

VYTVÁRANIE ZÁSADITÝCH ŽIARUVZDORNÝCH MATERIÁLOV LISOVANÍM

JOZEF STAROŇ

Výskumný ústav hutníckej keramiky, ul. Februárového víťazstva 71, 832 49 Bratislava

Došlo 9. 9. 1981

Z pórovitosti, merných povrchov BET a veľkostí pórov vo výliskoch z tavenej a slinutej magnézie sa odvodil mechanizmus vytvárania lisovaním. Zistilo sa, že trieštenie najmä drobnozrnných častíc je jeho významovo základným znakom. Pórovitosť klesá so zvyšujúcim sa lisovacím tlakom v súlade s rovnicou Berežného. Podľa obdobného vzťahu sa zmenšujú mediány ekvivalentných polomerov pórov. Ich veľkosť závisí vo výliskoch z polydisperzných zmesí pozostávajúcich z drobnozrnného matríxu, v ktorom sú uložené hrubozrnné častice od stupňa disperzity matríxu a jeho obsahu v zmesiach.

ÚVOD

Mechanizmus vytvárania žiaruvzdorných zásaditých materiálov lisovaním sa vyznačuje tým, že účinkom sily dochádza k vzájomnému posúvaniu častíc a ich postupnému usporiadávaniu smerom k vyššiemu stupňu zaplnenia priestoru [1]. Pre lisovanie razníkmi do pevnej formy sú známe niektoré činitele, ktoré utvárajú vlastnosti výliskov.

Vzťah medzi pórovitosťou PS výliskov a vytváracím tlakom p vyjadril Berežný [2], [3], [4] rovnicou

$$PS = a - b \cdot \log p. \quad (1)$$

Konštanta a má hodnotu pórovitosti po vlisovaní jednotkovým tlakom a určuje v podstate počiatočný stav. Závisí od zrnitosti, usporiadania častíc a ich pórovitosti. Konštanta b vyjadruje najmä vplyv vnútorného trenia a trenia o steny formy. Závisí od tvrdosti látky, obsahu drobnozrnných frakcií (matríxu), množstva a druhu spojív, ich účinku na vlastnosti povrchu lisovanej látky, od vlhkosti a p . Podľa Konopického [5], [6] je vzťah medzi pórovitosťou výliskov a vytváracím tlakom určený taktiež empiricky zistenou rovnicou:

$$\log \frac{PS}{PS_0} = -Kp; \quad (2)$$

PS_0 je pórovitosť nezlisovanej zmesi a možno ju prirovnať k hodnote konštanty a (1). Rovnica sa dá odvodiť matematicky [7], ak sa predpokladá, že zmena pórovitosti d PS je úmerná zmene tlaku dp , pričom koeficient úmernosti je sám funkciou pórovitosti. Potom platí

$$d PS = -k PS \cdot dp. \quad (3)$$

Integráciou vychádza rovnica Konopického.

Tlak so vzdialenosťou od razníka klesá podľa Balandina [3] pri lisovaní takto:

$$f_h = f \exp \left(-K' \frac{h}{R} \right). \quad (4)$$

f_h je tlak vo vzdialenosti h od plochy razníka,

R je hydraulický polomer výliskov vyjadrujúci pomer plochy k hrúbke,

K' je koeficient vyjadrujúci najmä vnútorné trenie.

Stupeň homogenity v hutnosti výlisku β závisí od jeho hrúbky a vytváracieho tlaku:

$$\beta = \frac{f_h}{f} = \exp \left(K' \frac{h}{R} \right). \quad (5)$$

Nehomogenosť hutnosti je príčinou vzniku trhlín. Sú dôsledkom hlavne pružného rozpínania po uvoľnení lisovacieho tlaku. Vznikajú v miestach najvýraznejších rozdielov hutnosti a to v telesách vytvorených buď za sucha, pretože je nízka pevnosť, alebo pri vysokom obsahu spojív (vlhkosti), pretože je miestne vysoká hutnosť (objem tekutiny sa do hutnosti započíta). Špecifickým je účinok spojiva v tom zmysle, že tenké vrstvy tekutiny sa vo styku s pevnými časticami približujú vlastnosťami tuhému telesu a sú pružné. Majú schopnosť po uvoľnení tlaku výlisok rozštiepiť v miestach, kde sú rozdiely v hutnosti najvýraznejšie. Podobným je následok, keď uniká kvapalina z najmenších pórov, do ktorých pri vysokých tlakoch vnikla. Čím vyššia je nehomogenosť výlisokov, tým sú efekty tvorby trhlín zreteľnejšie.

