

mag. Rajko Kežjar, dipl. inž.
Železarna Jesenice

DK: 666.76
ASM/SLA: RMh

Priprava in uporabnost korundnih opek v metalurgiji

Pri poizkusih priprave kompaktnih koruzijsko odpornih korundnih izdelkov, ki so v članku opisani, smo ugotovili, da je za dosego zadovoljive plastičnosti korundne mase potrebno dodati 15 ut. % surove gline Blatuša, za dobro sintranje pri temperaturi 1400°C pa še ustrezne količine fosfatov. Visoko gostoto korundnih izdelkov smo dosegli s tako izbiro granulacijske sestave, pri kateri je bila teoretično izračunana količina manjših zrn ravno tolikšna, da je zapolnila prazne prostore med večjimi zrn.

Taki kompaktni sintrani korundni izdelki z visokim procentom Al_2O_3 (ca. 85 %) so primerni za obzidavo zelo obremenjenih mest, ki so podvržena kombinirani obremenitvi — istočasnim toplotnim, mehanskim in koruzijskim vplivom.

UVOD

Nenehen razvoj novih tehnoloških postopkov izdelave in obdelave jekel, vedno ostrejšje zahteve glede njihove kvalitete in težnja po neprestanem povečevanju storilnosti postavljajo pred industrijo ognjeodpornih proizvodov vedno nove in vse ostrejšje zahteve. Klasični materiali, kot šamot, silika, magnezit itd., ne ustrezajo več v celoti vse pestrejšim zahtevam metalurgije, težnja po čimvečji storilnosti pa ne dopušča več dolgotrajnih popravil. Da bi zadostila zahtevam metalurgije, je industrija ognjeodpornih proizvodov pričela razvijati visoko kvalitetne taljene in sintrane izdelke na bazi korunda, magnezita, mulita itd., najrazličnejše nabijalne mase, ognjeodporne betone in mase za vroča popravila peči.

Zelo dobra obstojnost korunda pri višjih temperaturah, ob istočasnem koruzijskem delovanju bazične žindre ali pa Fe oksidov (škaja), je bila osnoven razlog za razvijanje novih korundnih pro-

izvodov za potrebe metalurgije, in to zaradi visoke cene korunda, predvsem za toplotno, mehansko in koruzijsko najbolj obremenjene dele metalurških naprav.

Odpornost sintranih korundnih proizvodov proti kemičnim koruzijskim vplivom bazične žindre je predvsem odvisna od procenta Al_2O_3 in poroznosti. S povečano vsebnostjo procenta Al_2O_3 se zmanjšuje količina steklaste faze, ki je od vseh sestavin opeke najmanj odporna proti nagrizanju žindre. Z zmanjšano poroznostjo pa se zmanjša kontaktna površina med žindro in opeko.

Ognjeodpornost korundnih proizvodov je odvisna od procenta Al_2O_3 in dodatka talil za izboljšanje sintranja.

Sintrani korundni proizvodi, odporni pri visokih temperaturah proti mehanskim in koruzijskim vplivom, morajo biti gosti, kompaktni produkti z visoko trdnostjo, majhno poroznostjo, visokim procentom Al_2O_3 in čim manjšo količino steklaste faze.

TEORETSKE OSNOVE IZDELAVE KOMPAKTNIH KORUZJSKO ODPORNIH KORUNDNIH PROIZVODOV

1. Sistem $Al_2O_3 - SiO_2$

Izdelava sintranih korundnih izdelkov bazira na vezanju zrn korunda z malimi količinami gline in vezivnih dodatkov v trdno kompaktno celoto. Osnovna sestavna dela korundnih proizvodov sta Al_2O_3 in SiO_2 .

Iz faznega diagrama $Al_2O_3 - SiO_2$ je razviden potek reakcij vezivnega materiala (običajno gline) in reakcij, ki nastopajo med korundom in glino.

Mineraloška sestava korundnih proizvodov je torej: korund, mulit, tridimit in steklasta faza.

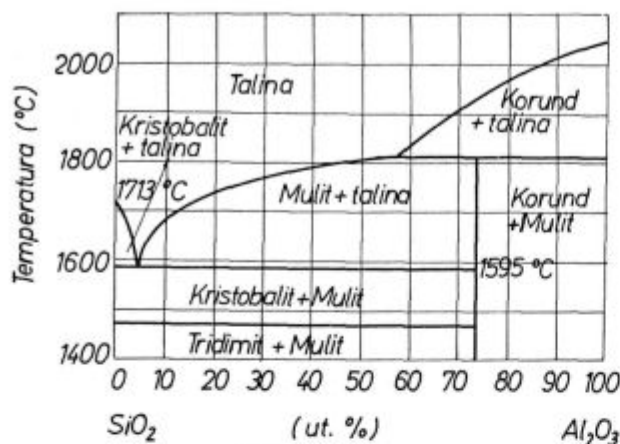


Diagram št. 1

Evtectična točka sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ — torej zmesi mulita in SiO_2 — je pri temperaturi 1595°C , vendar nastopijo pri običajnih glinah prvi znaki taljenj že pri ca. 1000°C . Navadne gline vsebujejo namreč poleg SiO_2 in Al_2O_3 še talila, kot n. pr. okside alkalij, CaO in Fe — okside, ki tvorijo evtectike s tališčem pri ca. 1000°C .

2. Veziva

Da pridejo pri korundnih proizvodih ugodne lastnosti korunda kot kemijsko zelo težko reaktivne komponente čimbolj do izraza, mora biti dodatek vezivnih sredstev čim manjši. Ker torej ne smemo dodati takih količin glin kot pri izdelavi šamotnih opek (prevelik dodatek glin bi bistveno poslabšal korozijsko odpornost korundnih izdelkov — odplakovanje korundnih zrn iz korundne mase), moramo poleg malih količin surove glin, ki so nujno potrebne za oblikovanje, dodati korundni masi po potrebi še lepila za utrditev izdelka v surovem stanju in dodatke za izboljšanje sintranja (za povečanje količine steklaste faze pri temperaturah žganja izdelkov).

a) Gline

Za izdelavo korozijsko odpornih korundnih izdelkov dodamo le toliko surove glin, kolikor je nujno potrebno, da lahko izdelke oblikujemo. Po ugotovitvah D. N. Polubojarinova je za pripravo izdelkov enostavnih oblik potrebno le 10 ut. % surove glin, za pripravo izdelkov kompliciranih oblik pa 15 ut. %.

b) Lepila za utrditev izdelkov v surovem stanju

V ta namen se v teĳiniki uporabljata v glavnem le melasa in sulfitna luĳnica.

Te snovi pri ųarjenju zgore ter tako poveĳujejo poroznost izdelkov. Uporabljati jih moramo le v malih koliĳinah, ĳe pa je mogoĳe, se jim moramo

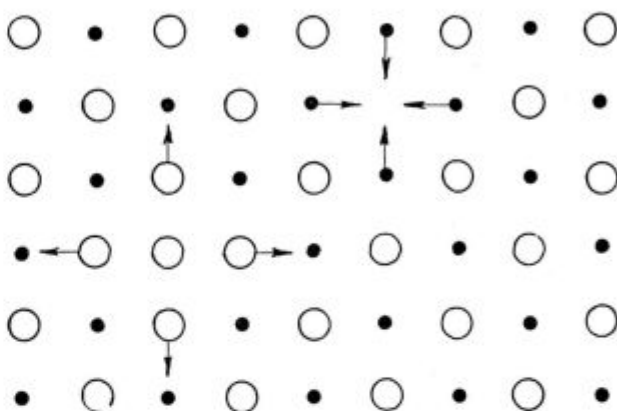
izogniti. Primernejše so za površinske premaze — utrditev robov takoj po oblikovanju.

c) Dodatki za izboljšanje sintranja

Vezanje zrn na osnovi sintranja poteka v bistvu na dva naĳina: z difuzijo in z nastankom steklaste faze.

Z difuzijo atomov med sosednjimi kristali nastopi vrašĳanje kristalov v trdem stanju. Hitrost vrašĳanja je neposredno odvisna od temperature in nepravilnosti, ki so v kristalnih mreĳah dveh sosednjih kristalov.

Nepravilnosti v kristalni mreĳi



Skica št. 1

Obiĳajne nepravilnosti v kristalni mreĳi so sledeĳe:

- atom ne zasede svojega mesta in ostane prazno mesto v kristalni mreĳi,
- atom se vrine na napaĳno mesto v kristalni mreĳi.

Posledica vrinjenega atoma je razmik atomov, posledica praznega mesta pa zblizanje atomov v kristalni mreĳi. Defekt praznega mesta se ųiri v okolico in atomi v takem defektnem kristalu laĳje zapuste svoja mesta v kristalni mreĳi. Difuzija snovi v trdnem stanju je pri takih kristalih znatno laĳja. Vrašĳanje kristalov nastopi obiĳajno pri $0,8 T$ — tališĳa, pri nekaterih kristalih pa celo pri $0,7 T$ — tališĳa.

Vezanje zrn materialov z visokim tališĳem (korund) je pri sorazmerno nizkih temperaturah (okoli 1400°C in manj), ko je vrašĳanje kristalov zaradi difuzije snovi v trdnem stanju ųe neznatno, omogoĳeno z nastankom steklaste faze, ki pri temperaturi ųganja kot gosta viskozna tekoĳina oblije zrna in jih poveĳe v trdno kompaktno celoto.

Navadna glina vsebuje vedno poleg SiO_2 in Al_2O_3 ųe veĳje ali manĳše koliĳine primesi talil, kot so alkalijski oksidi, CaO in FeO . Pri ųganju zaradi taljenja dvo in trokomponentnih evtectikov nastaja steklasta faza.

Za sintranje glin so pomembne sledeĳe evtectiĳne toĳke trokomponentnih sistemov: (glej tabelo št. 1).

Tabela št. 1

Sistem	Tališče eutektika
SiO ₂ — Al ₂ O ₃ — K ₂ O	985° C
SiO ₂ — Al ₂ O ₃ — Na ₂ O	1050° C
SiO ₂ — Al ₂ O ₃ — CaO	1170° C
SiO ₂ — Al ₂ O ₃ — BaO	1175° C
SiO ₂ — Al ₂ O ₃ — MgO	1345° C
SiO ₂ — Al ₂ O ₃ — FeO	1073° C

Pri izdelavi korundnih proizvodov pa zaradi uporabe malih količin glin ne zadostuje za vezanje zrn pri žganju na 1400° C le steklasta faza, ki nastane zaradi primesi, ki so že v glini, temveč moramo še posebej dodati talila, da tako povečamo količino steklaste faze. Kot taki dodatki služijo alkalijski oksidi, hidroksidi, vodno steklo, okensko steklo itd.

Za znižanje točke sintranja uporabljamo tudi dodatek P₂O₅, ki je zaradi majhnega ionskega radija P — iona (0,35 Å) in visokega naboja (+ 5) boljši steklotvorec kot Si — ion, ki ima ionski radij 0,39 Å in naboj + 4. Temu ustrezno so tudi točke tališč alkalijških in zemljoalkalijskih fosfatov nižje od točk tališč ustreznih silikatov (glej tabelo št. 2).

Tabela št. 2

Spojina	Tališče	Spojina	Tališče
K ₂ O . P ₂ O ₅	798° C	K ₂ O . SiO ₂	976° C
Na ₂ O . P ₂ O ₅	619° C	Na ₂ O — SiO ₂	1089° C
2 Na ₂ O . P ₂ O ₅	880° C	2 Na ₂ O . SiO ₂	1120° C
CaO . P ₂ O ₅	975° C	CaO . SiO ₂	1540° C
2 CaO . P ₂ O ₅	1230° C	2 CaO . SiO ₂	2130° C

P₂O₅ lahko dodajamo kot fosforno kislino, alkalijške fosfate, kalcijev fosfat in kot aluminijev fosfat.

3. Granulacija

Kemijska korozivna odpornost proizvodov je v veliki meri odvisna od poroznosti, to je od velikosti kontaktne površine proizvoda z žlindro. Pri izdelavi zelo gostih proizvodov z malo odprtih por, torej z majhno kontaktno površino, ki imajo tudi malo steklaste faze, kot je to primer pri korundnih izdelkih, je granulacijska sestava osnovnega pomena.

a) Izbira granulacije na podlagi eksperimentalno določenih krivulj

K. Litzow je na osnovi poizkusov določil najprimernejšo granulacijsko sestavo zrn za izdelavo gostih šamotnih izdelkov. V diagramu št. 2 je to krivulja — 1. Krivulja — 2 pa predstavlja najprimernejšo granulacijsko sestavo za izdelavo betona, ki jo je eksperimentalno določil Fuller.

