

TERESA WALA\*  
BRONISŁAW PSIUK\*\*  
JACEK PODWÓRNY\*\*\*  
MIROŚLAW BURDYL\*\*\*\*

## Korozja wyrobów wysokoglinowych pracujących w piecu szklarskim

Artykuł dotyczy wyrobów wysokoglinowych po pracy w warunkach działania pyłów i oparów z pieca wannowego szklarskiego oraz szoków termicznych. Przeprowadzono analizę składu chemicznego metodą XRF, badania składu fazowego metodą XRD oraz analizę mikrostruktury przy użyciu mikroskopu świetlnego (LM) na dwóch losowo wybranych próbkach. Badania wykazały różnice w składzie chemicznym i fazowym oraz w wykształceniu mikrostruktury między badanymi próbkami. Przedstawione różnice sugerują, że warunki pracy spowodowały różne zużywanie się wyrobów wysokoglinowych w wyniku rozmaitych mechanizmów korozji.

### 1. Wstęp

Korozja materiałów ogniotrwałych jest procesem ich degradacji wskutek reakcji chemicznych zachodzących w podwyższonych temperaturach pomiędzy materiałem i środowiskiem. Zależna jest ona nie tylko od czynników zewnętrznych, ale także od właściwości materiału ogniotrwałego. Wyroby stosowane w warunkach zmiennych czynników zewnętrznych powinny cechować się nie tylko odpowiednim składem chemicznym, fazowym, ale i stosownymi właściwościami mechanicznymi, które związane są z ich mikrostrukturą. Przedwczesne niszczenie wyrobów powoduje duże straty finansowe związane z remontem i przestojem w produkcji.

---

\* Mgr, 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.

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

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

Aby tego uniknąć, materiałom ogniotrwałym stawia się określone wymagania, m.in. odnośnie do odporności korozyjnej. Spełnienie tych wymagań sprawdza się, stosując różne metody badań laboratoryjnych, które nie odzwierciedlają rzeczywistych warunków pracy wyrobów. Pozwalają jednak określić, z jakimi procesami niszczenia mogą się zetknąć te wyroby. Warunki pracy wynikające ze specyfiki ich stosowania stanowią jeden z elementów decydujących o trwałości wyrobu. Stąd analiza przyczyn korozji wyrobów po pracy, szczególnie awaryjnej, jest pomocna zarówno w ocenie prawidłowości prowadzenia procesu technologicznego związanego z użytkowaniem wyrobów, jak i doboru nowych wyrobów pracujących w danym środowisku czy wręcz może być przesłanką do opracowywania nowych technologii.

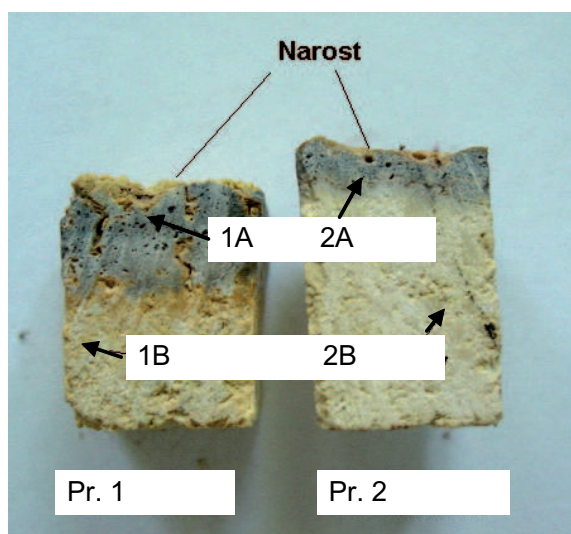
Korozja i erozja materiałów ogniotrwałych w procesach wytapiania szkła opisywana jest w wielu publikacjach i opracowaniach naukowych. Według S. Pawłowskiego i S. Serkowskiego [1] do najgroźniejszych należy korozja parami alkaliów ( $K_2O$  i  $Na_2O$ ), które w wyniku reakcji z mullitem, występującym w wyrobach wysokoglinowych, powodują powstawanie kaliofilitu ( $KAlSiO_4$ ) i nefelinu ( $NaAlSiO_4$ ), co skutkuje zwiększeniem objętości prowadzącym do zniszczenia wyrobu. Niszczenie wyrobów wysokoglinowych powodują także pyły i popioły ze spalania paliw płynnych, a w szczególności towarzyszące im domieszki  $V_2O_5$  i  $Na_2SO_4$ . Szkodliwymi składnikami są również pary  $CO$  i  $CH_4$  pochodzące z paliwa gazowego. Pyły natomiast, osiadając na wyrobach, mogą wchodzić z nimi w reakcje, powodując tworzenie się narostów zmieniających grubość wyrobu. Wyroby wysokoglinowe pracujące w otoczeniu wanny szklarskiej w regeneratorach i rekuperatorach narażone są na działanie wysokich temperatur, dochodzących do  $1550^\circ C$ , i wstrząsów cieplnych. Częste zmiany temperatury wywołują naprężenia i mogą przyczynić się do powstawania mikro-pęknięć ułatwiających destrukcyjne niszczenie wyrobu.

