ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1975

Seria: Hutnictwo z. 6 Nr kol. 440

Anna Baranowska-Buzek, Mirosław Stanek
Instytut Metalurgii

# BADANIA NAD ZACHOWANIEM SIĘ CHROMITOWO-MAGNEZYTOWYCH MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH PODCZAS NASYCANIA ICH SKŁADNIKAMI KĄPIELI KONWERTOROWEJ I ZMIAN TEMPERATUR

Streszczenie: Szybkie niszczenie wymurówki konwertora miedziowego stwarza konieczność poznania czynników wpływających na pękanie i złuszczanie kształtek ceramicznych. W pracy przedstawiono wyniki badań przebiegu wnikania technicznych produktów procesu konwertorowego w chromitowo-magnezytowe materiały ogniotrwałe oraz wpływu zmian temperatury na to zjawisko.

Niniejsze opracowanie przedstawia wyniki badań przebiegu wnikania technicznych produktów procesu konwertorowego w chromitowo-magnezytowe materiały ogniotrwałe oraz wpływu zmian temperatury na to zjawisko. Stanowi to wycinek doświadczeń mających na celu ustalenie i wyeliminowanie czynników wpływających na niszczenie wymurówki konwertora miedziowego.

Badaniom poddano polskie wyroby ceramiczne CD-2 i CM-I, które nasycano miedzią konwertorową zawierającą 99,30% Cu, żużlem konwertorowym i kamieniem miedziowym. Składy żużli i kamienia podano w tablicach 1,2.

Tablica 1

Skład chemiczny żużla konwertorowego

| Zawartość % | Symbol próbki | | | |
|---|---|---|---|---|
| | "a" | "b" | "c" | "d" |
| Cu | 9,15 | 7,45 | 7,75 | 7,47 |
| Fe | 50,10 | 43,05 | 44,68 | 42,48 |
| $SiO_2$ | 28,33 | 22,15 | 25,34 | 22,16 |
| Pb | 0,63 | 1,15 | 0,64 | 1,30 |
| Zn | 0,74 | 1,65 | 0,74 | 1,70 |
| Ni | 0,12 | 0,14 | 0,12 | 0,14 |
| Co | 0,88 | - | 0,88 | 0,28 |
| S | 0,80 | 2,32 | 2,40 | 2,28 |

Tablica 2

Skład chemiczny kamienia miedziowego

| Zawartość % | Symbol próbki | | | |
|---|---|---|---|---|
| | "a" | "b" | "c" | "d" |
| Cu | 61,05 | 58,10 | 60,67 | 60,92 |
| Fe | 12,83 | 15,01 | 14,25 | 13,03 |
| Pb | 2,70 | 1,85 | 1,90 | 2,72 |
| Zn | 0,50 | 0,67 | 0,64 | 0,50 |
| Ni | 0,23 | 0,20 | 0,20 | 0,22 |
| S | 20,82 | 20,00 | 20,42 | 20,92 |
| Co | - | 0,32 | 0,52 | 0,22 |

## 1. Metodyka badań

Z badanych cegieł wycinano kostki o wymiarach 90x75x75 mm dla cegieł CD-2 i 75x60x85 dla cegieł CM-1. W każdej kostce wywiercono otwór o średnicy 15 mm i głębokości 50 mm.

W przygotowanych próbkach materiałów ogniotrwałych umieszczano sproszkowane substancje nasycające i całość wkładano do pieca komorowego, a następnie podgrzewano wraz z piecem. Badania obejmowały dwa etapy.

W pierwszym podgrzewano próbki do temperatury 1400°C i wytrzymywano w tej temperaturze 48 godzin po upływie tego czasu studzono kształtki wraz z piecem do temperatury około 1250°C a następnie wyjmowano i wylewano zawartość tygla.

W drugim etapie podgrzewano próbki według schematu:

temp. pokojowa → 1400°C → 600°C → 1400°C → temp. pokojowa. W każdej z kolejnych temperatur próbkę wytrzymywano 24 godziny. Po skończonych doświadczeniach próbkę przecinano wzdłuż, w połowie wydrążonego otworu za pomocą przecinarki "Minosecar II" i przekroje fotografowano.