Krivulje za izbiro granulacijske sestave

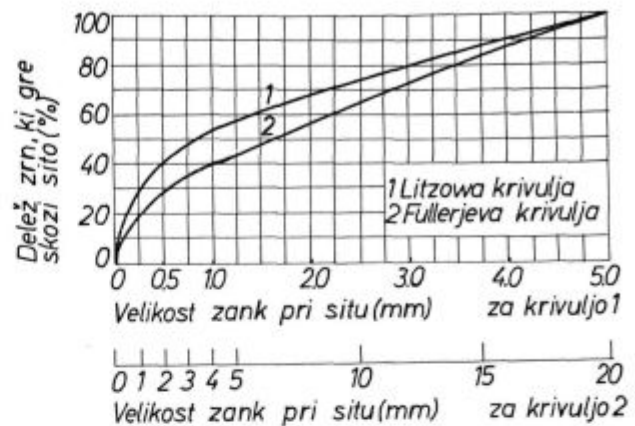


Diagram št. 2

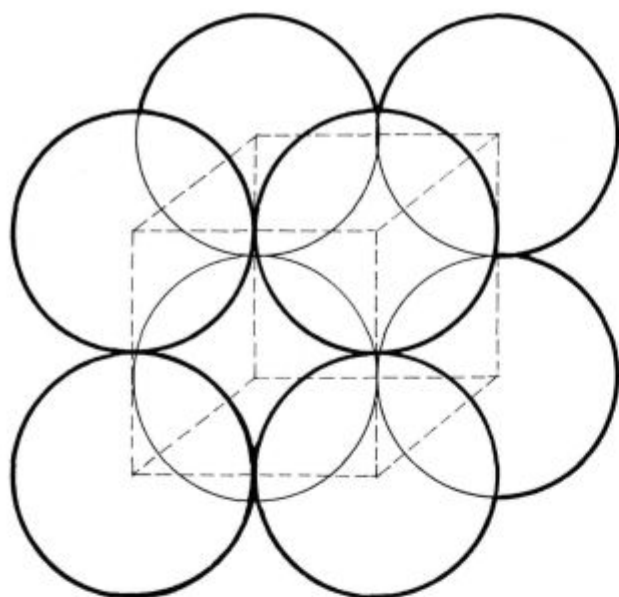
b) Izbira granulacije na podlagi računov zapolnitve praznih prostorov

Zelo goste izdelke dobimo tako, da prazne prostore, ki nastanejo med delci približno enake velikosti, zapolnimo z bistveno manjšimi delci. Le, če je razlika v velikosti med posameznimi delci bistvena, teže manjši delci pod vplivom zunanjih sil k zapolnitvi praznih prostorov med večjimi delci.

S predpostavko, da imajo zrna obliko krogle, ne naredimo pri sestavljanju korundnih zrn bistvene napake. Korundna zrna so po drobljenju nepravilna telesa z mnogo ploskev ter so običajno v geometrijskem pogledu še najbližje kroglji.

S predpostavko, da imajo zrna obliko krogle, smo bistveno poenostavili matematične izpeljave ob računanju diagramov poroznosti sistema s tremi dimenzijsko bistveno različnimi frakcijami pri dveh ekstremnih postavitvah zrn: postavitvi zrn z maksimalno (kocka) in minimalno (tetraeder) poroznostjo. V trofrakcijskem diagramu poroznosti (groba — srednja — fina zrna) dobimo tako prostor, ki ga omejujeta dve ploskvi, ki predstavljata ekstremne poroznosti pri postavitvi zrn v obliki kocke in tetraedra. Pri idealnem pomešanju frakcij mora biti poroznost izdelka vedno med obema ploskvama, in to odgovarjajoče granulacijski sestavi. Nikoli ne dobimo le ene postavitve zrn, temveč vedno kombinacijo več postavitve zrn. Na to, katere postavitve zrn je v nekem izdelku več, vplivajo predvsem zunanje sile. Po Le Chatelierovem principu bo v izdelku pri višjih pritiskih oblikovanja zavzelo več zrn postavitev v obliki tetraedra.

Postavitve zrn v obliki kocke.



Skica št. 2

Izračun poroznosti pri postavitvi zrn enake velikosti v obliki kocke:

V vsako smer je po »z« kroglic
Vseh kroglic je »z³«

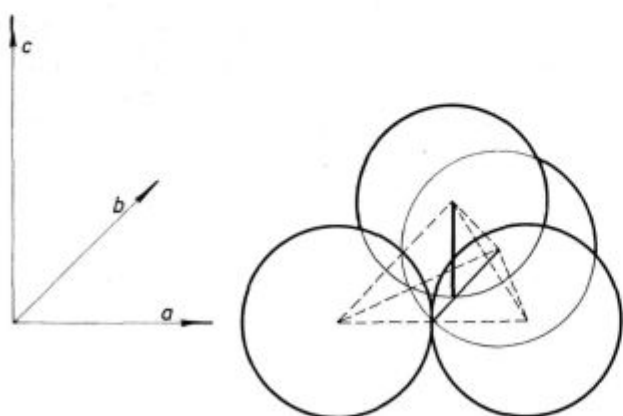
$$\text{Volumen kroglic: } V_k = z^3 \cdot \frac{4\pi r^3}{3} = (zr)^3 \cdot \frac{4\pi}{3}$$

$$\text{Volumen zavzetega prostora: } V_p = (2rz)^3 = (zr)^3 \cdot 8$$

$$\begin{aligned} \% \text{ poroznosti (kocka)} &= \frac{V_p - V_k}{V_p} \cdot 100 = \\ &= \left(1 - \frac{\pi}{6}\right) \cdot 100 = 47,7\% \end{aligned}$$

% poroznosti (kocka) = 48 %

Postavitev zrn v obliki tetraedra.



Skica št. 3

Izračun poroznosti pri postavitvi zrn enake velikosti v obliki tetraedra:

V vsako smer je po »z« kroglic
Vseh kroglic je »z³«

$$\text{Volumen kroglic: } V_k = (zr)^3 \cdot \frac{4\pi}{3}$$

$$\text{Volumen zavzetega prostora: } V_p = a \cdot b \cdot c$$

»a« — dolžina prostora, ki ga zavzemajo kroglice

$$a = z \cdot 2r$$

»b« — širina prostora, ki ga zavzemajo kroglice
b = z · v; v = višina enakostraničnega trikotnika

$$b = z \cdot r \sqrt{3}$$

»c« — višina prostora, ki ga zavzemajo kroglice
c = z · V; V = višina tetraedra

$$c = z \cdot 2r \sqrt{\frac{3}{2}}$$

$$\text{Volumen zavzetega prostora: } V_p = a \cdot b \cdot c = (zr)^3 \cdot 4\sqrt{2}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ poroznosti (tetraeder)} &= \frac{V_p - V_k}{V_p} \cdot 100 = \\ &= \left(1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}}\right) \cdot 100 = 26\% \end{aligned}$$

% poroznosti (tetraeder) = 26 %

Rezultati izračunov poroznosti za obe ekstremni postavitvi zrn, ki so potrebni za konstrukcijo teoretičnih trofrakcijskih diagramov poroznosti, so podani v tabeli št. 3.

Podana tabela je osnova za konstrukcijo obeh trofrakcijskih diagramov na strani 246, pri katerih konstruirani ploskvi predstavljata ekstremne poroznosti (glej diagram št. 3 in diagram št. 4).

Ta dva teoretično izračunana diagrama poroznosti za sistem s tremi dimenzijsko bistveno različnimi frakcijami sta osnova za izbiro granulacijske sestave za izdelavo kompaktnih gosto pakiranih izdelkov z nizko poroznostjo. Pri idealnem pomešanju frakcij mora biti poroznost vedno med obema ploskvama. Območje, v katerem bo poroznost neke sestave frakcij, določata prebodišči ploskev s premico, ki predstavlja sestavo frakcij. Kje na daljci, ki nastane med prebodiščema, bo ležala točka, ki določa dejansko poroznost izdelka, pa je odvisno od zunanjih sil, to je od količinskega razmerja med postavitvijo zrn v obliki kocke, tetraedra in ostalih vmesnih oblik (Le Chatelier).

Izbira granulacijske sestave za izdelavo kompaktnih gosto pakiranih izdelkov je prikazana v trofrakcijskem diagramu (glej diagram št. 5). Ta je kombinacija obeh ekstremnih oblik postavitve zrn. Na njem so označena področja teoretično najprimernejših granulacijskih sestav za izdelavo kompaktnih gostih izdelkov z nizko poroznostjo.

Dvakrat črtkano polje predstavlja področje granulacijskih sestav sistema s tremi dimenzijsko bistveno različnimi frakcijami, ki dajo pri idealnem pomešanju po oblikovanju izdelke s poroznostjo od 5 % (postavitev zrn v obliki tetraedra) do 15 % (postavitev zrn v obliki kocke).

Tabela št. 3

% sr. fr.	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0 % grobe frakcije											
% por. (kocka)	48	45,4	42,4	39,3	35,7	31,6	26,9	25,6	35	42,1	48
% por. (tetr.)	26	23,9	21,9	19,7	17,4	14,9	12,3	9,5	7,4	18,0	26
10 % grobe frakcije											
% por. (kocka)	45,4	42,4	39,3	35,7	31,6	26,9	21,7	30,8	39,0	45,4	
% por. (tetr.)	23,9	21,9	19,7	17,4	14,9	12,3	9,5	6,6	15,3	23,9	
20 % grobe frakcije											
% por. (kocka)	42,4	39,3	35,7	31,6	26,9	21,7	26,1	35,8	42,4		
% por. (tetr.)	21,9	19,7	17,4	14,9	12,3	9,5	6,6	12,8	21,9		
30 % grobe frakcije											
% por. (kocka)	39,3	35,7	31,6	26,9	21,7	20,6	31,1	39,3			
% por. (tetr.)	19,7	17,4	14,9	12,3	9,5	6,6	9,9	19,7			
40 % grobe frakcije											
% por. (kocka)	35,7	31,6	26,9	21,7	15,6	26,5	35,7				
% por. (tetr.)	17,4	14,9	12,3	9,5	6,6	7,0	17,4				
50 % grobe frakcije											
% por. (kocka)	31,6	26,9	21,7	15,6	21,3	31,6					
% por. (tetr.)	14,9	12,3	9,5	6,6	3,9	14,9					
60 % grobe frakcije											
% por. (kocka)	26,9	21,7	15,6	15,0	26,9						
% por. (tetr.)	12,3	9,5	6,6	3,4	12,3						
70 % grobe frakcije											
% por. (kocka)	25,6	25,6	25,6	25,6							
% por. (tetr.)	9,5	6,6	3,4	9,5							
80 % grobe frakcije											
% por. (kocka)	35,0	35,0	35,0								
% por. (tetr.)	7,4	7,4	7,4								
90 % grobe frakcije											
% por. (kocka)	42,1	42,1									
% por. (tetr.)	18,0	18,0									

Enkrat črtkano polje predstavlja področje granulacijskih sestav sistema s tremi dimenzijsko bistveno različnimi frakcijami, ki dajo pri idealnem pomešanju po oblikovanju izdelke s poroznostjo od 10 % (postavitev zrn v obliki tetraedra) do 20 % (postavitev zrn v obliki kocke).

Na osnovi trofrakcijskih diagramov poroznosti je razvidno, da je za doseg kompaktih izdelkov teoretično najprimernejša sledeča granulacijska sestava:

Groba frakcija (korund 2—3 mm)	55 %
Srednja frakcija (korund 0,25—0,5 mm)	30 %
Fina frakcija (korund ciklon)	15 %

Nemogoče pa je doseči idealno pomešanje frakcij, zato je praktično najprimernejša granulacijska

sestava za doseg kompaktih izdelkov premaknjena nekoliko v korist finih frakcij in je sledeča:

Groba frakcija (korund 2—3 mm)	50 %
Srednja frakcija (korund 0,25—0,5 mm)	30 %
Fina frakcija (korund ciklon)	20 %

Za omenjene velikosti korundnih zrn smo se odločili zato, ker je za izdelavo abraziv najprimernejša velikost zrn 1—2 mm, ki smo jo izpustili ter za izdelavo korundnih opek uporabili le bolj groba in bolj fina korundna zrna, ki jih pri drobljenju vedno dobimo.

