

*ALICJA PAWEŁEK**
*TERESA WALA***
*BARBARA LIPOWSKA****
*JACEK PODWÓRNY*****

Wpływ temperatury obróbki cieplnej na mikrostrukturę i własności betonów ogniotrwałych zawierających grafit

Prezentowany artykuł dotyczy opracowania materiału stosowanego do konstrukcji koryt i rynien spustowych wielkich pieców.

W poprzednim etapie pracy badano wyniki przygotowania grafitu jako dodatku to mieszanek betonowych [1–2]. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań wpływu ogrzewania i zawartości dodatku specjalnie spreparowanego grafitu na mikrostrukturę, wytrzymałość mechaniczną i odporność na korozyjne działanie żużla wielkopiecowego betonu glinokrzemianowego zawierającego SiC. Badania wykazały uzyskanie optymalnych własności dzięki zastosowaniu dodatku grafitu w ilości 10%. Zwiększenie udziału kruszywa grafitowego w betonie glinokrzemianowym do 15–20% pogorszyło własności mechaniczne i odporność korozyjną. Przeprowadzono badania mikrostruktury pod mikroskopem optycznym i oznaczono skład fazowy metodą XRD próbek po dwóch wariantach ogrzewania oraz wykonano próby korozyjne. Opisano wpływ ogrzewania na własności badanych materiałów i mechanizm korozji.

1. Wprowadzenie

Trudności, jakie stwarza bezpośrednio wprowadzenie grafitu do składu surowcowego betonu ogniotrwałego oraz sposoby ich zmniejszenia lub wyeliminowania,

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

** Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

*** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach

**** Dr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

zostały przedstawione w publikacji [1]. Wstępne badania wykazały, że możliwe jest takie spreparowanie grafitu, które pozwala na wprowadzenie jego do składu betonu ogniotrwałego. Dzięki tym badaniom uzyskano tworzywo o odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej i mikrostrukturze. Dalsze prace w kierunku optymalizacji składu surowcowego i sposobu wytwarzania betonu z zastosowaniem dodatku antyutleniaczy i substancji wiążących pozwoliły na znalezienie ostatecznego wariantu tworzywa. Szczegółowe wyniki badań składów surowcowych i dodatków wytypowanych kruszyw przedstawiono w publikacji obejmującej całość badań nad betonami ogniotrwałymi zawierającymi grafit [2–3].

Artykuł obejmuje wyniki badań wpływu temperatury obróbki cieplnej na mikrostrukturę ogniotrwałych betonów glinokrzemianowych zawierających grafit, z którą wiążą się własności wytrzymałościowe i odpornościowe. Opracowano technologię betonów z przeznaczeniem do zastosowania głównie w korytach i rynnach spustowych wielkich pieców.

2. Badania własne

Badania wpływu temperatury obróbki cieplnej na mikrostrukturę betonów ogniotrwałych zawierających różne ilości grafitu, wprowadzonego do składu surowcowego glinokrzemianowego niskocementowego betonu ogniotrwałego na bazie boksytu z udziałem 30% SiC przeprowadzono z kruszywem grafitowym o składzie:

- 60% grafit płatkowy,
- 40% Al_2O_3 ,
- + 2,5% Al,
- + 10% żywica.

Do badań przygotowano próbki betonu glinokrzemianowego niskocementowego na bazie boksytu z udziałem 30% SiC, do których wprowadzono 10, 15 i 20% preparowanego kruszywa grafitowego. Stosując kruszywo grafitowe zawierające 60% grafitu płatkowego, do masy wprowadzano odpowiednio: 6, 9 i 12% czystego grafitu. Próby przygotowano w postaci walców $\phi = h = 50$ mm oraz walców z wgłębieniem $\phi = h = 15$ mm (do badań odporności korozyjnej na działanie żuźla wielkopieczowego). Uzyskane własności betonów otrzymanych w trzech wariantach, z udziałem kruszywa grafitowego i wygrzanych w różnych temperaturach przedstawiono w tabeli 1.

Własności wytrzymałościowe zależne były od udziału kruszywa grafitowego. Najlepsze własności wytrzymałościowe betonu uzyskano dla próbek z dodatkiem 10% kruszywa grafitowego zarówno po wysuszeniu w temperaturze 110°C, jak i po wygrzaniu w temperaturze 200°C, 400°C i 600°C (temperatura obróbki cieplnej prefabrykatów betonowych) oraz po wypaleniu w temperaturze 1200°C i 1500°C (temperatura pracy betonów w korytach wielkopieczowych).

