ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1991

Seria: HUTNICTWO z.36 Nr kol. 1036

Henryk KASPRZYK

Instytut Metalurgii
Politechniki Śląskiej

BADANIE MECHANIZMU NISZCZENIA WIELOSZAMOTOWEGO MATERIAŁU OGNIOTRWAŁEGO W GAT. AW3 W OBECNOŚCI KOROZYJNIE DZIAŁAJĄCYCH ZWIĄZKÓW POTASU

Streszczenie. W artykule przedstawiono metodykę i wyniki badań laboratoryjnych wieloszamotowego materiału ogniotrwałego w gat. AW3 w środowisku korozyjnie działających związków potasu. Omówiono również mechanizm niszczenia tych wyrobów w przyjętych temperaturowych warunkach badań. Na podstawie zbadanego mechanizmu sformułowano wnioski.

1. Wstęp

Problem trwałości obmurza wielkiego pieca wobec występujących w jego przestrzeni roboczej czynników niszczących rzutuje na długość międzyremontowej kampani pieca. Największe zużycie wymurówki wielkich pieców obserwuje się w strefie spadków, przestronu i dolnej części szybu [1], gdzie poza znacznym oddziaływaniem ścierającym słupa wsadu wyłożenie ogniotrwałe poddawane jest działaniu chemicznemu par alkaliów, tlenku węgla, żużla oraz dużym zmianom obciążenia cieplnego [2]. Szkodliwy wpływ spowodowany przez ścieranie i erozję stałymi cząstkami obecnymi w strumieniu znoszących się gazów może ulec znacznemu zwiększeniu wobec uprzedniego i ciągłego niszczenia obmurza ogniotrwałego pod wpływem działania chemicznego. Szczególnie dotyczy to związków alkaliów, których to korozyjny wpływ na materiały ogniotrwałe stanowi w strefach "krytycznych" główną przyczynę niszczenia wymurówki [3-6]. Alkalia dostają się do wielkiego pieca w postaci złożonych krzemianów w koksie, rudzie, spieku i grudkach, przy czym najpoważniejszym ich źródłem jest koks, który wprowadza je w stałej ilości 1,5 do 2,5 kg/Mg sur. Dlatego nawet przy rudzie pozbawionej alkaliów nie można spodziewać się zmniejszenia wprowadzenia alkaliów do wielkiego pieca poniżej 2,5 kg/Mg sur. [7]. Proces chemicznego niszczenia wymurówki stref "krytycznych" przez alkalia jest skomplikowany i nie do końca wyjaśniony. Podejmowane jednak próby pozwalają na pełniejsze poznanie zjawisk zachodzących w obmurze wielkiego pieca, których znajomość stanowi podstawę prac mających na celu skonstruowanie takiej wymurówki, która zapewniałaby możliwie długą kampanię produkcyjną wielkiego pieca.

2. Badania własne

Badania miały na celu ustalenie przebiegu niszczenia przez alkalia wieloszamotowego materiału ogniotrwałego w gat. AW3 stosowanego do wykonania obmurza "krytycznych" stref, w warunkach laboratoryjnych zbliżonych do środowiska węglowo-alkalicznego istniejącego w wielkim piecu. Próbki do badań o wymiarach 15 x 15 x 40 mm wycięte z wybranej losowo kształtki umieszczono w tyglach alundowych, zasypując je mieszaniną węglanu potasu z koksikiem metalurgicznym w proporcji wagowej 20% K_2CO_3 i 80% koksiku. Powstające w wyniku reakcji:

$$K_2CO_3 + 2C \longrightarrow 2K + 3CO$$

$$\Delta G_T^o = 996796,16 - 748,21 + T \quad [J/mol]$$

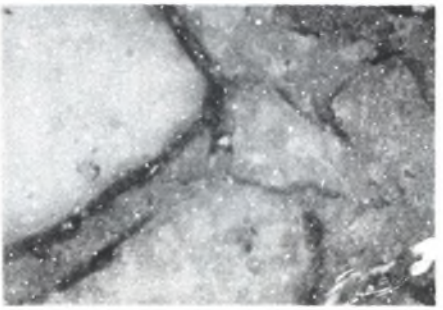
pary potasu w obecności tlenku węgla symulują w przybliżeniu atmosferę gazową panującą w przestrzeni roboczej wielkiego pieca.
Badania prowadzono przy trzech wartościach temperatury: 1173 K, 1373 K i 1573 K. W każdej zadanej temperaturze próbki wytrzymywano przez okres 2,4,6,8 i 16 godzin. Zarówno przed jak i po działaniu środowiska węglowo-alkalicznego próbki poddano:

- pomiarom objętości,
- badaniom wytrzymałości na ściskanie (WSC),
- badaniom porowatości otwartej,
- analizie chemicznej na zawartość K_2O i C,
- rentgenowskiej analizie fazowej,
- strukturalnej analizie fazowej,
- badaniom morfologii zmian przełomów w mikroobszarach,

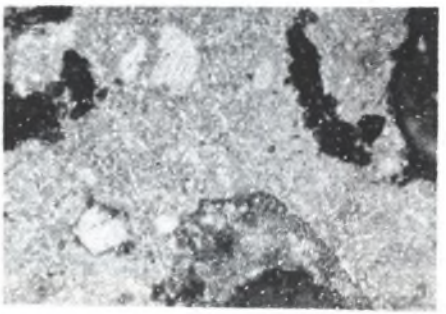
3. Wyniki badań

Badania prowadzone na dyfraktometrze rentgenowskim ujawniły w próbkach poddanych korozji alkalicznej występowanie obok mullitu i krystobalitu (minerały pierwotne) obecność "nowych" alkalicznych minerałów, takich jak leucyt ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), kaliofilit ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), glinian potasu typu $K_2O \cdot Al_2O_3$ i β glinian potasu, przy czym najwięcej charakterystycznych refleksów jak również poziom natężenia ich pików zaobserwowano przy temperaturze 1573 K, a następnie przy 1373 K. Obecność tych związków potwierdzają również badania prowadzone na mikroskopie do światła przechodzącego (płytki cienkie) i odbitego (zgłady wytrawione w kwasie fluorowodorowym). Ujawniły one ponadto istnienie czarnego (nieprzeświecającego szkliwa alkalicznego), z którego wykrystalizują wymienione minerały alkaliczne. Stwierdzono ponadto, że ilość bezpostaciowego glinokrzemianowo-alkalicznego szkliwa wzrasta ze wzrostem temperatury prowadzonych badań.

Przebieg korozji wywołanej parami potasu dla warunków środowiska laboratoryjnie prowadzonych badań przedstawiono na fotografiach 1 do 3. Przedstawiają one zmiany zachodzące w strukturze kształtki wytrzymywynej w temperaturze 1573 K przez 6 godzin, dla strefy obrzeżnej (fot.2) i środkowej kształtki (fot.3).



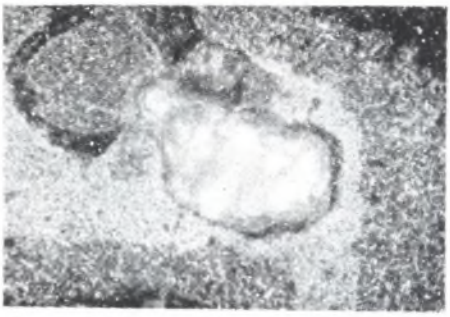
Fot.1. Materiał ogniotrwały AW3 o strukturze pierwotnej. Widoczne ziarna szamotu z wyraźnie zaznaczonymi granicami ziarn. Św. odbite, nikole II, pow. 140x



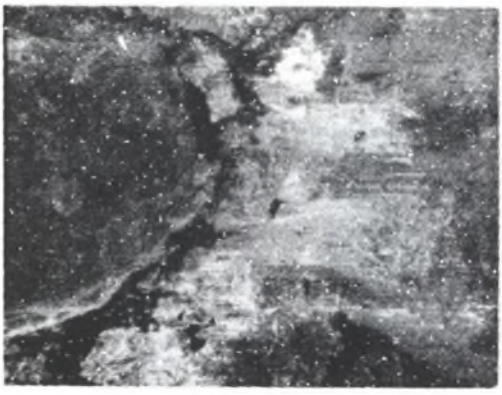
Fot.2.Materiał ogniotrwały AW3 - strefa obrzeżna. Silna mullityzacja i krystalizacja "nowych" faz w osnowie szarego szkliwa alkalicznego. Powiększone pory. Św. odbite, nikole II, pow. 140x