Celem badań przedstawionych w prezentowanym artykule była ocena przyczyn korozji wyrobów wysokoglinowych, pracujących w warunkach narażenia na pyły i opary z wanny szklarskiej, prowadzące do ich przedwczesnego zużycia.

## 2. Materiał badań

Badaniami objęto wyroby ogniotrwałe wysokoglinowe, które pracowały w bardzo trudnych warunkach: w obecności pyłów i oparów z pieca wanny szklarskiej, spalin oraz wstrząsów cieplnych w zakresie temperatury od  $800$  do  $1400^\circ C$ , odbywających się w cyklach co 30 min. Z fragmentów wyrobów wysokoglinowych po pracy, wycinając je piłą diamentową, wybrano próbki analityczne do badań mikrostruktury, które oznaczono jako 1 i 2. Skład chemiczny i fazowy oraz badania STA/MS przeprowadzono na wyselekcjonowanym materiale.

Na podstawie oględzin makroskopowych próbek 1 i 2 po pracy, reprezentujących wyroby wysokoglinowe, wybrano do badań próbki analityczne z części zewnętrznej (A), barwy niebiesko-popielatej i z części wewnętrznej, jasnej (B). Próbki pobrane od strony pracującej odpowiednio oznaczono jako 1A i 2A, a z część wewnętrzną wyrobu ogniotrwałego po pracy oznaczono jako 1B i 2B. Próbki 1A i 2A zawierały również narost z uwagi na trudności z wyodrębnieniem go do badań. Próbki analityczne do badań przedstawiono na rycinie 1.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Przekroje badanych próbek wyrobów wysokoglinowych po pracy i oznaczone próbki analityczne

### 3. Metodyka i podstawy wykonania badań

Analizę chemiczną wykonano stosując metodę rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej (XRF), zgodnie z normą PN-EN ISO 12677:2005. Jakościowy i ilościowy skład fazowy przeprowadzono na próbkach proszkowych metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), wykorzystując metodę Rietvelda. Analizę mikrostruktury wykonano na zglądach zatopionych w żywicy epoksydowej, obserwowanych w mikroskopie optycznym MeF2 w świetle odbitym, wyposażonym w analizator obrazu mikroskopowego firmy Leica. Przeprowadzono także termiczną analizę różnicową pod kątem udziału produktów rozkładu siarczanów i analizę termogravimetryczną w połączeniu ze spektrometrią mas (STA/MS).

## 4. Wyniki badań

Badania ilościowe składu chemicznego materiału pobranego z części zmienionej wraz z narostem z wyrobów 1 i 2 po pracy przeprowadzono na dwu próbkach oznaczonych jako 1A i 2A. Badania ilościowe składu chemicznego z części mniej zmienionej przeprowadzono dla próbki 1B. Wyniki analizy składu chemicznego badanych próbek przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1

*Skład chemiczny wyrobów wysokoglinowych 1 i 2 po pracy z części zmienionej (A) i mniej zmienionej (B)*

Numer próbki	Próbka 1		Próbka 2
	1A (zmieniona)	1B (mniej zmieniona)	2A (zmieniona)
Strata prażenia w 1025°C	0,23%	0,15%	0,40%
Składniki	[% mas.]		
SiO <sub>2</sub>	18,56	22,47	19,72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,91	72,81	62,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,24	1,26	1,15
TiO <sub>2</sub>	1,98	2,32	2,34
CaO	1,85	0,47	2,00
MgO	0,24	0,08	0,34
K <sub>2</sub> O	0,02	0,01	0,10
Na <sub>2</sub> O	6,79	0,63	11,23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,13	0,12

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Badane próbki z wyrobów wysokoglinowych charakteryzowały się niewielką stratą prażenia w 1025°C, przy czym największa występowała w próbce 2A i wynosiła 0,40%. W analogicznej części 1A była prawie o połowę mniejsza (0,23%).

Analiza składu chemicznego wyrobu w części zmienionej (A), tj. w próbkach 1A i 2A wykazała różnice, z których na uwagę zasługuje udział Na<sub>2</sub>O. W próbce 1A wyraźnie był on mniejszy (6,79%) niż z analogicznej części wyrobu w próbce 2A (11,23%). Drugim wyróżniającym się składnikiem był udział Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, większy o ok. 6,4% w próbce 1A.

