www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 65, 3, (2013), 317-322

Nowe materiały ogniotrwałe o minimalnej rozszerzalności cieplnej

Agnieszka Pięta[1], Stanisława Jonas[1]*, Ewa Drygalska[1], Jerzy Lis[1], Alicja Czyżewska[1], Grażyna Krupa[1], Małgorzata Skalska[2]

[1]AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
[2]Zakłady Magnezytowe ROPCZYCE S.A., ul. Przemysłowa 1, 39-100 Ropczyce
*e-mail: jonas@agh.edu.pl

Streszczenie

Skład fazowy badanych materiałów ogniotrwałych oparty jest na dwuglinianie wapnia $CaAl_4O_7$, którego temperatura topnienia wynosi ok. 1760 °C. Materiały te charakteryzują się wyjątkowo niską rozszerzalnością cieplną, a w związku z tym wysoką odpornością na wstrząsy cieplne. Z chemicznego punktu widzenia ich bezkrzemianowy skład zapewnia zwiększoną odporność obmurza ogniotrwałego na atak ciekłych żużli i agresywnych stopów. W pracy zamieszczono wyniki badań mikrostruktury i właściwości cieplnych kompozytów ogniotrwałych otrzymywanych na bazie dwuglinianu Ca, zawierających ziarnisty dodatek wysokoogniotrwałego związku w postaci spinelu glinowo-magnezjowego $MgAl_2O_4$ (MA). Dodatkowo sprawdzono wpływ dodatku metalicznego Al na skurczliwość wypalania. Przeprowadzono identyfikację faz pojawiających się w tych układach metodą XRD, oznaczono porowatość oraz współczynniki rozszerzalności cieplnej w funkcji temperatury. Porównano ich rozszerzalność cieplną z powszechnie stosowanymi w przemyśle materiałami ogniotrwałymi.
Słowa kluczowe: $CaAl_4O_7$, spinel, skurczliwość wypalania, mikrostruktura, współczynnik rozszerzalności cieplnej

NEW TYPE REFRACTORIES OF LOW THERMAL EXPANSION

Phase composition of refractory materials under consideration is based on calcium dialuminate $CaAl_4O_7$ of a melting point of about 1760 °C. The materials show deeply depressed reversible thermal expansion. The low thermal expansion of the refractories is a precondition for securing a good thermal shock resistance of any lining. From the chemical point of view, the common merit of the studied refractories is their non-silicate chemical composition, very important if the molten slag or flux attack is taken into account. Some microstructural and thermal features of refractory composites based on calcium dialuminate and contained granular fractions of high refractory $MgAl_2O_4$ (MA) were studied. The effect of addition of metallic Al on the after-contraction was verified additionally. Identification of phases appearing in these systems was performed by XRD. Porosity and thermal expansion coefficients as a function of temperature were determined. The relations between the microstructure of the materials received and their thermal expansion were analyzed.
Keywords: $CaAl_4O_7$, Spinel, After-contraction, Microstructure, Thermal expansion coefficient

