

Wpływ procesu impregnacji na mikrostrukturę tworzywa ogniotrwałego

MGR INŻ. TAMARA POCHWAŁA, MGR INŻ. ANDRZEJ ŚLIWA, MGR TERESA WALA

INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH
ODDZIAŁ MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH W GLIWICACH

WPROWADZENIE

O własnościach materiałów ogniotrwałych decydują, obok składu fazowego, ich mikrostruktura, czyli rodzaj faz krystalicznych i bezpostaciowych zawartych w materiale, proporcje ilościowe tych faz, wielkość kryształów, ich kształt i orientacja (cechy morfologiczne faz składowych) oraz przestrzenne rozmieszczenie poszczególnych faz w tworzywie [1]. Rodzaj faz obecnych w materiale wpływa na wielkość granicznego kąta zwilżania, co łącznie z udziałem i rozmiarami porów decyduje o penetracji ciekłych substancji. Z kolei wielkość ziaren i rozmiary kryształów wpływają na szybkość rozpuszczania materiałów w kontakcie z agresywnymi reagentami, a proporcje udziałów faz i kształt porów dla danego składu fazowego pozostają w wyraźnym związku z odpornością na wstrząsy cieplne materiałów [2].

Na kształtowanie mikrostruktury materiałów ogniotrwałych na etapie ich produkcji ma wpływ rodzaj stosowanych surowców i ich uziarnienie, udział i skład spoiwa oraz warunki formowania i wypalania. Do metod nowych autorzy publikacji [2] zaliczają nasycanie materiałów wypalanych zawiesinami lub roztworami koloidalnymi.

Nasycanie materiałów zawiesinami lejnymi lub roztworami koloidalnymi powoduje korzystne zmiany mikrostruktury, prowadzące do zmniejszenia wielkości porów oraz redukcji porowatości. Substancje ciekłe stosowane do impregnacji wyrobów ogniotrwałych mogą w znacznym stopniu chronić tworzywo przed chemicznym oddziaływaniem substancji korozyjnych oraz przed uszkodzeniami mechanicznymi, jako wynik zamknięcia porów stanowiących drogę infiltracji ciekłych i gazowych reagentów [3]. Ograniczenie korozji i erozji można więc osiągnąć, stosując wyroby ogniotrwałe zawierające pory o tak małych średnicach, że wnikanie do nich substancji agresywnych, na przykład ciekłych metali lub żużli jest niemożliwe. Przyjmując pewien układ modelowy dla każdego metalu, można określić krytyczny rozmiar porów, poniżej którego dany metal nie penetruje w głąb porów materiału ceramicznego [4]. Granitz przedstawił zależność krytycznego rozmiaru porów od temperatury dla wybranych metali [5]. W przypadku stali krytycznym rozmiarem wielkości porów jest 30 μm , natomiast w przypadku żeliwa krytyczna średnica porów wynosi tylko 3 μm .

Celem publikacji jest prezentacja możliwości osiągnięcia korzystnych zmian mikrostruktury materiałów ogniotrwałych poprzez zastosowanie niestandardowej operacji technologicznej, jaką jest nasycanie materiałów wypalanych.

Ze względu na dodatkowe koszty związane z procesem nasycania, tzn. z stosowaniem drogich proszków do impregnacji oraz

mgr inż. Tamara Pochwała



Od 2012 roku jest asystentem w Zakładzie Technologii Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych – Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach. Absolwentka Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii

Politechniki Śląskiej. Jej zainteresowania naukowe dotyczą obszaru glinokrzemianowych materiałów ogniotrwałych. Obecnie zajmuje się badaniami związanymi z modyfikowaniem mikrostruktury tworzyw ogniotrwałych w wyniku ich impregnacji różnego rodzaju zawiesinami oraz roztworami koloidalnymi, w których osnowę stanowią wysokoogniotrwałe tlenki.

e-mail: t.pochwala@icimb.pl

STRESZCZENIE

W pracy zaprezentowano możliwości osiągnięcia korzystnych zmian mikrostruktury wyrobów ogniotrwałych, wynikające z zastosowania niestandardowej operacji technologicznej, jaką jest nasycanie. Nasycanie glinokrzemianowych materiałów wypalanych lejnymi zawiesinami tlenku glinu powoduje zmiany parametrów mikrostruktury, polegające na redukcji porowatości otwartej, zmniejszeniu mediany rozkładu średnic porów i średniej średnicy porów odpowiednio o 86,6% i 71,1%. Zastosowanie procesu impregnacji umożliwia uzyskanie materiałów glinokrzemianowych o udziale porów o średnicach poniżej 1 μm , na poziomie 42%. Skutkiem zmian mikrostruktury powinien być wzrost odporności korozyjno-erozyjnej tworzyw na działanie agresywnych czynników niszczących. Zaproponowano obszar stosowania ulepszonych materiałów ogniotrwałych.

