

*ALICJA PAWEŁEK**
*JERZY CZECHOWSKI***

Materiały ogniotrwałe dla przetwórstwa aluminium

Omówiono procesy korozyjne materiałów glinokrzemianowych w kontakcie ze stopami aluminium i określono sposoby zwiększenia trwałości materiałów ogniotrwałych stykających się z ciekłym metalem.

Przedstawiono wyniki badań dotyczące opracowania betonu ogniotrwałego z udziałem szkła kwarcowego do rynien transportowych i wyłożeń urządzeń w ciągach technologicznych stosowanych w przetwórstwie aluminium, w szczególności w urządzeniach do ciągłego, poziomego odlewania aluminium. Zaprezentowano również wyniki badań nad opracowaniem formowanych izostatycznie rur do niskociśnieniowego odlewania aluminium z osnową sialonową, otrzymywanych na drodze reakcyjnego spiekania.

1. Wstęp

Materiały ogniotrwałe stanowiące wyłożenie robocze urządzeń przemysłu aluminiowego, podlegają takim samym czynnikom niszczącym, bez względu na rodzaj jednostki cieplnej. Szybkość niszczenia wyłożeń ogniotrwałych w obmurzach elektrycznych pieców indukcyjnych czy gazowych pieców topielnych i rynien transportowych, a obecnie również urządzeń wchodzących w skład linii ciągłego poziomego odlewania aluminium, zależy od rodzaju, czyli własności stopionego metalu, własności zastosowanego materiału ogniotrwałego oraz rodzaju produktów reakcji w korodowanym wyłożeniu. Podstawowe znaczenie ma reakcja pomiędzy stopionym aluminium i materiałem ogniotrwałym.

Rozważania termodynamiczne umożliwiają ocenę stabilności materiału w kontakcie z metalem. Poniżej przedstawiono energię Gibbsa dla reakcji pomiędzy niektórymi tlenkami ogniotrwałymi i aluminium w temperaturach 800 i 1200°C (wg 1):

* Dr inż., 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.

	800°C	1200°C
$4\text{Al} + 3\text{SiO}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$	-553,4	-503,1
$4\text{Al} + 3\text{ZrO}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Zr}$	-15,6	+23,9
$2\text{Al} + 3\text{MgO} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg}$	+119,8	+114,0
$2\text{Al} + 3\text{CaO} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca}$	+229,9	+234,3
$8\text{Al} + 3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} = 13\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{Si}$	-1 101,8	-965,3
$4\text{Al} + 3\text{ZrSiO}_4 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{ZrO}_2 + \text{Si}$	-527,6	-490,6

Z powyższych danych wynika, że zarówno krzemionka, jak i krzemiany są niestabilne termodynamicznie w kontakcie z ciekłym aluminium. Reakcje mają charakter nieodwracalny, co oznacza, że mogą przebiegać do momentu wyczerpania wolnej krzemionki, mulitu, krzemianu cyrkonu lub aluminium. Jednak w praktyce, w temperaturach typowych dla procesu topienia i obróbki ciekłego aluminium, reakcje te przebiegają wolno, co umożliwia topienie i przetrzymywanie stopów aluminium w piecach konstruowanych z użyciem materiałów glinokrzemianowych.

W omawianych warunkach ZrO_2 , MgO , CaO i Al_2O_3 są stabilne, jakkolwiek Ole J. Siljan i in. [1] wskazują na możliwość występowania reakcji pomiędzy CaO i aluminium z utworzeniem Al_2Ca .

W procesach korozyjnych istotną rolę odgrywa powierzchnia kontaktu stopu z materiałem ogniotrwałym, której wielkość zależy od wielkości porów w materiale i jego zwilżalności przez stop. W materiałach glinokrzemianowych wprowadza się dodatki ograniczające zwilżalność przez ciekłe aluminium. Zwykle są to BaSO_4 , AlF_3 , CaF_2 lub też specjalne fryty.

