



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

**DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO – TECHNICZNYCH**

DYSCYPLINA INŻYNIERIA CHEMICZNA

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

*Wykorzystanie uczenia maszynowego w ocenie zużycia się  
materiałów ogniotrwałych (typu MgO-C)*

Autor: Sebastian Tomasz Sado

Promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Jacek Szczerba  
Promotor pomocniczy: dr inż. Ilona Jastrzębska

Praca wykonana: Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Kraków, 2024

*Podziękowania*

*Składam serdeczne podziękowania  
dr inż. Wiesławowi Zelikowi  
za wzbudzenie pasji do materiałów ogniotrwałych,  
przekazywaną przez lata wiedzę  
oraz motywację do przygotowania niniejszej pracy*

*Dziękuję Promotorom niniejszej pracy  
prof. dr hab. inż. Jackowi Szczerbie  
oraz dr inż. Ilonie Jastrzębskiej  
za cenne uwagi, sugestie  
i prowadzenie w trakcie przygotowania rozprawy*

*Dziękuję Koleżankom i Kolegom  
z Centrum Badawczo-Rozwojowego  
Materiałów Ceramicznych Zakładów  
Magnezytowych „ROPCZYCE” S.A.  
za nieustanną, pomoc, wsparcie i życzliwość  
jaką wykazują w codziennej pracy*

*Dziękuję Zarządowi  
Zakładów Magnezytowych „ROPCZYCE” S.A.  
za umożliwienie realizacji niniejszej pracy  
z wykorzystaniem infrastruktury Zakładu*

## Spis treści

Wykaz skrótów i symboli .....	6
STRZESZCZENIE.....	8
Część literaturowa .....	11
1. Technologia produkcji stali .....	11
2. Materiały ogniotrwałe MgO-C.....	14
2.1. Charakterystyka materiałów MgO-C .....	14
2.2. Normy europejskie w klasyfikacji materiałów MgO-C .....	19
2.3. Technologia produkcji materiałów MgO-C .....	21
2.4. Główne czynniki korozyjne oddziałujące na materiały MgO-C .....	22
2.4.2. Korozja żużlowa.....	26
2.4.2.1. Żużle metalurgiczne .....	26
2.4.2.2. Rozpuszczalność MgO w żużlach stalowniczych .....	28
2.4.3. Wpływ nagłej zmiany temperatury na trwałość materiałów MgO-C.....	33
2.4.4. Oddziaływania mechaniczne.....	34
2.5. Strefowa zabudowa urządzeń cieplnych w zależności od występujących czynników korozyjnych .....	34
2.6. Metody badania odporności korozyjnej materiałów MgO-C.....	36
2.6.1. Przykłady badań odporności korozyjnej materiałów MgO-C.....	39
3. Uczenie maszynowe w technologii materiałów ogniotrwałych.....	44
3.1. Uczenie maszynowe jako podzbiór sztucznej inteligencji.....	45
3.2. Algorytmy uczenia maszynowego .....	46
3.3. Uczenie maszynowe w badaniach materiałów ogniotrwałych typu MgO-C .....	49
3.3.1. Uczenie maszynowe w badaniu kinetyki odwęglania materiałów MgO-C .....	49
3.3.2. Dobór ilości węgla w materiałach MgO-C z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych.....	50
3.3.3. Badanie odporności korozyjnej materiałów MgO-C z wykorzystaniem uczenia maszynowego.....	51
3.3.4. Badanie właściwości termomechanicznych materiałów MgO-C.....	52
3.3.5. Uczenie maszynowe w aplikacjach przemysłowych materiałów MgO-C .....	53
3.4. Użyteczność uczenia maszynowego w badaniach materiałów MgO-C.....	56
4. Podsumowanie części literaturowej .....	57
Część eksperymentalna .....	60
5. Cel pracy .....	60
5.1. Teza pracy.....	60

6.	Produkcja materiałów MgO-C i ich badania.....	61
6.1.	Charakterystyka surowców .....	61
6.2.	Modelowanie składu ziarnowego materiałów MgO-C wg Dingera–Funka.....	63
6.3.	Produkcja materiałów MgO-C .....	65
6.4.	Opis metod badawczych i obliczeniowych .....	67
6.4.2.	Badanie odporności korozyjnej wytworzonych materiałów MgO-C.....	70
6.4.3.	Testy statystyczne użyte do analizy wyników.....	72
6.4.4.	Metody uczenia maszynowego dla statystycznej klasyfikacji materiałów ze względu na ich parametry fizykochemiczne .....	74
6.4.4.1.	Metoda PCA .....	74
6.4.4.2.	Metoda PAM .....	76
6.4.4.3.	Metoda SOM .....	78
6.5.	Wyniki badań fizykochemicznych wytworzonych materiałów MgO-C .....	79
6.5.1.	Skład chemiczny materiałów .....	80
6.5.2.	Mikrostruktura materiałów.....	82
6.5.3.	Porowatość otwarta i gęstość pozorną materiałów .....	85
6.5.4.	Porowatość otwarta i gęstość pozorną materiałów po koksowaniu .....	88
6.5.5.	Odporność na odwęglanie w 900°C i 1100°C.....	91
6.6.	Analiza statystyczna uzyskanych wyników badań.....	95
7.	Testy korozji dynamicznej .....	99
7.1.	Założenia testów korozji dynamicznej.....	100
7.2.	Przygotowanie i charakterystyka żużli.....	101
7.3.	Rejestrowane temperatury testów korozyjnych .....	101
7.4.	Wyniki pomiarów stopnia korozyjnego zużycia materiałów .....	104
7.4.1.	Analiza wybranych próbek po testach korozyjnych .....	105
8.	Zastosowanie algorytmów uczenia maszynowego do klasyfikacji materiałów MgO-C	112
8.1.	Redukcja ilości zmiennych z wykorzystaniem PCA.....	113
8.2.	Klasyfikacja materiałów z wykorzystaniem PAM .....	116
8.3.	Klasyfikacja materiałów z wykorzystaniem SOM.....	119
8.3.1.	Obliczenia dla materiałów testowanych w korozyjnym Bloku I .....	120
8.3.2.	Obliczenia dla materiałów testowanych w korozyjnym Bloku II .....	123
8.3.3.	Obliczenia dla materiałów testowanych w korozyjnym Bloku III.....	126
8.3.4.	Obliczenia dla materiałów testowanych w korozyjnym Bloku IV .....	128
9.	Próba przemysłowa dla weryfikacji wyników działania algorytmów .....	131
9.1.	Produkcja wytypowanych materiałów MgO-C.....	131

9.2.	Zabudowa materiałów w kadziach głównych .....	132
9.3.	Warunki eksploatacyjne testowych kadzi głównych.....	135
9.3.1.	Podstawowe parametry metalurgiczne w zakresie obróbki pozapiecowej .....	137
9.3.1.1.	Rytmika pracy kadzi.....	139
9.3.1.2.	Produkowany asortyment stali .....	141
9.3.1.3.	Temperatura stali podczas spustu z pieca EAF .....	143
9.3.1.4.	Dodatki metalurgiczne wnoszące Si.....	144
9.3.1.5.	Parametry obróbki LF i VD.....	147
9.4.	Badania post mortem materiałów REC2 oraz REC4 .....	151
9.5.	Podsumowanie próby przemysłowej.....	155
10.	Podsumowanie i wnioski .....	157
Literatura	.....	159