SUMMARY

Influence of the impregnation process on the microstructure of refractory materials

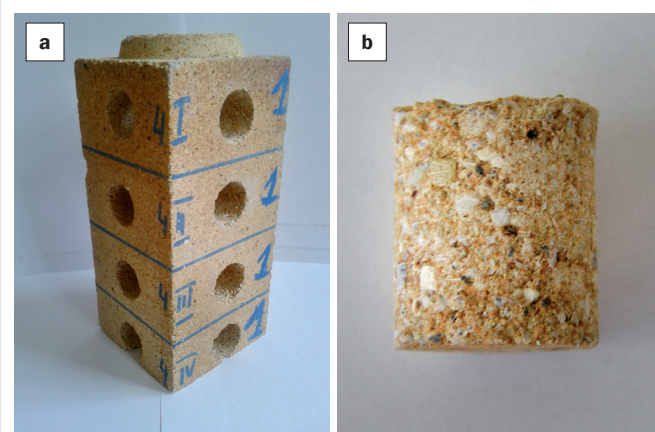
The work presents the possibilities of achieving the favourable microstructural changes of refractory products resulting from the application of non-standard technological operation, during the impregnation process. Impregnation of aluminosilicate fired materials with castable suspensions of alumina powder causes microstructural parameters changes, comprising of open porosity, the reduction of pore diameter distribution median and average pore diameter by 86,6% and 71,1%, respectively. The application of the impregnation process enables obtaining aluminosilicate materials with a 42% share of pores having diameters less than 1 μm . The microstructural changes result should increase the resistance of corrosive and erosive materials to aggressive destructive factors. An area of application for the improved refractory materials have been suggested.

SŁOWA KLUCZOWE

ogniotrwałe wyroby glinokrzemianowe, proces impregnacji, lejne zawiesiny, tlenek glinu

KEYWORDS

aluminosilicate refractory products, impregnation process, castable suspensions, alumina powder



Rys. 1. Glinokrzemianowa kształtka układu syfonowego odlewania stali (A), z której wywiercono próbki do badań w postaci walców $h=\phi=24$ mm (B).

konieczności dwuetapowego wypalania wyrobu, opracowana technologia dotyczy głównie wyrobów specjalnych szczególnie narażonych na korozję oraz erozję w warunkach ich pracy.

OPIS MATERIAŁÓW I METOD BADAWCZYCH

W badaniach wykorzystano glinokrzemianową kształtkę układu syfonowego odlewania stali o zawartości ok. 66% Al_2O_3 , na której dokonano modyfikacji mikrostruktury na drodze impregnacji zawiesinami tlenku glinu. W wyborze surowca do impregnacji kierowano się następującymi kryteriami: wielkość nanocząstek tlenku glinu (d_{50}) i powierzchni właściwej (BET). Zawiesiny, stosowane w niniejszych badaniach, oznaczono w następujący sposób:

AB – zawiesina o zawartości 40% mas. Al_2O_3 , BET min. 16 m^2/g i $d_{50} = 286$ nm,

AC – zawiesina o zawartości 15% mas. Al_2O_3 , BET 100 ± 15 m^2/g i $d_{50} = 19$ nm,

AW – zawiesina o zawartości 40% mas. Al_2O_3 , BET nie oznaczono i $d_{50} = 120$ nm.

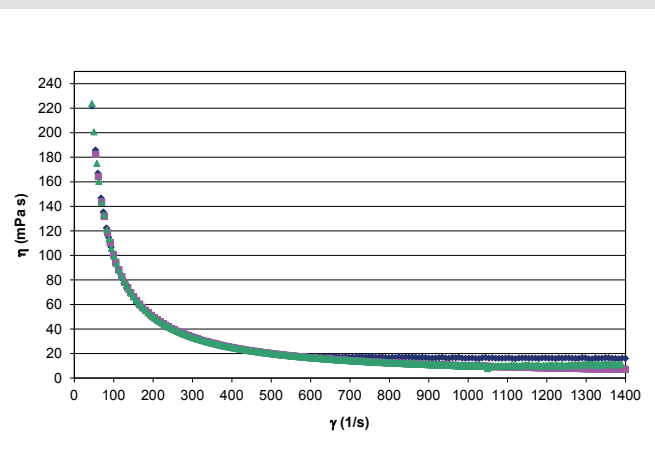
Ww. tlenki glinu odznaczają się przede wszystkim bardzo małymi wymiarami cząstek, dzięki którym stosowaniu uzyskano stabilne zawiesiny, które łatwo wchłaniały się w głąb wyrobu.