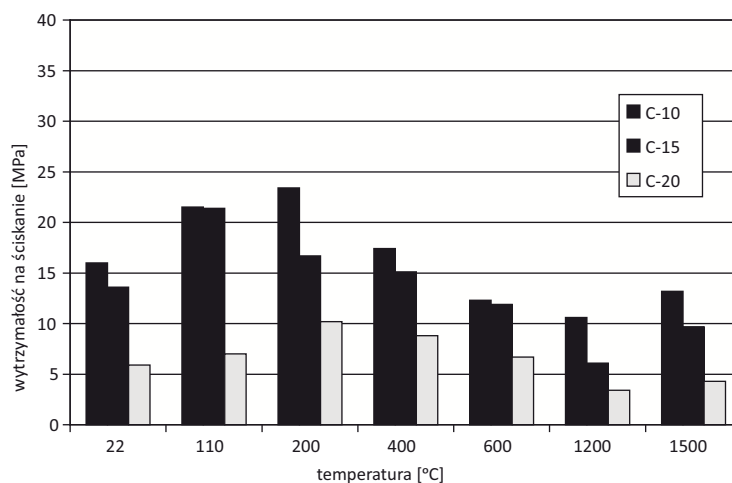
T a b e l a 1

Własności betonów z różnym udziałem dodatku grafitu

Skład betonu i jego własności	Rodzaj betonu		
	beton z udziałem 30% SiC z kruszywem grafitowym (symbol próby)		
	C-10	C-15	C-20
Skład betonu [%]			
– składniki betonu glinokrzemianowego	90	85	80
– kruszywo grafitowe	10	15	20
Woda zarobowa [%]	8,0	8,5	9,5
Na surowo			
– gęstość pozorna [g/cm ³]	2,48	2,37	2,25
– porowatość otwarta [%]	13,7	14,6	17,5
– wytrzymałość na ściskanie [MPa]	16,0	13,6	5,9
Po suszeniu w temperaturze 110°C/8 h			
– gęstość pozorna [g/cm ³]	2,50	2,43	2,29
– porowatość otwarta [%]	20,0	20,8	24,2
– wytrzymałość na ściskanie [MPa]	21,5	21,4	7,0
Po suszeniu w temperaturze 200°C/2 h			
– gęstość pozorna [g/cm ³]	2,48	2,40	2,30
– porowatość otwarta [%]	21,5	21,7	24,8
– wytrzymałość na ściskanie [MPa]	23,4	16,7	10,2
Po wygrzaniu w temperaturze 400°C/2 h			
– gęstość pozorna [g/cm ³]	2,46	2,40	2,29
– porowatość otwarta [%]	22,3	22,8	25,8
– wytrzymałość na ściskanie [MPa]	17,4	15,1	8,8
Po prażeniu w temperaturze 600°C/2 h			
– gęstość pozorna [g/cm ³]	2,43	2,35	2,25
– porowatość otwarta [%]	25,1	25,5	29,0
– wytrzymałość na ściskanie [MPa]	12,3	11,9	6,7
Po wypaleniu w temperaturze 1200°C/2 h			
– gęstość pozorna [g/cm ³]	2,33	2,15	2,03
– porowatość otwarta [%]	29,7	35,2	38,4
– wytrzymałość na ściskanie [MPa]	10,6	6,1	3,4
Po wypaleniu w temperaturze 1500°C/2 h			
– gęstość pozorna [g/cm ³]	2,39	2,23	2,11
– porowatość otwarta [%]	26,1	30,7	34,6
– wytrzymałość na ściskanie [MPa]	13,2	9,7	4,3

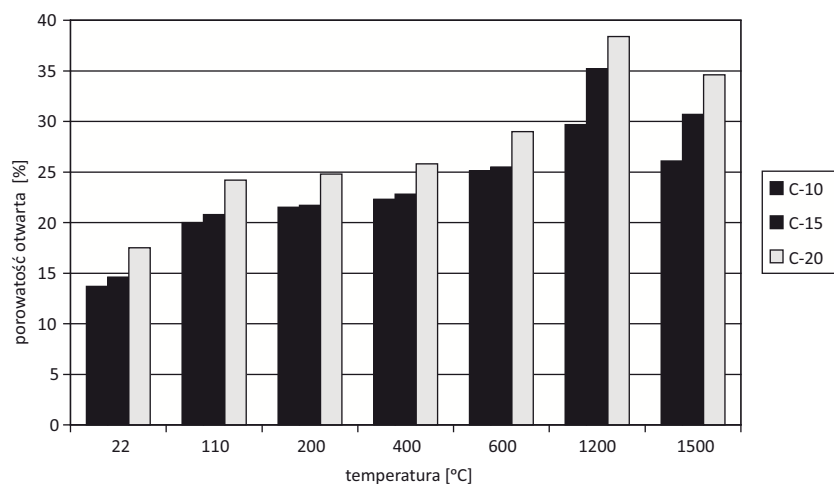
Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Własności wytrzymałościowe oraz wartości porowatości otwartej badanych próbek betonu w funkcji temperatury wygrzewania przedstawiono na rycinie 1 i 2.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Wytrzymałość na ściskanie betonu z 30% SiC w trzech wariantach udziału kruszywa grafitowego (C-10, C-15, C-20%) w funkcji temperatury



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 2. Porowatość otwarta betonu z 30% SiC w trzech wariantach udziału kruszywa grafitowego (C-10, C-15, C-20%) w funkcji temperatury

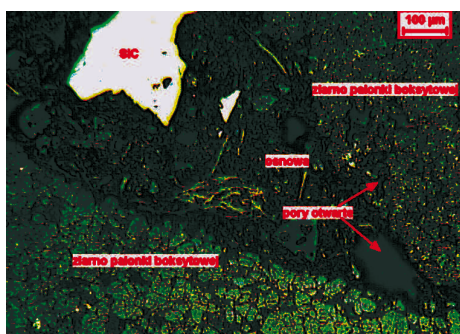
Z przedstawionego wykresu (ryc. 1) wynika, że podczas ogrzewania betonów z różnym udziałem kruszywa grafitowego (C-10, C-15, C-20) w zakresie temperatury 22–200°C następował wzrost wytrzymałości, a następnie jej spadek do 1200°C, przy czym w przypadku próbek C-10 spadek ten był najniższy.

W zakresie temperatury wygrzewania 22–1200°C w próbkach betonu wzrastała porowatość otwarta, ale w próbce C-10 ten wzrost był najniższy w porównaniu z pozostałymi wariantami.

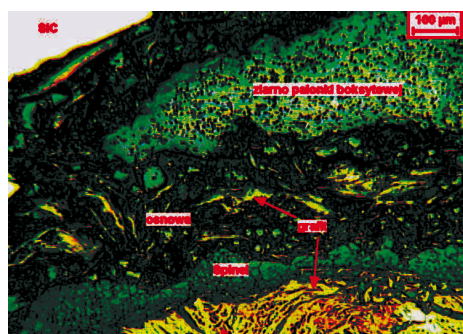
Po wypaleniu w temperaturze 1500°C zwiększyła się wytrzymałość betonu i towarzyszył jej spadek porowatości.