Trwałość wyłożeń ogniotrwałych w kontakcie z ciekłym aluminium można zatem zwiększyć poprzez:

- 1) podwyższenie zawartości Al_2O_3 w tworzywie;
- 2) takie kształtowanie ilości i rozkładu wielkości porów w materiale, aby ograniczyć kontakt metalu z tworzywem ceramicznym;
- 3) zastąpienie osnowy glinokrzemianowej osnową bogatą w trwalsze termodynamicznie w tych warunkach tlenki glinu i wapnia, co umożliwia wytworzenie betonów ogniotrwałych na bazie cementów wysokoglinowych;
- 4) wprowadzenie dodatków zmniejszających zwilżalność materiału ogniotrwałego przez ciekłe Al;
- 5) zastąpienie osnowy tlenkowej osnową azotkową lub tlenoazotkową żle zwilżalną przez ciekłe Al i odporną na jego działanie.

2. Badania własne

Opierając się na powyższych założeniach, w ramach projektu celowego zakończonego uruchomieniem produkcji kilku asortymentów produktów dla przemysłu aluminiowego [2], wykonano badania w zakresie m.in. betonów ogniotrwałych. Opracowane w projekcie tworzywa – beton niskocementowy na bazie boksytu i beton niskocementowy lekki na bazie złomu porcelanowego – przedstawione zostały w referacie wygłoszonym w Zakopanym w 2006 r. na konferencji międzynarodowej nt.: „Przetwórstwa metali nieżelaznych” [3].

Poniżej scharakteryzowana zostanie nowa odmiana betonu niskocementowego na bazie szkła kwarcowego. Z punktu widzenia rozważań termodynamicznych, o czym była mowa we wstępie, szkło kwarcowe winno charakteryzować się niską odpornością na działanie ciekłego aluminium i ulegać redukcji przez glin. Przeprowadzone badania laboratoryjne, a następnie testy przemysłowe na linii ciągłego poziomego odlewania aluminium, zarówno w rynnach transportowych, jak i w odtleniaczu, filtrze i kadzi pośredniej urządzenia, wykazały bardzo wysoką trwałość, wyższą niż stosowane w tych warunkach inne rodzaje betonów ogniotrwałych. Podstawowym czynnikiem, który determinował takie zachowanie omawianego betonu była zapewne lita budowa i wysoka czystość ziaren kwarcu topionego, wpływająca na prędkość redukcji SiO_2 w przypadku ich kontaktu z ciekłym aluminium. Wpływała na to również stosunkowo niska, do 750°C , temperatura na granicy stop–beton. Drobnoporowata osnowa, charakterystyczna dla betonu ogniotrwałego, stanowi ograniczenie dla penetracji ciekłych mediów korozyjnych w wysokich temperaturach. Stopione aluminium łatwo jednak wnika w najdrobniejsze pory, dlatego też zastosowano dodatek barytu, którego obecność w betonie zmniejszała zwilżalność osnowy przez stopione aluminium, hamując tym samym jego oddziaływanie na wyrób. Warto również podkreślić, że temperatura eksploatacji betonu była zdecydowanie niższa od eutektyki w układzie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ (1510°C), czy też, z uwagi na obecność w osnowie CaO pochodzącego z zastosowanego cementu wysokoglinowego, w układzie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2\text{–CaO}$ (1300°C). Zastosowane surowce charakteryzował bardzo niski udział alkaliów, który mógłby wpłynąć na przyspieszenie procesów korozyjnych.

Czynnikiem, który należy również uwzględnić w analizie zachowania się betonu z udziałem kwarcu topionego jest znikoma rozszerzalność cieplna tego rodzaju wypełniacza, wynosząca $0,54 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$. Efektem tego jest, oczekiwana przy projektowaniu składu tworzywa, wysoka odporność na wstrząsy cieplne w warunkach stosowania. To niewątpliwie ogranicza powstawanie naprężeń cieplnych prowadzących do powstawania pęknięć i przyspieszenia procesów korozyjnych w warunkach eksploatacji.