W celu określania optymalnych zawartości zdyspergowanego nanoproszku tlenku glinu w cieczy wykonano badania reologiczne, obejmujące pomiar lepkości zawiesin. Udziały poszczególnych proszków tlenku glinu w zawiesinach dobrano w taki sposób, aby ich wartość lepkości dynamicznej była zbliżona.

Pomiar lepkości zawiesin wykonano przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego HAAKE Viscotester iQ, z wmontowanym układem termostatującym: Viscotester iQ-Peltier Controller, dzięki któremu możliwy był pomiar w stałej temperaturze równej $23^\circ C \pm 0,5^\circ C$ dla każdej z badanych próbek. Pomiar lepkości dynamicznej przeprowadzono w układzie współosiowych cylindrów, w zakresie szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ od 40 do 1400 s^{-1} . Przy pomocy oprogramowania komputerowego do analizy danych reologicznych HAAKE RheoWin wyznaczono średnią wartość lepkości dynamicznej z uwzględnieniem błędów względnego pomiaru nieprzekraczającego 3%.

Badania mikrostruktury materiału przed i po nasyceniu zawiesinami AB i AW wykonano przy użyciu mikroskopu skaningowego Mira III firmy TESCAN.

Do wyznaczenia parametrów struktury porów tworzywa zastosowano porozymetrię rtęciową. Badania porozymetryczne wykonano za pomocą porozymetru rtęciowego Auto Pore IV 9500 firmy Micromeritics, który umożliwia badanie porowatości materiałów



Rys. 2. Lepkość dynamiczna w funkcji szybkości ścinania wyznaczona dla zawiesin AB, AC i AW.

w zakresie rozmiarów średnic porów od 0,005 μm do 360 μm . Badania porozymetryczne wykonano dla materiałów po impregnacji zawiesinami AB, AC i AW i wypaleniu w $1250^\circ C$. Wyniki analiz porozymetrycznych materiałów po impregnacji porównano z wynikami dla materiału odniesienia, czyli glinokrzemianowej kształtki ogniotrwałej (próbka nienasycona).

Próbki do badań przygotowano w formie walców o średnicy ok. 24 mm i wysokości 24 mm, które wywiercono z glinokrzemianowej kształtki układu syfonowego odlewania stali. Tak przygotowane próbki zanurzono w zawiesinach nasycających AB, AC i AW. Czas przetrzymania próbek w zawiesinie wynosił 0,5 h. Podczas impregnacji nie stosowano podciśnienia. Po zakończeniu impregnacji próbki wysuszono, a następnie wypalono w $1250^\circ C$. Na rysunku 1 przedstawiono glinokrzemianową kształtkę, z której wywiercono próbki do badań w postaci walców.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Badania reologiczne

Na rysunku 2 przedstawiono zależność lepkości dynamicznej od szybkości ścinania dla badanych zawiesin. Natomiast w tabeli 1 zestawiono średnią wartość lepkości uzyskanej w zakresie szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ od 800 do 1400 s^{-1} z uwzględnieniem błędów względnego pomiaru nieprzekraczającego 3%.

Tab. 1. Średnia wartość lepkości dynamicznej wyznaczona dla badanych zawiesin.

Lp.	Rodzaj zawiesiny	Średnia wartość lepkości dynamicznej (mPa·s)
1	Zawiesina AB	$5,519 \pm 3$
2	Zawiesina AC	$11,24 \pm 2$
3	Zawiesina AW	$16,18 \pm 1$

Analizując uzyskane wyniki stwierdzono, że lepkość zmniejsza się wraz ze wzrostem szybkości ścinania, potwierdzając tym samym zachowanie pseudoplastyczne badanych zawiesin. Można to wytłumaczyć tym, że przy wysokich szybkościach ścinania może dochodzić do rozpadu agregatów i rozrzedzenia zawiesin w wyniku ich ścinania [6]. Uzyskane wyniki wykazują, że przy wysokim zakresie ścinania od 450 do 1400 s^{-1} , lepkość zawiesin jest prawie niezależna od szybkości ścinania. Zawiesiny w tym zakresie zachowują się jak ciecze newtonowskie. Wyniki te są zgodne z wynikami Song i Chung

Tab. 2. Wyniki analiz porozymetrycznych badanych materiałów po procesie impregnacji zawiesinami AB, AC i AW i wypaleniu w 1250°C.