1. Wstęp

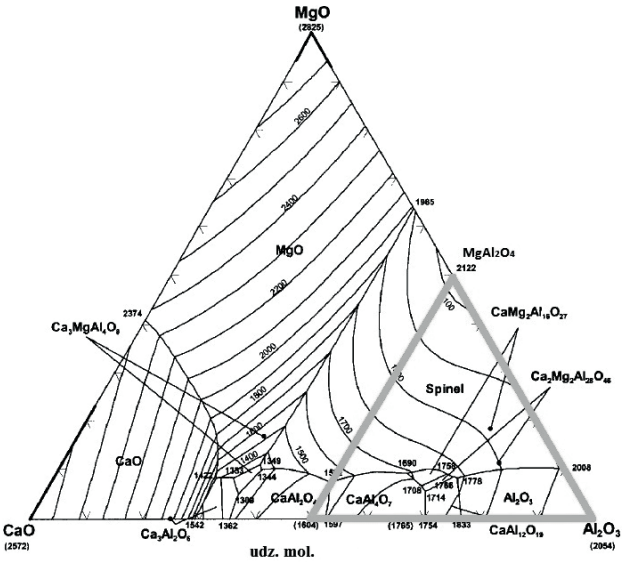
Głównym składnikiem, omawianym w niniejszej pracy, nowej rodziny materiałów ogniotrwałych jest dwuglinian wapnia $CaAl_4O_7$, który spośród 7 związków tworzących układ CaO-Al_2O_3 charakteryzuje się obok wysokiej temperatury topnienia, wynoszącej ok. 1762 °C, bardzo niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej. Ta ostatnia cecha, niezauważana jak dotąd przez technologów, stała się podstawą do projektowania nowych materiałów ogniotrwałych odpornych na wstrząsy cieplne [1-3]. Należy dodać, że głównie znajdował on zastosowanie jako składnik cementów wysokoglinowych CAC, stosowanych jako spoiwa betonów ogniotrwałych [4-6]. Zasadniczym założeniem w projektowaniu tych materiałów jest taki dobór komponentów wyjściowych, aby drobnoziarnisty (poniżej 0,1 mm) spiek CA_2 otaczał ziarna innych ogniotrwałych składników o wyższej frakcji ziarnowej, z grupy tlenków oraz węglików. Jak wykazały dotychczasowe badania uzyskane kompozyty posiadają kilkukrotnie niższe współczynniki rozszerzalności cieplnej α niż wynika to z reguły mieszania, pod warunkiem, że ich mikrostruktura jest ukształtowana w ten sposób, aby CA_2 stanowiło fazę ciągłą.

W niniejszej pracy skoncentrowano się na otrzymywaniu odmiany materiałów składającej się z ziaren wysokoogniotrwałego spinelu $MgAl_2O_4$ w osnowie $CaAl_4O_7$. W układzie tym spinel jest kompatybilny w stosunku do dwuglinianu wapnia do temperatury powyżej 1700 °C (Rys. 1). Otrzymano serię próbek o różnym udziale poszczególnych komponentów, zanalizowano ich mikrostrukturę oraz wyznaczono współczynniki rozszerzalności cieplnej.

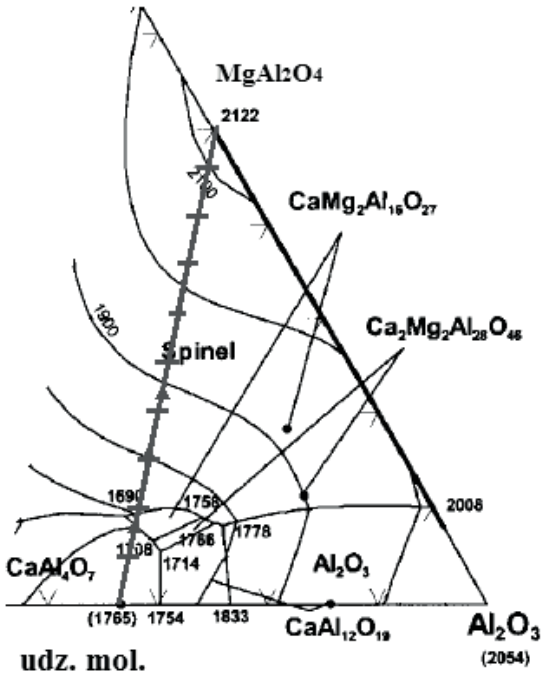
2. Materiały wyjściowe

Do badań użyto proszku CA_2 o uziarnieniu poniżej 0,1 mm, otrzymanego drogą syntezy z czystych reagentów

$CaCO_3$ i Al_2O_3, wypalanych w temperaturze 1600 °C w piecu przemysłowym w Zakładach Magnezytowych ROPCZYCE S.A. Przy użyciu tego proszku sporządzono kilka serii mieszanin z różną zawartością dodatku w postaci spieku MA o uziarnieniu 0,2-0,5 mm, których punkty składu zaznaczono na Rys. 2.



Rys. 1. Układ CaO-Al_2O_3-MgO z zaznaczonym trójkątem współtrwałości $CaAl_2O_4$-$MgAl_2O_4$-Al_2O_3.
Fig. 1. Diagram of the CaO-MgO-Al_2O_3 system with the selected $CaAl_2O_4$-$MgAl_2O_4$-Al_2O_3 subsystem.



Rys. 2. Trójkąt współtrwałości CA_2-MA-Al_2O_3, stanowiący fragment układu CaO-Al_2O_3-MgO z zaznaczonymi punktami składu mieszanin użytych do badań.
Fig. 2. The CA_2-MA-Al_2O_3 subsystem forming a part of the CaO-MgO-Al_2O_3 system with marked points of the composition of mixtures used in the study.

