak wadą jest zarastanie kanałów powodujące zmniejszenie przekroju czynnego, co z kolei wpływa na nieprawidłową pracę pieca. Zarastanie kanałów w tym przypadku jest wynikiem reakcji aluminotermicznej Al z SiO_2:

$$4\ Al + 3\ SiO_2 \longrightarrow 2\ Al_2O_3 + 3\ Si$$

W związku z powyższym w Instytucie Inżynierii Materiałowej przeprowadzono badania nad możliwością zastosowania palonki mulitowej wiązanej fosforanem, tworzywa o wysokiej zawartości Al_2O_3 oraz znacznie mniejszej aniżeli w tworzywach szamotowych zawartości SiO_2.

Jako podstawowy surowiec wyjściowy do sporządzania masy użyto palonkę mulitową o uziarnieniu od 0,0÷3,6 mm oraz o składzie chemicznym - 72,8 Al_2O_3 i 24,6% SiO_2. Palonka mulitowa została uprzednio poddana separacji magnetycznej. Ponadto do sporządzenia masy użyto gliny G-1, technicznego Al_2O_3 oraz technicznego $Al(OH)_3$. Jako spoiwa w masie użyto 85% H_3PO_4 w ilości 10;12,5; 15 i 17,5% wagowych dla każdej z 10 wytypowanych mas podanych w tablicy 3.

Tablica 3

Składy mas wytypowanych do badań

Masa	Skład mas mulitowych %						
	Palonka mulitowa o granulacji [mm]				Al_2O_3	$Al(OH)_3$	G-1
	0,088	0,088-1,0	1,0-2,0	2,0-3,6			
I	15	30	20	10	15		10
II	10	25	30	10	15		10
III	20	30	15	10	15		10
IV	20	30	15	20	7,5		7,5
V	20	35	20	20	7,5		7,5
VI	15	30	20	10		15	10
VII	10	25	30	10		15	10
VIII	20	30	15	10		15	10
IX	20	30	15	20		7,5	7,5
X	20	25	20	20		7,5	7,5

Uwaga:
Do każdej z mas dodawano kolejno 10, 12,5, 15 i 17,5% H_3PO_4(85%)

Tak dobrany skład chemiczny masy gwarantuje powstanie wiązania fosforanowego w masie w czasie obróbki termicznej, w wyniku reakcji głównie między $Al(OH)_3$ i Al_2O_3 a H_3PO_4, przy czym $Al(OH)_3$ i Al_2O_3 spełniają rolę reaktywnych neutralizatorów:

$$2\ Al(OH)_3 + 6\ H_3PO_4 = 2\ Al(H_2PO_4)_3 = Al_2O_3 \cdot 3\ P_2O_5 \cdot 6\ H_2O$$

$$4\ Al(OH)_3 + 6\ H_3PO_4 = 2\ Al_2(HPO_4)_3 = 2\ Al_2O_3 \cdot 3\ P_2O_5 \cdot 3\ H_2O$$

$$2\ Al(OH)_3 + 2\ H_3PO_4 = 2\ AlPO_4 = Al_2O_3 \cdot P_2O_5$$

Dla każdej z wytypowanych mas wykonano po 3 próbki o wymiarach Ø 50x 50 mm w celu oznaczenia wytrzymałości na ściskanie. Próbki te formowano na ubijaku typu LU o ciśnieniu prasowania równoważnym około 70 kG/cm^2 i suszono w temperaturze 600°C w piecu silitowym typu PSK 1. Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie wykonano na prasie hydraulicznej typu 2D40.

Wyniki badań przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Wyniki wytrzymałości na ściskanie

Zawartość spoiwa %	Wytrzymałość na ściskanie kG/cm^2									
	Masa I	Masa II	Masa III	Masa IV	Masa V	Masa VI	Masa VII	Masa VIII	Masa IX	Masa X
10,0	22,2	22,7	27,2	39,2	37,2	53,3	32,8	30,5	35,0	49,1
12,5	90,2	77,3	88,3	105,8	121,6	120,6	118,5	93,5	88,3	117,5
15,0	190,2	182,5	108,8	231,3	226,3	170,5	173,3	188,6	192,5	213,1
17,5	275,0	279,0	256,8	320,3	294,3	250,5	217,5	249,0	261,3	287,0

Na podstawie badań wytrzymałościowych do dalszych badań wytypowano masę, która charakteryzowała się największą wytrzymałością na ściskanie, tzn. masę IV (tabl. 4). Z wytypowanej masy przygotowano po 3 próbki do oznaczania wytrzymałości na ściskanie, porowatości otwartej, gęstości pozornej i rzeczywistej, gazoprzepuszczalności, skurczliwości całkowitej oraz określano procentowy udział wielkości por za pomocą prozymetru rtęciowego. Próbki te formowano na ubijaku typu LU oraz na prasie hydraulicznej pod naciskiem 100 kG/cm^2 i suszono w temperaturze 600°C. Stosunkowo niskie naciski prasowania były podyktowane zamierzonym zastosowaniem masy w piecach indukcyjnych, gdzie wyłożenie ogniotrwałe jest ubijane ręcznie. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 5.