Glino, ki je sestavljena iz izredno finih delcev (pod 20μ), lahko štejemo tudi za četrto frakcijo, ki naj zapolni prazen prostor med korundnimi frakcijami. Pri pomešanju surove gline z ovlaže-

Teoretični trofrakcijski diagram poraznosti
-postavitev zrn (kroglic)
v obliki kocke
-mešanje idealno

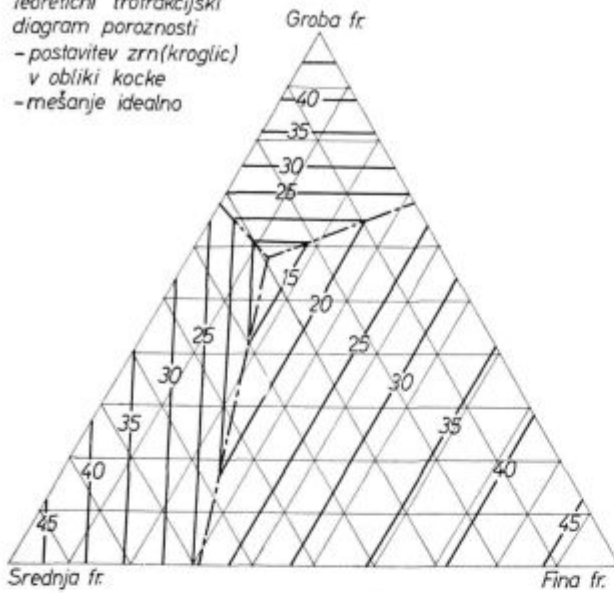


Diagram št. 3

Izbira najprimernejše granulacijske sestave za izdelavo kompaktnih izdelkov

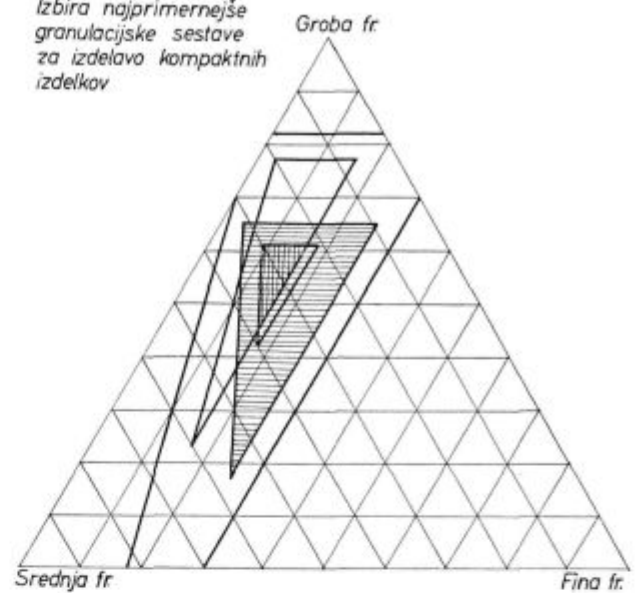


Diagram št. 5

Teoretični trofrakcijski diagram poraznosti
-postavitev zrn (kroglic)
v obliki tetraedra
-mešanje idealno

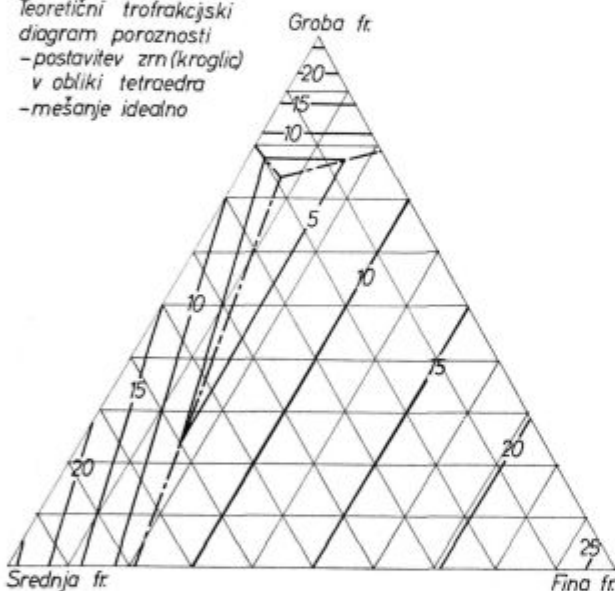


Diagram št. 4

nimi korundnimi zrn surova glina najprej korundna zrna obleče, pri oblikovanju pa se delno (odvisno od pritiska) stisne v prazne prostore med korundna zrna. Pri granulacijski sestavi v področju enkrat črtkanega polja je delež praznih prostorov ca. 10—20 %. Ker se le del gline stisne v prazne prostore med korundna zrna, je potrebno vzeti več surove gline, kot je teoretično potrebno za zapolnitev praznih prostorov.

Pri računanju utežnih razmerij dodatka korundnih frakcij in gline moramo upoštevati razliko v specifični teži med glino in korundom (razmerje specifičnih tež glina : korund = ca. 2 : 3). Običajen dodatek surove gline je ca. 10—15 utežnih procentov.

4. Kemična korozija šamotov (nagrizenje)

a) Vpliv sestave korozijskega medija (žlindre) na kemično korozijo

Kemična sestava žlindre je bistvenega pomena za kemično korozijo ognjeodpornega materiala.

Sledeči formuli jasno kažeta vplive posameznih komponent žlindre na intenziteto nagrizenja šamotov.

Za tehnične bazične plavžarske žlindre velja

$$\text{sledeča formula: } K_{1500}^{\circ\text{C}} = 1,8 \cdot \frac{7 \text{ CaO} + 4 \text{ MgO} + 4 \text{ FeO} + 3 \text{ MnO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ SiO}_2 + 0,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 2,5 \text{ P}_2\text{O}_5} \text{ mm}$$

Oksidi so izraženi v utežnih procentih.

Za bazične Fe oksidne žlindre velja naslednja formula:

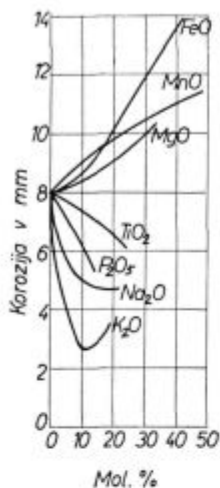
$$K_{1400}^{\circ\text{C}} = \frac{10 (\text{PbO}) + 8 (\text{Cu}_2\text{O}) + 7 (\text{BaO}) + (\text{Ni}_2\text{O}_3) + 1,6 (\text{Al}_2\text{O}_3) + 1,6 (\text{SiO}_2) + 6 (\text{CaO}) + 5 (\text{MgO}) + 4 (\text{SnO}) + 3 (\text{FeO}) + 2,2 (\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 (\text{ZnO}) + 5 (\text{Sb}_2\text{O}_5) + 3 (\text{NiO}) + 2 (\text{MnO})}{+ 14 (\text{SnO}_2) + 18 (\text{Cr}_2\text{O}_3)} \text{ mm}$$

Oksidi so izraženi v molskih procentih.

Vplive kemične sestave žlindre na nagrizenje šamota lepo prikazuje diagram št. 6.

V diagramu korozija bazične CaO žlindre je prikazano, da alkalije učinkujejo na korozijo šamota podobno kot P_2O_5 in TiO_2 . To si razlagamo z visoko tvorbeno toploto alkalijskih silikatov, zaradi katere manj disociirajo kot drugi silikati in zato ne povzročajo korozije.

Korozija bazične
CaO - žlindre



Korozija bazične
Fe - oksidne žlindre

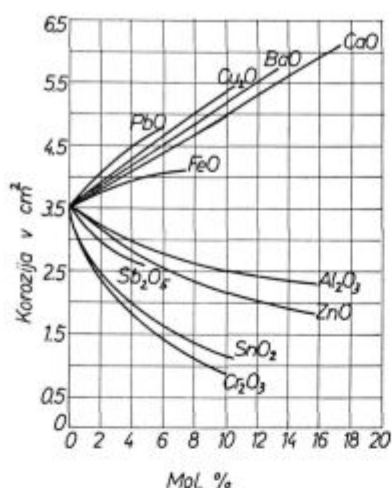


Diagram št. 6

Tvorbene toplote nekaterih silikatov so sledeče:

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	97,85 kal
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	19,3 kal
$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	10,0 kal
$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	5,4 kal
$\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	2,5 kal

V primeru, da alkalije niso vezane na silikat, temveč so proste, pa povzročajo močno korozijo.

b) Vpliv kemične sestave in fizikalnih lastnosti šamota na kemično korozijo

Izreden pomen sestave šamota (% Al_2O_3) in njegove kompaktnosti (% poroznosti) kažeta sledeča diagrama: (glej diagram št. 7)

Visok procent Al_2O_3 in nizka poroznost je pri pripravi izdelkov na bazi šamota pogoj za dobro korozijsko obstojnost.

PRAKTICNA PRIPRAVA IN LASTNOSTI KOMPAKTNIH KOROZIJSKO ODPORNIH KORUNDNIH PROIZVODOV

SUROVINE, KI SMO JIH UPORABLJALI PRI PRIPRAVLJANJU KORUNDNIH PROIZVODOV (glej tabele št. 4, 5, 6 in 7)

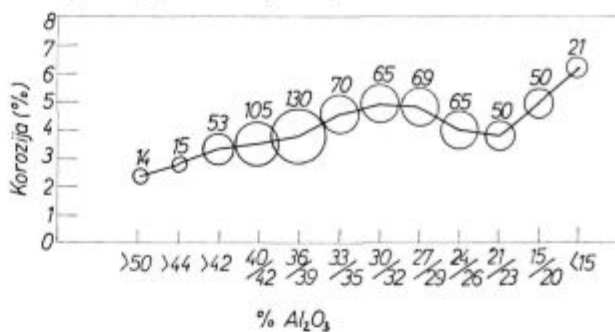
I. PRIPRAVA KORUNDNIH IZDELKOV

1. Izdelava probnih teles

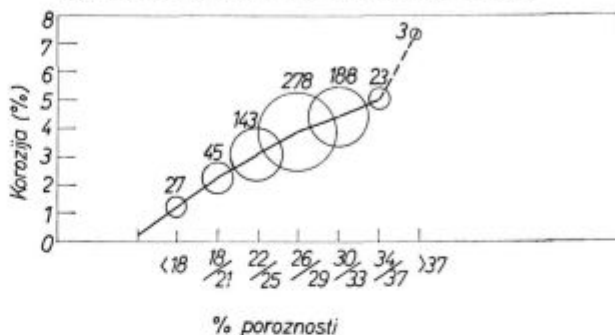
a) Priprava mase

Pri pripravi korundne mase je zelo pomemben vrstni red mehanskih operacij. Goste korozijske odporne izdelke pripravljamo z malo surove gline (ca. 10–15 ut %), zato je bistvenega pomena, da je čim enakomerneje porazdeljena med korundnimi zrnji. Tako enakomerno porazdelitev dosežemo najenostavneje tako, da najprej ovlažimo korundna zrna ter šele za tem pomešamo s fino zmleto sušeno surovo glino. Pri takem poteku dela se korundna zrna enakomerno obdajo s surovo glino.

Vpliv Al_2O_3 na korozijsko odpornost šamotov



Vpliv poroznosti na korozijsko odpornost šamotov

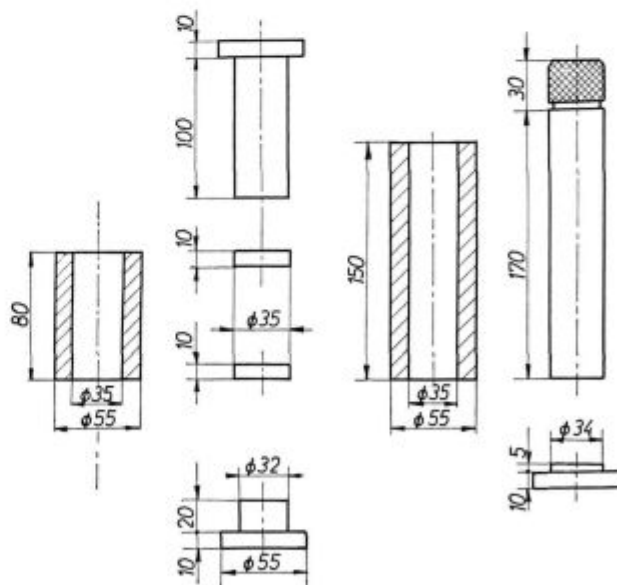


Velikost krogov je proporcionalna številu poskusov, ki predstavljajo določeno točko krivulje

Diagram št. 7

Model za stiskanje
probni teles

Model za ročno nabija-
nje probni teles



Vse mere so v mm

Skica št. 4

Tabela št. 4

Elektro taljeni korund iz tovarne dušika Ruše

Kemična analiza:	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	CaO %	MgO %	S %
Korund 2—3 mm	88,78	8,00	0,60	1,26	0,06	0,50	0,056
Korund 0,25—0,5 mm	91,97	4,80	0,66	1,29	0,05	0,43	0,043
Korund ciklon	90,30	3,70	1,64	2,80	0,10	0,86	0,072

Tabela št. 5

Recikel korund iz tovarne dušika Ruše

Kemična analiza:	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	CaO %	MgO %	S %
Korund 2—3 mm	89,45	3,10	2,08	2,43	1,12	0,16	0,049
Korund 0,25—0,5 mm	87,61	3,96	2,88	2,36	1,35	0,16	0,049
Korund ciklon	91,69	2,10	1,28	2,64	1,12	0,16	0,057

Tabela št. 6

Surove gline

Kemična analiza:	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	TiO ₂ %	žaro izg. %	SK
Brežice	46,20	32,84	2,89	1,34	0,88	1,13	10,2	28/29
Blatuša	57,20	29,37	1,62	0,90	0,80	1,14	6,5	28
Rudovci	47,20	32,54	2,45	1,00	0,88	0,58	13,2	33
Vrbica	54,96	29,78	1,90	0,78	0,24	1,17	10,4	32/33
Ceški Brod	43,28	36,82	1,38	0,90	0,72	1,66	14,4	33/34

Tabela št. 7

Surovi fosfat iz kemične tovarne v Hrastniku

Kemična analiza:		CaO	P ₂ O ₅	R ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	F	vlaga	žaro izg.
		%	%	%	%	%	%	%	%
		50,88	39,53	1,93	1,43	0,81	2,25	0,06	0,15

Enakomerno porazdelitev dodatkov za izboljšanje vezanja (talila, lepila) zagotovimo tako, da vodotopne dodatke raztopimo v vodi, ki jo uporabimo za navlaženje korundne mešanice, trdne dodatke pa sušene, fino zmlete temeljito pomešamo s sušeno, fino zmleto glino ter tako pripravljeno mešanico pomešamo z ovlaženimi korundnimi zrni.

b) Oblikovanje

Priprava valjčkov (dimenzije Ø 35 mm, h ca. 35 mm) (glej skico št. 4)

V dobro namazan model smo nasuli 100 g korundne mase in stiskali na stiskalnici za določanje pritiskne trdnosti v hladnem pod pritiskom 200 in 600 kp/cm².