Próbki po homogenizacji zostały uformowane w kształtki o postaci walców o średnicy 10 mm i wysokości 30 mm, które wysuszono w temperaturze 200 °C i następnie wypalano w temperaturze 1620 °C w czasie 3 godzin. W tych samych warunkach otrzymano także serię próbek z czystej mieszaniny CA_2. Otrzymane próbki charakteryzują się dość wysoką skurczliwością wypalania (Tabela 1), co może być kłopotliwą cechą w przypadku otrzymywania wyrobów na skalę przemysłową. W związku z tym, w następnym etapie otrzymano serię próbek z niewielkim dodatkiem proszku aluminium (w ilości 2%, 3% i 5% mas.), wychodząc z założenia, że tworzący się tlenek glinu w trakcie wypalania w wyniku utleniania ograniczy wielkość tego skurczu. Przypuszczenia te okazały się słuszne, dodatek nawet 2% Al powodował znaczące obniżenie tej wielkości do 5,6%, natomiast 5-procentowy ponad dwukrotnie, w porównaniu z próbkami bez tego dodatku (Tabela 1).

Mikrostrukturę scharakteryzowano poprzez analizę obrazów SEM (skaningowy mikroskop elektronowy FEI Nova Nano SEM200); pomiary porowatości, rozkładu wielkości porów i gęstości wykonano przy użyciu aparatu pomiarowego Poremaster 60 firmy Quantachrome, zaś składu chemicznego i fazowego metodami EDS (EDAX firmy Genessis), FTIR (FTS-60V Bio-Rad) i XRD (Philips X'pert Pro M). Pomiary współczynnika rozszerzalności cieplnej otrzymanych materiałów wykonano przy użyciu dylatometru Netzsch DIL 402 C w zakresie temperatur od 20 °C do 1200 °C.

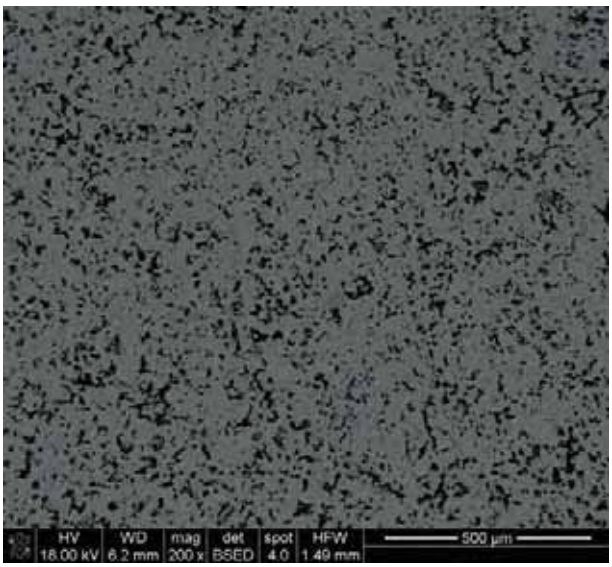
3. Analiza mikrostruktury

Na Rys. 3 przedstawiono obrazy BSE (elektrony wstecznie rozproszone) powierzchni spieków otrzymanych z czystego proszku CA_2 i z dodatkiem 10% mas. MA. Widoczne tu są liczne pory, rozłożone w osnowie CA_2, równomiernie na całej powierzchni. Zgodnie z wynikami uzyskanymi przy użyciu porozymetrii rtęciowej mieszczą się one w większości w zakresie od ~3 μm do 10 μm (Tabela 2, Rys. 4). Jedynie dodatek MA w ilości 30% mas. rozszerza ten zakres do ok. 18 μm. Ziarna spinelu MA (Rys. 3b) są równomiernie otoczone przez osnowę CA_2 i poza obszarami zajętymi przez pory ściśle do niej przylegają. Na granicy rozdziału faz oraz w jej pobliżu nie obserwuje się efektów związanych z oddziaływaniami chemicznymi. Bezpośrednim dowodem na brak reakcji chemicznych w tym układzie są wyniki uzyskane przy użyciu metod XRD i FTIR, które nie wykazały obecności innych faz, poza wprowadzonym: CA_2 i MA, co jest zgodne z diagramem fazowym przedstawionym na Rys. 1. Dodatek MA do osnowy CA_2 wpływa na niewielkie podwyższenie porowatości (ok. 3%), niezależnie od jego ilości. Wyniki zestawione w Tabeli 2 wskazują natomiast, że zwiększenie tego dodatku powoduje wzrost średniej wielkości porów.