## Wykaz skrótów i symboli

LF – piecokadź (ang. Ladle Furnace),

VD – próżniowe odgazowanie stali (ang. Vacuum Degassing),

VAD – próżniowe odgazowanie w piecokadzi (ang. Vacuum Arc Degassing),

VOD – próżniowe odwęglanie tlenem (ang. Vacuum Oxygen Decarburization),

RH – próżniowe odgazowanie stali metodą Ruhrstahl Heraeus,

EAF – elektryczny piec łukowy (ang. Electric Arc Furnace),

BOF – konwertor tlenowy (ang. Basic Oxygen Furnace),

% mas. – procentowy udział masowy,

$W_v$  – szybkość zużycia wyrażona jako objętość ubytku wyłożenia,

$K_{spec}$  – zbiór czynników kinetycznych charakterystycznych dla danego urządzenia,

$S_v$  – rozpuszczalność objętościowa danego tworzywa,

$rs$  – czynniki charakteryzujące mikrostrukturę tworzywa/powierzchnię żużla,

$ab$  – czynniki uwzględniające ablację,

$e$  – czynniki uwzględniające wpływ środowiska roboczego,

$B, B_1, B_2$  – wskaźniki zasadowości żużla,

$Q$  – jednostkowy wskaźnik transportu MgO z wyłożenia ogniotrwałego do żużla z jednostkowej powierzchni materiału [ $\text{kg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ ],

$D$  – współczynnik dyfuzji [ $\text{m}^2/\text{sec}$ ],

$d$  – grubość warstwy dyfuzyjnej na powierzchni kontaktu żużel – materiał ogniotrwały [m],

$S$  – powierzchnia materiału infiltrowanego przez żużel [ $\text{m}^2$ ],

$C_{MgO}^\infty$  – stężenie MgO przy którym żużel jest przez niego wysycony [% mas.],

$C_{MgO}$  – początkowe stężenie MgO w żużlu przed jego wysyceniem [% mas.],

$I_d$  – głębokość infiltracji,

$D_d$  – głębokość rozpuszczania materiału ogniotrwałego,

$H_{rs}$  – wysokość pozostałego medium korozyjnego,

$D_i$  – wyjściowa grubość próbki,

$D_m$  – reszkowa grubość próbki w miejscu kontaktu żużla, wyłożenia i atmosfery gorącej,

$D_c$  – wymiar próbki oddalony od miejsca najwyższego zużycia,

CPFT – skumulowana zawartość procentowa cząstek poniżej określonego wymiaru,  
D<sub>L</sub> – maksymalna wielkość ziarna [ $\mu\text{m}$ ],  
D<sub>S</sub> – minimalna wielkość ziarna [ $\mu\text{m}$ ],  
q – współczynnik rozkładu ziarnowego,  
y – początkowa grubość kształtki do testów korozyjnych [mm],  
y<sub>i</sub> – pozostała grubość kształtki po teście korozyjnym [mm],  
cr – wskaźnik korozyjnego zużycia materiału w teście korozyjnym [%],  
w – znormalizowany wskaźnik korozyjnego zużycia materiału w teście korozyjnym,  
PCA – analiza składowych głównych (ang. Principal Component Analysis),  
PAM – grupowanie wokół medoidów (ang. Partitioning Around Medoids),  
SOM – samoorganizujące mapy Kohonena (ang. Self-Organizing Maps),  
(AP) – porowatość otwarta [%],  
(BD) – gęstość pozorną [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ],  
(APk) – porowatość otwarta po koksowaniu [%],  
(BDk) – gęstość pozorną po koksowaniu [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ],  
(u1) – odporność na odwęglanie w temperaturze 900°C [%],  
(u2) – odporność na odwęglanie w 1100°C [%],  
(MgO) – zawartość MgO w materiałach [% mas.],  
(CS) – stosunek CaO/SiO<sub>2</sub> materiału MgO-C,  
(Up) – ciśnienie formowania [MPa],  
M – mediana,  
min – wartość minimalna,  
max – wartość maksymalna,  
P10 – percentyl 10, P90 – percentyl 90,  
sd – odchylenie standardowe,  
KG3\_37\_REC2 – Kadź nr 3 po odlaniu 37 wytopów, materiał MgO-C, receptura 2,  
KG8\_41\_REC4 – Kadź nr 8 po odlaniu 41 wytopów, materiał MgO-C receptura 4,  
KG8\_42\_REC2 – Kadź nr 8 po odlaniu 42 wytopów, materiał MgO-C, receptura 2,  
KG9\_38\_REC4 – Kadź nr 9 po odlaniu 38 wytopów, materiał MgO-C, receptura 4.

## STRZESZCZENIE

W pracy wykorzystano wybrane techniki uczenia maszynowego w celu selekcji materiałów ogniotrwałych MgO-C o zbliżonej odporności korozyjnej z różnych wariantów materiałowych do zastosowania w kadziach głównych dla procesu pozapiecowej obróbki stali. Przedmiotem pracy są materiały MgO-C zawierające różne kombinacje surowcowe pod względem spiekanych i topionych kruszyw magnezjowych z obecnością grafitu pochodzenia naturalnego jako surowca węglowego. Głównym celem pracy było zaprojektowanie i wytworzenie materiałów MgO-C a następnie selekcja wybranych wariantów o zbliżonej odporności korozyjnej przy zachowaniu optymalnego składu pod względem użytych w produkcji różnej klasy kruszyw spiekanych i topionych.

W części literaturowej pracy omówiono procesy zachodzące w kadzi głównej oraz podstawy technologii materiałów MgO-C. Podstawy te obejmują szczególnie zasady projektowania mas, prasowanie w celu uzyskania określonej gęstości wyprasek i obróbkę cieplną, wpływające na mikrostrukturę finalnych materiałów a zatem na ich właściwości użytkowe. Zdefiniowano główne czynniki wpływające na kontrolowane i przyspieszone zużywanie się materiałów MgO-C podczas eksploatacji w wysokich temperaturach. W tym świetle omówiono mechanizm utleniania węgla w materiałach MgO-C, korozję żużlową, czynniki związane z oddziaływaniem chemicznym, mechanicznym, działaniem temperatury i inne. Przedstawiono zasady zabudowy strefowej materiałów ogniotrwałych w kadziach głównych. Omówiono podstawowe grupy technik uczenia maszynowego oraz przykłady ich zastosowania w badaniu i projektowaniu materiałów MgO-C. Omówiono ograniczenia i korzyści wynikające ze stosowania uczenia maszynowego do oceny wyników badań i projektowania materiałów typu MgO-C.

W części eksperymentalnej zaprezentowano wyniki badań właściwości fizykochemicznych w tym odporności korozyjnej 20 wariantów materiałów MgO-C różniących się zawartością kruszywa magnezjowego topionego i spiekanego. Następnie wykorzystano nienadzorowane techniki uczenia maszynowego do wytypowania z grupy zaprojektowanych materiałów MgO-C wariantów o zbliżonych parametrach fizykochemicznych, w tym odporności korozyjnej. Obliczenia przeprowadzono dwutorowo:

- Wykorzystano analizę głównych składowych PCA (ang. Principal Component Analysis) do redukcji liczby zmiennych charakteryzujących parametry materiałów MgO-C. Nowe zmienne uzyskane po redukcji metodą PCA wykorzystano do

wskazania grup materiałów MgO-C o zbliżonych właściwościach bazując tylko na wynikach badań fizykochemicznych. W tym celu wykorzystano algorytm PAM (ang. Partitioning Around Medoids) wskazując porównywalne pod względem właściwości użytkowych materiały MgO-C.