Predmetom práce bolo skúmať niektoré časti mechanizmu zhutňovania zásaditých žiaruvzdorných materiálov a to v oblasti povrchov, pórovitostí, veľkostí pórov a objemov v procese lisovania.

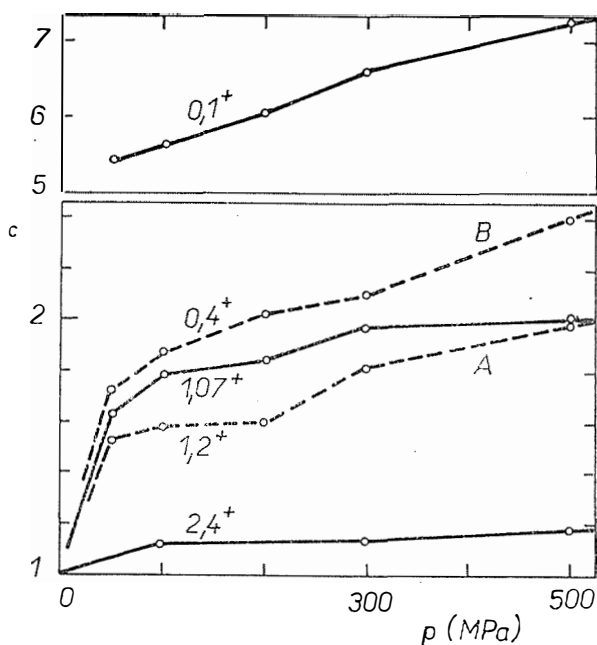
Ako základný materiál sa použila magnézia tavená a slinutá s nepatrnou pórovitosťou, aby sa pri hodnotení výsledkov mohli vylúčiť činitele súvisiace s pórovitosťou a vnútorným povrchom najmä hrubozrnných častíc.

VÝSLEDKY MERANÍ A ICH INTERPRETÁCIA

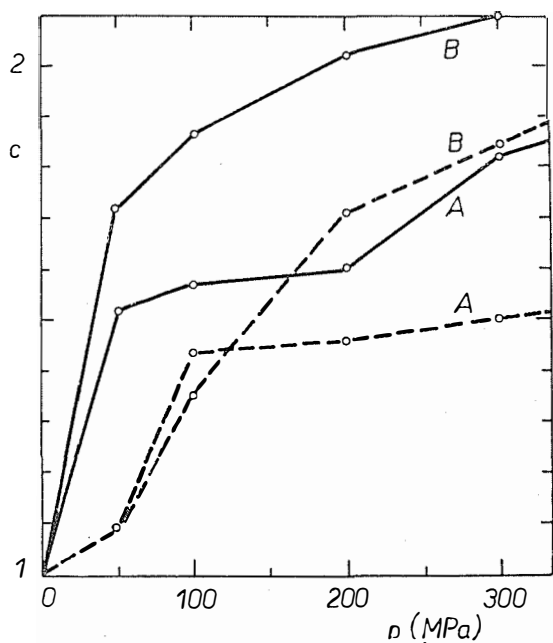
Vnútorný povrch výlisokov

Triestenie častíc a ich nové usporiadanie pôsobením lisovacej sily je v drobnozrnných materiáloch a v určitých podmienkach významnou a základnou časťou mechanizmu zhutňovania. Jeho rozsah závisí od povrchu BET východiskovej substancie (diagr. 1). V magnézii s povrchom BET $0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sa docielilo lisovaním tlakom 500 MPa jeho 7,2-násobné zväčšenie, zatiaľ čo v rovnakých podmienkach sa počiatočný BET povrch $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ lisovaním nezväčšil. Lisovaním zmesí drobnozrnného matrixu (BET: 1,2 a $0,40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) s hrubozrnnými časticami, 0,5—2 mm, v pomere 40 : 60 — obvyklom vo výrobe zásaditých žiaruvzdorných tvarovavých stavív — je stupeň triestenia nižší ako pri lisovaní matrixovej substancie samotnej (diagr. 2). Rozdiel je výrazným najmä pri tlakoch do 50 MPa, kde sa zaznamenalo len nepatrné zvýšenie povrchu BET, teda nepatrné triestenie a to bez ohľadu na stupeň disperzity matrixu. Pri vyšších lisovacích tlakoch sa trendy nárastu povrchov BET v oboch prípadoch približovali. Naproti tomu sú poklesy objemu z počiatočného stavu stanoveného ako 100 % pri hodnote vypočítanej z Berezského rovnice pre tlak 0,1 MPa už pri nízkych lisovacích tlakoch relatívne vysoké pre obidva druhy tvarovanej magnézie (diagr. 3). Svedčia o tom, že prevažná časť zhutnenia sa udiala pri tlakoch do 50 MPa.