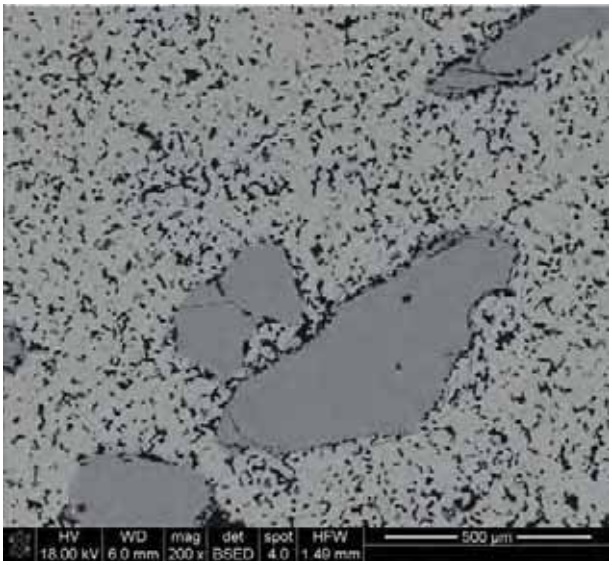
Tabela 1 Średnie wartości skurczliwości wypalania badanych serii próbek.
Table 1. Average values of after-contraction of tested series of samples.

Seria	CA_2	CA_2+10%MA	CA_2+20%MA	CA_2+30%MA	CA_2+2%Al	CA_2+3%Al	CA_2+5%Al
Skurczliwość wypalania [%]	7,25	5,93	7,40	7,44	5,58	4,21	2,82

$CaAl_4O_7$ = CA_2, $MaAl_2O_4$ = MA



a)



b)

Rys. 3. Obrazy BSE powierzchni zgładów: a) CA_2 bez dodatków, b) CA_2 z 10-procentowym dodatkiem MA.
Fig. 3. BSE images of the surface of polished sections: a) CA_2 with no additives, b) CA_2 with 10% MA.

W dyfraktogramach XRD wypalonych próbek sporządzonych z mieszanin CA_2 i proszku Al nie stwierdzono obecności oczekiwanego Al_2O_3, lecz obecność heksaglinianu wapnia $CaAl_{12}O_{19}$ (CA_6), który lokuje się w postaci skupisk pomiędzy ziarnami CA_2 (Rys. 5). Wyjaśnienie tego faktu wymaga dalszych badań. Prawdopodobnie tworzące się w pierwszych etapach wypalania Al_2O_3, natychmiast reaguje z CA_2 wg równania:

$$CaAl_4O_7+4Al_2O_3 \rightarrow CaAl_{12}O_{19}, \quad (1)$$

co w konsekwencji prowadzi do utworzenia dobrze wykształconych heksagonalnych kryształów. W gruncie rzeczy, reakcja ta jest korzystna dla technologii tych tworzyw, gdyż z jednej strony osiąga się pożądany efekt skurczliwości, z drugiej, tworzący się produkt w postaci CA_6 posiada wysoką temperaturę topnienia rzędu 1830 °C. Należy tu jednak zwracać uwagę na ilość wprowadzonego dodatku Al, gdyż, jak wskazują dane zawarte w Tabeli 2, zwiększenie jego zawartości w próbkach powoduje znaczący wzrost porowatości otwartej.