- Uwzględniając wyniki badania odporności korozyjnej użyto metody bazującej na sztucznych sieciach neuronowych tj. samoorganizujących mapach Kohonena SOM (ang. Self-Organizing Maps) do wskazania materiałów MgO-C o potencjalnie podobnej odporności korozyjnej ale o różnej kompozycji surowcowej, tj. różnym sumarycznym udziale surowca spiekane i surowca topionego. Klasyfikacji tej dokonano w czterech blokach korozyjnych różnicowanych temperaturą w jakiej prowadzono testy oraz zasadowością użytych w testach żużli.

Na podstawie analiz z użyciem uczenia maszynowego wytypowano dwa warianty materiałów MgO-C o potencjalnie zbliżonej odporności korozyjnej ale różniące się zawartością magnezji topionej i magnezji spiekanej. Materiały te wyprodukowano w skali przemysłowej, następnie zainstalowano w strefie żużla czterech kadzi głównych w hucie stali, u jednego z klientów Zakładów Magnezytowych „ROPCZYCE” S.A. Celem aplikacji przemysłowej była weryfikacja poprawności działania algorytmów uczenia maszynowego pod względem możliwego zastąpienia części kruszywa topionego kruszywem spiekany w materiałach MgO-C bez istotnej utraty jego odporności korozyjnej.

Cząstkowe wyniki badań będące przedmiotem niniejszej pracy zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach z listy filadelfijskiej oraz były prezentowane na konferencjach międzynarodowych, w tym:

- S. Sado, I. Jastrzębska, W. Zelik, J. Szczerba, „Self-Organizing Maps as a tool to assess possible substitution of fused by sintered MgO aggregates in MgO-C refractories”, *Ceramics International*, 50 (9), Part A, s. 14996–15012, 2024.
- S. Sado, I. Jastrzębska, W. Zelik, J. Szczerba, „Current State of Application of Machine Learning for Investigation of MgO-C Refractories: A Review”, *Materials*, 16 (23), 7396, 2023.
- S. Sado, „Method of raw materials selection for production of the MgO-C bricks of comparable properties using PCA and K-Medoids”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 12 (2), s. 1242–1258, 2023.

- S. Sado, I. Jastrzębska, W. Zelik, J. Szczerba, „Application of machine learning in the assessment of the wear rate of MgO-C refractory materials dedicated for steel industry”, *Unified International Technical Conference on Refractories: 18<sup>th</sup> Biennial Worldwide Congress on Refractories*, wrzesień 2023, Niemcy, Frankfurt, referat ustny.
- S. Sado, W. Zelik, „Use of selected machine learning techniques to find the optimal composition of MgO-C materials depending on heat devices exploitation parameters”, *XX Międzynarodowa Konferencja Naukowo–Techniczna „Materiały Ogniotrwale, wytwarzanie, metody badań, stosowanie”*, 24–26 Maj 2023, Wisła–Jawornik, Polska, referat ustny.
- S. Sado, „Use of computational techniques to select raw material composition of MgO-C materials for providing the optimal corrosion resistance”, *6<sup>th</sup> International Postgraduates Seminar on Refractories*, 22–24 Maj 2023, Wuhan, Chiny, referat ustny.

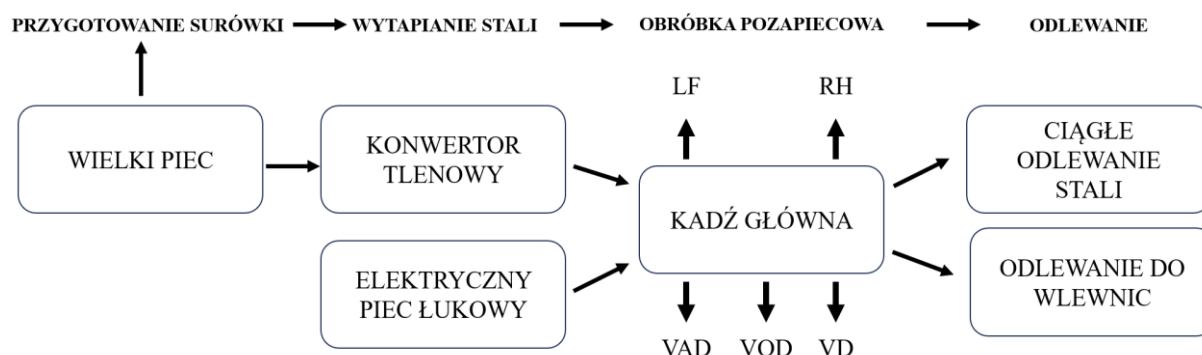
# Część literaturowa

## 1. Technologia produkcji stali

Produkcja stali realizowana jest w dwóch typach stalowni tj. konwertorowej oraz elektrycznej [1–3]. W konwertorze tlenowym oraz piecu elektrycznym realizowany jest proces wytapiania stali w celu uzyskania ciekłego wsadu do dalszej obróbki. W początkowym etapie w konwertorze tlenowym przetwarzana jest surówka uzyskana z wielkiego pieca, natomiast w piecu elektrycznym wsadem do pieca jest głównie złom stalowy. Po etapie wytapiania stali realizowany jest dalszy etap obróbki w kadziach głównych określany jako pozapiecowa obróbka stali (ang. secondary metallurgy) [1–3]. Rosnące wymagania jakościowe względem producentów stali sprawiły, że można wyróżnić trzy uniwersalne etapy produkcji stali [1–3]:

- wytapianie wsadu z odwęglaniem i odfosforowaniem w konwertorze tlenowym lub elektrycznym piecu łukowym,
- rafinacja stali po spuszcie z konwertora tlenowego lub pieca elektrycznego w urządzeniach pozapiecowej obróbki stali (kadzie główne) do ustalenia pożądanego składu chemicznego i temperatury,
- odlewanie stali metodą ciągłą lub odlewanie do wlewnic.

Uproszczony schemat produkcji stali przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Uproszczony schemat produkcji stali. Opracowano na podstawie [1–3];

LF – piecokadz (ang. Ladle Furnace), RH – próżniowe odgazowanie stali metodą Ruhrstahl Heraeus, VAD – próżniowe odgazowanie w piecokadzi (ang. Vacuum Arc Degassing), VOD – próżniowe odwęglanie tlenem (ang. Vacuum Oxygen Decarburization), VD – próżniowe odgazowanie stali (ang. Vacuum Degassing).

Z punktu widzenia niniejszej pracy istotny jest etap pozapiecowej obróbki stali, w której wykorzystuje się kadzie główne wyłożone materiałami MgO-C. Główne cele obróbki pozapiecowej to:

- zmniejszenie zawartości siarki, fosforu oraz gazów w kąpeli metalowej,
- ujednorodnienie składu chemicznego oraz temperatury stali,
- osiągnięcie ściśle określonego składu chemicznego stali,
- poprawa czystości stali poprzez usunięcie niepożądanych wtrąceń metalicznych,
- modyfikacja pozostałych wtrąceń niemetalicznych.