Największe wartości wytrzymałości betonu z 30% udziałem SiC i najniższą porowatość otwartą w temperaturze 1500°C uzyskano dla wariantu z 10% zawartością kruszywa grafitowego (C-10).

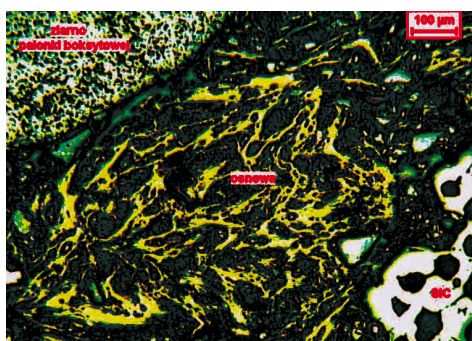
Wykonano badania mikrostruktury próbek betonu z różnym udziałem kruszywa grafitowego po wygrzaniu w 600°C. Temperaturę 600°C wybrano dlatego, że jest temperaturą wygrzewania prefabrykatów betonowych bez względu na ich skład i warunki pracy. Badania te wykazały, że między próbkami betonu: C-10, C-15 i C-20 obserwowano podobieństwa i niewielkie różnice w wykształceniu mikrostruktury. Mikrostrukturę charakteryzowała obecność grubych ziaren palonki boksytowej o rozmiarach od ok. 0,1 do 6,0 mm i ostrokrawędzistych, polikrystalicznych ziaren SiC o rozmiarach od ok. 0,1 do 1,8 mm obecność kryptokrystalicznej i amorficznej fazy wiążącej (ryc. 3 a, b, c).



a) Mikrostruktura betonu C-10/600



b) Mikrostruktura betonu C-15/600



c) Mikrostruktura betonu C-20/600

Ź r ó d ł o: Jak w ryc. 1.

Ryc. 3. Mikrostruktura betonów wygrzanych w 600°C

Pomiędzy próbkami wyraźne różnice w wykształceniu mikrostruktury dotyczyły głównie udziału grafitu i ziaren palonki boksytowej. Między ziarnami boksytu i ceramicznymi składnikami osnowy obserwowano liczne kontakty bezpośrednie. Grafit występował w postaci aglomeratów zbudowanych z płatkowych form najczęściej oddzielonych porami szczelinowymi.

Kryptokrystaliczny charakter wiązania ceramicznego reprezentowany był przez produkty wtórne, które powstawały w wyniku reakcji składników osnowy podczas ogrzewania. W osnowie betonów poza pojedynczymi, dużymi, izometrycznymi porami otwartymi o średnicy od ok. 100– do 500 μm i łączącymi je porami szczelinowymi, charakterystycznymi dla tworzyw na wiązaniu hydraulicznym, występowały kanalikowe pory otwarte.

Charakterystykę wielkości mierzonych porów otwartych przedstawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2

Rozmiary porów otwartych w betonie z 30% udziałem SiC i z różną zawartością kruszywa grafitowego

Charakterystyka porów	Symbol betonu		
	C-10	C-15	C-20
L_{sr} [μm]	$2,2 \pm 1,4$	$3,5 \pm 2,2$	$3,6 \pm 2,4$
L_{min} [μm]	0,5	0,6	0,5
L_{max} [μm]	11,8	14,7	21,0
L_{50} [μm]	2,0	3,1	3,2

Ź r ó d ł o: Jak w tab. 1.

Z przedstawionych wyników widać, że najczęściej średnia średnica porów kanalikowych mierzona bezpośrednio metodą cięciw była bardzo zbliżona i mieściła się w przedziale od 2,2 do 3,6 μm , a mediana L_{50} wynosiła od 2,0 do 3,2 μm .

Na uwagę zasługiwała różnica przedziałów wielkości mierzonych porów L_{min} i L_{max} . Najmniejszy przedział mierzonych porów występował w próbce betonu C-10 (0,5–12,0 μm), a największy przedział w próbce betonu C-20 (0,5–21,0 μm). Fakt ten można wiązać ze wzrostem udziału dużych porów wraz ze zwiększającą się zawartością kruszywa grafitowego.

W oparciu o uzyskane wyniki badań do prób korozyjnych na działanie żużla wielkopieczowego, wytypowano beton glinokrzemianowy niskocementowy z udziałem 30% SiC oraz z dodatkiem 10% kruszywa grafitowego C-10 (tab. 1 i 2).

Szczegółowe badania własności fizycznych i wytrzymałościowych oraz zawartości grafitu przedstawiono w tabeli 3.

T a b e l a 3

Podstawowe własności fizyczne betonu z udziałem grafitu

Składnik betonu i jego własności	Rodzaj betonu		
	beton z udziałem 30% SiC z kruszywem grafitowym		
Skład betonu [%] – składniki betonu glinokrzemianowego – kruszywo grafitowe	90 10		
Woda zarobowa [%]	8		
Na surowo – gęstość pozorna [g/cm ³] – porowatość otwarta [%] – wytrzymałość na ściskanie [MPa] – zawartość C [%]	2,46 15,0 18,6 n.o.		
Po suszeniu w temperaturze 110°C/8 h – gęstość pozorna [g/cm ³] – porowatość otwarta [%] – wytrzymałość na ściskanie [MPa] – zawartość C [%] – skurczliwość [%]	2,48 20,0 29,0 12,88 0,2	0,1	0,1
Po suszeniu w temperaturze 200°C/4 h – gęstość pozorna [g/cm ³] – porowatość otwarta [%] – wytrzymałość na ściskanie [MPa] – zawartość C [%] – skurczliwość [%]	2,48 21,3 16,4 12,50 +0,1	+0,1	0,1
Po wygrzaniu w temperaturze 400°C/4 h – gęstość pozorna [g/cm ³] – porowatość otwarta [%] – wytrzymałość na ściskanie [MPa] – zawartość C [%] – skurczliwość [%] – OWT [ilość zmian]	2,47 23,1 15,2 12,62 0	0,3	+0,3 > 30
Po wygrzaniu w temperaturze 600°C/4 h – gęstość pozorna [g/cm ³] – porowatość otwarta [%] – wytrzymałość na ściskanie [MPa] – zawartość C [%] – skurczliwość [%] – OWT [ilość zmian]	2,44 23,8 18,5 11,34 0,1	0	+0,4 > 30