W tabeli 1 przedstawiono podstawowe własności betonu, z którego wykonano prefabrykaty w postaci elementów rynien transportowych i płyt stanowiących

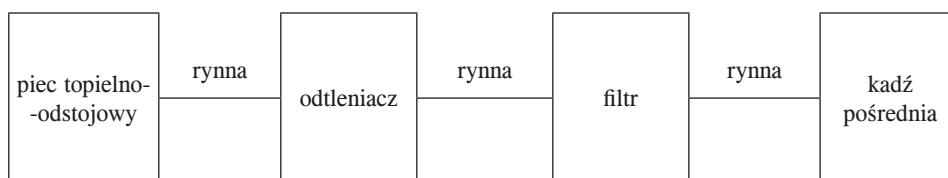
wyłożenia poszczególnych części urządzenia do ciągłego odlewania aluminium (ryc. 1).

T a b e l a 1

Właściwości partii prototypowej próbek prefabrykowanego betonu BN-SK (na szkłe kwarcowym)

Wskaźnik	Beton na szkłe kwarcowym (BN-SK) po obróbce termicznej		
	110°C/8h	600°C/4h	1200°C/2h
Zmiany liniowe			
h [%]	0,2	0,0	-0,2
φ [%]	0,4	-0,7	-0,4
Gęstość pozorna [g/cm ³]	2,02	1,97	1,95
Porowatość otwarta [%]	9,3	15,0	18,2
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	62,8	36,0	41,4
Moduł Younga	28,6	24,5	9,3
Przewodność cieplna			
300°C	0,94	0,85	0,60
600°C	0,70	0,75	0,58

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Schemat linii ciągłego, poziomego odlewania aluminium

Próbki wyłożenia pobrane po kilkutygodniowym okresie pracy nie wykazały istotnych zmian podstawowych właściwości. Gęstość pozorna wynosiła 1,98 g/cm³, porowatość otwarta 14,2%, wytrzymałość na ściskanie 41,6 MPa. Na powierzchni wyrobów obecna była cienka warstwa metalu, którą łatwo można usunąć bez jego uszkodzenia.

Badania mikrostrukturalne nie wykazały wnikania metalu w głębsze partie. Jedynie przy samej powierzchni do ok. 1 mm występowały miejscami skupienia Si w towarzystwie wtórnego Al₂O₃, stanowiące produkt częściowej redukcji ziaren kwarcu topionego. Głębiej brak było oznak przeobrażeń i ostrokrawędziste ziarna topionego kwarcu tkwiły w poprzecinanej kanalikowymi porami osnowie, w której obok anortytu (CaO · Al₂O₃ · SiO₂) spotykane były skupienia wtórnych glinianów wapniowych pochodzących z termicznego przeobrażenia hydratów. Badania partii próbnej były podstawą do wdrożenia technologii wytwarzania niskocementowych betonów ogniotrwałych na bazie kwarcu topionego.

W tabeli 2 przedstawiono podstawowe właściwości prefabrykatów betonowych, będące warunkami odbioru.

T a b e l a 2

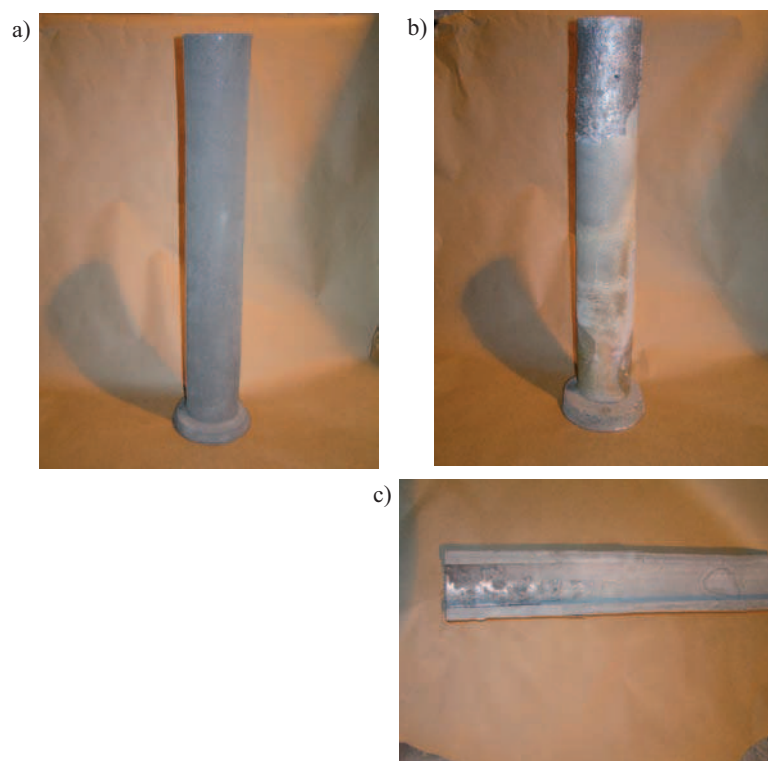
Własności prefabrykatów betonowych (BN-SK z betonu na szkle kwarcowym)