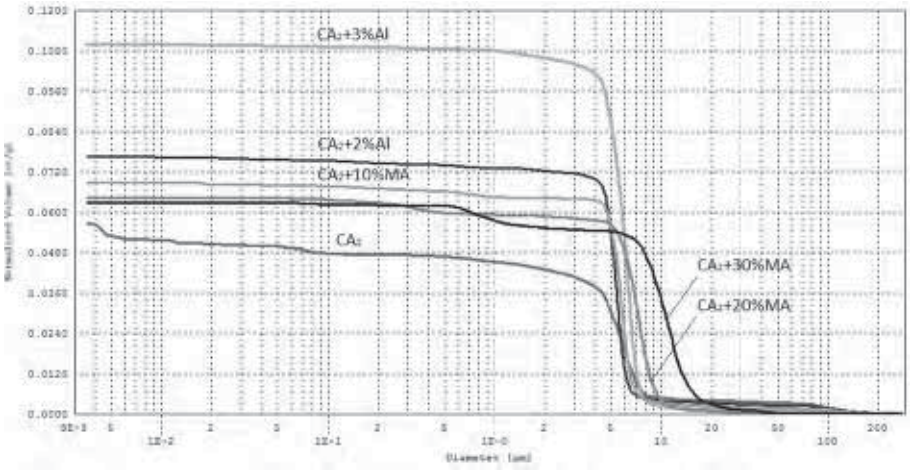
4. Rozszerzalność cieplna

W Tabeli 3 zestawiono wyniki pomiarów współczynników rozszerzalności cieplnej α badanych próbek w zakresie temperatur od 20 °C do 1200 °C. W pierwszym rzędzie zwraca uwagę fakt, że próbki wykonane z czystego CA_2 wykazują ujemną rozszerzalność (kurczą się) aż do temperatury ok. 500 °C, a powyżej zadziwiająco niską w porównaniu z innymi materiałami ogniotrwałymi np.: $MgO \cdot Al_2O_3$, Al_2O_3, MgO. Dodatek spinelu MA powoduje wzrost tej wartości, niemniej jednak pozostaje ona na bardzo niskim poziomie w całym zakresie temperatur. Natomiast dodatek proszku aluminium zasadniczo nie wpływa na wartość współczynnika α do temperatur wynoszących 400 °C, natomiast powyżej - rośnie, lecz w mniejszym stopniu w porównaniu z tworzywami z dodatkiem MA. Należy jednak dodać, że udziały objętościowe proszku aluminium są małe, bo tylko 2% i 3% mas., a już powodują w tych temperaturach znaczący wzrost α w porównaniu z czystym CA_2. Tak więc, rosnące kryształy CA_6 z jednej strony ograniczają skurcz wypalania, z drugiej jednak podwyższają rozszerzalność cieplną materiału, nawet przy niewielkich jego ilościach.

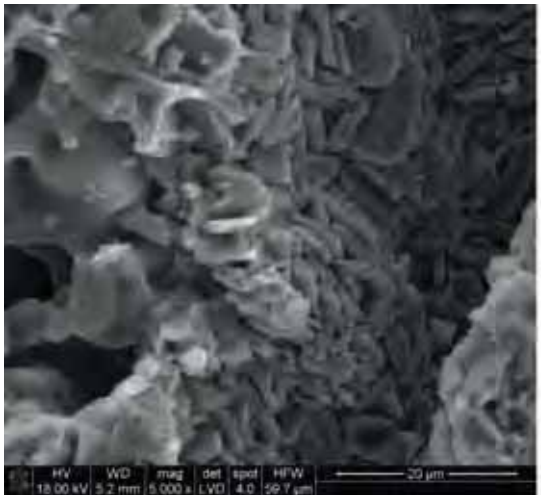
Na Rys. 6 zestawiono wyniki pomiarów rozszerzalności cieplnej wyrażonej w procentach - wielkości najczęściej używanej w technologii materiałów. Zaznaczono tu także wartości dla innych materiałów ogniotrwałych, zmierzone w temperaturze 1000 °C. Spośród wszystkich wymienionych związków, najczęściej wchodzących w skład materiałów ogniotrwałych, jedynie szkło krzemionkowe wykazuje najniższą rozszerzalność cieplną w tej temperaturze, natomiast pozostałe, oparte na tlenkach prostych lub złożonych, kilkakrotnie wyższą w porównaniu z otrzymanymi tworzywami na bazie dwuglinianu wapnia. W zakresie mierzonych wartości dla tych tworzyw mieści się jedynie węglik krzemu i mullit.

Tabela 2 Wyniki pomiarów porozymetrycznych.
Table 2. The results of porosimetric test.