cd. tab. 3

Składnik betonu i jego własności	Rodzaj betonu		
	beton z udziałem 30% SiC z kruszywem grafitowym		
Po wypaleniu w temperaturze 1200°C/4 h			
– gęstość pozorna [g/cm ³]		2,38	
– porowatość otwarta [%]		27,5	
– wytrzymałość na ściskanie [MPa]		16,6	
– zawartość C [%]		11,19	
– skurczliwość [%]	+0,2	0,4	0,0
– OWT [ilość zmian]		> 30	
Po wypaleniu w temperaturze 1500°C/4 h			
– gęstość pozorna [g/cm ³]		2,43	
– porowatość otwarta [%]		23,6	
– wytrzymałość na ściskanie [MPa]		14,1	
– zawartość C [%]		11,1	
– skurczliwość [%]	+0,6	0	0,1
– OWT [ilość zmian]		> 30	

Źródło: Jak w tab. 1.

Uwaga – w tabeli 3 podano łączną zawartość węgla: wprowadzonego do składu wyjściowego betonu (10% kruszywa grafitowego) oraz powstałego z rozkładu SiC w trakcie wygrzewania i wypalania.

W tabeli 4 przedstawiono skład fazowy próbek betonu wygrzanych w temperaturze 600°C, która jest temperaturą obróbki cieplnej prefabrykatów betonowych, oraz wypalonych w temperaturze 1500°C, tj. w temperaturze pracy betonów w korytach wielkopieczowych.

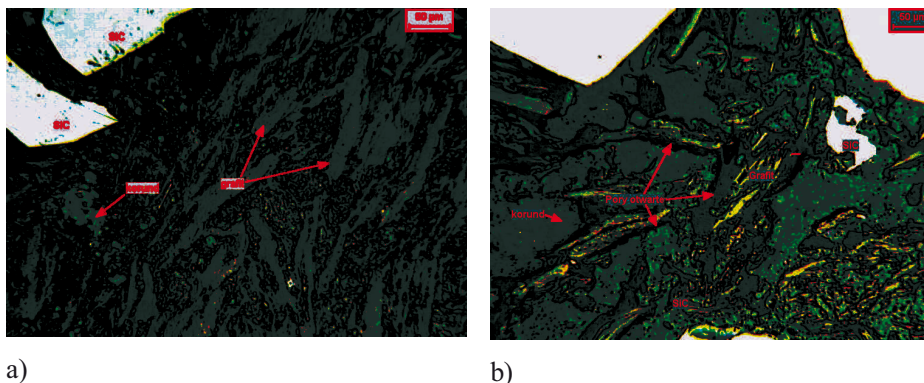
Tabela 4

Skład fazowy betonu C-10 wygrzanego w temperaturze 600°C i 1500°C

Temperatura obróbki cieplnej betonu	Zawartość składników fazowych [w % wag.]		
600°C	Korund	–	45,7 ± 0,4
	SiC	–	27,8 ± 0,2
	Mullit	–	11,8 ± 0,4
	Grafit	–	9,9 ± 0,1
	ślady fazy niezidentyfikowanej (nie zostały uwzględnione w analizie ilościowej)		
1500°C	Korund	–	45,7 ± 0,2
	SiC	–	28,5 ± 0,2
	Mullit	–	17,9 ± 0,4
	Grafit	–	1,7 ± 0,1
	Labradoryt	–	6,3 ± 0,2

Źródło: Jak w tab. 1.

Na rycinie 4 przedstawiono mikrostrukturę próbek betonu C-10 z 30% zawartością SiC, wygrzanych w temperaturze 600°C i 1500°C.



Ź r ó d ł o: Jak w ryc. 1.

Ryc. 4. Mikrostruktura osnowy betonu C10 wygrzanego a) w 600°C, b) w 1500°C

Z przedstawionych badań składu fazowego i mikrostruktury wynika, że pomiędzy betonem C-10 wygrzanym w temperaturze 600°C i 1500°C występują wyraźne różnice, które dotyczą udziału grafitu i wykształcenia wiązania ceramicznego.

Beton C-10 wygrzany w 600°C charakteryzował się niewielkim stopniem utlenienia grafitu i brakiem wyraźnego wykształconego wiązania ceramicznego, które zasygnalizowane zostało jako ślady fazy niezidentyfikowanej, występujące pomiędzy płytkami grafitu w osnowie (tab. 4, ryc. 4 a).

Beton C-10 wygrzany w 1500°C cechował ubytek grafitu wskutek utlenienia i wyraźne wykształcone wiązanie ceramiczne w postaci reakcyjnie powstałego mullitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) i labratorytu, plagioklazu z szeregu albit-anortyt ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Wiązanie to skutkowało tworzeniem się kontaktów bezpośrednich między ziarnami SiC i osnową (ryc. 4 b).