Pre mechanizmus zhutňovania možno vyvodiť, že pri lisovaní drobnozrnnnej magnézie do povrchu BET ca $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ je významným, ba určujúcim mechanizmom triestenie častíc a ich rearanžovanie. V zmesiach s hrubozrnnými časticami je prvou a významnou etapou zhutňovania postupné vzájomné zakliesňovanie

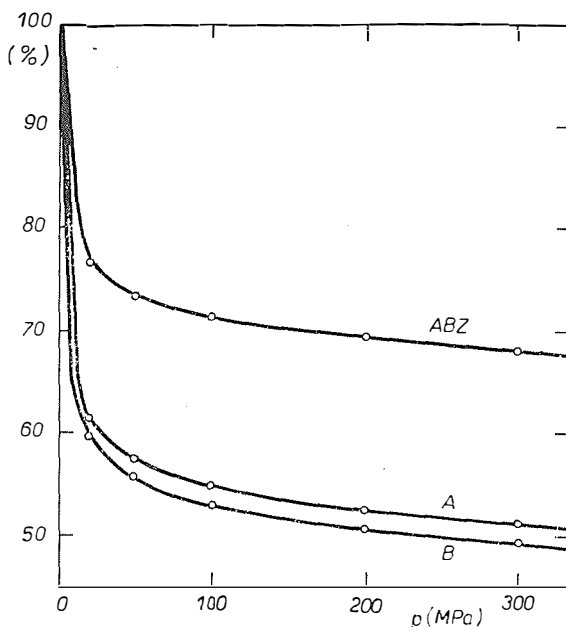


Obr. 1. BET výsledkov: BET pred lisovaním (c) v závislosti na lisovacom tlaku. *BET pred lisovaním.



Obr. 2. BET výsledkov: BET pred lisovaním (c) v závislosti na lisovacom tlaku (p) ——— matrix samotný. - - - - - zmesi: 40 % matrix + 60 % frakcia + 0,5—2 mm. matrix A: BET: $1,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, matrix B: BET: $0,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

hrubozrnných častíc kľzaním v matrixe bez jeho podstatného trieštenie. Pri tlakoch nad 50 MPa je prevládajúcim mechanizmom trieštenie matrixu pri zníženom stupni zhutnenia. Dôkazom je aj skutočnosť, že pri lisovaní zmesi konštantným tlakom s pribúdajúcim obsahom matrixu sleduje merný povrch výliskov približne stupeň trieštenia matrixu samotného (diagr. 7).



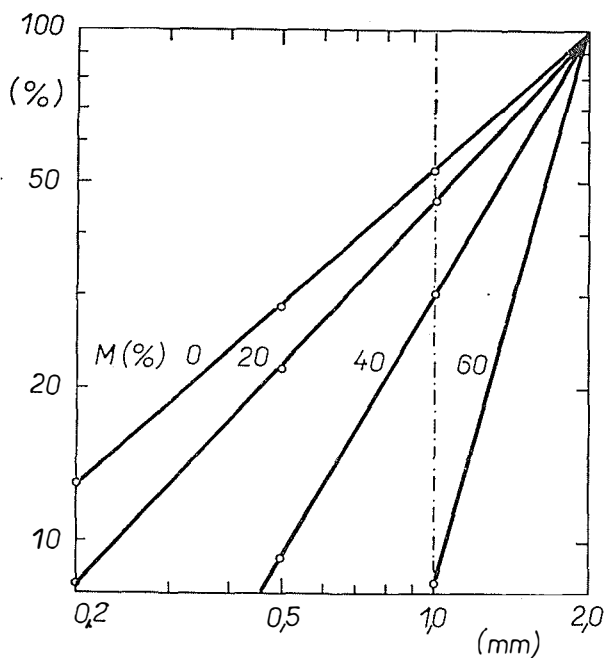
Obr. 3. Zmenšenie objemu matrixu A, B a zmesi 40 % matrixu s 60 % frakcie + 0,5—2 mm ABZ v závislosti na lisovacom tlaku (p) (100 % = objem pri 0,1 MPa z rovnice (1)).