Wskaźnik	Beton na szkle kwarcowym (BN-SK) po obróbce termicznej	
	110°C/8h	1200°C/2h
Gęstość pozorna [g/cm ³]	2,01	min. 2,0
Porowatość otwarta [%]	6,20	max 15,0
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	48,40	min. 44,0

Ź r ó d ł o: Jak w tab. 1.

Od roku 2007 sukcesywnie wzrasta zapotrzebowanie na prefabrykaty betonowe z betonu BN-SK na szkle kwarcowym dla linii ciągłego, poziomego odlewania aluminium.

Drugim asortymentem opracowanym i wdrożonym do produkcji w ramach zakończonego w roku 2007 projektu celowego są rury do niskociśnieniowego odlewania aluminium [4].



Ź r ó d ł o: Jak w ryc. 1.

Ryc. 2. Rura do niskociśnieniowego odlewania aluminium: a) przed pracą, b) po pracy, c) przekrój rury po pracy

Rury te to również produkt o zupełnie nowych właściwościach, w których osnowę tlenkową zastąpiono osnową typu SiAlON otrzymaną na drodze reakcyjnego spiekania. Uzyskano wyroby zwarte niezwilżane przez ciekłe aluminium. W ramach projektu opracowano dwa tworzywa ogniotrwałe, a mianowicie:

- korundowe na wiązaniu sialonowym,
- SiC na wiązaniu sialonowym,

z których metodą formowania na prasie izostatycznej wykonano partię rur do niskociśnieniowego odlewania aluminium.

Dotychczas stosowane rury żeliwne posiadają wadę, którą jest dyfuzja żelaza do stopu glinu nasilająca się z czasem eksploatacji. Właściwości partii prototypowej rur ceramicznych do niskociśnieniowego odlewania aluminium przedstawiono w tabeli 3.

T a b e l a 3

Właściwości partii prototypowej rur do niskociśnieniowego odlewania aluminium

Wskaźnik	Wartość wskaźnika w wyrobie	
	korundowym na wiązaniu sialonowym	SiC na wiązaniu sialonowym
Gęstość pozorna [g/cm ³]	3,02	2,68
Porowatość otwarta [%]	15,80	13,40
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	194,70	183,60
Skład fazowy [%]	α Al ₂ O ₃ – 81,5 α Si ₃ N ₄ – 3,3 Si ₄ Al ₂ O ₂ N ₆ – 14,2	SiC – 73,5 α Si ₃ N ₄ – 4,8 Si ₄ Al ₂ O ₂ N ₆ – 9,3 Si _{1,83} Al _{1,17} N _{1,83} O _{1,17} – 8,1
Zawartość Fe ₂ O ₃ [%]	0,47	1,27

Ź r ó d ł o: Jak w tab. 1.

Wykonane badania właściwości fizycznych próbek pobranych z rur po kilkudziesięciogodzinnej pracy, w maszynie do niskociśnieniowego odlewania aluminium, wykazały brak oddziaływania ze stopem i zmian właściwości (tab. 4) w porównaniu z materiałem wyjściowym.