Wyniki badań składu fazowego wyrobu wysokoglinowego z części zmienionej (A) i mniej zmienionej (B) w próbkach 1 i 2 po pracy przedstawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2

Skład fazowy wyrobu wysokoglinowego po pracy z części zmienionej (A) i mniej zmienionej (B) próbki 1 i 2

Nazwa próbki	Próbka 1		Próbka 2	
	1A	1B	2A*	2B
Skład fazowy	udział [% mas.]			
Mullit ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ )	1,1±0,3	68,0±0,3	+	71,0±0,3
Korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	35,4±0,3	17,2±0,2	+	19,2±0,2
Nefelin ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) roztwór stały	32,0±0,3	ślady	+	ślady
Diaoyudaoit ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ) ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	2,5±0,2	-	+	-
Hibonit ( $\text{Al}_6\text{CaFe}_6\text{O}_{19}$ )	3,8±0,3	-	-	-
Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )	-	2,7±0,3	-	2,3±0,2
Rutyl ( $\text{TiO}_2$ )	-	0,9±0,1	-	0,8±0,1
Hematyt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	1,7±0,3	-	-	-
Tenardyt ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	-	-	+	-
$\text{Na}_{6,52}\text{K}_{0,52}[(\text{Al}_{4,5}\text{Si}_{7,5})\text{O}_{24}](\text{SO}_4)_{0,88}(\text{S}_3)_{0,73}$	-	-	+	-
Boraks bezwodny ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )	ślady	-	-	-
$\text{Ca}_{0,5}\text{NaAlB}_2\text{O}_7$	-	-	+	-
Faza amorficzna	23,6±1,0	11,1±0,8	+	6,6±0,8

Legenda: A – zmieniona część wyrobu, B – mniej zmieniona część wyrobu.

\* – Udział ilościowego nie wyliczono ze względu na brak danych krystalograficznych fazy  $\text{Na}_{6,52}\text{K}_{0,52}[(\text{Al}_{4,5}\text{Si}_{7,5})\text{O}_{24}](\text{SO}_4)_{0,88}(\text{S}_3)_{0,73}$ .

Ź r ó ł o: Opracowanie własne.

Otrzymane wyniki ilościowej analizy składu fazowego wykazały różnice w składzie fazowym jakościowym i ilościowym próbek 1 i 2, reprezentujących część zmienioną (A) wyrobu po pracy w stosunku do części mniej zmienionej (B). Główną różnicę stanowił mniejszy udział mullitu w części zmienionej wyrobu wysokoglinowego.

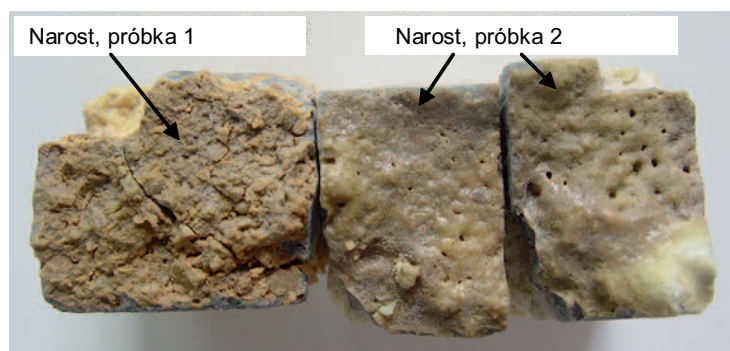
W próbce 1A przeważał korund, a udział mullitu był szczątkowy (1,1%) w porównaniu do próbki 1B z części mniej zmienionej (68,0%). Fazami reakcyjnie powstałymi w zmienionej części wyrobu był roztwór stały nefelinu ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) – 32,0%, niewielkie ilości diaoyudaoitu ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ) – 2,5% i hibonitu z do-

mieszką  $\text{Fe}(\text{Al}_6\text{CaFe}_6\text{O}_{19})$  – 3,8% oraz znaczna ilość fazy amorficznej – 23,6%. Na uwagę zasługuje także śladowa obecność boraksu ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ).

W próbce 2A zidentyfikowano podobny skład fazowy, jak w próbce 1A, z wyjątkiem obecności hibonitu i boraksu. Borany występowały w postaci złożonego związku o wzorze sumarycznym  $\text{Ca}_{0,5}\text{NaAlB}_2\text{O}_7$ . Dodatkowym składnikiem fazowym był tenardyt ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) i faza  $(\text{Na}_{6,52}\text{K}_{0,52}[(\text{Al}_{4,5}\text{Si}_{7,5})\text{O}_{24}](\text{SO}_4)_{0,88}(\text{S}_3)_{0,73})$ . Badania składu fazowego próbek wyrobów z części mniej zmienionej 1B i 2B różniły się udziałem mullitu, korundu i fazy amorficznej. Mniejszy udział mullitu i korundu oraz większy udział fazy amorficznej występował odpowiednio w próbce 1B: 68,0%, 17,2% i 11,1%, niż w próbce 2B: 71,0%, 19,2% i 6,6%. W obydwu próbkach stwierdzono obecność albitu i rutyłu na podobnym poziomie, a także ślad nefelinu.