Za oblikovanje probnih teles z ročnim nabijanem smo uporabljali nekoliko daljši model, zgornji del modela je služil kot vodilo batu pri nabijanju.

Korundne valjčke smo po ustrezni toplotni obdelavi uporabljali za določanje sledečih fizikalnih

karakteristik: tl. trdnosti, spec. teže, vol. teže, vpj. vode, poroznosti, Ta-točke, temp. sprememb, kvalitete sintranja in korozijske obstojnosti (večkratno žilindranje).

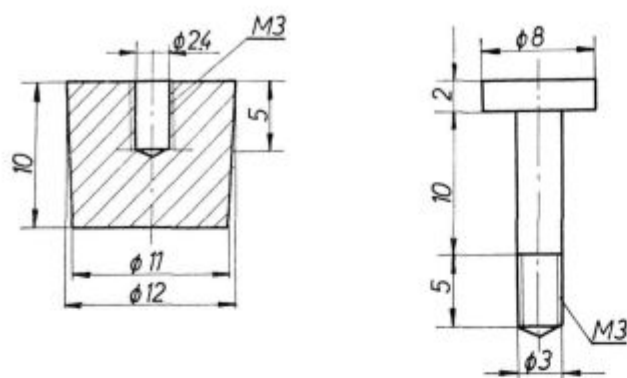
Priprava valjčkov z utorom (dimenzije valjčka Ø 35 mm, h ca. 35 mm, dimenzije utora Ø 12 mm, h 10 mm)

Valjčke z utorom smo izdelovali v istih modelih kot navadne valjčke in na popolnoma enak način. Oblikovanje utora smo dosegli z utisnjenjem konusa v korundno maso. Iz oblikovanega probnega telesa smo vtisnjen konus odstranili s pomočjo klina z navojem (glej skico št. 5).

Ta probna telesa smo po ustrezni toplotni obdelavi uporabljali za določanje najedanja žindre.

Notranjo steno modela, obe ploščici in konus moramo pred nasipanjem korundne mase v model dobro namazati z oljem. Po oblikovanju (stiskanju ali nabijanju) tako znatno laže iztisnemo probno telo iz modela, odstranimo ploščici in konus.

Konus za oblikovanje utora



Vse mere so v mm

Skica št. 5

2. Izbira veziva

a) Izbira gline

Povezava korundnih zrn je pri pripravi kompaktnih trdnih korundnih izdelkov bistvenega pomena. Pri enaki pripravi probnih teles in enaki sestavi korundne mešanice je povezava korundnih zrn odvisna le od uporabljene surove gline in dodatkov za izboljšanje vezanja. Kot merilo za primerjanje kvalitete povezave korundnih zrn lahko v tem primeru uporabimo rezultate tlačnih trdnosti.

Na osnovi tlačnih trdnosti probnih teles, ki so bila izdelana z uporabo petih vrst surovih glin, smo izbrali najprimernejšo surovo glino za pripravo kompaktnih trdnih korundnih proizvodov.

Probna telesa (valjčki \varnothing 35 mm, h ca. 35 mm) so bila izdelana iz korundne mase sledeče sestave:

Korund	2—3 mm	50 %
Korund	0,25—0,5 mm	30 %
Sušena, fino zmleta surova glina		20 %

Vlažnost mase je bila 7 %, za vezanje v surovem stanju pa je bilo dodano 0,5 % conc. melase.

Probna telesa smo oblikovali s stiskanjem na 600 kp/cm² ter jih po osušenju pri 105^o C še 30 minut žgali na temp. 1400^o C.

Tako pripravljena probna telesa so imela sledeče tlačne trdnosti: (glej tabelo št. 8)

Tabela št. 8

Uporabljena surova glina	Tlačna trdnost kp/cm ²
Blatuša	396
Brežice	212
Rudovci	115
Vrbica	212
Češki Brod	195

Iz rezultatov tlačnih trdnosti je razvidno, da je surova glina Blatuša najprimernejša za izdelavo kompaktnih trdnih korundnih izdelkov.

Pri uporabi malih količin surove gline korundna zrna še niso trdno zasintrana v korundni masi. Dobro povezavo korundnih zrn dobimo šele s pravilno izbiro vezivnih dodatkov.

b) Dodatki za izboljšanje vezanja (sintranje)

Enako kot v prejšnjem poizkusu smo tudi za ta poizkus izdelali probna telesa z uporabo surove gline Blatuša. Kot dodatek za izboljšanje sintranja smo dodali fosforno kislino.

Pripravili smo probna telesa s tremi različnimi dodatki fosforne kisline. V tabeli je podana tlačna trdnost in videz vzorcev, odvisnih od dodatka P₂O₅ (glej tabelo št. 9).

Tabela št. 9

P ₂ O ₅	Tlačna trdnost kp/cm ²	Opis prob. telesa	\varnothing mm
ca. 0,8	573	lep	36
ca. 1,6	—	nabrekli	42
ca. 3,2	—	zelo nabrekli	50

Probni telesi s ca. 1,6 in 3,2 % P₂O₅ sta imeli zaradi nabrekanja deformirani osnovni ploskvi ter zato nismo mogli določiti zanju realnih tlačnih trdnosti.

Pri uporabi fosforne kisline (ca. 1 % P₂O₅) kot dodatka za izboljšanje sintranja so korundna zrna trdno zasintrana v korundni masi. Prevelik dodatek fosforne kisline škoduje, ker pri pečenju povzroči nabrekanje. Kot najprimernejši se je pokazal ca. 1 % dodatek P₂O₅, ker pri sintranju izdelkov, ki so pripravljene iz korundne mase z malimi količinami surove gline Blatuša (ca. 10—20 % ut.) še ne nastopi nabrekanje, tvori pa se že zadostna količina steklaste faze, ki poveže korundna zrna v trdno kompaktno celoto.

3. Izbira optimalnih pogojev za pripravo korundnih proizvodov iz elektro taljenega korunda z uporabo surove gline Blatuša in fosforne kisline kot veziva

a) Vpliv sestave na kvaliteto korundnih izdelkov (uporaba korundnega ciklonskega prahu na račun manjšega dodatka surove gline)

Probna telesa smo pripravili iz sledečih sestav: (glej tabelo št. 10)

Tabela št. 10

	ut. % a.	ut. % b.
Korund 2—3 mm	50	50
Korund 0,25—0,5 mm	30	30
Korund ciklon	—	10
Sušena, fino zmleta surova glina Blatuša	20	10

Vlažnost pripravljenih mas je bila 10 %, za vezanje v surovem stanju je bilo dodano 0,5 % conc. melanse, za izboljšanje sintranja pa 0,8 % P₂O₅.

Probna telesa smo oblikovali s stiskanjem na 600 kp/cm² ter po osušenju pri 105° C še 30 minut žgali na temperaturi 1400° C.

Tlačne trdnosti izdelanih vzorcev so bile sledeče: (glej tabelo št. 11)

Tabela št. 11

	Tlačna trdnost kp/cm ²
a.	573
b.	1045

Zelo visoka trdnost izdelkov, izdelanih iz korundne mase, sestave »b«, je posledica zelo kompaktne strukture izdelanega vzorca. Pri tej sestavi se z granulacijsko sestavo korundnih zrn zelo približamo teoretični granulaciji, ki po računih zapolnjenja prostorov pri idealnem pomešanju da najgostejše proizvode (glej tabelo št. 12).

V tem primeru dodana surova glina delno služi kot četrta frakcija za zapolnitev praznih prostorov med korundnimi zrni.

b) Vpliv vlage

Iz korundne mase, sestave »b« (z dodatkom korundnega ciklonskega prahu), ki smo jo navlažili enkrat s 5 % vode, drugič pa z 10 % vode (dodatki za vezanje so enaki kot v prejšnjem primeru — 0,5 % koncentrirane melase in 0,8 % P₂O₅), smo pripravili probna telesa popolnoma enako kot v prejšnjem primeru.

Tlačne trdnosti izdelanih vzorcev so bile sledeče: (glej tabelo št. 13)

Tabela št. 13

Vlaga %	Tlačna trdnost kp/cm ²
5	1185
10	1045

Manjši dodatek vlage ima za posledico trdnejšo in bolj kompaktno strukturo.

Voda, ki jo uporabljamo pri navlaženju korundne mešanice za dosego enakomerne porazde-

Tabela št. 12

	Sestava kor. mase deli %	Izračunane sestave za dosego gost. izd.			
		teor. gr. %	prakt. gr. %		
Korund 2—3 mm	groba frakcija	50	56	55	50
Korund 0,25—0,5 mm	srednja frakcija	30	33	30	30
Korund ciklon	fina frakcija	10	11	15	20

litve surove glin v korundni masi ter za izboljšanje plastičnosti surove glin in s tem tudi za izboljšanje oblikovalnosti korundne mase, je v surovem izdelku zelo fino porazdeljena. Pri sušenju in žganju odpari ter zapusti prazna mesta, s tem se poveča poroznost izdelka ter zmanjša njegova trdnost.

c) Izbira potrebne temperature pečenja

Za ta poizkus smo pripravili več probnih teles, valjčkov, dimenzij Ø 35 mm, h 35 mm.

Probna telesa smo oblikovali pri pritisku 600 kp/cm² iz korundne mase, sestave »b«.

Korund 2—3 mm	50 ut. %
Korund 0,25—0,5 mm	30 ut. %
Korund ciklon	10 ut. %
Surova glina Blatuša	10 ut. %

Vlažnost mase je bila 5 %, za vezanje v surovem stanju in izboljšanje sintranja pa je bilo dodano 0,8 % P₂O₅ v obliki fosforne kisline.

Po oblikovanju probnih teles pri 600 kp/cm² in osušenju pri 105° C smo jih po 30 minut žgali pri različnih temperaturah.

Fizikalno kemijske lastnosti pripravljenih vzorcev so bile sledeče: (glej tabelo št. 14)

Tabela št. 14

Topl. obdelava	Tlačna trd. kp/cm ²	Spec. teža g/cm ³	Porozn. %
105	185	—	—
500	341	3,72	15,5
800	487	3,71	15,5
1000	487	3,71	15,5
1200	695	3,73	17,5
1300	1080	3,70	16,8
1400	1220	3,60	14,5
1500	1120	3,64	15,5

Pri uporabi dodatka fosforne kisline (0,8 % P₂O₅) za izboljšanje sintranja je najprimernejša temperatura žganja korundnih izdelkov 1400° C. Pri tej temperaturi dobimo goste kompaktne proizvode s čvrsto povezanimi korundnimi zrni.

4. Izbira optimalnih pogojev za pripravo korundnih proizvodov iz elektro taljenega korunda z uporabo surove gline Blatuša in surovega fosfata [ca. 90 % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] kot veziva.

a) Vzroki za nadomestitev fosforne kisline s surovim fosfatom

Pri navlaženju korundnih zrn s kislino raztopino fosforne kisline se razvijejo znatne količine žveplovodika (H_2S), ki je strupen in neprijetno dišeč plin.

Razvijanje H_2S pri učinkovanju kisline (fosforne kisline) na korundna zrna je posledica prisotnosti kovinskih sulfidov, ki reagirajo s H_3PO_4 .

Če se iz celotne količine S razvije H_2S , se bo razvilo ca. 340 ml H_2S /kg kor. mase.

Da se izognemo razvijanju H_2S , uporabljamo za dodajanje P_2O_5 namesto fosforne kisline surove fosfate, ki so razen tega tudi cenejši.

b) Vpliv dodatka surovega fosfata

Probna telesa smo pripravili iz korundnih mas, ki so se od korundne mase sestave »b« razlikovale le v vezivnih dodatkih.

Sestava pripravljene korundne mase je bila sledeča:

Korund 2—3 mm	50 ut. %
Korund 0,25—0,5 mm	30 ut. %
Korund ciklon	10 ut. %
Surova glina Blatuša	10 ut. %

Vlažnost mas je bila 5 %, za vezanje v surovem stanju smo dodali 0,5 % conc. melase, za izboljšanje sintranja pa za posamezne korundne mase sledeče količine surovega fosfata: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 %.

Probna telesa smo oblikovali pod pritiskom 600 kp/cm² ter jih po osušenju pri 105^o C pol ure žgali pri temperaturi 1400^o C.