Wskazują one, iż w miarę trwania procesu następuje przesuwanie się strefy reakcji w głąb kształtki z jednoczesną silną mullityzacją ziarn szamotu. Badania przełomów próbek poddanych działaniu korozji alkalicznej prowadzone przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego JXA-500A wykazały

występowanie w obszarze nieprzereagowanym dużych ziarn szamotu, natomiast w obszarze skorodowanym występowanie kruchej (drobnoziarnistej) masy charakteryzującej się małą spójnością (fot.4). Stwierdzono ponadto liczne pory i wykruszenia.



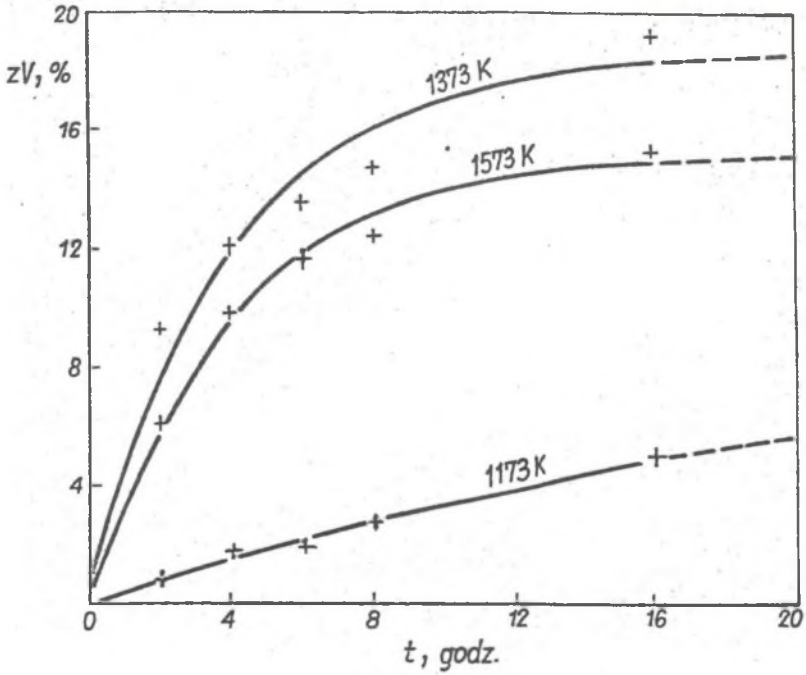
Fot.3.Materiał ogniotrwały AW3 - strefa środkowa. W centrum ziarno szamotu i postępująca w głąb korozja, silna mullityzacja powiększenie porów i zanik granic ziarn. Św. odbite, nikole II, pow. 140x



Fot.4 Przełom kształtki WA3 poddanej korozji potasowej. Widoczne jest ziarno szamotu oraz skorodowany mikroobszar charakteryzujący się małą spójnością i licznymi wykruszeniami. Pow. 150x

Charakterystyczna dla próbek skorodowanych jest zmiana porowatości otwartej. Dla celów porównawczych wielkości porów sprowadzono do średnicy hipotetycznego okręgu (SHO). Dane zawarte w tablicy 2 wskazują na większe wartości porowatości otwartej przy temperaturze 1373 K w porównaniu z wynikami badań przy 1573 K. Biorąc pod uwagę rozkład wielkości porów sprowadzonych do SHO, zauważono wzrost porów dużych kosztem małych przy

temperaturze 1373 K. Odwrotną zależność ujawiono przy 1573 K.