Obserwacje mikroskopowe potwierdziły, że próbki 1 i 2 wyrobu wysokoglinowego po pracy posiadały mikrostrukturę niejednorodną, zbudowaną strefowo. Można w nich było wyróżnić następujące strefy: narost, wyrób zmieniony, impregnowany krzemianami sodu, oraz część mniej zmienioną wyrobu wyraźnie zróżnicowaną na ziarna szkieletu ceramicznego i drobnoziarnistą, porowatą osnowę.

Strefa narostu i wyrobu zmienionego odpowiadała tej części wyrobu, dla której wykonano oznaczenie składu chemicznego i fazowego (1A i 2A). Części te różniły się składem fazowym i rozmieszczeniem składników oraz rodzajem i wielkością porów (tab. 3 i 4). Obraz powierzchni narostu badanych próbek wyrobu wysokoglinowego po pracy przedstawiono na rycinie 2.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Powierzchnia narostu badanych próbek wyrobu wysokoglinowego po pracy

Wyniki obserwacji mikrostruktury przedstawiono w tabeli 3.

T a b e l a 3

## Zmiany mikrostruktury wyrobu wysokoglinowego po pracy

Strefa wyrobu	Mikrostruktura wyrobu wysokoglinowego po pracy	
	próbka 1	próbka 2
Narost	<p>Niejednorodna, porowata i spękana na grubości <math>0 \div 200 \mu\text{m}</math>.</p> <p>Budowały ją:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– nefelin (<math>\text{NaAlSi}_3\text{O}_8</math>), ziarna korundu (<math>\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3</math>), kryształy diaoyudaoitu (<math>\beta\text{-Al}_2\text{O}_3</math>),</li> <li>– pory pojedyncze: zamknięte o śr. do <math>60 \mu\text{m}</math>, i otwarte o śr. do <math>30 \mu\text{m}</math>,</li> <li>– mikropełknięcia prostopadłe do powierzchni pracującej, głębiej (na granicy ze strefą wyrobu zmienionego) o przebiegu równoległym do powierzchni pracującej ułatwiające zluszczenie materiału (ryc. 3 a).</li> </ul>	<p>Jednorodna, zwarta, spieczona mikrostruktura eutektyczna na grubości <math>1 \div 2 \text{ mm}</math>.</p> <p>Budowały ją:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– diaoyudaoit, nefelin i ziarna korundu jak w próbce 1,</li> <li>– wrostki <math>\text{ZrO}_2</math>, rutyłu (<math>\text{TiO}_2</math>) lub/i ilmenitu (<math>\text{FeTiO}_3</math>) o wielkości <math>0,5 \div 12 \mu\text{m}</math>,</li> <li>– spinele dendrytyczne typu magnetytu (<math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math>),</li> <li>– pory pojedyncze, otwarte o śr. <math>20 \div 500 \mu\text{m}</math>, wypełnione w całości lub fragmentarycznie tenardytom (<math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math>),</li> <li>– mikropełknięcia pojedyncze, prostopadłe do powierzchni pracującej (ryc. 3 d).</li> </ul>
Zmieniona	<p>Początkowo zwarta, głębiej porowata na grubości <math>2 \div 7 \text{ mm}</math>.</p> <p>Budowały ją:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– agregaty mullitu i roztwór stały albit–anortyt (<math>\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8</math>) jako zmienione ziarna palonki boksytowej,</li> <li>– osnowa z udziałem podobnych faz jak w strefie opisanej w próbce 2, z wyjątkiem boranów,</li> <li>– pory liczne zamknięte i otwarte: zamknięte o średnicy w przedziale <math>10 \div 170 \mu\text{m}</math>, <math>d_{\text{sr}} = 55 \pm 4 \mu\text{m}</math>, <math>d_{50} = 45 \mu\text{m}</math>, głębiej otwarte o średnicy w przedziale <math>8 \div 550 \mu\text{m}</math>, <math>d_{\text{sr}} = 65 \pm 8 \mu\text{m}</math>, <math>d_{50} = 45 \mu\text{m}</math>,</li> <li>– mikropełknięcia często o przebiegu prostopadłym i równoległym do powierzchni pracującej (ryc. 3 b).</li> </ul>	<p>Zwarta mikrostruktura na grubości <math>3 \div 5 \text{ mm}</math>.</p> <p>Budowały ją:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– agregaty mullitu – podobnie jak w próbce 1,</li> <li>– osnowa: ziarna korundu o wielkości do <math>60 \mu\text{m}</math>, kryształy hibonitu o dł. <math>5 \div 40 \mu\text{m}</math> i fazy impregnujące wyrób – nefelin oraz borany,</li> <li>– pory: najczęściej zamknięte o średnicy <math>6 \div 600 \mu\text{m}</math>, <math>d_{\text{sr}} = 60 \pm 4 \mu\text{m}</math>, <math>d_{50} = 50 \mu\text{m}</math>,</li> <li>– mikropełknięcia najczęściej „zalecane” w osnowie i „wytłumiane” w ziarnach palonki (ryc. 3 e).</li> </ul>