Dodatkowo wykonano pomiary wielkości porów otwartych próbek betonu C-10 wygrzewanych w 600°C i 1500°C. Wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5
Rozmiary porów otwartych w betonie C-10 po wygrzaniu w 600°C i w 1500°C

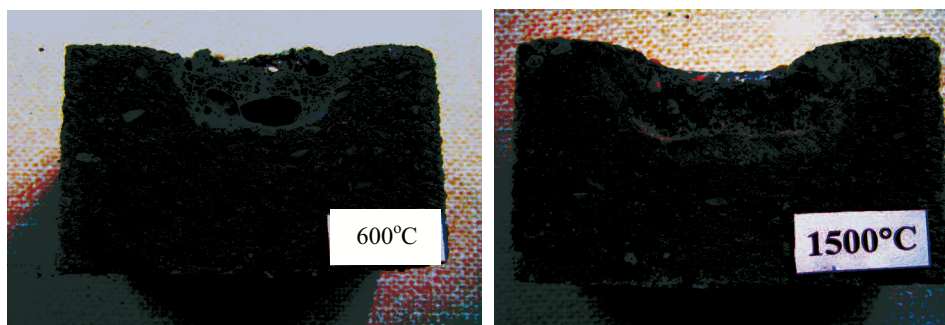
Rozmiary porów	Symbol betonu	
	C-10/600	C-10/1500
L_{sr} [μm]	$4,6 \pm 0,3$	$9,1 \pm 1,1$
L_{min} [μm]	0,3	0,7
L_{max} [μm]	21,7	171,4
L_{50} [μm]	3,8	6,6

Ź r ó d ł o: Jak w tab. 1.

Przedstawione wyniki wykazały, że najczęściej mierzona średnia średnica porów otwartych, kanalikowych była dwukrotnie większa w próbce betonu C-10 po wygrzaniu w 1500°C niż w próbce C-10 po wygrzaniu w 600°C. Związane to było z większym utlenianiem grafitu w próbkach wypalonych w 1500°C. Wyraźne różnice dotyczyły pomiaru maksymalnej średnicy porów L_{\max} do 172 μm w próbce betonu C-10/1500. Takie zróżnicowanie wielkości porów wynikać mogło z niejednorodności rozmieszczenia koncentratów grafitu pomiędzy ziarnami boksytu i SiC w betonie C-10.

Badania korozyjne przeprowadzono metodą tyglową na walcach o wymiarach: $\phi = h = 50 \text{ mm}$ z otworem $\phi = h = 15 \text{ mm}$. Temperatura badania wynosiła 1500°C/4 h. Zastosowano żużel wielkopieczowy o składzie: CaO – 41%, SiO₂ – 38%, Al₂O₃ – 7,2%, MgO – 7,0%, MnO – 0,8%.

Próby żużłoodporności wykonano na walcach wygrzanych w temperaturze 600°C i 1500°C. Obraz przeciętych próbek po korozji przedstawiono na rycinie 5.



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 5. Obraz przekroju próbek betonu C-10 po badaniach odporności na działanie żużla wielkopieczowego

Na rycinie 5 wyidać, że próbka betonu C-10 wygrzanego w temperaturze 600°C po badaniach korozyjnych na działanie żużla wielkopieczowego charakteryzowała się bardzo małymi zmianami związanymi z korozją i wnikaniem żużla w głąb materiału. W przypadku próbki betonu C-10 wypalonego w temperaturze 1500°C obszar działania żużla był nieco większy. Związany był z wypalaniem się części grafitu, w miejsce którego powstawało wiązanie glinokrzemianowe mullitowo-plagioklazowe, oraz wzrósł udział porów.

Analiza mikrostruktury powierzchni kontaktu żużla wielkopieczowego z materiałem w obu badanych próbkach wykazała budowę strefową, w której wyróżniono następujące strefy: zewnętrzną, kontaktową i betonu częściowo zmienionego. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 6 oraz na rycinie 6 a-f.

T a b e l a 6

Zmiany mikrostruktury betonu C-10 po badaniach żużłoodporności

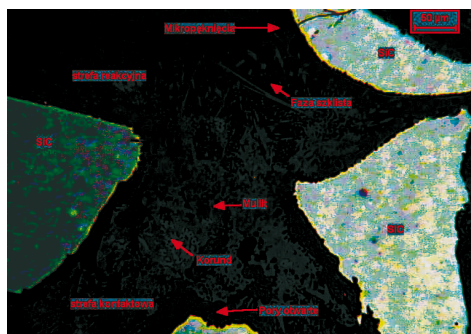
Strefa	Mikrostruktura betonu C-10 po żużłoodporności	
	po wygrzaniu w 600°C (C-10/600)	po wygrzaniu w 1500°C (C-10/1500)
Zewnętrzna	<p>Zwarta, spieczona, zdekarbonizowana na grubości 1–1,5 mm. Utworzona przez:</p> <ul style="list-style-type: none"> – agregaty mullitu (A_3S_2), korundu (α-A) i anortytu (CAS_2) (zmienione ziarna palonki boksytowej), – ziarna SiC o wielkości 0,1–0,5 mm, ze skorodowanymi brzegami i narostami FeSi, – osnowa mullitowo-korundowa, z udziałem anortytu (CAS_2). Kryształy mullitu o dł. do 30 μm i szer. do 2 μm. <p>Pory – pojedyncze: otwarte o średnicy do 350 μm i zamknięte o średnicy do 100 μm</p> <p>(ryc. 6 a)</p>	<p>Zwarta, ożużłowana, zdekarbonizowana na grubości 2,5–3,5 mm. Utworzona przez:</p> <ul style="list-style-type: none"> – fazę glinokrzemianową (r.st. albit – anortyt NAS_6, – CAS_2) i fazę szklistą (tło), – agregaty korundu (α-A) (zmienione reakcyjnie ziarna palonki boksytowej), – ślady mullitu w osnowie (A_3S_2), – pojedyncze ziarna SiC o wielkości 0,1–0,5 mm. Ziarnom SiC towarzyszyły produkty reakcji: – obwódki grafitu pirolitycznego do 30 μm, – skupienia FeSi o średnicy 1–250 μm. <p>Pory pojedyncze: zamknięte o śr. do 60 μm i otwarte o śr. do 30 μm oraz mikropeknięcia</p> <p>(ryc. 6 d)</p>
Kontaktowa	<p>Porowata, rozluźniona, zdekarbonizowana o grubości 1–1,5 mm. Utworzona przez:</p> <ul style="list-style-type: none"> – zmienione ziarna boksytu, – ziarna SiC o wielkości 0,06–1,2 mm, miejscami z objawami rekrystalizacji, – osnowa mullitowa z mniejszym udziałem anortytu i korundu. <p>Pory – otwarte, najczęściej w przedziale 1–25 μm, o średnicy 9 ± 4 μm</p> <p>(ryc. 6 b)</p>	<p>Zwarta, zdekarbonizowana, grubości 5–6,5 mm. Utworzona przez:</p> <ul style="list-style-type: none"> – agregaty mullitu (reliktowo zachowane ziarna boksytu), – ziarna SiC o rozmiarach od ok. 0,06–1,2 mm, – osnowa z udziałem podobnych faz jak w strefie wyżej opisanej (CAS_2). <p>Pory – pojedyncze zamknięte oraz mikropeknięcia</p> <p>(ryc. 6 e)</p>