Fizikalne lastnosti pripravljenih vzorcev so bile sledeče: (glej tabelo št. 15)

Tabela št. 15

Dodatek sur. fosfata %	P_2O_5 %	Tlač. trd. kp/cm ²	Sp. teža g/cm ³	Porozn. %
2,5	1,0	910	3,44	12,0
2,0	0,8	1260	3,48	11,3
1,5	0,6	1640	3,55	10,5
1,0	0,4	1500	3,55	11,8
0,5	0,2	1290	3,64	13,5

Najbolj trdne in kompaktne korundne izdelke dobimo pri dodatku ca. 1,5 % surovega fosfata. Pri večjem dodatku se zaradi nabrekanja struktura zrahlja in dobimo poroznejše, manj trdne izdelke, pri manjšem dodatku pa se tvori manj steklaste faze ter so tako korundna zrna šibkeje zasintranjena.

Pri uporabi surovega fosfata [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] za izboljšanje sintranja dobimo trdnejše in bolj goste

korundne izdelke, kot če uporabimo kot dodatek za izboljšanje sintranja fosforne kisline, razen tega pa dobimo optimalne rezultate pri nekoliko nižjih dodatkih P_2O_5 . Vzrok za to je, da pri uporabi surovega fosfata dodamo istočasno s P_2O_5 tudi CaO, ki kot talilo tvori s P_2O_5 Ca fosfatna stekla.

c) Vpliv količine dodatka surove gline

Za ugotavljanje vpliva dodatka surove gline na kvaliteto korundnih proizvodov smo pripravili probna telesa iz sledečih sestav korundne mase:

Korund 2—3 mm	50 ut. delov
Korund 0,25—0,5 mm	20 ut. delov
Korund ciklon	10 ut. delov
Surovi fosfat	1 ut. delov
Melasa (conc.)	0,5 ut. delov

Korundne mase so se razlikovale le v dodatku surove gline Blatuša. Vsebovale so jo 0, 5, 10, 15 in 20 utežnih % in bile navlažene s 5 % vlage.

Probna telesa smo oblikovali pod pritiskom 600 kp/cm² in jih po osušenju pri 105^o C pol ure žgali pri 1400^o C.

Fizikalne lastnosti pripravljenih vzorcev so bile sledeče: (glej tabelo št. 16)

Tabela št. 16

Dodatek osušene, fino zmlete surove gline Blatuša (ut. %)	Tlač. trd. kp/cm ²	Spec. teža g/cm ³	Porozn. %
0	—	—	—
5	1470	3,66	10,0
10	1340	3,55	10,6
15	1210	3,47	14,5
20	860	3,36	14,0

Količina surove gline močno vpliva na oblikovalno sposobnost korundnih mas. Brez dodatka surove gline je praktično nemogoče oblikovati korundni izdelek. Za normalno delo je potreben vsaj 10 % dodatek surove gline.

10—15 ut. % surove gline Blatuša je glede na rezultate poizkusa optimalni dodatek, saj so tako pripravljene korundne mase sorazmerno dobro oblikovne, iz njih pripravljene korundni izdelki pa kompaktni in trdni.

d) Vpliv pritiska na kvaliteto kor. izdelkov (oblikovanje)

Probna telesa smo pripravili iz korundne mase sledeče sestave:

Korund 2—3 mm	50 ut. %
Korund 0,25—0,5 mm	30 ut. %
Korund ciklon	10 ut. %
Surova glina Blatuša	10 ut. %

Vlažnost mase je bila 5 %, za vezanje v surovem stanju je bilo dodano 0,5 % conc. melase, za izboljšanje sintranja pa 1 % surovega fosfata.

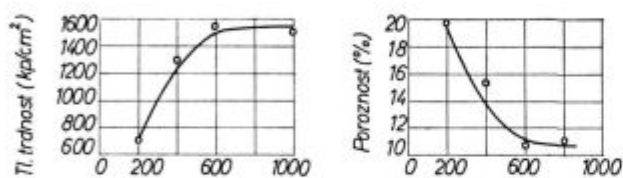
Probna telesa smo oblikovali pod pritiskom 200, 400, 600 in 1000 kp/cm² ter jih po osušenju pri 105° C pol ure žarili pri temperaturi 1400° C.

Fizikalne lastnosti pripravljenih vzorcev so bile sledeče: (glej tabelo št. 17)

Tabela št. 17

Oblikovanje	Tlačna trd.	Spec. teža	Poroznost
	kp/cm ²	g/cm ³	%
200 kp/cm ²	690	3,54	19,8
400 kp/cm ²	1290	3,57	15,2
600 kp/cm ²	1520	3,51	10,9
1000 kp/cm ²	1490	3,52	10,7

Vpliv oblikovalnih pritiskov na tlačno trdnost in poraznost korundnih izdelkov



Oblikovalni pritiski (kp/cm²)

Diagram št. 8

Pri visokih pritiskih smo dobili zelo goste korundne izdelke. Gostota izdelkov narašča z oblikovalnimi pritiski do 600 kp/cm², naprej pa praktično ni več bistvenih sprememb.

e) Vpliv temperature na sintranje korundnih izdelkov

Iz korundne mase, ki smo jo pripravili na popolnoma enak način kot pri prejšnjem poizkusu, smo pripravili probna telesa, ki smo jih oblikovali pod pritiskom 600 kp/cm². Po osušenju pri 105° C smo jih pri različnih temperaturah žgali po 30 minut.

Tlačne trdnosti pripravljenih probnih teles so bile sledeče: (glej tabelo št. 18)

Tabela št. 18

Toplotna obdelava	Tlačna trdnost
°C	kp/cm ²
105	83
500	227
800	407
1000	450
1200	533
1300	1260
1400	1360
1500	1300

Ovisnost tl. trdnosti kor. izdelkov od toplotne obdelave
1-uporaba fosforne kisline kot vezivnega dodatka
2-uporaba surovega fosfata kot vezivnega dodatka

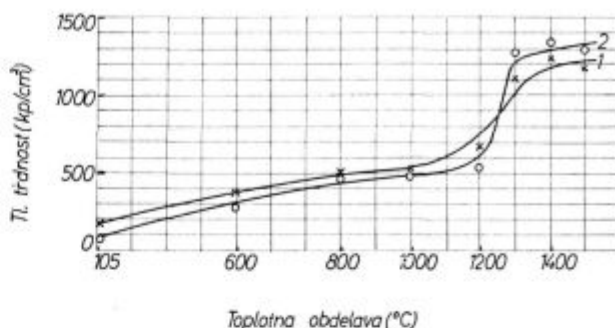


Diagram št. 9

Minimalna temperatura za doseg dobre povezave korundnih zrn je 1300° C.

Višje trdnosti izdelkov, pripravljenih z dodatkom fosforne kisline pri nižjih temperaturah, so posledica tvorbe soli, ki nastajajo pri učinkovanju fosforne kisline na korundno maso.

Zelo dobro sintranje izdelkov, pripravljenih z dodatkom surovega fosfata pri temperaturah okoli 1300° C, je posledica nastanka večje količine steklaste faze — nastajajo Ca — fosfatna stekla.

5. Izbira optimalnih pogojev za pripravo korundnih proizvodov iz recikel korunda z uporabo surove gline Blatuša in Al fosfata kot veziva

a) Priprava Al (H₂PO₄)₃ (Al-fosfat)

Gel — Al (H₂PO₄)₃, ki smo ga uporabili kot vezivni dodatek, je bil pripravljen z učinkovanjem 219 ml conc. H₃PO₄ na 100 g Al (OH)₃ pri segrevanju na temperaturi 80° C ob intenzivnem mešanju.

Prah — Al (H₂PO₄)₃ pripravljamo iz gela — Al (H₂PO₄)₃ s segrevanjem na 300° C.

b) Izbira granulacije

Oblikovnost korundne mase je odvisna predvsem od dodatka surove gline. Pri prejšnjih poizkusih smo ugotovili, da je 10 % dodatek surove gline v laboratorijskem merilu najprimernejši za izdelavo kompaktnih korundnih izdelkov. Pri 15 % dodatku pa smo dobili še vedno dobre rezultate, a oblikovnost se je znatno izboljšala. To pa je pri praktični pripravi korundnih izdelkov velikega pomena.

Na osnovi trofrakcijskih diagramov in po predpostavkah, da surova glina, ki obleče korundna zrna, ne zapolnjuje kot tretja frakcija praznih prostorov med večjimi zrni, temveč se njeni zelo fini delci (pod 20 μ) pri stiskanju vrinejo kot četrta faza v prazne prostore med korundna zrna, so izračunane sledeče korundne granulacijske sestave: (glej tabelo št. 19)

Probna telesa smo pripravili iz korundnih mas treh različnih granulacijskih sestav. Prvi dve granulacijski sestavi sta izbrani na osnovi prejšnjih

Tabela št. 19

		Granulacijska sestava 1		Granulacijska sestava 2	
		Teor. gr. %	ut. %	Prakt. gr. %	ut. %
Korund 2—3 mm	groba frakcija	55	47	50	43
Korund 0,25—0,5 mm	srednja frakcija	30	25	30	25
Korund ciklon	fina frakcija	15	13	20	17
Surova glina			15		15

teoretičnih izračunov, tretja pa na osnovi Litzowe in Fullerjeve krivulje.

Granulacijske sestave uporabljenih korundnih mas so sledeče: (glej tabelo št. 20)

Tabela št. 20

	Granulacijska sestava		
	1 ut. %	2 ut. %	3 ut. %
Korund 2—3 mm	45	40	16
Korund 1—2 mm	—	—	23
Korund 0,5—1,0 mm	—	—	14
Korund 0,25—0,5 mm	25	25	12
Korund ciklon	15	20	20
Surova glina Blatuša	15	15	15

Korundna zrna so bila navlažena z raztopino 2 g gela Al (H_2PO_4)₃ v 3 ml 10 % H_3PO_4 (računano na 100 g korundne mase, ki ji je bilo dodano še 0,5 g surovega fosfata).

Vlažnost korundne mase je bila ca. 3 %. Dodatek P_2O_5 pa je bil ca. 1,4 %.

Probna telesa so bila oblikovana pri 600 kp/cm², osušena pri 105° C in pol ure žgana pri temperaturi 1400° C.

Fizikalne lastnosti pripravljenih probnih teles so bile sledeče: (glej tabelo št. 21)

Tabela št. 21

Granulacijska sestava	Tlačna trd. kp/cm ²	Spec. teža g/cm ³	Poroznost %
1	820	3,49	16,4
2	860	3,44	16,9
3	485	3,51	19,6

Najkompaktnije probno telo smo pripravili iz granulacijske sestave 1, to je iz računsko ugotovljene teoretično najprimernejše granulacije.

Pri uporabi recikel korunda, ki smo ga uporabili v tem poizkusu, ne dobimo tako trdnih in kompaktnih izdelkov kot pri uporabi elektro taljenega korunda. Nekoliko manjša gostota in trdnost teh izdelkov je posledica razlik v kvaliteti korundnih zrn — recikel korund je poroznejša plast fino kristaliziranega korunda okoli goste gmote elektro taljenega korunda. Ker razlike niso velike ter so trdnosti in gostote izdelkov iz recikel korunda še vedno zelo visoke, je tudi recikel korund zelo

dober material za izdelavo kompaktnih trdnih korundnih proizvodov. Ker je za abraziva neuporaben, je bistveno cenejši od elektro taljenega korunda.

c) Razlike v učinku vezivnega dodatka surovega fosfata in vezivnega dodatka Al-fosfata

Probna telesa smo pripravili iz korundnih mas, ki so se razlikovale le v vezivu.

Sestava korundnih mas je bila sledeča:

Korund 2—3 mm	40 ut. %
Korund 0,25—0,5 mm	25 ut. %
Korund ciklon	20 ut. %
Surova glina Blatuša	15 ut. %

Na 100 g korundne mase so bili dodani sledeči dodatki za vezanje v surovem in žganem stanju: (glej tabelo št. 22)

Tabela št. 22

	Sestava vezivnih dodatkov		
	1.	2.	3.
Melasa	1 g	—	—
Surovi fosfat	1 g	—	0,5 g
Al — fosfat (gel)	—	2 g	2 g
Al — fosfat (prah)	—	1 g	—
H_3PO_4	—	3 ml (5%)	3 ml (10%)

Vlažnost korundnih mas je bila ca. 3 %.

S stiskanjem opisanih korundnih mas pod pritiskom 600 kp/cm² smo pripravili vzorce, osušene pri 105° C ter žarjene na 800° C in 1400° C.

Fizikalne lastnosti pripravljenih vzorcev so, odvisne od uporabljenih vezivnih dodatkov, prikazane v sledeči tabeli: (glej tabelo št. 23)

Tabela št. 23

Sestava vez. dodatkov	Tlačne trdnosti v kp/cm ² Toplotna obdelava			Poroznost % (1400° C)
	105° C	800° C	1400° C	
1	90	340	1090	17,5
2	290	570	570	17,9
3	285	525	860	16,9

Iz tabele in diagrama je razviden zelo velik pomen izbire vezivnega dodatka, z ozirom na namen uporabe korundne mase.