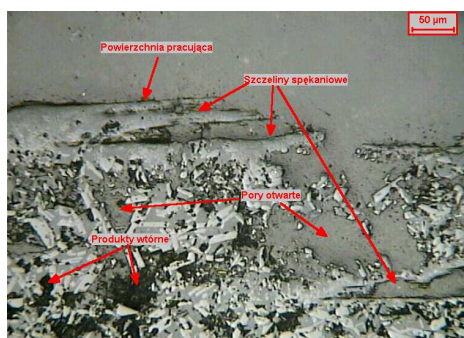


cd. tab. 3

Strefa wyrobu	Mikrostruktura wyrobu wysokoglinowego po pracy	
	próbka 1	próbka 2
Mniej zmieniona	<p>Mikrostruktura materiału zróżnicowana jest na ziarna palonki boksytowej i osnowę porowatą:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– ziarna palonki boksytowej i mullitowej o wielkości <math>1 \div 6 \mu\text{m}</math> z wrostkami rutyłu (<math>\text{TiO}_2</math>),</li> <li>– osnowa mullitowo-korundowa z fazą wiążącą (szkliwo i albit – <math>\text{NaAlSi}_3\text{O}_8</math>),</li> <li>– pory otwarte o średnicy najczęściej <math>1 \div 125 \mu\text{m}</math>, <math>d_{sr} = 15 \pm 1 \mu\text{m}</math>, <math>d_{50} = 11 \mu\text{m}</math>,</li> <li>– mikropełnienia prostopadłe i szczeliny spękania równoległe do powierzchni pracującej (ryc. 3 c).</li> </ul>	<p>Mikrostruktura materiału podobna jest jak w strefie analogicznej, ale mniej porowata niż w próbce 1:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– ziarna palonki boksytowej i mullitowej jak w próbce 1, ale ze skupieniami roztworu stałego <math>\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2</math>,</li> <li>– osnowa mullitowo-korundowa z fazą wiążącą (szkliwo i anortyt – <math>\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8</math>),</li> <li>– pory otwarte o średnicy najczęściej <math>1 \div 60 \mu\text{m}</math>, <math>d_{sr} = 10 \pm 1 \mu\text{m}</math>, <math>d_{50} = 4 \mu\text{m}</math>,</li> <li>– mikropełnienia pojedyncze (ryc. 3 f).</li> </ul>
Zasięg zmian	Zmiany mikrostruktury pod wpływem korozji obserwowano do głębokości 25 mm od powierzchni pracującej. Bezpośrednie oddziaływanie składników korodujących na wyrób miało zasięg $2 \div 5 \text{ mm}$ .	Zmiany mikrostruktury pod wpływem korozji obserwowano do głębokości 20 mm od powierzchni pracującej. Bezpośrednie oddziaływanie składników korodujących na wyrób miało zasięg $4 \div 7 \text{ mm}$ .

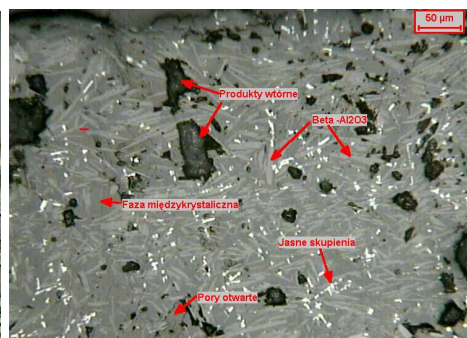
Ź r ó ł o: Opracowanie własne.