Trieštenie hrubozrnných častíc v zmesiach s matrixom

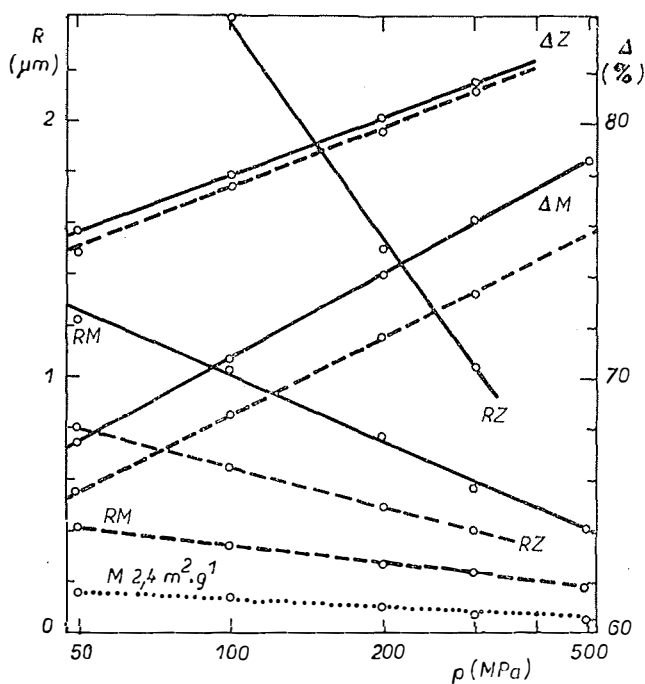
Tavená magnézia frakcie +1—2 mm a jej zmesi s matrixom sa zlisovali tlakom 100 MPa na telesá, ktoré sa bezprostredne po vylisovaní rozpojili. Zo sitového rozboru sa odvodila zrnitosť, ktorá vznikla z frakcie +1—2 mm pri rôznom obsahu matrixu. Výsledky meraní ukazujú, že stupeň trieštenia hrubozrnných častíc klesá s obsahom matrixu (diagr. 4). Výsledky môžu byť skreslené do tej miery, že úlomky niektorých hrubozrnných častíc sa vo výlisku nemuseli od seba oddeliť ani významne vzájomne posunúť. Dôkazom boli snímky z výliskov rozpílených a na-brúsených. Väčšina rozlomených častí uchováva málo zmenený pôvodný tvar. Rozrušenie hrubozrnných častíc a premiestnenie ich úlomkov z nich nie je významným činiteľom zhutňovania zmesi s matrixom.

Závislosť pórovitosti na vytváracom tlaku

Pri lisovaní vysokodisperzných práškov zo slinutej alebo tavenej magnézie ako aj zmesi s hrubozrnnými časticami sa pre závislosť pórovitosti na vytváracom tlaku potvrdila platnosť rovnice Berežného (diagr. 5, 6). Hutnosť výliskov pri



Obr. 4. Zrornosť vniklá z frakcie + 1—2 mm po zlisovaní tlakom 100 MPa v zmesi s matrixom M stanovená po rozpojení výtliskov.



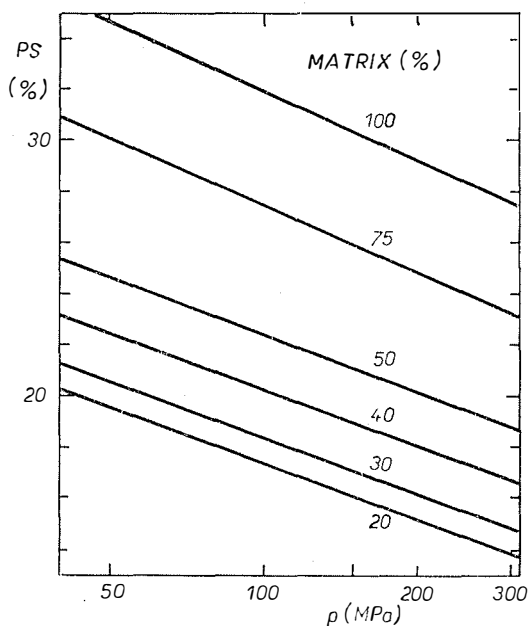
Obr. 5. Závislosť mediánov polomerov pórov (R) a hustoty (Δ) na lisovacom tlaku (p) Matrix A — B — „Z“ Telesá zo zmesi 40 % A, B a 60 % frakcie + 0,5—2 mm.
M: Teleso z matrixu s BET: $2,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