Strefa	Mikrostruktura betonu C-10 po żużłoodporności	
	po wygrzaniu w 600°C (C-10/600)	po wygrzaniu w 1500°C (C-10/1500)
Betonu częściowo zmienionego	<p>Zachowana pierwotna mikrostruktura materiału: rozluźniona, porowata z niewielką ilością kontaktów bezpośrednich pomiędzy spękanymi ziarnami palonki boksytowej, o wielkości 1–6 mm a osnową ceramiczno-grafitową i ziarnami SiC.</p> <p>Grafit – płatkowy, w postaci agregatów o długości 10–120 μm i grubości 1–40 μm.</p> <p>Faza wiążąca: faza szklista i anortyt (CaSi_2).</p> <p>Pomiędzy płatkami grafitu i wiązaniem glinokrzemianowym (mullit, anortyt) nie obserwowano kontaktów bezpośrednich.</p> <p>Pory – otwarte o średnicy najczęściej w przedziale 2–40 μm, średnia średnica $11 \pm 7 \mu\text{m}$</p> <p>(ryc. 6 c)</p>	<p>Zachowana pierwotna mikrostruktura materiału: porowata z niewielką ilością kontaktów bezpośrednich pomiędzy częściowo zmienionymi ziarnami palonki boksytowej o wielkości 1–6 mm i SiC, a osnową ceramiczno-grafitową z udziałem anortytu.</p> <p>Grafit – płatkowy: pojedyncze formy, sporadycznie agregaty.</p> <p>Faza wiążąca – faza szklista i anortyt (CaSi_2).</p> <p>Pomiędzy płatkami grafitu i wiązaniem glinokrzemianowym (mullit, plagioklaz) nie obserwowano kontaktów bezpośrednich.</p> <p>Pory – otwarte o średnicy najczęściej w przedziale 1–80 μm, średnia średnica: $20 \pm 13 \mu\text{m}$</p> <p>(ryc. 6 f)</p>
Zasięg zmian mikrostruktury	Zmiany mikrostruktury pod wpływem korozji żużła obserwowano do głębokości 20 mm. Bezpośrednie oddziaływanie składników żużła na beton C-10/600 miało zasięg 2–3 mm	Zmiany mikrostruktury pod wpływem korozji żużła obserwowano do głębokości 20 mm. Bezpośrednie oddziaływanie składników żużła na beton C-10/1500 miał zasięg 7,5–10 mm

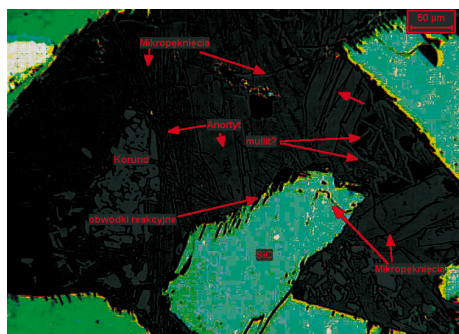
Źródło: Jak w tab. 1.