Próbka 1



a) Strefa zewnętrzna – narost

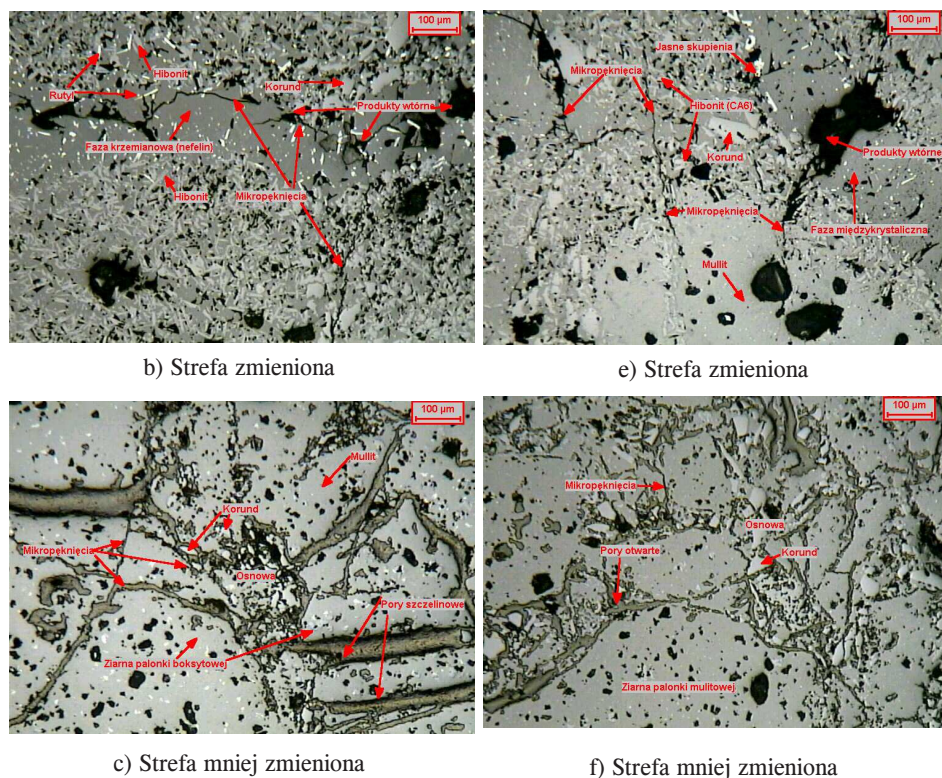
Próbka 2



d) Strefa zewnętrzna – narost



cd. ryc. 3



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Mikrostruktura wyrobu wysokoglinowego po pracy

Wyniki pomiaru porów w próbkach 1 i 2 w wydzielonych strefach wyrobu wysokoglinowego po pracy przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Średnica porów ze strefy zmienionej (A) i mniej zmienionej (B) wyrobu wysokoglinowego po pracy oraz analiza statystyczna wyników – próbka 1 i 2

Nr próbki	1			
	zmieniona (1A)		mniej zmieniona (1B)	
	pory otwarte	pory zamknięte	pory otwarte	
Parametry			granica	środek
Średnia [ $\mu\text{m}$ ]	64,6	54,5	14,7	7,5
Odchylenie Std	73,8	36,3	13,2	5,8
Błąd Std	8,8	4,2	1,0	0,4
Max. [ $\mu\text{m}$ ]	545,8	167,0	124,3	32,9
Min. [ $\mu\text{m}$ ]	8,5	11,3	1,0	0,7
Mediana [ $\mu\text{m}$ ]	45,5	44,7	11,2	5,9

cd. tab. 4

Nr próbki	2		
	zmieniona (2A)	mniej zmieniona (2B)	
Strefa wyrobu (pory)	pory zamknięte	pory otwarte	
Parametry		granica	środek
Średnia [ $\mu\text{m}$ ]	60,7	9,8	5,1
Odchylenie Std	56,4	9,2	4,1
Błąd Std	3,8	0,4	0,2
Max. [ $\mu\text{m}$ ]	578,9	61,6	32,3
Min. [ $\mu\text{m}$ ]	5,7	0,7	0,7
Mediana [ $\mu\text{m}$ ]	47,3	6,8	3,8

Ź r ó ł o: Opracowanie własne.

## 5. Omówienie wyników

Badane próbki wyrobu wysokoglinowego po pracy charakteryzowały się budową strefową, zróżnicowaną na część zmienioną (A) z narostem i mniej zmienioną (B).

Z analizy składu chemicznego jakościowego obydwu próbek i ilościowego próbki 1 w części mniej zmienionej (B) wynika, że zawierały  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 72,8% i  $\text{SiO}_2$  % – 22,5%, co odpowiada gatunkowi wyrobów wysokoglinowych z udziałem 72%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Analiza składu chemicznego fazowego i mikrostruktury w części mniej zmienionej (B) obydwu próbek potwierdziła, że badane próbki stanowiły ten sam rodzaj materiału ogniotrwałego, wysokoglinowego na bazie palonki boksytowej i mullitowej z udziałem elektrokorundu w osnowie i zawierały mullit odpowiednio: 68% i 71% (tab. 1–3; ryc. 3 c i 3 f). Na różną zawartość mullitu w obydwu próbkach z części mniej zmienionej wyrobów mogły wpływać warunki pracy.

Badane próbki wyrobów ogniotrwałych różniły się intensywnością i charakterem korozji. Z analizy składu chemicznego z próbek 1A i 2A z części pracującej, obejmującej narost i strefę wyrobu zmienionego wynika, że na wyrób działały głównie pary sodu ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Analiza składu chemicznego wykazała znaczący udział  $\text{Na}_2\text{O}$  w próbce 1A – 6,79% i w próbce 2A – 11,23%, który jest silniejszym topnikiem w układzie  $\text{SiO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Na}_2\text{O}$ .