Lp.	Badany parametr	Jednostka	Próbka nienasycona	Próbka nasycona zawiesiną AB	Próbka nasycona zawiesiną AC	Próbka nasycona zawiesiną AW
1	Objętość intruzji rteci	ml/g	0,1105	0,0852	0,1056	0,0918
2	Całkowita powierzchnia porów	m ² /g	0,196	0,524	0,316	1,211
3	Mediana objętościowa średnicy porów*	μm	18,15	3,20	15,53	2,17
4	Średnia średnica porów	μm	2,25	0,65	1,33	0,30
5	Gęstość pozorna	g/ml	2,22	2,41	2,25	2,38
6	Gęstość rzeczywista	g/ml	2,94	3,04	2,94	3,05
7	Porowatość otwarta	%	24,5	20,6	23,7	21,8
8	Przepuszczalność	mdarcy	143,2	37,9	126,0	70,2
9	Krętość porów	-	6,0	6,9	6,0	5,3
10	Przybliżony rozkład wielkości porów					
	pow. 60 μm	%	4,0	2,8	3,4	1,5
	30-60 μm	%	25,6	1,9	22,4	6,3
	9-30 μm	%	40,4	34,3	39,1	34,2
	1-9 μm	%	25,0	31,9	27,6	16,0
	pon. 1 μm	%	5,0	29,1	7,5	42,0
	Suma	%	100	100	100	100

*Mediana objętościowa jest to średnica porów odpowiadająca 50% objętościowemu wypełnieniu porów rtecią.

[7], że struktura badanych zawiesin, przy wysokich szybkościach ścinania, może nie powrócić do swojej początkowej orientacji struktury i w ten sposób struktura zawiesin pozostaje stała w szerokim zakresie szybkości ścinania (450÷1400 s⁻¹).

Najniższą wartość lepkości w zakresie szybkości ścinania od 800 do 1400 s⁻¹ uzyskano dla zawiesiny AB, natomiast najwyższą lepkość uzyskano dla zawiesiny AW, które charakteryzowały się takim samym stężeniem proszku w cieczy równym 40% mas. Wzrost lepkości dynamicznej zawiesin jest spowodowany głównie wzajemnym oddziaływaniem cząstek i wzrostem ich sił międzycząsteczkowych (sił van der Waalsa).

Badania porozymetryczne

Rezultaty badań porozymetrycznych poszczególnych materiałów po impregnacji zawiesinami AB, AC i AW i wypaleniu w 1250°C oraz materiału odniesienia (próbka nienasycona) zamieszczono w tabeli 2.

Na podstawie przeprowadzonych badań porozymetrycznych glinokrzemianowych materiałów ogniotrwałych można stwierdzić, iż proces impregnacji omawianych materiałów z wykorzystaniem zawiesin AB, AC i AW wpłynął istotnie na zmianę ich zwartości. Materiały nasycone, w porównaniu do nienasyconego materiału wyjściowego, charakteryzują się niższą porowatością otwartą, zmniejszoną medianą objętościową średnicy porów oraz zwiększoną gęstością pozorną. Dodatkowo bardzo znaczące są zmiany w zakresie takich parametrów jak: średnia średnica porów oraz przepuszczalność.

Dla materiału po impregnacji zawiesiną tlenku glinu – AW i zawiesiną AB w porównaniu do materiału przed impregnacją, widać wyraźne zwiększenie ilości porów najmniejszych, tj. poniżej 1 μm z 5% do 42% i 29,1% odpowiednio, i zmniejszenie ilości porów dużych, tj. powyżej 30 μm z 29,6% do – odpowiednio – 7,8% i 4,7%, natomiast w przypadku materiału impregnowanego zawiesiną AC w porównaniu do materiału przed impregnacją, zmiana ta była znacznie mniejsza i objęła zakres zmian dla porów poniżej 1 μm z 5% do 7,5% oraz dla porów powyżej 30 μm z 29,6% do 25,8%.