W procesie obróbki pozapiecowej dla usunięcia pierwiastków takich jak węgiel, siarka, fosfor, tlen, azot czy wodór decydującą rolę odgrywają reakcje a-e [1–3]:

- a. metal – żużel, podczas obróbki stali żużlem syntetycznym bądź wdmuchiwanie stałych reagentów żużlotwórczych,
- b. metal – gaz, przy obniżonym ciśnieniu np. podczas obróbki próżniowej,
- c. metal – gaz, przy przedmuchiwanie stali gazami obojętymi,
- d. metal – wyłożenie ogniotrwałe,
- e. reakcje wtórne, prowadzące do ponownego wzrostu zawartości usuwanych wcześniej pierwiastków w kąpeli metalowej.

Proces pozapiecowej obróbki stali rozpoczyna się już podczas spustu stali z pieca elektrycznego lub konwertora tlenowego do kadzi głównej. Na tym etapie, w zależności od założonej technologii, dodawane są dodatki odtleniające stal np. aluminium w formie sztabek, FeSi, FeSiMn czy SiC. Często praktyką jest również dodawanie wapna na etapie spustu stali celem inicjacji odsiarczania oraz innych dodatków np. nawęglaczy czy dolomitu. Po spuście stali, celem jej homogenizacji oraz transportu do żużła utlenionych składników pochodzących z żelazostopów i dodatków metalurgicznych, uruchamiany jest przepływ gazu przez kształtkę gazoporzepruszczalną zainstalowaną w dnie kadzi. W praktyce najczęściej stosuje się wdmuchiwanie gazu obojętnego jakim jest argon (Ar). Jest to pierwszy etap, podczas którego wstępnie kształtowany jest żużel kadziowy o niskiej zasadowości.

Po spuście stali z pieca łukowego lub konwertora kadź transportowana jest na odpowiednie stanowisko obróbki pozapiecowej, najczęściej do tzw. pieca kadziowego LF (ang. Ladle Furnace). Przez cały proces obróbki stali (od spustu z pieca lub konwertora do zakończenia obróbki pozapiecowej i transportu kadzi na stanowisko odlewania) do kąpeli

dodawane są metale, stopy, nawęglacze, dodatki modyfikujące np. drut rdzeniowy CaSi, FeV, FeB, C i inne.

W zależności od realizowanej w stalowniach technologii, w celu usprawnienia procesu rafinacji stali, stosowane są rozmaite stanowiska pomocnicze wykorzystujące kadź główną. Najpopularniejsze procesy pozapiecowej obróbki stali to:

- Proces kadziowy LF (ang. Ladle Furnace), realizowany w tzw. piecu kadziowym wyposażonym w elektrody grafitowe podobnie jak w piecu elektrycznym, jednak o mniejszej mocy. Aktualnie jest to najczęściej stosowany sposób obróbki stali węglowych i niskostopowych z możliwością ogrzewania stopu łukiem elektrycznym. Realizowany z aktywnym udziałem żużla oraz ciągłym dmuchem Ar przez kształtkę gazoprzepuszczalną dla wspomagania odtleniania i odsiarczania stali. W procesie tym realizowana jest modyfikacja składu stali poprzez wprowadzanie dodatków stopowych, odtleniaczy i dodatków modyfikujących.
- Proces próżniowego odgazowania VD (ang. Vacuum Degassing) opracowany dla efektywnego obniżenia zawartości wodoru, azotu, siarki a także tlenu w kąpeli metalowej. Proces odbywa się poprzez umieszczenie kadzi głównej w specjalnej komorze próżniowej. Ważnym elementem procesu jest cyrkulacyjny ruch stali zmieniający warunki transportu masy w obrębie kąpeli metalowej. Przed transportem kadzi na stanowisko obróbki VD stal jest doprowadzana do stanu przegrzania. Przegrzanie stali jest konieczne w celu kompensacji strat ciepła do jakich dochodzi podczas właściwego procesu VD.
- Proces VAD (ang. Vacuum Arc Degassing) to proces łączący w sobie elementy LF oraz VD w kombinowanym urządzeniu, gdzie zintegrowana jest ze sobą stacja LF oraz komora próżniowa. W urządzeniu tym możliwe jest osiągnięcie niskich poziomów wodoru, azotu i tlenu w kąpeli stalowej dzięki zastosowaniu próżni wytwarzanej przy użyciu pompy strumieniowej. Niskie zawartości siarki w kąpeli osiąga się dzięki zastosowaniu żużli syntetycznych oraz intensyfikacji cyrkulacyjnego ruchu stali wywołanego przez dmuch Ar przez kształtkę gazoprzepuszczalną z dna kadzi.
- Proces VOD (ang. Vacuum Oxygen Decarburization) jest procesem podobnym do procesu VAD z tą różnicą, że podczas procesu VOD następuje dmuch tlenem przez lancę umieszczoną w kopule urządzenia. Proces VOD stosowany jest w przypadku odpornych na korozję stali stopowych. Próżnia w połączeniu z iniekcją tlenu

gwarantuje osiągnięcie bardzo niskich poziomów węgla przy niewielkich stratach chromu w stalach wysokochromowych bądź chromo–niklowych podczas świeżenia.

- Proces RH (Ruhrstahl Heraeus) to proces tzw. obiegowego odgazowania stali. Realizowany jest w specjalnej instalacji zanurzeniowej, gdzie w kadzi głównej zanurzane są dwa ceramiczno – metalowe króćce, tj. ssący i opadowy. Poprzez króciec ssący metal wpływa do komory próżniowej RH, po czym króćcem opadowym spuszcza się do kadzi. Metoda zapewnia bardzo efektywne usuwanie wodoru i azotu ze stali. Homogenizacja stali jest intensyfikowana poprzez dmuch Ar przez specjalne rurki znajdujące się w panczerzu króćców. Dzięki zastosowaniu procesu RH możliwe jest także uzyskanie stali o bardzo niskim poziomie węgla.

## **2. Materiały ogniotrwałe MgO-C**

Materiały ogniotrwałe magnezjowo–węglowe (MgO-C) to niewypalane, ceramiczne materiały zasadowe, stosowane jako wyłożenia urządzeń cieplnych w przemyśle żelaza i stali. Materiały te instalowane są jako wymurówki elektrycznych pieców łukowych (ang. EAF – Electric Arc Furnace), konwertorów tlenowych (ang. BOF – Basic Oxygen Furnace) oraz kadzi głównych pracujących w temperaturach 1600°C i wyższych [4].

Światowa produkcja materiałów ogniotrwałych sięga ok. 35–40 milionów ton rocznie [5]. Finalna ilość wyprodukowanych materiałów zależy głównie od popytu w przemyśle żelaza i stali, który odpowiada za 70% całkowitego zapotrzebowania na materiały ogniotrwałe [5]. Zapotrzebowanie to jest zatem uzależnione od aktualnej koniunktury w przemyśle stalowym. Licząc od roku 2000 do roku 2022 ilość produkowanej rocznie stali surowej na świecie wzrosła z 850 milionów ton aż do 1885 milionów ton tj. o ok. 220% [6], co ma bezpośrednie przełożenie na ilość zużywanych materiałów ogniotrwałych MgO-C.