Tablica 5

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie, tekstury i skurczliwości całkowitej

Sposób formowania	Gazoprzepuszczalność [nPm]	Procentowy udział porów %				Porowatość całkowita [%]	Gęstość pozorna [g/cm^3]	Skurczliwość całkowita w temp. 950°C [%]	Wytrzymałość na ściskanie [kG/cm^2]
		0-3μm	3-14	14-45μm	>45 μm				
p=100 kG/cm^2	2,26	1,2	9,6	2,4	1,8	15,0	2,46	0,09	375,7
ubijak LU	3,90	0,8	9,6	3,0	3,3	16,7	2,40	0 10	320,3

Równocześnie wykonano badania odporności korozyjnej na działanie ciekłego aluminium metodą tyglową. Oznaczenia dokonano w piecu kryptolowym, przetrzymując próbkę przez okres 6 godzin w temperaturze 950°C. W celu częściowego wyeliminowania utleniania ciekłego aluminium nad próbką wykonano okap ze stali żaroodpornej, przez który dmuchano argon. Rysunek 1 przedstawia przekrój próbki po korozyjnym działaniu ciekłego aluminium.

Rys. 1. Przekrój próbki po korozyjnym działaniu ciekłego aluminium

Analizując otrzymane wyniki, można zauważyć, że wytrzymałość mas na ściskanie zarówno z dodatkiem Al_2O_3 jak i $Al(OH)_3$ wzrasta wraz ze wzrostem procentowej zawartości H_3PO_4. Przy zawartości 17,5% H_3PO_4 wytrzymałość wynosiła średnio 270 kG/cm^2 w przypadku formowania próbek na ubijaku ręcznym typu LU, natomiast w przypadku prasy IV wytrzymałość ta wynosiła 320 kG/cm^2. Próbki formowane na prasie hydraulicznej pod naciskiem 100kG/cm^2 posiadały wytrzymałość na ściskanie rzędu 375 kG/cm^2. Są to wyniki stosunkowo niskie w porównaniu z rezultatami badań uzyskanymi przez [8], gdzie wytrzymałość na ściskanie dla mas wysokoglinowych wiązanych spoiwami fosforanowymi wynosiła około 600÷700kG/cm^2. Różnice te wynikły ze stosowania w niniejszej pracy znacznie niższych ciśnień prasowania.

Wyniki badań skurczliwości całkowitej wykazały, że przebadane masy posiadają minimalną skurczliwość całkowitą; i tak dla masy IV wynosi ona 0,09% w temperaturze 950°C. Tak niska skurczliwość całkowita świadczy również o tym, że masy te odznaczają się większą odpornością na nagłe zmiany temperatury w porównaniu z masami dotychczas stosowanymi. Analizując wielkość por stwierdzono, że przy formowaniu pod naciskiem 100 kG/cm^2 ilość por w przedziale 0÷3 μm wzrasta o 30%, co jest korzystne, ponieważ do por tych nie migruje ciekły metal.

Potwierdziły to również badania gazoprzepuszczalności, które zmalały o 80% w stosunku do próbek formowanych na ubijaku ręcznym. Badanie zachowania się tej masy w warunkach technicznych wykonano, ubijając piec indukcyjny tyglowy o pojemności tygla 20 kg aluminium.

Na wyłożeniu tym przeprowadzono 50 pojedynczych wytopów, po których nie stwierdzono żadnych narostów, ani ubytków wymurówki.

3. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że spoiwa fosforanowe mogą być stosowane do sporządzania niewypalanych mas na wyłożenie pieców indukcyjnych do topnienia aluminium.
2. Masa mulitowa na wiązaniu fosforanowym charakteryzuje się dobrą wytrzymałością na ściskanie, małą gazoprzepuszczalnością, skurczliwością i porowatością oraz dużą odpornością na korozyjne działanie ciekłego aluminium, stąd może być rekomendowana do przemysłowego zastosowania.

LITERATURA

[1] Gołynko-Walfson S.Ł., Syczew M.M., Sudakas Ł.G., Skobłot I.: Chimiczeskije osnowy technołogji i primienienija fosfatnych zwiazok i pokryti. Wyd. Chemia, Leningrad 1968.

[2] Budnikow P.P., Charaszawin Ł.B.: Ognieupornyje betony na fosfatnych zwiazkach, Wyd. Metałurgia, Moskwa 1971.

[3] Kingery W.D.: J. Amer.Ceram.Soc. 1950, 33, 8.

[4] Van Wezer J.R.: Phosphorus and its compounds, Inst.Publ.Inc. New York, 1958.

[5] Pawłowski St.: Materiały Ogniotrwałe, 1966, 2.

[6] Pawłowski St.: Materiały Ogniotrwałe, 1966, 4.

[7] Pucka G.: Praca doktorska, Katowice, 1975.

[8] Pawłowski St., Sołtysik B.: Badanie własności wytrzymałościowych, Ekspertyza SITPH. Katowice, 1975.

ПРИМЕНЕНИЕ МУЛЯИТНОЙ ОБОЖЖЕННОЙ ГЛИНЫ НА ФОСФАТНОМ СВЯЗЫВАНИИ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧЕЙ

Р е з ю м е

В работе представлены итоги исследований разработки трамбовки смеси с большим содержанием Al_2O_3 па фосфатном связывании. Смесь применена для футеровки индукционных печей при плавке алюминия. Итоги исследований прочности на сжатие и текстуры, вторичной усадки и коррозионной стойкости были положительными а смесь оказалась пригодна для футеровки индукционных печей в производстве алюминия.

THE APPLICATION OF SYNTHETIC MULLITE WITH PHOSPHATE BOND FOR INDUCTIVE FORNACES LINING

S u m m a r y

The paper presents the results of the research tests carried out on rammed high aluminium mass with phosphate bond used in inductive furnaces lining for aluminium melting. The results of the tests for compressive strength as well as texture, after contraction and corrosion resistance, appeared to be positive and proved the possibility for this mass to be applied in inductive furnaces lining for aluminium production.