Rys.1 Zmiana objętości próbek z materiału ogniotrwałego AW3 w funkcji czasu dla różnych wartości temperatury badań

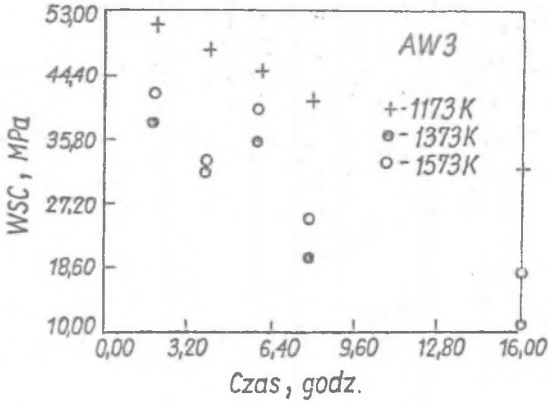
Analizując wyniki badań wytrzymałości kształtek na ściskanie i zmiany ich objętości, zauważono powtarzającą się tendencję kształtowania się tych wskaźników w warunkach przyjętego środowiska badań. Stwierdzono mianowicie większy wzrost objętości jak i spadek wytrzymałości na ściskanie przy temperaturze równej 1373 K w porównaniu z 1573 K (rys. 1 i 2).

Uzyskane w ujęciu makro- i mikroskopowej sfery badań wyniki wskazują zatem na wyraźną tendencję występowania największych zmian analizowanych wielkości przy temperaturze 1373 K w porównaniu z pozostałymi przyjętymi temperaturowymi warunkami badań.

4. Przebieg niszczenia glinokrzemianowego wyrobu ogniotrwałego w gat. AW3 w środowisku korozyjnego działania alkaliów

Obecne w środowisku węglowo-alkalicznym pary potasu i tlenek węgla przenikają do kształtek ogniotrwałych poprzez pory i pęknięcia, gdzie wskutek katalitycznego działania żelaza i potasu osadza się węgiel, sadza,

a powstający tlenek potasu oddaje glinokrzemianowemu stopowi jony tlenu, które zrywają pewną liczbę mostków tlenowych łączących ze sobą czworościany krzemotlenowe $[SiO_4]^{-4}$.



Rys.2 Zmiana wskaźnika wytrzymałości kształtek AW3 na ściskanie dla przyjętych warunków czasowych przy trzech wartościach temperatury prowadzonych badań

Kationy potasu zajmując chaotycznie puste miejsce w oknach sieci przestrzennej zespołów czworościanowych, nadają budowie wewnętrznej charakter nieuporządkowany, tworząc tym samym bezpostaciowe szkliwo ceramiczno-alkaliczne. Wskutek zerwania części mostków tlenowych zespoły krzemotlenowe stają się mniejsze i tym samym zmniejsza się lepkość stopu. W miarę dalszego przyłączania tlenku potasu przy podwyższaniu temperatury wzrasta ilość szkliwa alkalicznego jak również staje się ono bardziej płynne. Faza ta wypełnia przy tym coraz to większe obszary porów, powodując tym samym zanik granic między ziarnami i zagęszczenie teksutry tworzywa, które to zjawisko korzystnie wpływa na wytrzymałość kształtek. Zjawisko to kompensuje tendencje wzrostu objętości kształtki na skutek osadzania się węgla i wykrystalizowujących ze szkliwa alkalicznego "nowych" faz, takich jak kaliofilit, leucyt, gliniany potas powstających ze stopu wówczas, gdy w mikroobszarach zawartość K_2O przekracza 15 do 18 %. Naprężenia wywołane przez powstające "nowe" fazy w obecności mniejszej ilości szkliwa alkalicznego w strukturze powodują pękanie kształtki i wzrost jej objętości. Skorodowane obszary tworzywa ze względu na małą spójność i luźną drobnoziarnistą strukturę krusząc się, obniżają jej odporność na czynniki mechaniczne.

Powstające bezpostaciowe szkliwo alkaliczne o zmniejszającej się lepkości w miarę wzrostu ilości przyswajanego tlenku potasu przy wzroście temperatury wyjaśnia zaobserwowaną tendencję zachowania się wyrobu AW3 przy temperaturze 1373 K i 1573 K.