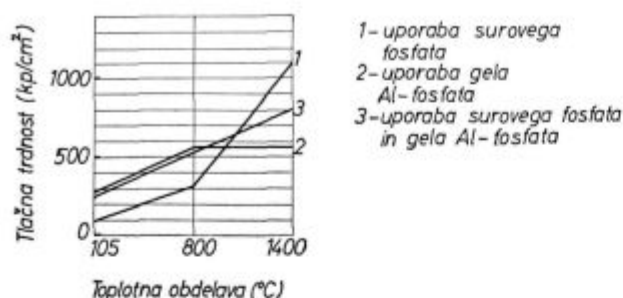


Diagram št. 10

Dodatek gela Al — fosfata (sestava vez. dodatkov 2) povzroči zelo visoke trdnosti izdelkov že v surovem stanju (sušeno pri 105° C) in žarjenem pri 800° C. Pri nadaljnjem povečanju temperature sintranja do 1400° C praktično ni nikakega izboljšanja pritiskne trdnosti, vezanje korundnih zrn (sintranje) se zaradi nastanka steklaste faze izboljša, toda nastale majhne količine steklaste faze, ki nastanejo zaradi alkalijskih in zemljoalkalijskih primesi v glini, so premajhne, da bi bistveno utrdile že pri 800° C zelo trde izdelke. Podobno kot Al-fosfat (gel) učinkuje pri višjih temperaturah tudi Al-fosfat (prah). Točka taljenja Al-fosfatov je namreč nad 1500° C.

Dodatek gela Al-fosfata (sestava vez. dodatkov 1) zaradi nastanka Ca-fosfatnih stekel povzroči pri žganju na višjih temperaturah (okoli

1400° C) zelo dobro zasintranje korundnih zrn in s tem visoke trdnosti izdelkov.

S kombinacijo gela Al-fosfata in surovega fosfata kot dodatkov za izboljšanje sintranja (sestava vez. dodatkov 3) dobimo izdelke, ki imajo visoke trdnosti v surovem stanju in pri pečenju na nižjih temperaturah (okoli 800° C), pri pečenju na visokih temperaturah (okoli 1400° C) pa so zelo trdni in dobro zasintrani. Taka kombinacija gela Al-fosfata in surovega fosfata je idealna za pripravo korundnih nabijalnih mas in za izdelavo korundnih izdelkov (opek), ki jih bodo vgradili v surovem stanju, ali pa pečenem pri nižjih temperaturah (okoli 800° C).

6. Primerjava korozijske obstojnosti šamotnih in korundnih proizvodov — večkratno žilindranje

Iz šamotne in korundne mase smo pripravili po 4 probna telesa — valjčke, dimenzij \varnothing 35 mm, h ca. 35 mm.

Korundna masa je imela sledečo sestavo:

Korund 2—3 mm	40 ut. %
Korund 0,25—0,5 mm	25 ut. %
Korund ciklon	20 ut. %
Surova glina Blatuša	15 ut. %

Vlažnost korundne mase je bila ca. 3 %, na 100 g mase je bilo dodano za vezanje 2 g gela Al-fosfata, 3 ml 10 % H_3PO_4 in 0,5 g surovega fosfata.

Tabela št. 24

Velikost zrn (premer v mm)	Granulacijska sestava							
	nad 5	4—5	3—4	2—3	1—2	0,5—1	0,25—0,5	pod 0,25
% frakcij	9,4	7,5	9,2	14,5	9,0	6,2	9,0	35,2

Sestava šamotne mase je bila sledeča:

(glej tabelo št. 24)

Vlažnost šamotne mase je bila ca. 9 %.

Ta sestava šamotne mase se uporablja za izdelavo ponovčnih opek.

Fizikalno kemične lastnosti izdelkov, pripravljenih iz opisanih mas, so sledeče: (glej tabelo št. 25)

Tabela št. 25

	Al ₂ O ₃ %	SK	Tlačna tr. kp/cm ²	Sp. teža g/cm ³	Poroz. %	Temp. sp.	Najed. mm
Kor. izd.	85	nad 35	800	3,5	18	nad 8	1
Šam. izd.	36	28	400	2,5	18	nad 8	5

Korozijska obstojnost (najedanje) je razvidna iz slik najedanja (slika št. 1).

Probna telesa, pripravljena iz opisanih mas, smo oblikovali pod pritiskom 600 kp/cm², osušili pri 105° C in pol ure žgali na temperaturi 1400° C.

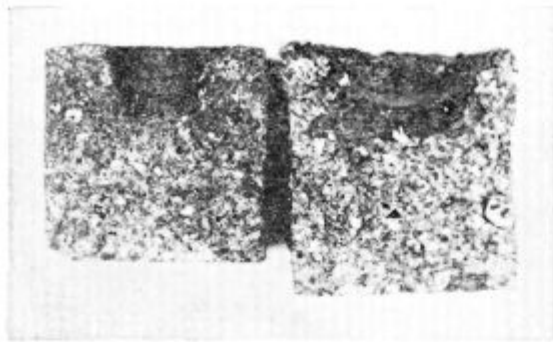
Izvedba večkratnega žilindranja

V kriptomni peči smo najprej žilindrili korundne izdelke na sledeč način:

Vse štiri korundne vzorce smo dali v kriptomno peč ter na vsakega položili 2 g briket žilindre (ploščati valj) sledeče sestave: (glej tabelo št. 26)

Tabela št. 26

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Fe %	FeO %	MnO %	P ₂ O ₅ %	CaF ₂ %
7,5	4,5	10,91	37,83	7,73	22,45	19,18	5,84	0,80	5,28



Korund — šamot
Slika št. 1

Tako opremljene korundne vzorce smo 15 minut segrevali na temperaturi 1550° C. Po ohladitvi na ca. 1000° C smo vzeli iz peči prvi vzorec, na ostale tri pa ponovno položili 2 g briket žindre in opisani način žilindranja ponovili. Pri izvedbi žilindranja je zelo pomemben enakomeren dvig temperature od ca. 1000° C na temperaturo žilindranja 1550° C. Porast temperature v našem primeru je bil ca. 100° C/10 min. Po končanem 15-minutnem žilindranju smo ohlajali vedno v zaprti peči. Tako smo

Tabela št. 27

Žilindranje	Višina vzorcev »h« v mm	
	korund	šamot
0	33	37
1 ×	33	35
3 ×	32	30
5 ×	31	23
7 ×	28	15



1 × 3 × 5 × 7 ×
Večkratno žilindranje korundnih vzorcev
Slika št. 2



1 × 3 × 5 × 7 ×
Večkratno žilindranje šamotnih vzorcev
Slika št. 3

zagotovili pri vseh žilindranjih približno enake pogoje nagrizanja žindre.

Korundne vzorce smo jemali iz peči po enkratnem, trikratnem, petkratnem in sedemkratnem žilindranju.

Na popolnoma enak način smo žilindrali tudi vzorce, pripravljene iz šamotne mase.

Rezultat žilindranja je bil sledeč: (glej tabelo št. 27, sliki št. 2 in 3 in diagram št. 11)

Večkratno žilindranje šamotnih in korundnih izdelkov

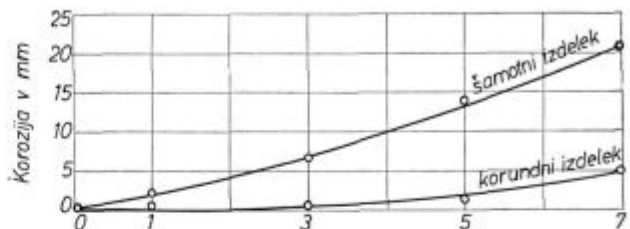


Diagram št. 11

Iz diagramov, slik večkratnega žilindranja in rezultatov merjenja višin probnih teles po žilindranju se jasno vidi, da je korozijska obstojnost korundnih izdelkov bistveno večja od korozijske obstojnosti šamotnih izdelkov (korundni izdelki sl. št. 2, šamotni izdelki sl. št. 3).

7. Vpliv oblikovanja in toplotne obdelave na korundne proizvode izbranih sestav

a) Sestava I. (ca. 1,4 % P_2O_5) — vezivni dodatek: gel Al-fosfat, surovi fosfat in 10 % H_3PO_4

Probna telesa smo pripravili iz korundne mase sledeče sestave:

Korund 2—3 mm	45 ut. %
Korund 0,25—0,5 mm	25 ut. %
Korund ciklon	15 ut. %
Surova glina Blatuša	15 ut. %

Vlažnost mase je bila ca. 3 %, na 100 g mase je bilo dodano za izboljšanje vezanja v surovem in žganem stanju 2 g gela Al-fosfata, 3 ml 10 % H_3PO_4 in 0,5 g surovega fosfata.

Probna telesa so bila oblikovana na 3 različne načine: ročno nabijanje, stiskanje pri 200 in 600 kp/cm².

Po sušenju so bila probna telesa toplotno obdelana tudi na tri različne načine: osušena pri 105° C ter žgana pri 800 in 1400° C.

Merjenja probnih teles in fizikalno kemične preiskave so dale sledeče rezultate: (glej tabeli št. 28 in 29)

Potrebno temperaturo sintranja izdelkov iz korundne mase, sestave I smo ugotavljali na probnih telesih, pripravljenih z ročnim nabijanjem, in ugotovili sledeče: (glej tabelo št. 30)

Tabela št. 28 — Kemična analiza:

Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	žar. izg. %	alkal. %
82,92	7,00	4,00	0,78	0,72	2,71	1,23	0,40	0,20

Tabela št. 29 — Mere (Ø) in fizikalno kemične lastnosti:

Oblikovanje	Topl. obd. °C	Ø mm	Tlač. trdn. kp/cm ²	Spec. teža g/cm ³	Poroz. %	Ta — točka °C	Temp. sp.	Najed. žl. mm
600 kp/cm ²	105	35,9	245					
600 kp/cm ²	800	35,9	520		16,9	nad 1700		0,8
600 kp/cm ²	1400	36,4	820	3,49	16,4	1640	23×	
200 kp/cm ²	105	35,9	130					
200 kp/cm ²	800	35,9	280		21,5	nad 1700 (1305)		0,9
200 kp/cm ²	1400	36,1	750	3,51	20,5			0,7
ročno nab.	105	36,0	80					
ročno nab.	800	36,0	240		24,3	1335		1,3
ročno nab.	1400	36,0	430	3,49	23,6	1665	nad 30×	

Tabela št. 30

Temp. sintranja	Ocena kvalitete sintranja — vezave korundnih zrn
1000° C	dobro
1100° C	prav dobro
1200° C	odlično
1300° C	odlično
1400° C	odlično

Najprimernejši oblikovalni pritiski za izdelavo izdelkov iz korundne mase, sestave I, so med 200 kp/cm² in 600 kp/cm², primerno je tudi nabijanje s pnevmatičnimi kladivi.

Korundne mase te sestave so zelo primerne kot nabijalne mase in mase za izdelavo korundnih izdelkov, ki naj se vgradi v surovem stanju.

b) Sestava II. (ca. 0,9 % P₂O₅) — vezivni do-datek: 20 % H₃PO₄ in surovi fosfat

Probna telesa smo pripravili iz korundne mase sledeče sestave:

Korund 2—3 mm	45 ut. %
Korund 0,25—0,5 mm	25 ut. %
Korund ciklon	15 ut. %
Surova glina Blatuša	15 ut. %

Vlažnost mase je bila ca. 3 %, za izboljšanje vezanja v surovem in žganem stanju je bilo za 100 g mase dodano 3 ml 20 % H₃PO₄ in 1 g surovega fosfata.

Probna telesa so bila oblikovana in termično obdelana popolnoma enako kot v prejšnjem primeru pri sestavi I.

Merjenja probnih teles in fizikalno kemične preiskave so dale sledeče rezultate: (glej tabeli št. 31 in 32)

Potreb. temperaturo sintranja izdelkov iz korundne mase, sestave II, smo ugotavljali na probnih telesih, pripravljenih z ročnim nabijanjem, in ugotovili sledeče: (glej tabelo št. 33)

Tabela št. 33

Temp. sintranja	Ocena kvalitete sintranja — vezave korundnih zrn
1000° C	zadostno
1100° C	prav dobro
1200° C	odlično
1300° C	odlično
1400° C	odlično

Korundne mase te sestave so na osnovi ugotovljenih rezultatov posebno primerne za izdelavo zelo kompaktnih in trdnih korundnih izdelkov (opek), žganih pri temperaturi 1400° C in oblikovanih pod visokimi pritiski (okoli 600 kp/cm²).

c) Sestava III. (ca. 1,5 % P₂O₅) — vezivni do-datek: 40 % H₃PO₄ in surovi fosfat

Probna telesa smo pripravili iz korundne mase sledeče sestave:

Korund 2—3 mm	45 ut. %
Korund 0,25—0,5 mm	25 ut. %
Korund ciklon	15 ut. %
Surova glina Blatuša	15 ut. %

Vlažnost mase je bila ca. 3 %, za izboljšanje vezanja v surovem in žganem stanju je bilo na 100 g mase dodano 3 ml 40 % H₃PO₄ in 1 g surovega fosfata.