Z opracowań literaturowych dotyczących korozji wyrobów glinokrzemianowych i korundowych pod wpływem pary sodu [1–2], rozpuszczaniu w pierwszej kolejności ulega faza szklista, występująca w wyrobie glinokrzemianowym. Faza szklista zmodyfikowana wycieka z mikrostruktury materiałów, tworząc krople i rozpuszcza ziarna korundu i częściowo kryształ mullitu. Mechanizm tak przebiegającej korozji potwierdza mniejszy udział mullitu i korundu oraz większy

fazy amorficznej, występujących w części mniej zmienionej próbki 1B odpowiednio: 68,0%, 17,2% i 11,1%, i próbki 2B odpowiednio: 71,0%, 19,2% i 6,6%.

W części wyrobu mniej zmienionej stwierdzono także oddziaływanie alkaliów. Świadczyła o tym obecność albitu w tej części (B) na kontakcie z częścią wyrobu zmienionego (A), potwierdzona badaniami składu fazowego, którego udział wynosił 2,3 i 2,7% odpowiednio dla próbki 1B i 2B. Na podstawie zachowania się fazy wiążącej międzykrystalicznej w osnowie próbki mniej zmienionej podczas wytrawiania (obserwacje mikroskopowe) można przyjąć intuicyjnie, że prawdopodobnie pierwotne wiązanie wyrobu glinokrzemianowego było typu anortytowego lub w najgorszym wypadku było roztworem stałym o złożonym składzie roztworu stałego z szeregu anortyt–albit. Natomiast powstawanie albitu podczas pracy wyrobów mogło przyczynić się do obniżenia eutektyki powstawania fazy ciekłej, co można wytłumaczyć na przykładzie układów równowagowych.

Według E.F. Osborna i A. Muana (1960) [3] w układzie  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  punkt eutektyczny tworzenia się fazy ciekłej w trójkącie współtrwałości:  $\text{SiO}_2$ –mullit ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ )–albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) występuje w  $1050^\circ\text{C}$ . W przypadku  $\text{SiO}_2$ –mullit ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ )–anortyt ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) punkt eutektyczny pojawia się w  $1345^\circ\text{C}$  [4].

Obniżenie eutektyki powstawania fazy ciekłej, a także jej lepkości, mogły spowodować dodatkowe składniki prawdopodobnie z rozkurzu zestawu do topienia szkła i kąpeli szklistej, np. boraks i pary sodu. Możliwą obecność boraksu bezwodnego ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) stwierdzono w zewnętrznej, zmienionej części próbki 1 (1A), a związek z borem  $\text{Ca}_{0,5}\text{NaAlB}_2\text{O}_7$  – w analogicznej części próbki 2 (2A), którego obecność świadczy o większym przereagowaniu tej próbki.

Temperatura odwodnienia boraksu  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  przebiega w  $300-400^\circ\text{C}$ , a temperatura topnienia z wydzieleniem tlenków boru  $\text{BO}_2$  i  $\text{BO}_3$  następuje w  $878^\circ\text{C}$ .

Zmodyfikowana faza ciekła z domieszką boru mogła umożliwić mniejsze „wyciekania” z wyrobu i spieczenie materiału w części zewnętrznej wyrobu próbki 2A oraz zmianę jego właściwości termomechanicznych.

Większe objawy spieczenia materiału obserwowano w mikrostrukturze, w której występowała warstwa reakcyjnie zmieniona i impregnowana krzemianami z udziałem porów zamkniętych (tab. 3 i 4). Do ciekłego materiału łatwiej przyklejały się i wtapiały pyły, które spowodowały szybkie narastanie narostu, a nawet ułatwiały jego dewitryfikację. Stąd obserwowano wykrystalizowane w narości na kontakcie z wyrobem fazy:  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{NaAlSiO}_4$  (nefelin) oraz duży udział jasnych wrostków związanych z domieszkami występującymi w ziarnach boksytu (tab. 3, ryc. 3 d).

Krystalizacja krzemianów wyżej ogniotrwałych i składników w postaci  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) obok korundu, a głębiej reakcyjnie tworzącego się nefelinu ( $\text{NaAlSiO}_4$ ),

ułatwiały zmniejszenie pojawiania się fazy ciekłej (temperatura topnienia nefelinu  $1526^{\circ}\text{C}$ ). Penetracja nefelinu prawdopodobnie w ten sposób została ograniczona w głąb wyrobu w próbce 1, co skutkowało mniejszym zasięgiem korozji nefelinowej niż w próbce 2. Badania mikrostruktury wykazały, że grubość strefy penetracji krzemianami w próbce 1 dochodziła do ok. 5 mm, w próbce 2 do 7 mm. W próbce 2 obserwowano także mniejszą korozję chemiczną, związaną ze zmianą składu fazowego w części mniej zmienionej wyrobu (tab. 2).

W mikrostrukturze próbki 2 obserwowano krótsze mikropęknięcia o przebiegu prostopadłym do powierzchni pracującej, które najczęściej zablizniane były fazą krzemianową (ryc. 3 e). W mikrostrukturze próbki 1, w której zasięg impregnacji krzemianami był mniejszy, obserwowano dłuższe i szersze pęknięcia i mikropęknięcia stwarzające większą możliwość powstawania pęknięć destrukcyjnych (ryc. 3 c).