Próbka	V_{kum} [mm³/g]	d_{poz} [g/cm³]	d_r [g/cm³]	P [%]	Mediana [µm]	Moda [µm]
CA_2	56,3	2,31	2,66	13,01	5,14	6,00
CA_2+2%Al	76,3	2,30	2,79	17,54	5,33	5,43
CA_2+3%Al	109,9	2,15	2,82	23,67	5,93	6,26
CA_2+10%MA	68,7	2,44	2,93	16,73	5,72	5,78
CA_2+20%MA	64,2	2,52	3,00	16,16	7,05	7,27
CA_2+30%MA	62,6	2,58	3,08	16,18	10,35	11,34



Rys. 4. Krzywe kumulacyjne rozkładu wielkości porów w badanych materiałach ogniotrwałych.
Fig. 4. Cumulative curves of pore size distributions of the studied refractories.



Wyniki analizy EDS (punkt 1)

element	Wt[%]	Mol[%]	Al_2O_3/CaO
Al_2O_3	89,58	82,55	4,73/1
CaO	10,24	17,45	

Wyniki analizy EDS (punkt 2)

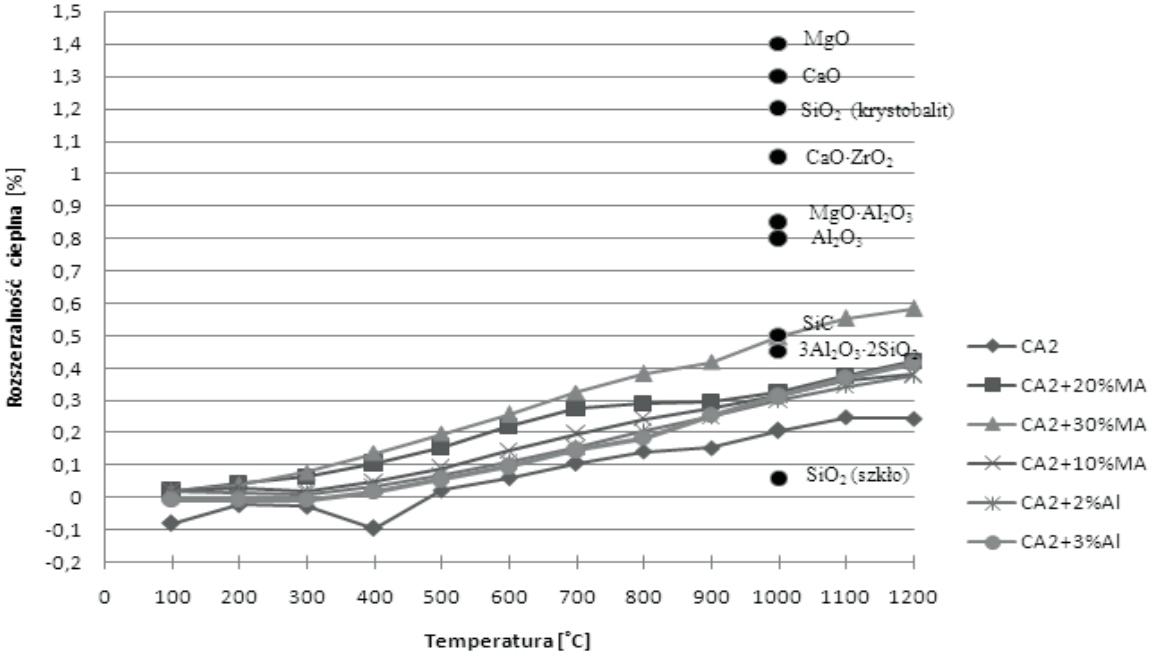
element	Wt[%]	Mol[%]	Al_2O_3/CaO
Al_2O_3	78,60	66,89	2,02/1
CaO	21,40	33,11	

Rys. 5. Obraz SEM przełamu spieku CA_2 z dodatkiem 3% proszku Al oraz analiza EDS w zaznaczonych punktach.
Fig. 5. SEM image of microstructure of CA_2 sinter with 3% addition of Al powder and EDS analysis in marked points.