5. Wnioski

1. W materiałach ogniotrwałych pracujących w obecności par potasu zachodzą istotne zmiany ujawniające się zarówno w sferze budowy strukturalnej, przez utworzenie się "nowych" alkalicznych faz i rozluźnienie tekstury tworzyw, jak i będącej tego konsekwencją w sferze zmian parametrów geometrycznych, tj. wymiarów liniowych i objętości kształtek prowadzących do obniżenia ich własności wytrzymałościowych w stosunku do wyrobów nie poddanych korozji alkalicznej.
2. Istotnym warunkiem ograniczającym niszczenie glinokrzemianowych tworzyw ogniotrwałych jest utrzymanie stałej temperatury kształtek i to poniżej temperatury kondensacji korozyjnie działających par potasu szacowanej dla wyrobu AW3 na 1100 K.
3. Powstające szkliwo glinokrzemianowo-alkaliczne stanowi czynnik kompensujący niekorzystny wpływ powstających krystalicznych związków potasu poprzez zagęszczenie tekstury tworzywa.

Tablica 1

Własności fizykochemiczne wieloszamotowego materiału ogniotrwałego AW3 (wg PN-76/676522)

Zawartość Al_2O_3 + TiO_2	, %	min 37
Zawartość Fe_2O_3	, %	max 2,6
Ogniotrwałość zwykła	, sP	173
Ogniotrwałość pod obciążeniem	, K	1703
Wytrzymałość na ściskanie	, MPa	min 40
Porowatość otwarta	, %	max 18
Gęstość pozorna	, g/cm^3	2,1
Temperatura stosowania	, K	1703
Skurczliwość wtórna w temp. 1673 K, czas 2 godz	, %	0,2

x - dane uzupełniono na podstawie katalogu materiałów ogniotrwałych wydanego przez "CEHAMOG"

Tablica 2

Klasa wielkości SHO oraz zmiana porowatości otwartej "pierwotnych" i skorodowanych próbek wyrobu AW3

Klas wielkości SHO μm	Ilość porów %		
	pierwotna	1373 K	1573 K
0 - 100	69,33	47,92	68,67
100 - 200	24,67	27,08	20,00
200 - 300	5,33	4,17	4,00
300 - 400	0,67	-	4,67
400 - 500	12,50	12,50	2,00
500 - 600	-	4,17	0,67
600 - 700	-	2,08	-
700 - 800	-	-	-
800 - 900	-	-	-
900 - 1000	-	2,08	-
Średnia ilość porów w 1 mm^2 powierzchni	8	4,8	7
Porowatość otwarta, %	13	28	23

LITERATURA

[1] Hardy C.W.: J. Iron Steel Inst. t. 211, 1973, nr5, s.329-333.
[2] Lear J., Maes J.: Ironmaking Proc. t.37, 1978, s.180-192.
[3] Hayashi T.: Trans. Iron a Steel Ibst. Jap. 1981, nr 9, s.607-617.
[4] Halm L.: Circ. Inf. Techn. 1979, nr 2,s.167-222.
[5] Subrahamanyam A.V.: Tisco 1976, nr 3, s. 150-154.
[6] Konynenburg J.T.: Iron a Steel Eng. 1976, nr 6, s.57-60.
[7] Schneider M.: Revue Metallurgie 1979, nr 10, s.621-636.

EXAMINATIONS OF THE DESTRUCTION MECHANISMS IN REFRACTORY MULTI CHAMOTTE MATERIAL AE3 AT THE PRESENCE OF POTASSIUM COMPOUNDS WHICH ARE CIRROSIVE

Summary

The results of laboratory experiments on multichamatte AW3 refractory material in medium of corrosive potassium components have been presented in this paper. Mechanisms of destroying these products in experimental temperatures and conditions have been discussed as well. Some conclusions have also been drawn as for as the examined mechanism is concerned.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИЗНОСА ШАМОТНОГО ОГНЕУПОРА
МАРКИ AW3 В СРЕДЕ КОРРОЗИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ КАЛЯ

Резюме

В статье представлено метод и результаты лабораторыйных исследований шамотного огнеупора марки AW3 в среде коррозионного воздействия соединений калия. Описано тоже механизм износа этих огнеупоров в принятих температурных условиях исследований. На основании исследованного механизма износа представлено выводы.