T a b e l a 4

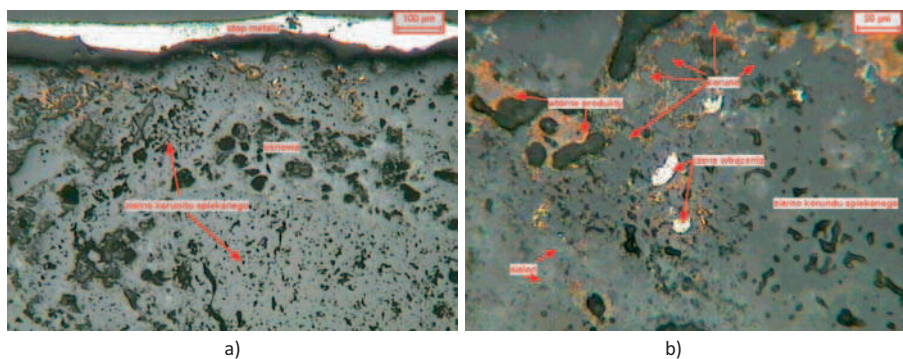
*Właściwości próbek z rur po pracy w urządzeniu do niskociśnieniowego odlewania aluminium**

Wskaźnik	Wartość wskaźnika w wyrobie	
	korundowym na wiązaniu sialonowym	SiC na wiązaniu sialonowym
Gęstość pozorna [g/cm ³]	2,95	2,66
Porowatość otwarta [%]	14,7	11,4
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	125,1	177,3

* Wyniki średnie z 4 punktów pomiarowych rury.

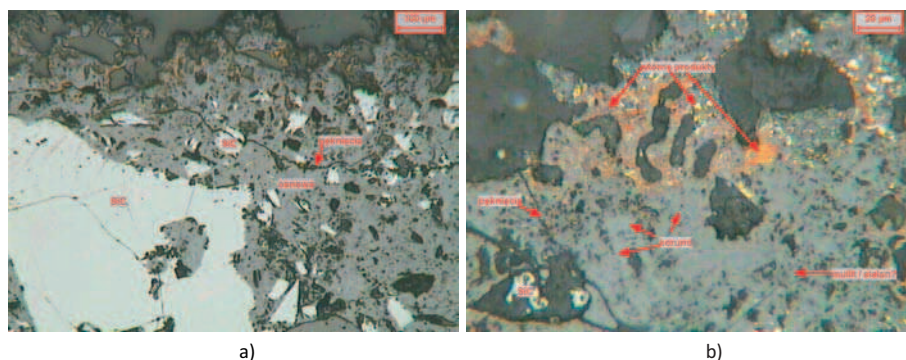
Ź r ó d ł o: Jak w tab. 1.

Stwierdzono nieznaczny spadek gęstości pozornej wyrobów korundowych na wiązaniu sialonowym i niewielki spadek porowatości otwartej wyrobów SiC na wiązaniu sialonowym, co można wiązać ze zmianami strukturalnymi, a konkretnie z zamknięciem części porów w wyniku procesu utleniania SiC. W obydwu przypadkach wytrzymałości były niższe niż w materiałach przed pracą, w dalszym ciągu jednak bardzo wysokie, bo przekraczające 100 MPa.



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 3. Mikrostruktura warstwy zewnętrznej wyrobu korundowo-sialonowego po pracy:
a) zwarta, spieczona w pobliżu kontaktu ze stopem metalu niezwilżającego wyrób,
b) osnowa korundowa z wtórnymi produktami



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 4. Mikrostruktura warstwy zewnętrznej wyroby SiC na wiązaniu sialonowym po pracy:
a) od strony oddziaływania stopu Al, b) widoczne wtórne produkty w osnowie

Badania mikroskopowe wykazały niewielkie przypowierzchniowe zmiany mikrostruktury wyrobów. Warstewka zewnętrzna reakcyjna miała bardzo małą grubość, maksymalnie do 300 μm , i charakteryzowała się częściowym utlenieniem osnowy, pojawieniem się fazy szklistej i mullitu oraz obecnością wtrąceń Si. W tworzywie na bazie SiC niektóre ziarna węgla krzemu były przy powierzchni

utlenione, a niekiedy spękane. Głębsze partie tworzyw po pracy nie wykazywały oznak przeobrażenia i składały się odpowiednio z ziarn korundu lub SiC, pomiędzy którymi obecna była drobnoporowata sialonowa osnowa (ryc. 3 i 4).