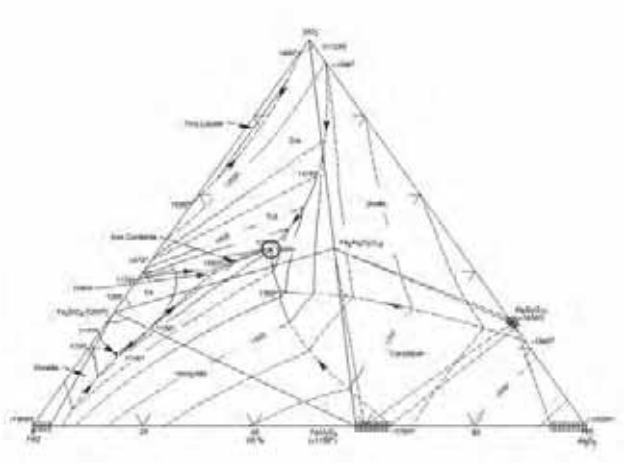
Tabela 3. Współczynniki rozszerzalności cieplnej dwuglinianu wapnia i materiałów na jego osnowie zmierzone w zakresie 100-1200 °C ($\alpha \cdot 10^{-6}$ °C^{-1}).
Table 3. Thermal expansion coefficients of calcium dialuminate and calcium dialuminate matrix materials measured in the range of 100-1200 °C ($\alpha \cdot 10^{-6}$, °C^{-1}).

T [°C]	CA_2	CA_2+2%Al	CA_2+3%Al	CA_2+10%MA	CA_2+20%MA	CA_2+30%MA	MA*	Al_2O_3*	MgO*
100	-1,44	2,19	-0,80	2,29	2,37	1,92		6,03	
200	-1,57	0,56	-0,85	1,72	2,41	2,26		6,55	
300	-1,09	0,33	-0,32	0,63	2,21	2,80		6,93	12,83
400	-0,31	0,78	0,42	1,31	2,86	3,47		7,24	
500	0,41	1,31	1,06	1,91	3,34	4,04	7,79	7,50	
600	0,99	1,80	1,61	2,48	3,74	4,43		7,69	
700	1,53	2,23	2,08	2,91	4,02	4,78		7,83	
800	1,71	2,57	2,46	3,12	3,73	4,95		7,97	13,65
900	1,74	2,78	2,86	3,13	3,36	4,95		8,08	
1000	2,09	3,03	3,19	3,24	3,30	5,04		8,18	
1100	2,27	3,18	3,44	3,38	3,47	5,14	8,41	8,25	14,46
1200	2,09	3,17	3,54	3,57	3,25	4,98		8,32	

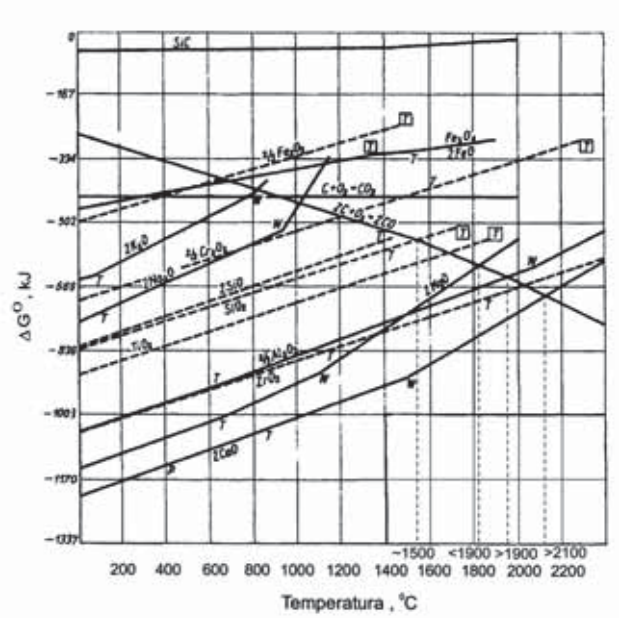
**dane tablicowe [7]*



Rys. 6. Rozszerzalność cieplna otrzymanych materiałów w funkcji temperatury i jej porównanie z rozszerzalnością najczęściej stosowanych materiałów ogniotrwałych.
Fig. 6. Thermal expansion of the obtained materials at various temperatures in comparison with the date for the most commonly used refractories.



Rys. 7. Diagram fazowy układu FeO-Al_2O_3-SiO_2.
Fig. 7. Phase diagram of the FeO-Al_2O_3-SiO_2 system.



Rys. 8. Diagram Ellinghama; wartości ΔG° w funkcji temperatury dla reakcji utleniania wybranych substancji.
Fig. 8. Ellingham's diagram; ΔG° values as a function of temperature for the oxidation reaction of chosen substances.