W próbce 1 mikrostruktura narostu i części zmienionej była inaczej wykształcona niż w próbce 2. Narost w próbce 1 był drobniej krystaliczny, spękany, mniej spieczony i z objawami złuszczenia (ryc. 3 a). Mikrostruktura próbki 1 wykształciła się w warunkach termicznych, charakterystycznych dla chemicznej korozji nefelinowej. Zgodnie z literaturą [1] korozja nefelinowa, powodowana działaniem par sodu, atakuje w pierwszej kolejności składniki z osnowy wyrobu i obniża temperaturę eutektyki fazy szklistej wyrobu poniżej  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Wskutek rozpuszczania i „wyciekania” fazy szklistej tworzy się narost, a głębiej w wyrobie krystalizuje się nefelin ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), któremu towarzyszy wzrost objętości. Powstały narost podczas chłodzenia i nagrzewania na skutek innego współczynnika rozszerzalności cieplnej niż wewnątrz materiału przyczynia się do powstawania naprężeń i złuszczenia się zwartej warstwy zewnętrznej. Następuje odsłonięcie głębiej położonych warstw, reakcja z alkaliom i wyciekanie fazy szklistej, powodujące zrzeszotowanie powierzchni materiału ogniotrwałego. Obserwacje mikrostruktury strefy przypowierzchniowej próbki 1 potwierdzają ten mechanizm korozji (ryc. 3 a). Obecność nefelinu w części zmienionej wyrobu (1A) stwierdzono badaniami XRD (tab. 2). Jako przyczynę awarii wyrobów można wykluczyć korozję siarczanową, pomimo tego że zidentyfikowano siarczan Na metodą XRD (próbka 2).

Przeprowadzone badania kontrolne STA/MS nie potwierdziły obecności siarczanów w mniej zmienionej części. Spękania tej części wyrobów wynikały najprawdopodobniej z wstrząsów termicznych.

## 6. Wnioski

1. Główną przyczyną niszczenia badanych próbek wyrobów ogniotrwałych wysokoglinowych, pracujących w warunkach wstrząsów termicznych, były pary

sodu. Powodowały one korozję chemiczną (nefelinową), ułatwiającą spiecenie materiału i jego pęcznienie, które generowało naprężenia i pękanie wyrobów.

2. Korozja nefelinowa skutkuje tworzeniem się niewielkiego narostu, który podczas cyklicznego studzenia i ogrzewania ulega złuszczeniu, odsłaniając kolejne warstwy materiału, narażając je na działanie czynników korozyjnych.

3. W przypadku dodatkowego oddziaływania składników z rozkurzu zestawu do topienia szkła, m.in. boraksu, dochodzi do powstawania zwartych narostów, bez objawów złuszczenia, oraz penetracja nowo powstałych faz. Tworzące się niskotopliwe fazy łatwiej penetrują w głąb wyrobu i powodują zalecanie mikro-pęknięć powstających podczas pracy wyrobów w warunkach wstrząsów cieplnych.

## Literatura

[1] P a w ł o w s k i S., S e r k o w s k i S., *Materiały ogniotrwałe, własności, zastosowanie w urządzeniach przemysłowych*, Klub Producentów Materiałów Ogniotrwałych, SITPH, Gliwice 1996, t. 1, s. 94–96, 115–116, t. 2, s. 13–39, 49–52.

[2] K l i s c h M., *Materiały ogniotrwałe jako źródło wtrąceń statycznych – wykorzystanie skaningowej mikroskopii elektronowej i metod rentgenowskich do identyfikacji i źródeł ich powstawania*, Szkoła Wiedzy Szklarskiej, Techniglass, Kraków 2000, s. 14–16.

[3] O s b o r n E.F., M u a n A., *Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems*, plate 4, published by the American Ceramic Society at the Edward Orton Jr., Ceramic Foundation, 1960.

[4] N a d a c h o w s k i F., J o n a s S., P t a k W., *Wstęp do projektowania technologii ceramicznych*. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 1999, s. 66–67.

TERESA WALA  
BRONISŁAW PSIUK  
JACEK PODWÓRNY  
MIROSLAW BURDYL

### CORROSION PRODUCTS OF HIGH ALUMINA REFRACTORIES WORKING IN A GLASS FURNACE

This paper refers to high alumina refractories destruction mechanism during service in glass furnace caused by chemical reaction with dust, fumes and thermal shocks. An analysis of chemical composition by XRF method, phase composition by XRD method and of the microstructure analysis using light microscopy (LM) on two randomly selected samples was examined. Studies have shown differences in chemical and phase composition as well as in microstructure of examined samples. The mentioned differences suggested two different mechanism of high alumina refractories destruction working in different zones of glass furnace.