### **2.1. Charakterystyka materiałów MgO-C**

Głównym składnikiem materiałów magnezjowo–węglowych stanowiącym najczęściej 80-90% udziału masowego receptur jest magnezja (MgO) [7-10]. Drugim podstawowym składnikiem tych materiałów jest węgiel (C). Obecność węgla w materiałach sprawia, że materiały MgO-C nie są wypalane w trakcie procesu produkcji z uwagi na jego wysoką podatność na utlenianie. Materiały te zalicza się zatem do grupy materiałów ogniotrwałych formowanych, niewypalanych.

Jako źródło MgO w wysokojakościowych materiałach ogniotrwałych stosowana jest magnezja topiona otrzymywana poprzez topienie surowców magnezjowych w elektrycznych piecach łukowych w temperaturze powyżej 2800°C. W wielu aplikacjach stosowana jest również magnezja spiekana otrzymywana na drodze jedno- lub dwustopniowego wypalania naturalnego magnezytu w piecach szybowych lub obrotowych w temperaturach ok. 1600 – 2000°C [8]. Rzadziej stosuje się magnezję z wody morskiej otrzymywaną poprzez wysokotemperaturową obróbkę wodorotlenku magnezu (piece szybowe lub obrotowe, temperatura powyżej 1800°C) powstałego w wyniku reakcji  $MgCl_2$  obecnego w wodzie morskiej z  $Ca(OH)_2$  [7–10]. Inne źródła MgO to np. solanki czy wody kopalniane, gdzie znana jest technologia strącania  $Mg(OH)_2$ , który po wyprażeniu jest źródłem MgO. Strącanie  $Mg(OH)_2$  prowadzi się z wykorzystaniem wody amoniakalnej, prażonego dolomitu, wapna palonego, mleka dolomitowego lub mleka wapiennego. Przykładem takiej technologii jest sposób otrzymywania wodorotlenku magnezu z wód kopalnianych chroniony patentami nr 240337 i nr 238097 [11–13], opracowanymi przy współpracy Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, Zakładów Magnezytowych ROPCZYCE S.A. i Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Podstawowe parametry fizykochemiczne najczęściej wykorzystywanych surowców magnezjowych zestawiono w tab. 1.

Tab. 1. Podstawowe parametry surowców magnezjowych, na podstawie [10].

Główne źródło surowca	Typ magnezji	Analiza chemiczna XRF, % mas.						d, g·cm <sup>-3</sup>	P, %	dc, μm
		MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
<b>Magnezja spiekana z naturalnego magnezytu</b>	Drobnokrystaliczna	88 –97	< 1,0	0,4 – 8,0	0,4 – 8,0	0,3 –5,0	< 0,06	3,15–3,42	3,0 –10,0	60 –100
	Grubokrystaliczna	93 –98	< 0,4	< 0,4	1,0 – 4,0	0,3 –5,0	< 0,01	3,35–3,46	1,0 – 5,0	80 –200
<b>Magnezja syntetyczna</b>	Z wody morskiej	91 –99	< 0,5	< 2,0	0,3 – 4,0	0,2 –3,0	0,01 – 0,03	3,20–3,46	1,0 – 6,0	80 –170
	Z solanek	97 –99	< 0,2	< 0,6	0,5–2,3	< 0,7	< 0,03	3,40–3,46	1,0 – 2,0	80 –120
<b>Magnezja topiona</b>	Różnorodne źródła	96 –99	< 0,3	< 0,8	< 2,5	< 0,8	< 0,02	3,50–3,54	< 1,0	400 –2000

d – gęstość pozorna surowca, P – porowatość otwarta surowca, dc – średnia średnica kryształów peryklazu

Podstawowe czynniki determinujące jakość surowców magnezjowych to m.in. [7–10]:

- stosunek masowy  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , który jak podaje Routschka [10] dla materiałów stosowanych w przemyśle żelaza i stali powinien być wyższy niż 2,0. Stosunek ten w głównej mierze determinuje rodzaj faz (nisko- i wysokotopliwych) towarzyszących  $\text{MgO}$  w składzie fazowym materiału oraz temperaturę powstawania pierwszej kropli fazy ciekłej w punktach zeroziennych podczas obróbki wysokotemperaturowej materiałów,
- zawartość  $\text{B}_2\text{O}_3$ , która powinna być możliwie jak najniższa, przy jednocześnie jak najniższej zawartości tlenków  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , co minimalizuje ilość powstającej fazy ciekłej wynikającej przede wszystkim z obecności niskotopliwych faz podczas ekspozycji materiałów na wysoką temperaturę [7–10],
- wielkość kryształów peryklazu, która powinna być możliwie największa, dzięki czemu zmniejsza się ilość i powierzchnia granic międzyziarnowych, co skutecznie ogranicza szybkość rozpuszczania fazy głównej i faz towarzyszących w materiale  $\text{MgO-C}$  przez infiltrację ciekłego żużla, a zatem prowadzi do poprawy ich odporności korozyjnej [7–10].

Źródłem węgla w materiałach  $\text{MgO-C}$  jest przede wszystkim grafit płatkowy jako drugi po magnezji kluczowy surowiec. Grafit płatkowy zawiera w zależności od źródła pochodzenia około 86 – 99% C, przy czym najczęściej stosowane są grafity o zawartości 92 – 96% C [10]. Główni dostawcy grafitu płatkowego zlokalizowani są w Chinach (66% rynku), Brazylii (13% rynku) oraz Indiach (10% rynku) [14]. Grafity w zależności od klasy cechują się uziarnieniem od 140  $\mu\text{m}$  do 1140  $\mu\text{m}$  [14]. Główną zaletą grafitu jest jego hydrofobowy charakter i brak zwilżalności przez ciekłe żużle i stal [7–10, 14].

Równomiernie rozproszenie grafitu płatkowego w osnowie materiału  $\text{MgO-C}$  wpływa na przewodnictwo cieplne materiału  $\text{MgO-C}$ . Niski współczynnik rozszerzalności cieplnej ( $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) i wysoki współczynnik przewodności cieplnej grafitu ( $\lambda = 50-150 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ) pozwalają minimalizować naprężenia cieplne związane z nagłymi zmianami temperatur powstającymi podczas wysokotemperaturowej eksploatacji materiałów  $\text{MgO-C}$  [8]. Dzięki temu, mimo wysokiej wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej  $\text{MgO}$ , możliwe jest nadanie materiałom  $\text{MgO-C}$  odpowiedniej odporności na nagłe zmiany temperatury. W technologii materiałów  $\text{MgO-C}$  dodatkowym źródłem węgla jest sadza termiczna czy pak stały, które pozwalają osiągnąć odpowiedni stopień zagęszczenia materiału podczas prasowania.

Jako lepiszcze w produkcji materiałów MgO-C stosowane są żywica fenolowo–formaldehydowa lub ciekły pak węglowy [10]. Pak węglowy jest lepłą mieszaniną węglowodorów aromatycznych powstającą podczas destylacji smoły. Aktualnie stosowane paki z uwagi na obecność węglowodorów aromatycznych są ściśle kontrolowane w zakresie zawartości wolnego fenolu oraz benzo(a)pirenu. Główną zaletą stosowania paku węglowego jest jego zdolność do grafityzacji podczas obróbki wysokotemperaturowej materiału MgO-C. Dzięki grafityzacji materiały wiązane pakiem węglowym cechuje wyższa odporność na utlenianie węgla oraz wyższa odporność na działanie naprężeń cieplnych [10].