Pierwszy etap miał na celu stworzenie bazy porównawczej do obserwowania wpływu dużych zmian temperatur stosowanych w drugim etapie na nasycanie materiałów ogniotrwałych. Ponieważ poprzednie badania wykazały, że wpływ czasu na nasycanie materiałów ogniotrwałych jest niewielki, w tej części doświadczeń nie przekraczano 48 godzin.

## 2. Wyniki badań

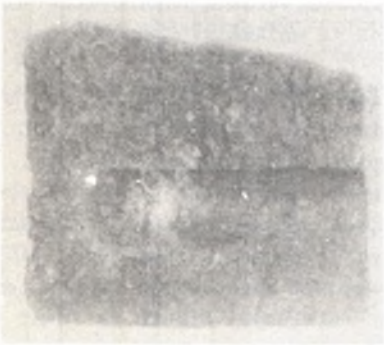
Obserwacje przekrojów otworów wykazują, że głębokość wnikania poszczególnych cieczy jest niewielka i wynosi około:
do 1,0 mm dla Cu
do 2,0 mm dla żużla konwertorowego
do 3,5 mm dla kamienia miedziowego,
czyli kształtuje się kolejność: Cu → żużel → kamień.

Celem II etapu badań było zaobserwowanie wpływu wahań temperatury na wnikanie cieczy w pory materiałów ogniotrwałych, a tym samym na niszczenie materiałów. Przebieg temperatur był identyczny z opisanym powyżej. Ciecz wypełniająca stygła wraz z kształtką.

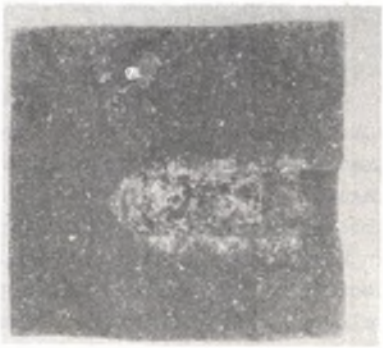
Pierwszym zauważalnym efektem nasycania jest pękanie całych kształtek zwłaszcza dyszowych i to nie tylko przez środek wydrążonego otworu, co tłumaczyć można by osłabieniem na skutek obróbki lecz również w innych miejscach.

Wielkość głębokości wnikania kształtuje się w takiej samej kolejności jak poprzednio tzn. najtrudniej wnika miedź, następnie żużel konwertorowy a najgłębiej kamień miedziowy. Efekt jest jednak około 4-krotnie większy. Średnia głębokość wnikania poszczególnychcieczy wynosi około:
5 mm dla Cu
10 mm dla żużla
14 mm dla kamienia.

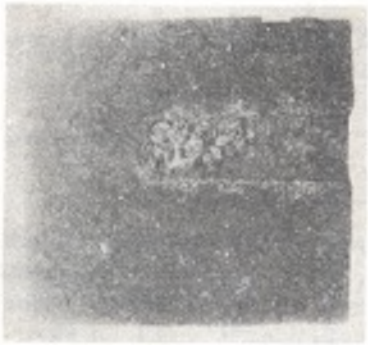
Charakter atakowania powierzchni cegieł przez poszczególne ciecze jest niejednakowy. Faza szklista żużla konwertorowego (rys. 1) wypełnia warstwę materiału ogniotrwałego niezbyt szczelnie. Wzdłuż przekroju widoczne



Rys. 1. Kształtka CD-2 nasycana żużlem konwertorowym. Przebieg temperatur: temp. pokojowa → 1400°C → 600°C → 1400°C → temp. pokojowa



Rys. 2. Kształtka CM-1 nasycana kamieniem miedziowym "a". Przebieg temperatur: temp. pokojowa → 1400°C → 600°C → 1400°C → temp. pokojowa



Rys. 3. Kształtka CM-1 nasycana kamieniem miedziowym "b" Przebieg temperatur: temp. pokojowa → 1400°C → 600°C → 1400°C → temp. pokojowa

są szczeliny, pęknięcia. Kamień miedziowy natomiast (rys. 2, 3) zalewa całkowicie pory i szczeliny warstwy roboczej Porowatość znacznie zmalała. Na tle prawie jednolitej warstwy widoczne są tylko duże ziarna materiału ogniotrwałego.

Z pomiarów średnicy otworów po doświadczeniu wynika, że zwiększyła się ona przeciętnie o 2 mm, czyli złuszczeniu uległa warstwa o grubości 1 mm.