Tabela št. 31 — Kemična analiza:

Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	žar. izg. %	alkal. %
83,43	8,50	2,72	1,00	0,40	2,71	0,87	0,10	0,20

Tabela št. 32 — Mere (Ø) in fizikalno kemične lastnosti:

Oblikovanje	Topl. obd. °C	Ø mm	Tlač. trdn. kp/cm ²	Spec. teža g/cm ³	Poroz. %	Ta — točka °C	Temp. sp.	Najed. žl. mm
600 kp/cm ²	105	35,9	135					
600 kp/cm ²	800	35,9	450		16,8	nad 1700		0,7
600 kp/cm ²	1400	36,1	965	3,40	15,4	1685	nad 30×	
200 kp/cm ²	105	35,9	60					
200 kp/cm ²	800	35,9	200		22,6	nad 1700		0,9
200 kp/cm ²	1400	36,0	835	3,51	20,2			0,7
ročno nab.	105	36,0	25					
ročno nab.	800	36,0	105		28,8	1235		1,3
ročno nab.	1400	36,0	410	3,42	27,6	1640	30×	

Tabela št. 34 — Kemična analiza:

Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	žar. izg. %	alkal. %
84,66	7,60	1,76	0,78	0,40	2,67	1,26	0,10	0,70

Tabela št. 35 — Mere (Ø) in fizikalno kemične lastnosti:

Oblikovanje	Topl. obd. °C	Ø mm	Tlač. trdn. kp/cm ²	Spec. teža g/cm ³	Poroz. %	Ta — točka °C	Temp. sp.	Najed. žl. mm
600 kp/cm ²	105	35,9	175					
600 kp/cm ²	800	35,9	470		17,7	1660		0,7
600 kp/cm ²	1400	36,4	905	3,43	16,3	1640	21×	
200 kp/cm ²	105	35,9	85					
200 kp/cm ²	800	35,9	250		23,6	nad 1700 (1315)		1,1
200 kp/cm ²	1400	36,3	1005	3,53	20,4			0,7
ročno nab.	105	36,0	50					
ročno nab.	800	36,0	185		27,0	1270		1,3
ročno nab.	1400	36,2	675	3,46	28,4	1640	21×	

Probna telesa so bila oblikovana in termično obdelana popolnoma enako kot v prejšnjih dveh primerih (pri sestavi I in sestavi II).

Merjenja probnih teles in fizikalno kemične preiskave so dale sledeče rezultate: (glej tabeli št. 34 in 35)

Potrebno temperaturo sintranja izdelkov iz korundne mase, sestave III, smo ugotavljali na probnih telesih, pripravljenih z ročnim nabijanjem, in ugotovili sledeče: glej tabelo št. 36)

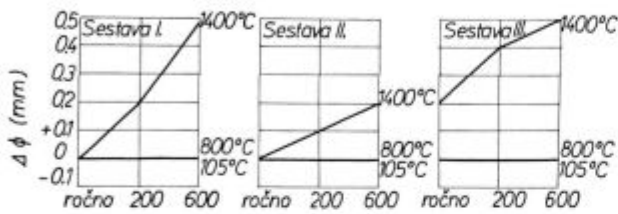
Tabela št. 36

Temp. sintranja	Ocena kvalitete sintranja — vezave korundnih zrn
1000° C	prav dobro
1100° C	odlično
1200° C	odlično
1300° C	odlično
1400° C	odlično

Korundna masa te sestave je primerna kot nabijalna masa in masa za izdelavo korundnih izdelkov, ki jih oblikujemo pri nižjih pritiskih (okoli 200 kp/cm² in manj) ter žgemo pri nižjih temperaturah (med 1100 in 1400° C). Tako pripravljene izdelke moramo žgati v temperaturnem območju od 800—1400° C neobremenjene.

d) *Primerjava obnašanja opisanih sestav pri pripravi korundnih izdelkov v odvisnosti od oblikovanja in toplotne obdelave*

Odvisnost nabrekavanja od načina oblikovanja in toplotne obdelave za posamezne korundne sestave



Oblikovanje (kp/cm²)
Diagram št. 12

Pri žganju do 800° C ni nabrekavanja; to se pojavi šele v temperaturnem območju od 800—1400° C in je močno odvisno od sestave in oblikovalnih pritiskov.

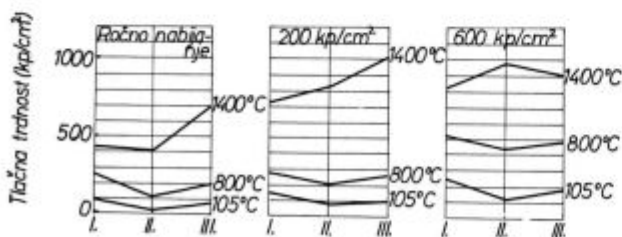
Izdelki, oblikovani pri nižjih pritiskih, znatno manj nabrekajo. Ti izdelki niso tako gosti ter se širjenje, ki je odvisno od količine in vrste vezivnih dodatkov, delno prenese v prazne prostore med korundna zrna.

Najmočneje je nabrekavanje izraženo pri sestavi III ter je zato tudi uporabna le za pripravo izdelkov, ki jih oblikujemo pod nižjimi pritiski.

Pri izdelkih, pripravljenih iz sestave II, je opaziti le minimalno nabrekavanje, in to le pri izdelkih, oblikovanih pod pritiskom 600 kp/cm² ter je zato ta sestava uporabna za pripravo zelo kompaktnih trdnih korundnih proizvodov, ki jih oblikujemo pri visokih pritiskih (ca. 600 kp/cm²).

Korundni izdelki, oblikovani pri višjih pritiskih, so gostejši ter imajo zato tudi višje tlačne trdnosti.

Odvisnost tlačne trdnosti od toplotne obdelave in uporabljene sestave za različne načine oblikovanja



Sestava
Diagram št. 13

sti. Samo pri sestavi III ima probno telo, oblikovano pri 200 kp/cm², višjo tlačno trdnost kot probno telo, oblikovano pri 600 kp/cm². Vzrok odstopanja je zrahljanje goste strukture zaradi nabrekavanja, ki je pri tej sestavi najmočnejše.

Pri nizkih oblikovalnih pritiskih (ročno nabijanje — 200 kp/cm²) dobimo po žganju na 1400° C najvišje trdnosti, če uporabimo za izdelavo korundnih izdelkov sestavo III.

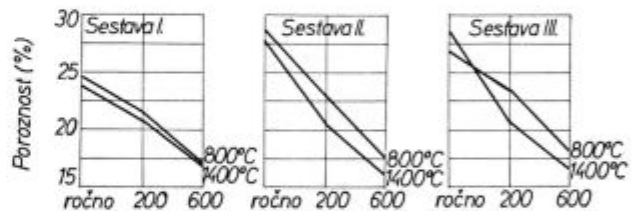
Pri visokih oblikovalnih pritiskih (600 kp/cm²) pa dobimo najvišje tlačne trdnosti po žganju pri 1400° C, če uporabimo za pripravo korundnih izdelkov sestavo II.

Visoke tlačne trdnosti, pri žganju na nižjih temperaturah (800° C) ali pa v osušenem stanju, pa dobimo, če uporabimo za pripravo korundnih proizvodov sestavo I., ki vsebuje gel Al — fosfat.

Za izdelavo žganih korundnih proizvodov sta torej primerni sestava II in sestava III, in to pri uporabi visokih oblikovalnih pritiskov sestava II, pri uporabi nizkih oblikovalnih pritiskov pa sestava III.

Za izdelavo surovih korundnih izdelkov in izdelkov, ki jih pečemo pri nižjih temperaturah (800° C), ter pripravo korundnih nabijalnih mas je najprimernejša sestava I.

Odvisnost poroznosti od načina oblikovanja in toplotne obdelave za posamezne korundne sestave

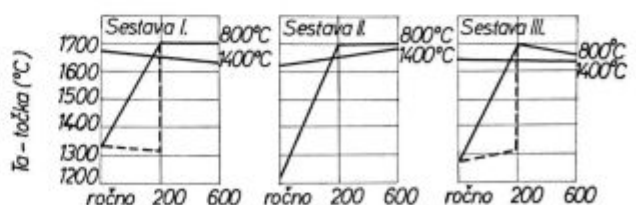


Oblikovanje (kp/cm²)
Diagram št. 14

Zelo goste korundne izdelke dobimo pri uporabi visokih oblikovalnih pritiskov.

Z uporabo sestave II dobimo najgostejše korundne proizvode, ki jih pripravimo tako, da korundno maso oblikujemo pod visokimi pritiski (okoli 600 kp/cm²) ter žgemo pri 1400° C.

Odvisnost Ta-točke od načina oblikovanja in toplotne obdelave za posamezne korundne sestave



Oblikovanje (kp/cm²)
Diagram št. 15

Pri nižjih oblikovalnih pritiskih — (okoli 200 kp/cm²) in ročnem nabijanju dobimo najgostejše korundne izdelke, če uporabimo sestavo I.

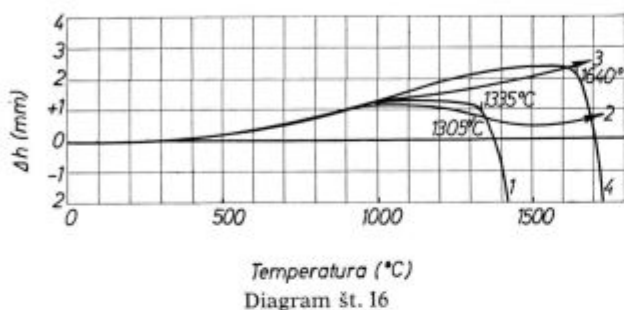
Odvisnost Ta-točke od oblikovalnih pritiskov in toplotne obdelave (glej diagram št. 15).

Temperaturni diagrami določanja Ta-točke za posamezne sestave so sledeči:

Temperaturni diagram določanja Ta-točke
Sestava I.

Velikost prob: $\phi 35$ mm, h 35 mm

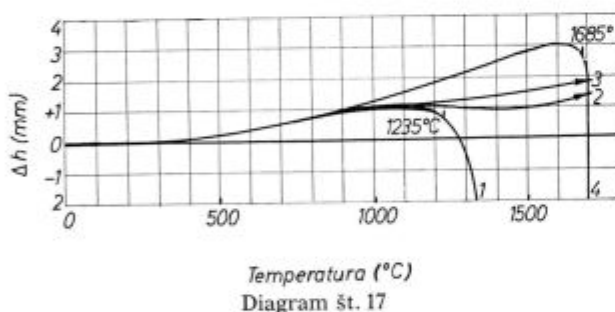
- 1 - 800 °C, ročno nab.
- 2 - 800 °C, 200 kp/cm²
- 3 - 800 °C, 600 kp/cm²
- 4 - 1400 °C, 600 " "



Temperaturni diagram določanja Ta-točke
Sestava II.

Velikost prob: $\phi 35$ mm, h 35 mm

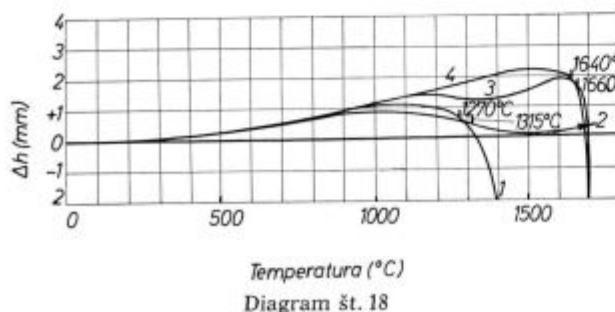
- 1 - 800 °C, ročno nab.
- 2 - 800 °C, 200 kp/cm²
- 3 - 800 °C, 600 " "
- 4 - 1400 °C, 600 " "



Temperaturni diagram določanja Ta-točke
Sestava III.

Velikost prob: $\phi 35$ mm, h 35 mm

- 1 - 800 °C, ročno nab.
- 2 - 800 °C, 200 kp/cm²
- 3 - 800 °C, 600 " "
- 4 - 1400 °C, 600 " "



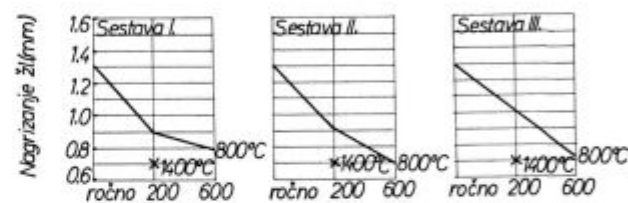
Iz prikazanih temperaturnih diagramov določanja Ta točke je razvidno, da ob nastajanju steklaste faze nastopi okoli temperature 1300° C zaradi obremenitve (2 kp/cm²) delen premik korundnih zrn pri izdelkih, žganih do temperature 800° C.

Velikost premika zrn je odvisna od načina oblikovanja ter pri ročno nabitih vzorcih privede do porušitve, pri vzorcih, oblikovanih pod pritiskom 200 kp/cm² do malega posedanja, pri vzorcih, oblikovanih pod pritiskom 600 kp/cm² pa do ponehanja raztezanja probnega telesa.

Iz poizkusov sledi, da surove izdelke, oblikovane pod nizkimi oblikovalnimi pritiski (pod 200 kp/cm²) ne smemo v temperaturnem območju med 1000 in 1400° C žgati obremenjene.