W przypadku żywic fenolowo–formaldehydowych ich główną zaletą jest dobra zwilżalność dla płatków grafitu, silny efekt termoutwardzania, ułatwienie prasowania mas i bardziej ekologiczny charakter w stosunku do paków węglowych [15–16]. Żywice można podzielić na dwie grupy [8, 10], tj. żywice termoutwardzalne (rezolowe) oraz żywice termoplastyczne (novolakowe). Żywice rezolowe są mieszaniną fenolu i formaldehydu w proporcjach 1:1 lub 1:3. Żywice rezolowe są cieczą, która jest samoutwardzalna w temperaturze powyżej 100°C i mogą być używane bezpośrednio jako lepiszcze. Żywice novolakowe to mieszanina fenolu i formaldehydu w proporcjach 1:0,4 bądź 1:0,9, które w temperaturze pokojowej są ciałem stałym [8–10]. Stosowanie żywicy novolakowej wymaga zastosowania utwardzacza, zazwyczaj z grupy heksametyloamin [10]. Stosowane są również żywice proszkowe, stanowiące zmieloną żywicą novolakową z dodatkiem utwardzacza. Zestawienie takiej żywicy z żywicą ciekłą pozwala na uzyskanie odpowiednich parametrów materiałów ogniotrwałych, przede wszystkim pożądanej wytrzymałości mechanicznej [10].


W technologii materiałów ogniotrwałych MgO-C celem ograniczenia intensywności utleniania węgla dodawanego głównie w postaci grafitu płatkowego stosowane są tzw. antyutleniacze będące dodatkami metalicznymi bądź niemetalicznymi. Do najpowszechniej stosowanych dodatków zalicza się glin metaliczny (Al), krzem (Si), stop magnezowo–glinowy (MgAl), węglik boru ( $B_4C$ ) i węglik krzemu (SiC) [8, 17–27]. Glin metaliczny reaguje z węglem zawartym w materiałach w temperaturze ok. 660–700°C [9,10] tworząc *in situ* węglik glinu  $Al_4C_3$ . W wyniku tej reakcji dochodzi do uszczelnienia materiału poprzez wypełnienie porów, co utrudnia infiltrację gazów do wnętrza materiału MgO-C. Dodatkowo, obecność  $Al_4C_3$  prowadzi do znaczącego wzrostu wytrzymałości materiałów na gorąco. W wyższych temperaturach ok. 1200°C [24] w materiałach z glinem metalicznym syntezowany *in situ* jest także spinel  $MgAl_2O_4$ , czemu towarzyszy wzrost objętości, wypełnienie porów i uszczelnienie materiału. W materiałach z dodatkiem krzemu metalicznego w reakcji z węglem tworzą się

whiskery SiC szczelnie wypełniające pory materiału [10, 19, 24]. Ponadto, SiC ulega utlenieniu do SiO<sub>2</sub>, który z kolei reaguje z MgO z materiału tworząc forsteryt (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) stanowiący barierę dla wnikania gazów. Dodatek B<sub>4</sub>C poprawia odporność na utlenianie węgla. W reakcji z CO powstającym na skutek utleniania węgla B<sub>4</sub>C ulega utlenieniu do B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, który reagując z MgO tworzy niskotopliwy związek 3MgO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o inkongruentnym punkcie topienia w 1312°C [10,18,24]. Powstająca faza ciekła wypełnia pory materiału blokując dostęp tlenu, a tym samym ogranicza dalsze utlenianie węgla w materiale. Dodatek B<sub>4</sub>C przyczynia się do poprawy odporności na utlenianie, choć obecność fazy ciekłej może przyczynić się do obniżenia odporności korozyjnej i wytrzymałości mechanicznej materiału w wysokich temperaturach. W praktyce przemysłowej dodatek B<sub>4</sub>C nie przekracza 0,5% mas., nie wpływając znacząco na obniżenie jakości materiałów MgO-C, niemniej jednak ilość dodatku B<sub>4</sub>C powinna być ściśle kontrolowana i uzupełniona innymi dodatkami metalicznymi np. Al [10,18,24]. Do niestandardowych i rzadko stosowanych dodatków przeciwdziałających utlenianiu węgla zalicza się metaliczne żelaza (Fe), węglík chromu (Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>) czy Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub> [28 – 30].


## 2.2. Normy europejskie w klasyfikacji materiałów MgO-C

Zgodnie z przyjętymi normami polskimi, zunifikowanymi z normami europejskimi, materiały ogniotrwale magnezjowo-węglowe zaliczyć można do dwóch grup w obrębie ogniotrwałych materiałów formowanych zwartych [31]:

- materiały zasadowe zawierające poniżej 7% mas. węgla resztkowego (wg PN-EN ISO 10081-2:2005); oznaczenie materiałów powinno zawierać kryteria klasyfikacyjne, w tym: typ produktu, grupę, rodzaj surowca, typ wiązania. Przykład karty charakterystyki materiału MgO-C z zawartością węgla resztkowego poniżej 7% mas. przedstawiono na rys. 2,
- materiały zasadowe zawierające od 7% mas. do 50% mas. węgla resztkowego (wg PN-EN ISO 10081-3:2005); klasyfikacja dokonywana jest z podziałem na typ materiału na podstawie zawartości MgO i C. Materiały magnezjowo-węglowe oznaczone są symbolem MC z podaniem zawartości MgO (min. 80% mas.) i zawartości węgla resztkowego od 7% mas. do 50% mas. Również dla tej grupy należy podać typ produktu, grupę, rodzaj surowca i typ wiązania. Przykład karty charakterystyki materiału MgO-C z zawartością węgla resztkowego poniżej 7% mas. przedstawiono na rys. 3.

		<b>Zakłady Magnezytowe "ROPCZYCE" S.A.</b> <b>KARTA PRODUKTU</b> <b>Carmag MWH703U</b>	
<b>RODZAJ WYROBU:</b>	formowany		
<b>TYP WYROBU:</b>	magnezjowy		
<b>KLASYFIKACJA:</b>	M 95 według normy PN-EN ISO 10081-2		
<b>SUROWCE GŁÓWNE:</b>	magnezyt topiony		
<b>TYP WIĄZANIA:</b>	chemiczne		
<b>OBRÓBKA DODATKOWA:</b>	ulepszanie		
<b>CHARAKTERYSTYKA:</b>			
Wyroby magnezjowo-węglowe o podwyższonej odporności na oddziaływania mechaniczne, ulepszone cieplnie			
<b>GŁÓWNE ZASTOSOWANIE:</b>			
Przemysł stalowy - kadzie główne w produkcji stali niskowęglowych			
<b>WŁASNOŚCI:</b>		Wartości typowe	
Porowatość otwarta	4,0	%	PN-EN 993-1
Gęstość pozorną	3,10	g/cm <sup>3</sup>	PN-EN 993-1
Wytrzymałość na ściskanie	40	MPa	PN-ISO 10059-1
Porowatość otwarta po koksowaniu w 980°C/2h	9,0	%	PN-EN 993-1/PN-EN 993-3
Gęstość pozorną po koksowaniu w 980°C/2h	3,08	g/cm <sup>3</sup>	PN-EN 993-1/PN-EN 993-3
Wytrzymałość na ściskanie po koksowaniu w 980°C/2h	30	MPa	PN-ISO10059-1/PN-EN 993-3
Zawartość węgla całkowitego	4,00	%	HFF-IR Leco CS300
<b>SKŁAD CHEMICZNY:</b>			
MgO w części magnezjowej	97,0	%	XRF - X'Unique II
CaO w części magnezjowej	1,6	%	XRF - X'Unique II
SiO <sub>2</sub> w części magnezjowej	0,7	%	XRF - X'Unique II
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w części magnezjowej	0,5	%	XRF - X'Unique II
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w części magnezjowej	0,2	%	XRF - X'Unique II
Wyroby produkowane są z zastosowaniem paków o niskiej zawartości B/a/p			