konštantnom tlaku závisí v prvom rade na hodnote konštanty a , v obvyklých dvojzložkových zmesiach na pomere hrubozrnných častíc k matrixu (tab. I, diagr. 6). So vzrastajúcim obsahom hrubozrnných častíc hodnota konštanty a klesá, súčasne však sa znižuje aj zlisovateľnosť zmesi vyjadrená v konštante b . Výsledne je výhodným obsah matrixu v rozpätí 20—40 %, ak je snahou získať výlisky vysokej hutnosti.

Tabulka I

Pórovitosti PS, konštanty a, b z rovnice (1), $p = 100 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$

Matrix (%)	a	b	a/b	PS (%)
100	52,0	9,91	5,25	31,8
75	45,0	8,80	5,11	27,6
50	37,3	7,48	4,99	22,6
40	34,8	7,31	4,76	20,3
30	32,9	7,31	4,50	18,3
20	31,9	7,31	4,36	17,5



Obr. 6. Pórovitosti výliskov (PS) v závislosti na lisovacom tlaku (p) (Hrubozrnná časť: + 1—3 mm)

Veľkosti a rozloženia pórov

Veľkosti a rozloženia pórov sa sledovali vo výliskoch pripravených z drobnozrnných materiálov, ako aj ich zmesí s hrubozrnnými časticami. Porozimetrické merania sa vykonali metódou vtlačania ortute do skúšobných telies. Z distribuč-

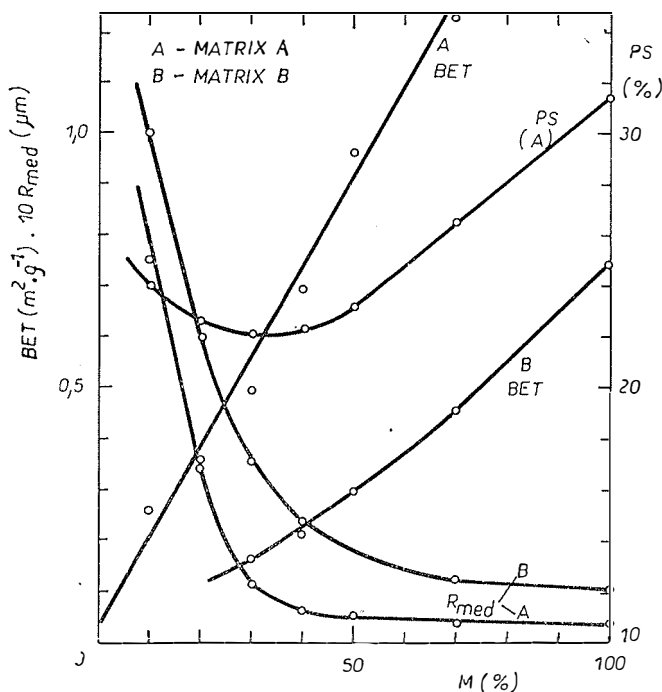
ných kriviek sa stanovili mediány ekvivalentných polomerov pórov. Ich závislosť na logaritme vytváracieho tlaku v grafickom znázornení bola priamkou pre všetky skúmané telesá. Vzťah možno vyjadriť rovnicou

$$R_{\text{med}} = a_1 - b_1 \log p. \quad (6)$$

Konštanta a_1 má hodnotu mediánu polomeru pórov po lisovaní jednotkovým tlakom a závisí najmä na stupni disperzity, veľkosti častíc, ich vzájomnom usporiadaní a mernom povrchu. Funkcia konštanty b_1 je obdobou konštanty b v Berežného rovnici (1) (diagr. 5).

V telesách zo zmesi matrixu s hrubozrnnými časticami v pomere 40 : 60 (diagr. 5) sú mediány polomerov pórov podstatne a výrazne väčšie ako v telesách pripravených zlisovaním matrixovej substancie samotnej bez prítomnosti hrubozrnných častíc. Ich úroveň však jednoznačne závisí na úrovni v telesách z matrixu samotného.