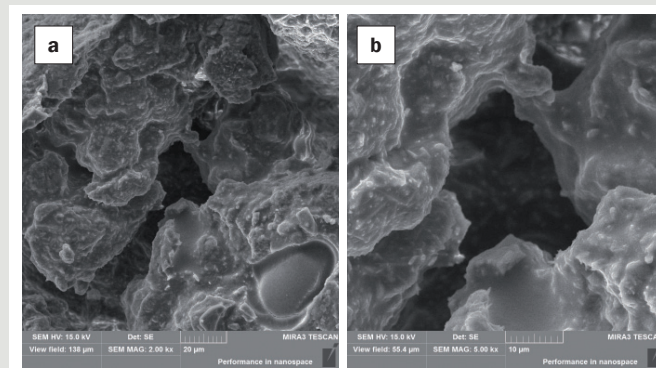
Dodatkowymi parametrami charakteryzującymi zwartość tworzyw są: średnia średnica porów oraz przepuszczalność. W wyniku modyfikacji mikrostruktury tworzyw doszło do znaczących zmian opisywanych parametrów. Zmiany te były najbardziej widoczne dla materiałów impregnowanych zawiesinami AW i AB – średnia średnica

porów uległa obniżeniu odpowiednio o 86,6% i 71,1%, a przepuszczalność o 51% i 73,5%.

Przytoczone wyniki badań porozymetrycznych, służące do scharakteryzowania zwartości oraz parametrów struktury porów tworzywa, mogą być wykorzystane do wstępnego prognozowania co do odporności materiałów na ciekłe i gazowe czynniki niszczące. Tworzywa po procesie impregnacji powinny być bardziej odporne na działanie ciekłych i gazowych czynników korozyjnych, ponieważ wraz ze zmniejszeniem się średnicy porów osnowy maleje ilość dróg wnikania agresywnych substancji w głąb materiału.

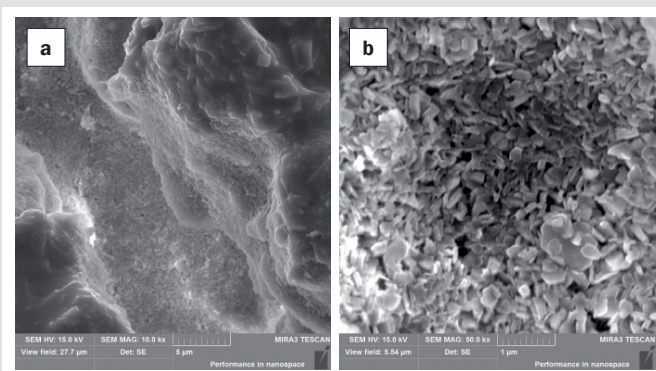
Badania mikrostruktury

Obraz mikrostruktury materiału przed i po nasyceniu zawiesinami AB i AW i wypaleniu w 1250°C przedstawiono na rysunkach 3, 4 i 5. Ze względu na najgorsze uzyskane wyniki badań porozymetrycznych materiału nasyconego zawiesiną AC, materiał ten pominięto w badaniach mikrostrukturalnych.

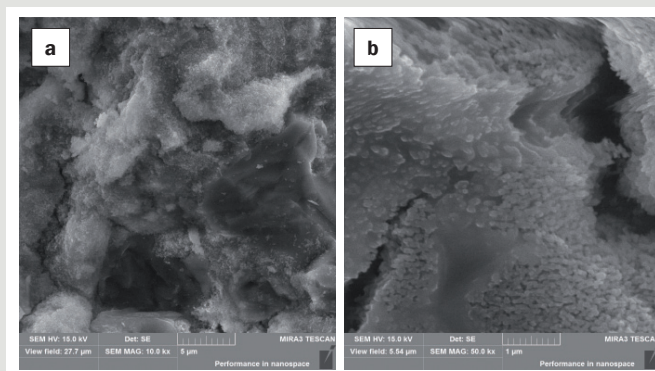


Rys. 3. Mikrostruktura przełomu materiału przed nasyceniem: a) widok ogólny, b) szczegóły mikrostruktury.

Próbka wyrobu nienasyconego charakteryzowała się mikrostrukturą ziarnisto-kryształiczną, niejednorodną, zróżnicowaną na ziarna szkieletu ceramicznego i osnowę, stosunkowo zwartą, spieczoną, z porami otwartymi i z lokalnymi mikropęknięciami.



Rys. 4. Mikrostruktura przełomu materiału po nasyceniu zawiesiną AB: a) widok ogólny, b) szczegóły mikrostruktury.



Rys. 5. Mikrostruktura przełomu materiału po nasyceniu zawiesiną AW: a) widok ogólny, b) szczegóły mikrostruktury.