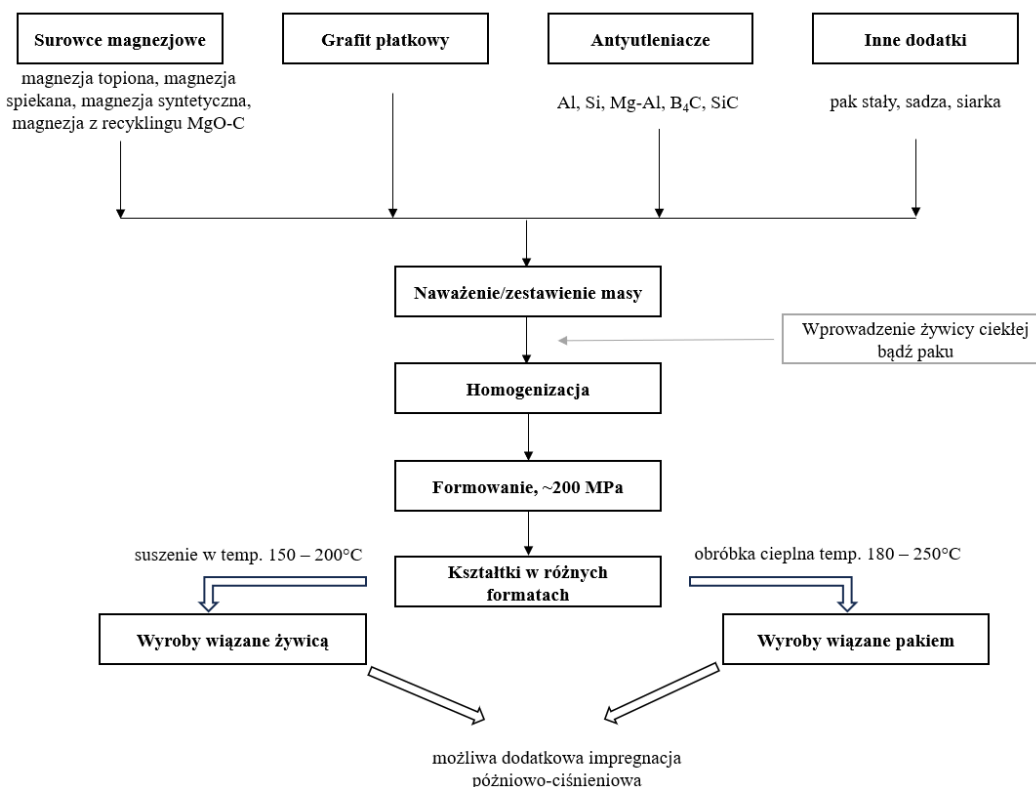
Rys. 2. Karta produktu Carmag MWH703U klasyfikowanego wg PN-EN ISO 10081-2. Materiały z bazy Zakładów Magnezytowych „ROPCZYCE” S.A.

		<b>Zakłady Magnezytowe "ROPCZYCE" S.A.</b> <b>KARTA PRODUKTU</b> <b>Carmag MPL854</b>	
<b>RODZAJ WYROBU:</b>	formowany		
<b>TYP WYROBU:</b>	magnezjowo - węglowe		
<b>KLASYFIKACJA:</b>	MC 95/15 według normy PN-EN ISO 10081-3		
<b>SUROWCE GŁÓWNE:</b>	magnezyt topiony, grafit		
<b>TYP WIĄZANIA:</b>	chemiczne		
<b>WŁASNOŚCI:</b>			
		Wartości typowe	
Porowatość otwarta	3,0	%	PN-EN 993-1
Gęstość pozorną	2,97	g/cm <sup>3</sup>	PN-EN 993-1
Wytrzymałość na ściskanie	30	MPa	PN-ISO 10059-1
Porowatość otwarta po koksowaniu w 980°C/2h	8,5	%	PN-EN 993-1/PN-EN 993-3
Gęstość pozorną po koksowaniu w 980°C/2h	2,92	g/cm <sup>3</sup>	PN-EN 993-1/PN-EN 993-3
Wytrzymałość na ściskanie po koksowaniu w 980°C/2h	25	MPa	PN-ISO10059-1/PN-EN 993-3
Przewodność cieplna 800°C	6,50	W/mK	PN-EN 993-14,15
Zawartość węgla całkowitego	15,00	%	HFF-IR Leco CS300
<b>SKŁAD CHEMICZNY:</b>			
MgO w części magnezjowej	97,5	%	XRF - X'Unique II
CaO w części magnezjowej	1,4	%	XRF - X'Unique II
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w części magnezjowej	0,5	%	XRF - X'Unique II
SiO <sub>2</sub> w części magnezjowej	0,5	%	XRF - X'Unique II
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w części magnezjowej	0,1	%	XRF - X'Unique II

Rys. 3. Karta produktu Carmag MPL854 klasyfikowanego wg PN-EN ISO 10081-3. Materiały z bazy Zakładów Magnezytowych „ROPCZYCE” S.A.

### 2.3. Technologia produkcji materiałów MgO-C

Uproszczony schemat technologiczny produkcji materiałów MgO-C [7–10] przedstawiono na rys. 4. Podczas produkcji materiałów MgO-C wyselekcjonowane surowce są naważane i mieszane w mieszarkach intensywnego mieszania typu Eirich. W przypadku produkcji materiałów wiązanych pakiem węglowym homogenizację składników prowadzi się w temperaturach 130-170°C [10]. Homogenizacja mas przeznaczonych do produkcji materiałów wiązanych żywicą przebiega zazwyczaj w temperaturach 20-40°C [10]. Po homogenizacji masa jest formowana z wykorzystaniem pras hydraulicznych o nacisku jednoosiowym, pras ciernych lub pras izostatycznych (zastosowania specjalne) [7–10]. Dodatkowo, prasowanie materiałów najwyższej jakości prowadzi się w próżni [10]. Po procesie formowania materiały wiązane pakiem przechodzą obróbkę cieplną w temperaturach 250-350°C celem usunięcia lotnych substancji szkodliwych, osiągnięcia odpowiedniej wytrzymałości oraz polimeryzacji wiązania [10]. Produkcja z zastosowaniem żywicy ciekłej wymaga obróbki cieplnej w temperaturze 150-200°C, podczas której dochodzi do uwolnienia związków organicznych oraz sieciowania żywicy [10]. Wiązanie żywiczne może być dodatkowo wzmocniane poprzez stosowanie żywicy proszkowej [10].