Wielkość efektu wnikania i niszczenia materiałów ogniotrwałych, w porównaniu z badaniami pierwszego etapu, wskazuje na duży wpływ wahań temperatury na ten proces, a szczególnie krzepnięcia cieczy wypełniającej w porach i szczelinach materiału ogniotrwałego w miarę jego stygnięcia.

Dla sprawdzenia ostatniej hipotezy przeprowadzono dodatkowe badania różniące się tym, że płynną masę wypełniającą wylewano w temperaturze 1200°C. Zauważono, że efekt wnikania cieczy, a zwłaszcza złuszczania materiału ogniotrwałego jest nieco mniejszy. W tym przypadku ciecz wypełniająca krzepnie stygnąc wraz z kształtką tylko raz tzn. przy obniżaniu temperatury w piecu od 1400°C do 600°C.

Przeprowadzone badania wykazały, że zdolność i charakter wnikania oraz niszczenie powierzchni materiału ogniotrwałego, graniczącej z cieczą, są różne dla poszczególnych składników topu konwertorowego. Znaczny wpływ na niszczenie materiału ogniotrwałego mają duże zmiany temperatur. Przejawia się on pękaniem całych kształtek, intensywnością złuszczania warstwy graniczącej z cieczą i większą głębokością wnikania. Typowy proces łuszczenia jest następujący.

Warstwa robocza gorąca, składa się z całkowicie rekrystalizowanych, wskutek zachodzących w niej reakcji chemicznych, wydłużonych zgodnie z gradientem temperatury ziarn złożonego spinelu magnezowego. Następna, przylegająca do roboczej strefa określona mianem zagęszczonej, stanowi obszar krzepnięcia stopu krzemianowego wskutek jego przemieszczania się w kierunku niższej temperatury. Występuje tu zatem zwiększenie zawartości $SiO_2$ w tworzywie oraz wydatne zmniejszenie porowatości spowodowane wypełnieniem wolnych przestrzeni przez krystalizujące krzemiany. Strefa ta różni się od przylegających warstw pod względem własności fizycznych, stąd też w niej lub na jej granicy występują najczęściej naprężenia, a następnie spękania inicjujące zjawisko łuszczenia się.

Przeprowadzone badania sugerują, że w przypadku krzepnięcia cieczy wypełniającej w miarę stygnięcia kształtki naprężenia wynikające z różnic we własnościach fizycznych warstwy zawierającej składniki cieczy i następnych warstw są większe. Należy również przypuszczać, że zmiany naprężeń zwiększają się w przypadku dużych skoków temperatury i zależą od ilości tych skoków.

Aby zatem zmniejszyć niszczenie chromitowo-magnetyzowych materiałów ogniotrwałych, stanowiących wyłożenie konwertorów miedziowych, należałoby oprócz nakładania warstwy ochronnej w postaci glazury magnetytowej ograniczyć wstrząsy cieplne spowodowane częstymi i długotrwałymi przerwami w pracy konwertorów, jak również niepotrzebnym okresowym utrzymywaniem zbyt gorącego biegu konwertora.

## LITERATURA

[1] Nadachowski F.: Zarys technologii materiałów ogniotrwałych, Wydawnictwo "Śląsk", Katowice 1972.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМИТОВО-МАГНЕЗИТНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИЯЛОВ ВО ВРЕМЯ НАСЫЩЕНИЯ ИХ КОМПОНЕНТАМИ КОНВЕРТОРНОЙ ВАННЫ И ПЕРЕМЕН ТЕМПЕРАТУРЫ

Р е з ю м е

Быстрое разрушение футеровки медистого конвертора создает необходимость познания факторов влияющих на трескание и лущение фасонных камней.

В работе приведены итоги исследований хода проникновения технических продуктов конверторного процесса в хромитово-магнезитные огнеупорные материалы а также влияния перемен температуры на это явление.

THE STUDY OF CHROMITE-MAGNESITE REFRACTORIES BEHAVIOUR DURING THEIR SATURATION WITH BATH CONVERTER COMPONENTS AND CHANGES OF TEMPERATURE

S u m m a r y

Rapid progressive failure of cupric converter lining makes it necessary to know the factors influencing the cracking and shivering of shaped ceramics.

The results of the study of technical products penetration of converter process in chromite-mgnesite refractories and the influence of temperature changes have been presented in the article.