W badanej próbce obserwowano pory zamknięte najczęściej w ziarnach szkieletu ceramicznego i pory otwarte, kanalikowe – w obszarach osnowy.

Obserwacje mikrostruktury wykazały różnice w budowie mikrostruktury próbki nienasyconej (rys. 3), w porównaniu do próbek nasyconych (rys. 4 i 5). Różnice te zauważymy zarówno w przypadku próbki nasyconej zawiesiną AB (rys. 4), jak i próbki nasyconej zawiesiną AW (rys. 5). Badania mikrostruktury materiału po nasyceniu ujawniły obecność w porach cienkiej warstewki produktów nasycania w postaci korundu. Ziarna korundu tworzą zwarte skupiska, które są mocno zagęszczane w osnowie materiału. Widać wyraźną różnicę w wielkości ziaren po nasyceniu zawiesinami AB i AW.

W przypadku próbki nasyconej zawiesiną AW, na wewnętrznych ściankach porów tworzy się warstwa korundu bardziej zwarta i spieczona niż w przypadku próbki nasyconej zawiesiną AB. Wynika to najprawdopodobniej z różnicy własności nanoproszków stosowanych w obu badanych zawiesinach.

Analiza porównawcza własności tworzyw po procesie impregnacji z tworzywem odniesienia (glinokrzemianową kształtką ogniotrwałą) dowodzi, że opracowane materiały charakteryzują się bardziej zwartą mikrostrukturą, co powinno wpłynąć na zwiększenie ich odporności korozyjno-erozyjnej w agresywnych warunkach pracy.

PODSUMOWANIE

Przedstawiono możliwości osiągania korzystnych zmian mikrostruktury wyrobów ogniotrwałych wynikające z zastosowania niestandardowej operacji technologicznej, jaką jest nasycanie materiałów wypalanych zawiesinami lejnymi. W wyniku procesu impregnacji zawiesinami lejnymi tlenku glinu dokonano zmian parametrów mikrostruktury glinokrzemianowej kształtki ogniotrwałej układu syfonowego odlewania stali, polegające na obniżeniu porowatości otwartej, średniej średnicy porów, przepuszczalności oraz zwiększeniu

gęstości pozornej i udziału porów o średnicach poniżej $1\ \mu\text{m}$ z 5% do 42%.

Największe zmiany mikrostruktury uzyskano dla materiału nasyconego zawiesiną tlenku glinu – AW. Skutkiem tych zmian powinien być wzrost odporności korozyjno-erozyjnej na działanie agresywnych czynników niszczących. Materiały glinokrzemianowe mikroporowate powinny znaleźć zastosowanie w metalurgii żelaza, jako na przykład elementy zestawu syfonowego odlewania stali, gdzie materiały ogniotrwałe są w kontakcie z agresywnymi reagentami – ciekłą stalą lub żużłami [3]. Prezentowane powyżej rozwiązanie zostało zgłoszone do opatentowania [8].

Praca została sfinansowana ze środków statutowych Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych – Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach nr 2N014S15 w 2015 roku.

LITERATURA

- [1] Nadachowski F. (1995), *Zarys technologii materiałów ogniotrwałych*, Katowice
- [2] Wojsa J., Śliwa A., Serkowski S. (2011), *Materiały ogniotrwałe o zredukowanych rozmiarach porów*, *Materiały Ceramiczne*, 63, 3, 570–573
- [3] Pochwała T., Barański J., Śliwa A., Wala T. (2015), *Modyfikacja mikrostruktury wyrobów zestawu syfonowego w celu podwyższenia ich odporności na erozyjno-korozyjne oddziaływanie stali*, *Materiały Ceramiczne*, 67, 3, 298–303
- [4] Śliwa A., Wojsa J., Trochimowicz T. (2008), *Wpływ temperatury na rozkład wielkości porów i podstawowe własności wysokoglinowych betonów ogniotrwałych*, „*Ceramika/Ceramics*”, 102, 49–59
- [5] Routschka G. (1997), *Refractory materials*, Essen
- [6] Islam A., Chan E.-S., Taufiq-Yap Y. H., Teo S. H., Ashraf H. (2014), *Studies on the rheological properties of aluminium oxihydroxide (boehmite) colloidal suspension*, „*Ceramics International*”, 40, 3779–3783
- [7] Song K. C., Chung I. J. (1989), *Rheological properties of aluminum hydroxide sols during sol-gel transition*, „*Journal of Non-Crystalline Solid*”, 107, 193–198
- [8] Zgłoszenie patentowe nr P.411705 z dn. 23.03.2015