Na základe uvedených poznatkov sa stanovilo rozdelenie pórov v telesách pripravených zo zmesi matrixu s hrubozrnnými časticami v rôznom pomere. Zistilo sa, že veľkosti pórov závisia v podstate od pomeru matrixu k hrubozrnným časticám. S ich pribúdaním v okolí z matrixu sa póry zväčšujú najprv približne lineárne (diagr. 7) a mierne, avšak v oblasti, v ktorej sa dosahujú najnižšie pórovitosti, dochádza k náhlemu vzostupu ich veľkostí. Platí však, že pre každý pomer matrixu k hrubozrnným časticám závisí veľkosť pórov od stupňa disperzity matrixu.



Obr. 7. Povrchy BET, pórovitosť (PS), mediány ekvivalentných polomerov pórov (R_{med}) vo výtliskoch v závislosti na obsahu matrixu (M) v zmesi s hrubozrnnými časticami 0,5—2 mm (100 MPa).

ZÁVER

Трие́шение ча́стиц а их но́ве устроиа́ние је в́ызна́мным чини́телем в ме́ханизме лисова́ния дро́бнозр́нны́х мате́риалов з та́вене́й а́лебо слину́те́й магне́зие. Сту́пе́нь трие́шения за́виси́т од лисова́чиего тла́ку а од ме́рне́го по́врху лисова́не́й ла́ткы. В те́лесáх при́правене́́х з ме́гне́зие с ме́рным по́врхом $8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ не́бо́ло у́же трие́шение ча́стиц по́зоро́ване́. В зме́сиях о́сáху́ю́чих х́рубозр́нне ча́стице уло́же́не в дро́бнозр́нном мат́риxe са трие́щи́т х́ла́вне мат́риx а то по́дла́ же́го о́сáху а сту́пня́ дисперзита́. Х́рубозр́нне ча́стице о́ста́ва́ю́т в́а́жчи́ною в це́лост́и. По́ровито́сть в́ы́лско́в кле́са́т со звы́ш́у́ю́чим са лисова́чим тла́ком в с́ула́де с ро́вни́цоу Бе́ре́жне́го. Зи́сти́ло са, же́ обдо́бным спо́собо́м са зме́нш́у́ю́т ме́диáны еквивале́нтны́х по́ломе́ров по́ров. Це́лко́ва́ у́рове́нь ве́лкости́ по́ров во в́ы́лско́х в́зраста́т с при́бу́да́нием х́рубозр́нны́х ча́сти́ц в о́ко́л́и з мат́риxu а кле́са́т со звы́ш́у́ю́чим са сту́пном дисперзита́ мат́риxu.

Зи́сте́не по́знаткы ма́ю́т в́ы́зна́м в те́хноло́гии ба́зиче́́к ста́ви́в, в кото́рых с́у по́ры ч́и́м на́ме́нш́их ро́зме́ров жиáду́́е.

Literatúra

- [1] Kingery, W. D., *Ceramic Fabrication Processes*, 2, 235 str., Technology Press, N. York 1960.
- [2] Berežnoj, A. S., *Ogneupory*, str. 213 (1954).
- [3] Kainarski, I. S.: *Processy technologii ogneuporov*, 349 s., Metallurgia, Moskva 1969.
- [4] Mamykin, P. S., Strelov, K. K.: *Technologija ogneuporov*, 446 s., Naučno techničeskoje izdat. lit. po černoj i cvotn. metalurgii, Sverdlovsk 1959.
- [5] Konopický, K.: *Radex Rundsch.*, 141 (1948).
- [6] Konopický, K.: *Fer et aciers frités*, str. 121., Dunod, Paris 1951.
- [7] Vergnon, P.: *Revue int. des hautes temp. et des réfractaires*, 3, 399 (1966).
- [8] Staroň, J.: *Žiaruvzdorné materiály*, zborník VTS, Vysoké Tatry, jún 1970, str. 344.

ФОРМИРОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ОГНЕУПОРОВ ПРЕССОВАНИЕМ

Йозеф Староň

Научно-исследовательский институт огнеупоров, Братислава

Дробление частиц и их новое расположение являются важными факторами в механизме прессования мелкозернистых материалов из плавленной или спеченной магнезии. Степень дробления зависит от давления прессования и от удельной поверхности прессованного материала. В телах подготовленных из магнезии с удельной поверхностью $8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ уже не наблюдали дробление частиц. В смесях, содержащих крупнозернистые частицы расположенные в мелкозернистой матрице, раздробляется главным образом матрица в зависимости от содержания и степени дисперзии. Крупнозернистые частицы остаются преимущественно компактными. Пористость прессованных изделий понижается с повышающимся давлением прессования в соответствии с уравнением Бережного. Было определено, что медианы эквивалентных радиусов пор уменьшаются подобным способом. Общий уровень размеров пор в прессованных изделиях увеличивается с возрастанием крупнозернистых частиц в окружающей среде из матрицы и понижается с повышающейся степенью дисперсии матрицы.