Beton C-10 po wygrzaniu w 600°C

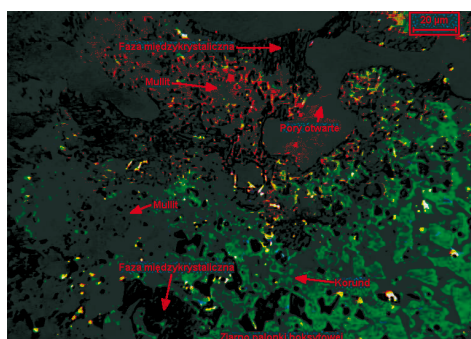
Beton C-10 po wygrzaniu w 1500°C



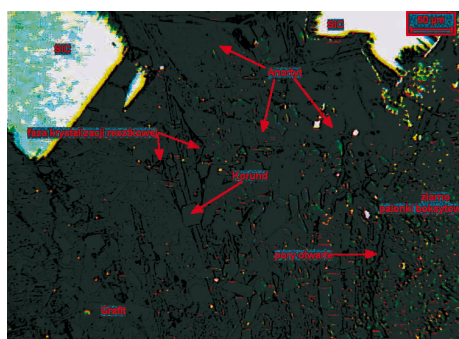
a) Strefa zewnętrzna



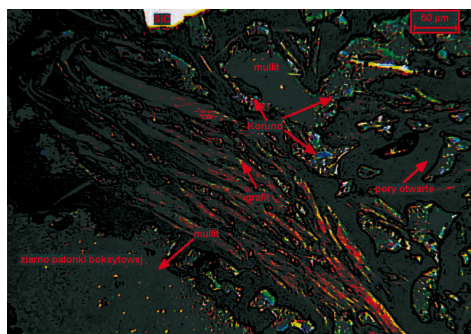
d) Strefa zewnętrzna



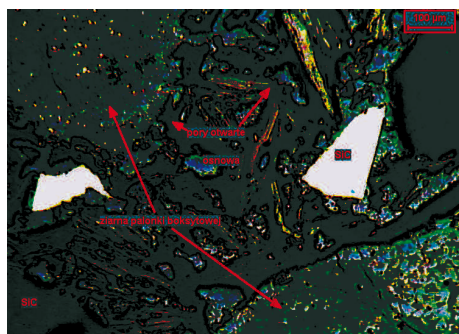
b) Strefa kontaktowa



e) Strefa kontaktowa



c) Strefa betonu częściowo zmienionego



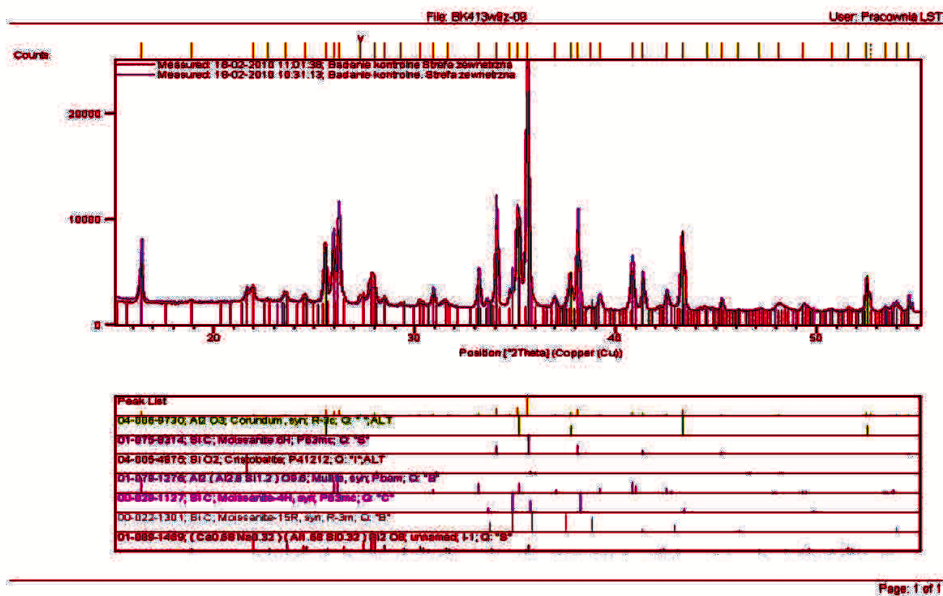
f) Strefa betonu częściowo zmienionego

Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 6. Mikrostruktura betonu C-10/ 600°C i C-10/ 1500°C po badaniach odporności na działanie żużla wielkopieczowego

Wykonane dodatkowo badania składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej betonów po korozji, z osnowy z części ożulowanej próbki wykazały, że

w strefie zewnętrznej obok zachowanego SiC, mullitu i korundu występowała faza powstała z reakcji żużla z betonem w postaci roztworu stałego albit – anortyt o uśrednionym składzie chemicznym zbliżonym do $(Ca_{0,68} \cdot Na_{0,32})(Al_{1,68} \cdot Si_{0,32})Si_2O_8$ (ryc. 7), która stanowiła główny produkt korozji betonu C-10.



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 7. Dyfraktogram betonów C-10/600 i C-10/1500 po badaniach odporności na działanie żużla wielkopieczowego, strefa zewnętrzna

3. Omówienie wyników

Zmiany wytrzymałości i porowatości badanego betonu z udziałem 30% SiC z trzema wariantami zawartości kruszywa grafitowego można tłumaczyć przebudową ich mikrostruktury. Początkowo z obecnością wiązań hydraulicznych, a w miarę wzrostu temperatury ogrzewania z ich stopniowym rozkładem i brakiem wiązań ceramicznych, o czym świadczył wzrost porowatości otwartej.

Wartości wielkości porowatości otwartej między betonami C-10 i C-15 były zbliżone, natomiast wyraźniej odbiegała porowatość betonu C-20 w zakresie temperatury 22–600°C. Po wygrzaniu betonu w temperaturze 1200°C i 1500°C, różnice w porowatości otwartej między poszczególnymi wariantami betonu były bardziej widoczne (ryc. 1 i 2).

Obserwowany w temperaturze 1200°C gwałtowny spadek wytrzymałości mechanicznej i wzrost porowatości otwartej był spowodowany utlenianiem grafitu, co w konsekwencji spowodowało zmianę mikrostruktury i składu fazowego,

która również przyczyniła się do wzrostu porowatości i obniżenia wytrzymałości mechanicznej tworzywa.

Po ogrzaniu w temperaturze 1500°C nastąpił w betonach wzrost wytrzymałości i spadek porowatości otwartej dla wszystkich badanych próbek betonów, co związane było z powstawaniem wiązań ceramicznych (ryc. 2, tab. 4). Towarzyszył temu niewielki wzrost wytrzymałości na ściskanie.

Badania mikrostruktury betonu C-10 wygrzanego w temperaturze 600°C po testach żużloodporności wykazały, że pod wpływem korozji spowodowanej działaniem żużla następowała dekarbonizacja, utlenienie grafitu i drobnych ziaren SiC oraz powstawanie produktów reakcji i ich penetracja w głąb betonu (ryc. 6 a–c).

Badania mikrostruktury betonu C-10 wygrzanego w temperaturze 1500°C po testach żużloodporności wykazały nie tylko spadek zawartości mullitu (ślady) i węgla, ale także podwyższony poziom SiC i Al₂O₃ (ryc. 6 d–f). Jest to zgodne z przebiegającą reakcją w ogniotrwałych tworzywach z układu Al₂O₃-SiO₂-SiC-C:



Rozkład mullitu mógł również przyczynić się do wzrostu porowatości materiałów ogniotrwałych, co zgodnie z danymi literaturowymi wywołuje spadek wytrzymałości mechanicznej i korozyjnej tego typu materiałów. W pory powstałe przez tę degradację penetrował żużel, w którym również łatwo rozpuszczał się korund zawarty w materiale ogniotrwałym [6–7].