Ta-točke so pri vseh sestavah zelo podobne, najvišje so pri sestavi II, ker ima ta najmanj vezivnih dodatkov.

Odvisnost nagrizanja žlindre od načina oblikovanja za posamezne korundne sestave



Oblikovanje (kp/cm²)

Diagram št. 19

Med posameznimi sestavami ni bistvenih razlik v najedanju žlindre, zelo pomemben pa je način oblikovanja. Korozijsko najobstojnejši izdelki morajo biti oblikovani pod visokimi oblikovalnimi pritiski (600 kp/cm²), da dobimo kompaktno izdelke s čim nižjo poroznostjo.

ZAKLJUČEK

1. Visoka ognjeodpornost, izredna trdnost ter predvsem dobra korozijska odpornost so lastnosti, ki usmerjajo uporabo kompaktnih, sintranih korundnih proizvodov z visokim % Al₂O₃ (ca. 85 %) v metalurgiji predvsem pa mesta, ki so podvržena kombinirani obremenitvi — istočasnim toplotnim, mehanskim in korozijskim vplivom.

2. Kompaktne, korozijsko odporne sintrane korundne proizvode pripravimo tako, da korundna zrna povežemo z malo količino vezivnih dodatkov.

Za doseg goste strukture ob malem dodatku glin je zelo pomembna izbira granulacijske sestave korundnih zrn, ki mora biti izbrana tako, da je količina manjših zrn ravno tolikšna, da zapolni prazne prostore med večjimi zrn. Pri uporabi 15 ut. % dodatka surove glin se je za pripravo kompaktnih sintranih korundnih proizvodov pokazala kot najprimernejša sledeča granulacijska sestava:

Korund 2—3 mm	45 ut. %
Korund 0,25—0,5 mm	25 ut. %
Korund ciklon	15 ut. %
Surova glina Blatuša	15 ut. %

Razlike v velikosti korundnih zrn izbranih frakcij morajo biti znatne, kajti to omogoči, da se manjša zrna pod vplivom zunanjih sil (mešanje, pritisk itd.) res vrinejo v prazne prostore med večja zrna.

Pri pripravi kompaktnih korozijsko odpornih korundnih proizvodov dodamo le toliko surove gline, kolikor jo je nujno potrebno za doseg oblikovalne sposobnosti korundne mase — to je 10—15 ut. % surove gline Blatuša.

Ker dodana količina gline še ne omogoči dobrega sintranja pri temperaturi 1400° C, moramo dodati še dodatke za izboljšanje sintranja — za tvorbo steklaste faze.

3. Lastnosti korundnih mas in iz njih pripravljanih proizvodov so v veliki meri odvisne od uporabljenega vezivnega dodatka.

Za pripravo korundnih nabijalnih mas in za pripravo korundnih izdelkov, ki jih bomo vgradili v surovem stanju ali pečene pri nižjih temperaturah (ca. 800° C), moramo uporabljati kot vezivni dodatek gel Al-fosfat, ki utrdi korundni izdelek že v surovem stanju in pri pečenju na nižjih temperaturah ter dodatek surovega fosfata $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ki izboljša sintranje pri višjih temperaturah (ca. 1400° C). Najprimernejši oblikovalni pritiski za korundne mase »sestava I« s ca. 1,4 % P_2O_5 so okoli 200 kp/cm².

Za pripravo kompaktnih sintranih korundnih izdelkov (opek) je najprimernejša »sestava II«, s ca. 0,9 % P_2O_5 . Pri tej sestavi zaradi sorazmerno malih količin dodatkov za izboljšanje sintranja (tehnična H_3PO_4 in surovi fosfat) nastopi pri izdelkih, oblikovanih pod visokimi pritiski (ca. 600 kp/cm²) pri žarenju na 1400° C le mini-

malno nabrekanje, ki nima praktično nikakega škodljivega vpliva na kvaliteto izdelka. Najprimernejši oblikovalni pritiski za to korundno sestavo »sestava II« so okoli 600 kp/cm², najprimernejša temperatura žganja osušenih izdelkov pa 1400° C.

Za pripravo sintranih korundnih izdelkov (opek), ki jih izdelujemo pod nižjimi oblikovalnimi pritiski (ročno nabijanje in stiskanje do 200 kp/cm²), je zelo primerna »sestava III« s ca. 1,5 % P_2O_5 . Dodatek večje količine tehnične fosforne kisline in surovega fosfata omogoči dobro sintranje korundnih izdelkov že pri temperaturi ca. 1100° C.

Korundne izdelke, oblikovane pod nižjimi pritiski (pod 200 kp/cm²) ne smemo žgati v temperaturnem območju med 1000—1400° C obremenjene.

Vse korundne izdelke je priporočljivo takoj po oblikovanju površinsko premazati z vodno raztopino melase. S tem utrdimo izdelkom robove v surovem stanju.

Literatura

1. Harders — Kienow: Feuerfestkunde (1960)
2. H. Salmang: Die Keramik (1958)
3. Beljankin — Lapin — Iwanow: Technische Petrographie (1960)
4. J. Muster: Ugotovitev optimalne kvalitete ponovične opeke (1964)
5. J. Muster — A. Ručigaj: Uvajanje posebnih kvalitet ponovične opeke za jeklarne (1967)
6. J. Muster — A. Ručigaj: Razvoj korundne opeke za ponve
7. Ost — Rasov: Učbenik hemiske tehnologije I. (1952)
8. B. V. Njekrasov: Opšta hemija (1959)
9. Dr. M. Perpar — Dr. M. Tišler: Organska kemija I. (1956)
10. Eucken — Wicke: Grundriss der physikalischen Chemie (1959)
11. Spravočnik himika I. (1962)
12. Spravočnik himika II. (1963)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Entwicklung neuer Verfahren für die Ausmauerung und Reparatur der feuerfesten Bekleidungen an verschiedenen metallurgischen Anlagen so wie die Entwicklung immer neuer feuerfester Produkte ist zum Teil die Folge völlig neuer Verfahren bei der Erzeugung und Bearbeitung von Stahl und des Bestrebens nach dauernd steigender Leistung.

Für die Produktion kompakter korosions- und temperaturbeständiger feuerfester Steine ist im Elektroofen geschmolzener Korund ein sehr geeigneter Rohstoff. Er ist chemisch nicht reaktiv sehr hart und hoch feuerbeständig. Solche kompaktgesinterte Korundprodukte mit hohem Al_2O_3 gehalt (ca 85 %) sind für die Ausmauerung sehr beanspruchter Teile welche zugleich den mechanischen termischen und korrosiven Einflüssen ausgesetzt sind, geeignet.

Eine hohe Dichte der Korundprodukte haben wir durch die richtige Auswahl der Körnung erreicht, wobei die Menge der kleinen Körner so berechnet wurde, dass sie die leeren Räume zwischen den grösseren ausfüllt.

Die Fraktion wurden so gewählt, dass die Grössenunterschiede zwischen den Korundkörnern ziemlich gross waren. Dadurch wurde ermöglicht dass sich die kleinen Körner unter dem Einfluss der äusseren Kräfte (mischen) wirklich zwischen die leeren Räume der grösseren Körner eindringen. Für die Vorbereitung kompakter gesintert Korundprodukte hat sich als amgeeignetsten die folgende Granulationszusammensetzung erwiesen.

Korund	2—3 m	45 gew. %
Korund	0,25—0,5 mm	25 gew. %
Korund cyklon		15 gew. %
Rohe Tonerde Blatuša (fein gemahlen)		15 gew. %

Der Zusatz an Bindemitteln muss bei der Vorbereitung der Korundsteine so klein wie möglich sein, dass die hervorragenden Eigenschaften von Korund (hohe Härte), hohe Feuerbeständigkeit, ist chemisch schwer angreifbar) zum Ausdruck kommen.

Bei den Vorbereitungsversuchen kompakter korrosionsbeständiger Korundprodukte wurde festgestellt, dass es zur Erzielung genügender Plastizität der Korundmasse

ein Zusatz von 15 Gewichtsprozenten der Rohtonerde Blatuşa, und für ein gutes Sintern bei der Temperatur 1400° C noch 1 g des Rohphosphates (ca 90 % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) und 3 ml technischer ca 20 % H_3PO_4 auf 100 g der gesammten Masse, nötig ist.

Zusatz der technischen H_3PO_4 verbessert den Korundprodukten auch die Festigkeit im rohen Zustand. Sehr hohe

Festigkeit im rohen Zustand werden auch mit dem Zusatz der $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ als Bindemittel erreicht. Ein gutes Sintern auch bei der Temperatur unter 1400° C (bei ca 1100° C ermöglicht ein Zusatz von Rohphosphat (1 g/100 g Masse) und grössere Menge technischer H_3PO_4 (3 ml technischer ca 40 % H_3PO_4 auf 100 g Masse).

SUMMARY

Development of new methods for manufacturing and repairing refractory linings in different metallurgical set-ups, and development of new refractory materials was partially caused by the development of new technologies of producing and manufacturing steels, and by the tendency to increase constantly the productivity.

Electrically melted corundum is a very suitable raw material for manufacture of compact refractory bricks, resistant against corrosion and temperature, because it is chemically nearly unreactive, very hard and a highly refractory material. Such compact sintered corundum products with a high alumina content (about 85 %) are suitable for lining of very loaded spots which are subject to combined loads — simultaneous thermal, mechanical, and corrosive influences.

High density of corundum products was obtained by such a grain composition that a theoretically evaluated amount of smaller grains was just sufficient to fill the empty spaces between the bigger grains. The fractions were chosen so that the corundum grain sizes of chosen fractions differ appreciably what enabled that smaller grains really crept into empty spaces between the bigger grains due to outer forces (mixing, pressure, etc.). The following grain composition proved to be the most suitable in manufacture of compact sintered corundum products:

Corundum	2 ... 3 mm	45 wt. %
Corundum	0.25 ... 0.5 mm	25 wt. %
Corundum — cyclone		15 wt. %
Raw clay		
Blatusha clay (finely ground)		15 wt. %

Addition of binders must be as small as possible in manufacture of corundum bricks if favourable properties of corundum (high hardness, high refractoriness) are wanted to be stressed. Manufacture experiments showed that satisfactory plasticity of corundum mixture was obtained when 15 wt. % of Blatusha raw clay was added. For successful sintering at 1400° C still 1 gm of raw phosphate was added — about 90 % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ per 100 gm of mixture, and 3 ml technical 20 % H_3PO_4 per 100 gm of mixture (addition of the techn. H_3PO_4 improves the strength of green corundum products). A very good strength of green products is obtained when $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ is used as a binder. Good sintering, also at the temperatures below 1400° C (at about 1100° C), is enabled by adding raw phosphate (1 gm per 100 gm mixture) and higher amounts of techn. H_3PO_4 (3 ml techn. 40 % H_3PO_4 per 100 gm mixture).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие новых способов выделки и починки огнеупорной футеровки самых разнообразных металлургических сооружений а также развитие новых огнеупорных изделий частью результат развития новых технологических способов производства и обработки стали а также стремлении к постоянному повышению эффективности. Для производства компактных коррозионно-стойких и огнеупорных кирпичей электро-корунд весьма подходящее сырьё; он химически почти неактивный, очень твёрдый и высоко огнеупорный. Также компактные агломераты изделий корунда с высоким содержанием Al_2O_3 (прибл. 85 %) употребляют для футеровки весьма нагруженных мест где футеровка одновременно находится под действием термо-механической и коррозионной нагрузки. Высокая плотность изделий корунда получена выбором гранулометрического состава при чём теоритически вычислено количество мелких зёрен которые заполнили пустые пространства между крупными зёрнами. Отдельные фракции выбраны таким образом, что разница между величины зёрен именно такая которая дала возможность мелким зёрнам под влиянием внешних сил (давление, перемешивание итд.) проникнуть в пустые пространства между крупными зёрнами.

Для приготовления компактных спечённых изделий корунда оказался самый подходящий следующий гранулометрический состав:

Корунд	2—3 мм	45 %
Корунд	0.25—0.50 мм	25 %
Корунд-циклон		15 %
Сырая глина, Блатуша,		
мелко измелённая		15 %

Добавка вяжущих веществ должна быть чем меньше; только благодаря этому можно получить изделие высокой твёрдости, огнеупорно и химически стойко. При опытно приготовлении компактных коррозионно-стойких изделий корунда установлено, что, чтобы получить удовлетворяющую пластичность массы корунда, необходимо дать 15 % сырой глины из Блатуши, а для хорошего спекания при темп. 1400° Ц 1 гр. сырого фосфата- 90 % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а также 3 мл. технической, прибл. 20 % H_3PO_4 на 100 гр. массы. Добавка технической H_3PO_4 повышает изделиям корунда прочность в сыром состоянии. Массу очень хорошей вязкости можно получить с добавлением $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ как вяжущее вещество.

Хорошее спекание также при темп. под 1400° Ц (прибл. при 1100° Ц) можно достигнуть добавлением 1 гр. сырого фосфата и 3 мл 40 % H_3PO_4 на 100 гр. массы.