Głównymi zaletami opracowanych materiałów ogniotrwałych jest ich znakomita odporność na wstrząsy cieplne oraz bezkrzemianowy charakter chemiczny. Druga z wymienionych cech jest ważna w aspekcie rozmaitych oddziaływań korozyjnych. Ich bezkrzemianowy skład zapewnia m.in. zwiększoną odporność obmurza ogniotrwałego na rozpuszczanie materiału przez agresywne stopy żelaziste w niższych temperaturach roboczych. Wynika to z diagramu równowagi fazowej FeO-Al_2O_3-SiO_2, ukazującego bardzo niskie (w pobliżu 1200 °C) temperatury powstawania fazy ciekłej, związanej z obecnością w układzie składnika SiO_2 (Rys 7). Można także przewidywać, że materiały te będą odporniejsze na niszczące oddziaływanie reakcji redukcji na styku z węglem. Przedstawia to wykres zmian potencjału termodynamicznego reakcji tworzenia się tlenków wybranych substancji w funkcji temperatury (Rys. 8). Reakcja redukcji SiO_2 przez węgiel z utworzeniem lotnego SiO termodynamicznie możliwa jest już w ok. 1500 °C, natomiast w przypadku Al_2O_3 i CaO w temperaturach odpowiednio powyżej 1800 °C i 2100 °C. Przedstawione przykłady nie wyczerpują korzystnych prognoz dotyczących zastosowania badanych materiałów w urządzeniach cieplnych. Dlatego dla oceny charakteru oddziaływań tych materiałów w różnych zastosowaniach, m.in. w kontakcie z agresywnymi stopami, konieczne są dalsza intensywne badania natury eksperymentalnej.

5. Podsumowanie

Dwuglinian wapniowy oraz tworzywa otrzymane na jego osnowie charakteryzują się bardzo niską rozszerzalnością cieplną w porównaniu z innymi materiałami ogniotrwałymi, takimi jak MgO, CaO, $CaO \cdot ZrO_2$, $MgO \cdot Al_2O_3$ czy Al_2O_3. Przy zastosowanych uziarnieniach i warunkach wypalania posiadają one porowatość, którą można uznać za standardową dla tworzyw ogniotrwałych, lecz należy podkreślić, że pory są bardzo małych rozmiarów i mieszczą się w granicach 3–10 μm. Charakterystyczną cechą tych tworzyw jest ich bezkrzemianowy skład chemiczny. W oparciu o dane termodynamiczne można prognozować, że będą one bardziej odporne na działanie niektórych agresywnych stopów oraz środowisk redukcyjnych w porównaniu z materiałami zawierającymi krzemiany.

Podziękowanie

Praca została wykonana w ramach projektu INNOTECH-K1/IN1/71/153131/NCBR/12.

Literatura

[1] Jonas, S., Nadachowski, F.: A new non-silicate refractory of low thermal expansion, *Ceram. Int.*, 24, (1998), 211-216.

[2] Jonas, S., Nadachowski, F., Szwagierczak, D., Wójcik, G.: Thermal expansion of $CaAl_4O_7$-based refractory compositions containing MgO and CaO additions, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, (2006), 2273-2278.

[3] Jonas, S., Nadachowskia, F., Szwagierczak, D.: Low thermal expansion refractory composites based on $CaAl_4O_7$, *Ceram. Int.*, 25, (1999), 77-84.

[4] Oliveira, I.R., Ortega, F.S., Pandolfelli, V.C.: Hydration of CAC cement in a castable refractory matrix containing processing additives, *Ceram. Int.*, 35, (2009), 1545-1552.

[5] Cardoso, F. A., Innocentini, M. D. M., Akiyoshi, M. M., Pandolfelli, V. C.: Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, (2004), 2073–2078.

[6] Luz, A.P., Pandolfelli, V.C.: $CaCO_3$ addition effect on the hydration and mechanical strength evolution of calcium aluminate cement for endodontic applications, *Ceram. Int.*, 38, (2012), 1417-1425.

[7] James, F. Shackelford, W. A., Park, J. S.: *CRC materials science and engineering handbook*, CRC Press, 1994.

♦

Otrzymano 25 marca 2013, zaakceptowano 3 czerwca 2013