Badania metodami dyfrakcji rentgenowskiej strefy zewnętrznej i wewnętrznej potwierdziły występowanie roztworu stałego z szeregu albit – anortyt o uśrednionym składzie chemicznym zbliżonym do (Ca_{0,68}·Na_{0,32})(Al_{1,68}·Si_{0,32})Si₂O₈ (ryc. 7).

Krystalizacja produktów reakcji w postaci r.st. typu anortytu a miejscami rekrytalizacja pierwotnych faz (korund, mullit) była związana z chemicznym powinowactwem składników fazowych powstałych z przeobrażenia mikrostruktury betonu do składu chemicznego żużla w warunkach oddziaływania wysokiej temperatury podczas testu żużloodporności.

Nie zaobserwowano takich zmian mikrostruktury badanego betonu, które miałyby charakter destrukcyjny, np. pęknięć, lub większych ubytków materiału, poza niewielkimi mikropęknięciami. Powstawanie zwartej warstewki produktów reakcji chemicznych może zapobiegać przed dalszym wnikaniem żużla i utlenianiem grafitu. Pozytywnym efektem było również powstawanie porowatej warstewki, w części wewnętrznej, która pozwala na skompensowanie powstających w trakcie procesu naprężeń.

4. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań własności fizycznych i odpornościowych oraz w oparciu o uzyskane obrazy mikrostruktur próbek betonów glinokrzemianowych z udziałem 30% SiC i zróżnicowanej zawartości grafitu stwierdzono, że:

1. W czasie wygrzewania następowało częściowe utlenienie grafitu, prowadzące do wzrostu porowatości i spadku wytrzymałości.
2. Najkorzystniejszymi własnościami charakteryzował się beton z udziałem 10% kruszywa grafitowego (6% grafitu).
3. Wygrzanie betonu w 600°C nie spowodowało znaczącego ubytku grafitu. Obecność grafitu stwierdzono również w warunkach wypalania w 1500°C.
4. Zmiany mikrostruktury po testach żużłodporności miały bardziej ograniczony zasięg w próbkach wygrzanych w 600°C w porównaniu do próbek po 1500°C. Produkty reakcji występowały odpowiednio do 1,5 mm i do 3,5 mm, a efekt utlenienia grafitu był widoczny do głębokości odpowiednio do 3 mm i do 10 mm.
5. Powstanie zwartej warstewki produktów reakcji chemicznej może zapobiegać wnikaniu żużla w głębsze warstwy betonu w czasie pracy wyłożenia, ale może ułatwiać powstawanie pęknięć prowadzących do złuszczenia.
6. Pozytywnym efektem wykształcenia mikrostruktury betonów wygrzewanych w 600°C było powstawanie porowatej warstewki w części wewnętrznej, która pozwala na skompensowanie powstających naprężeń w trakcie jego pracy.
7. Testy żużłodporności przeprowadzone na betonach wygrzewanych w wyższej temperaturze wykazały, że w warunkach termicznych grafit nie ulega całkowitemu utlenianiu i tym samym stanowi barierę zabezpieczającą wyrób przed nadmierną korozją.

Literatura

- [1] L i p o w s k a B., P a w e ł e k A., *Betony ogniotrwałe zawierające grafit*. Część 1: *Preparatyka grafitu*, „Materiały Ceramiczne” 2008, t. 60, nr 4, s. 294–297.
- [2] P a w e ł e k A., L i p o w s k a B., *Betony ogniotrwałe zawierające grafit*, „Prace Instytutu Metalurgii Żelaza” 2009, t. 61, nr 5, s. 41–45.
- [3] P a w e ł e k A., L i p o w s k a B. i in., *Betony ogniotrwałe zawierające grafit*. Sprawozdanie ISCMOIB – OMO Gliwice, 2009, niepublikowane.
- [4] O z g e n O.S., R a n d B., *Kinetics of oxidation of the graphite phase in alumina/graphite materials, I – Effect of temperature and initial pore structure at a fixed graphite content*, „British Ceramic Transactions and Journal” 1985, Vol. 84, s. 70–76.
- [5] O z g e n O.S., R a n d B., *Kinetics of oxidation of the graphite phase in alumina/graphite materials, II – Materials with different graphite content, graphite flakes size and with clay or carbon bonds*, „British Ceramic Transactions and Journal” 1985, Vol. 84, s. 213–218.

[6] Molin A., Kluz a O., Podw ó rny J., W a l a T., *Development of Blast Furnace Rhrough Castables*, [w:] *11th Biennale Worldwide Congress United International Conference Refractories, Unitecr '09, Salvador, Brasil, 13–16 2009*, Brasil 2009.

[7] Chan C.F., Argent B.B., Lee W.E., *Prediction of the effect additives on slag resistance of Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C bond phases in air*, „*Calphad*” 2003, Vol. 27, No. 1, s. 115–125.

ALICJA PAWELEK
TERESA WALA
BARBARA LIPOWSKA
JACEK PODWÓRNY

EFFECT OF HEAT TREATMENT TEMPERATURE
ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF GRAPHITE
CONTAINING CASTABLES

This study deals with the development of refractory used for the throghts and runners of blast furnace.

In the previous work, the preparation of graphite as addition to castable mixes was studied [1–2]. This paper presents study on influence of thermal treatment and amount of specially crafted graphite addition on microstructure, mechanical strength and blast furnace slag corrosion resistance of SiC containing alumino-silicate castable. It was found that with 10% of graphite addition the optimal properties were achieved. Increasing the graphite content up to 15–20% resultet in lower mechanical properties and corrosion resistance of alumino-silicate castable. Optical microscope and XRD analysis were used to characterize microstructure and phase composition of samples after heat treatment in different temperature. Corrosion tests were also carried out. The influence of thermal treatment on material properties was determined and corrosion mechanism was described.