Opierając się na wynikach powyższych badań, wykonano kolejne partie prototypowe rur do niskociśnieniowego odlewania aluminium. Wyniki te potwierdziły również uzyskane wysokie parametry jakościowe wyrobów i były podstawą do ich wdrożenia. W tabeli 5 przedstawiono podstawowe własności rur, będące warunkami odbioru.

Tabela 5

Własności rur do niskociśnieniowego odlewania aluminium

Wskaźnik	Wartość wskaźnika w wyrobie	
	korundowym na wiązaniu sialonowym	SiC na wiązaniu sialonowym
Gęstość pozorna [g/cm ³]	min. 3	min. 2,77
Porowatość otwarta [%]	max 15	max 15
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	pow. 160	pow. 160

Źródło: Jak w tab. 1.

Wprowadzenie opracowanych w Oddziale Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach rur do niskociśnieniowego odlewania aluminium na większą skalę związane jest głównie z możliwościami technicznymi ich produkcji, a mianowicie z wielkością komory prasy izostatycznej, będącej w dyspozycji Oddział w Gliwicach. Umożliwia ona wykonanie rur o wysokości max 760 mm, a więc dla małych maszyn odlewniczych. Trwają prace nad zastosowaniem innej metody formowania.

3. Wnioski

1. W ramach procesów przetwórstwa aluminium w kontakcie z ciekłym aluminium możliwe jest osiągnięcie wysokich trwałości przy zastosowaniu opracowanego niskocementowego betonu ogniotrwałego na bazie kwarcu topionego.
2. Przeprowadzone badania i próby przemysłowe pozwalają na sformułowanie wniosku bardziej ogólnej natury odnoszącego się do procesów korozyjnych. Rozważania termodynamiczne wskazują na kierunek przebiegu reakcji, jednak o ostatecznym zachowaniu się materiałów ogniotrwałych w danych warunkach decyduje kinetyka tego procesu. W materiałach heterogenicznych, jakimi są w większości materiały ogniotrwałe, w tym betony, na proces wpływają oczywiście również inne czynniki związane z mikrostrukturą materiału.
3. Na drodze prasowania izostatycznego i reakcyjnego spiekania możliwe jest wytwarzanie rur do instalacji niskociśnieniowego odlewania aluminium z tworzywa korundowego lub z SiC z osnową sialonową, charakteryzującego się

wysokimi wytrzymałościami i praktycznie brakiem oddziaływania korozyjnego przez ciekłe aluminium.

Literatura

- [1] Siljan O.J., Rian G., Petterson T., Solheim A., Schonig Ch., *Refractories for molten aluminium contact*, P. 1: *Thermodynamics and kinetics*, [w:] UNITECR '01. *Proc. Unified Int. Tech. Conf. on Refractories. 7th Biennial Worldwide Congress*, Vol. 1: *Cancun, 4-7 Nov. 2001*, Mexico 2001, s. 531-550.
- [2] Pawełek A. + zespół, Sprawozdanie nr 3550/6T082005C/06539/040710/BT/2005-2007 – Materiały ogniotrwałe i pomocnicze dla hutnictwa aluminium, niepublikowane.
- [3] Pawełek A., *Kierunki rozwoju materiałów ogniotrwałych dla przemysłu aluminiowego*, „Rudy i Metale” 2006, nr 8, s. 470-474.
- [4] Pawełek A., Czechowski J., Złoty medal na Międzynarodowych Targach w Brukseli Eureka 2006.

ALICJA PAWEŁEK
JERZY CZECHOWSKI

REFRACTORY MATERIALS FOR ALUMINIUM PROCESSING

Corrosion processes of aluminosilicate materials on the contact with melted aluminium were described and the methods of increasing the time of service of refractories in such contact were determined. The results of investigation on fused silica containing refractory castables for runners and linings for aluminium casting processes as well as on isostatically pressed tubes with silicon matrix for low pressure aluminium casting process obtained by reaction sintering have been presented.