Рис. 1. ВЕТ прессованных изделий [ВЕТ перед прессованием (с) в зависимости от давления прессования

+ (ВЕТ перед прессованием)]

Рис. 2. ВЕТ прессованных изделий [ВЕТ перед прессованием (с) в зависимости от давления прессования (р)]

— — — — матрица сама,

----- смеси: 40 % матрица + 60 % фракция + 0,5—2 мм,

ВЕТ: $1,2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (матрица А), ВЕТ: $0,4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (матрица В).

Рис. 3. Уменьшение объема матрицы А, В и смесей 40 % матрицы с 60 % фракции + 0,5—2 мм (АВЗ) в зависимости от давления прессования (р) (100 % = объем при 0,1 МПа по направлению (1)).

Рис. 4. Зернистость возникающая из фракции + 1—2 мм после прессования при давлении 100 МПа в смеси с матрицей М определена после разъединения прессованных изделий.

Рис. 5. Зависимость медиан радиусов пор (R) и плотности (Δ) от давления прессования (p). Матрица А В „Z“ Тела из смеси 40 % А, В и 60 % фракции + 0,5—2 мм. (М: Тело из матрицы с BET: $2,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Рис. 6. Пористость прессованных изделий (PS) в зависимости от давления прессования (p) (крупнозернистая часть: + 1—3 мм).

Рис. 7. Поверхности BET, пористость (PS), медианы эквивалентных радиусов пор (R_{med}) в прессованных изделиях в зависимости от содержания матрицы (М) в смеси с крупнозернистыми частицами 0,5—2 мм (100 МПа).

FORMING OF BASIC REFRACTORIES BY PRESSING

Josef Staroň

Refractories Research Institute, Bratislava

Scattering of particles and their new arrangement are important agents in the pressing mechanism of small-grained materials from melted and sintered magnesias. The degree of scattering depends on pressing pressure and surface of pressed material. Scattering of materials was not already observed in the bodies prepared from magnesia with the surface $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. In the mixtures containing coarse-grained particles placed in the small-grained matrix it is mainly matrix that is scattered according to its content and degree of dispersion. Coarse-grained particles remain mostly in the integral form. Porosity of pressed pieces falls with the increase of pressing pressure in accordance with Berežný equation. It was found, that medians of pores equivalent radii are decreasing in the similar way. Total level of pores sizes in the pressed pieces grows with the increase of coarse-grained particles in surroundings from matrix and it falls with the growing degree of matrix dispersion.

Fig. 1. BET of pressed pieces / BET before pressing (c) in dependence on pressing pressure (p) (+ BET before pressing).

Fig. 2. BET of pressed pieces / BET before pressing (c) in dependence on pressing pressure (p)

— — matrix alone ————— mixtures: 40 % matrix + 60 % fraction + 0,5—2 mm
BET: $1,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (matrix A) BET: $0,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (matrix B).

Fig. 3. Lowering of volumes of matrices A, B and mixtures 40 % of matrix with 60 % fraction + 0,5—2 mm (ABZ) in dependence on pressing pressure (p) (100 % = volume at 0,1 МПа from equation (1)).

Fig. 4. Grain size arising from fraction + 1—2 mm after pressing under pressure 100 МПа in mixture with matrix M determined after disjunction of pressed pieces.

Fig. 5. Dependence of medians of pores radii (R) and density on pressing pressure (p)

Matrix А В

“Z” Bodies from mixture 40 % A, B and 60 % fractions + 0,5—2 mm. (M: Body from matrix with BET: $2,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Fig. 6. Porosities of pressed pieces (PS) in dependence on pressing pressure (p) (Coarse-grained part: + 1—3 mm).

Fig. 7. Surfaces BET, porosity (PS), medians of equivalent pores radii (R_{med}) in pressed pieces in dependence on matrix content (M) in mixture with coarse-grained particles 0,5—2 mm (100 МПа).