Rys. 4. Schemat technologii produkcji materiałów MgO-C.

Opracowanie własne.

## 2.4. Główne czynniki korozyjne oddziałujące na materiały MgO-C

Nadachowski i Kloska [32] zaproponowali półempiryczny model zużywania się materiałów ogniotrwałych w kontakcie z ciekłymi żużłami. Model ten, wyrażony równaniem (1) uwzględnia czynniki technologiczne, np. skład fazowy, mikrostrukturę oraz czynniki środowiskowe, np. temperaturę roboczą.

$$W_v = K_{spec} \cdot S_v \prod_{i=1}^{i=n} r s_i \prod_{i=1}^{i=n} a b_i \prod_{i=1}^{i=n} e_i \quad (1)$$

gdzie:

$W_v$  – szybkość zużycia wyrażona jako objętość ubytku wyłożenia,

$K_{spec}$  – zbiór czynników kinetycznych charakterystycznych dla danego urządzenia,

$S_v$  – rozpuszczalność objętościowa tworzywa,

$rs$  – czynniki charakteryzujące mikrostrukturę tworzywa/powierzchni żużla,

$ab$  – czynniki uwzględniające ablację,

$e$  – czynniki uwzględniające wpływ środowiska roboczego.

W grupie czynników oznaczonych jako  $rs$  wyróżnić można parametry użytych surowców czy materiałów takie jak zwilżalność, zdolność tworzenia nowych faz na powierzchni kontaktu materiał ogniotrwały – żużel czy wielkość kryształów MgO. W obrębie czynników mających znaczenie w kontekście ablacji  $ab$  wyróżnić można czystość użytych surowców, skład fazowy materiałów, parametry fizykochemiczne materiałów, wytrzymałość w podwyższonej temperaturze. Czynniki środowiskowe wpływające na odporność korozyjną to „przegrzewanie” urządzenia, stosowanie specjalnych dodatków, które wchodzi w intensywne reakcje z wyłożeniem ogniotrwałym czy uszkodzenia mechaniczne.

Dla materiałów MgO-C można wyróżnić główne czynniki korozyjne, działające w sposób okresowy lub ciągły, prowadzące do ich zużywania się podczas eksploatacji w urządzeniach cieplnych [4, 7, 10, 32]. Do ciągłych czynników korozyjnych zalicza się połączone działanie atmosfery utleniającej, chemicznego oddziaływania ciekłych żużli oraz zużycia erozyjnego poprzez fluktuującą ciekłą stal i żużle. Czynniki ciągłe determinują

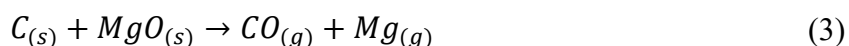
intensywność korozyjnego zużycia materiałów oraz implikują efektywność działania czynników korozyjnych o charakterze okresowym. Jak podaje Nadachowski i Kloska [32] głównym czynnikiem korozyjnym o charakterze okresowym jest tzw. łuszczenie termiczne, będące efektem działania czynników takich jak infiltracja żużla, reorganizacja ziaren na poziomie mikrostrukturalnym w strefie gorącej materiału, gradient temperatury na przekroju kształtki i pęknięcia propagujące poprzez osnowę materiału. Czynnikiem który może w sposób istotny prowadzić do propagacji pęknięć powstających na skutek gradientu temperatury jest niepoprawne wygrzewanie urządzenia cieplnego przed docelową eksploatacją lub błędy w instalacji materiałów MgO-C, szczególnie w zakresie stosowanej dylatacji. Dodatkowe czynniki działające okresowo, istotnie wpływające na zużycie materiałów MgO-C, są związane ze zużyciem abrazyjnym (ścieraniem) i erozyjnym, pochodzącym od zasypu złomu stałego do urządzenia cieplnego (np. w piecu EAF). W tym kontekście wyróżnić należy także spust stali z pieca EAF lub konwertora tlenowego do kadzi głównej.

#### 2.4.1. Utlenianie węgla

Utlenianie węgla jest głównym czynnikiem prowadzącym do korozji materiałów MgO-C i było dotychczas przedmiotem wielu badań [33–40]. Podczas kontaktu materiałów magnezjowo-węglowych z atmosferą otoczenia w podwyższonej temperaturze dominują dwie główne reakcje odpowiedzialne za utlenianie węgla. Pierwsza z reakcji opisana równaniem (2) to bezpośrednia reakcja węgla z osnowy materiału MgO-C i tlenu z atmosfery otoczenia [33–40]:



Kolejna reakcja wyrażona równaniem (3) to utlenianie węgla zawartego w materiałach na skutek reakcji z MgO będącym składnikiem osnowy materiału (karbotermiczna redukcja MgO) [33–40]:



W badaniach prowadzonych przez Rongti i in. [33] potwierdzono, że proces karbotermicznej redukcji MgO przebiega dwuetapowo. Pierwszy etap stanowi bezpośrednia

redukcja MgO na skutek reakcji z węglem w temperaturze poniżej 1477°C. Drugi etap to reakcja gaz–ciało stałe pomiędzy CO<sub>(g)</sub> i MgO<sub>(s)</sub>. W swoich badaniach Lee i in. [34] potwierdzili, że etapem determinującym szybkość odwęglenia materiału MgO-C jest reakcja pomiędzy CO<sub>(g)</sub> i MgO<sub>(s)</sub>.

Badania odporności na odwęglanie materiałów MgO-C zawierających od 7% do 14% węgla reszkowego zostały przeprowadzone przez Volkovą i in. [37]. Przygotowane próbki materiałów MgO-C ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturach 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C, 1500°C oraz 1600°C. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że w niskich temperaturach stopień odwęglenia próbek MgO-C jest w niewielkim stopniu zależny od ilości węgla w materiale. Natomiast w wyższych temperaturach ubytek masy w badanych próbkach znacząco rośnie wraz ze wzrostem zawartości węgla w materiałach MgO-C. Zjawiska te są wg autorów [35,37] związane z dwoma odmiennymi mechanizmami utleniania. Pierwszy z nich dotyczy bezpośredniego utleniania węgla przez tlen zgodnie z równaniem (2), gdzie ubytek masy w materiałach MgO-C rośnie wraz ze wzrostem temperatury, a drugi jest związany z karbotermiczną redukcją MgO wg równania (3). Jako graniczną temperaturę dla opisanych zjawisk przyjęto temperaturę 1400°C. Powyżej 1400°C dominuje pośrednie utlenianie węgla zachodzące według 3 etapów [35]. Etap 1: reakcja węgla z MgO z wydzieleniem gazowego CO oraz par Mg; Etap 2: dyfuzja gazowego CO oraz par Mg poprzez pory do powierzchni zewnętrznej próbki; Etap 3: reakcja gazowego Mg z tlenem w porach z odtworzeniem wtórnego MgO.

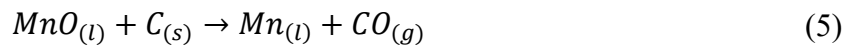
Jak pokazują badania w pracy [37] karbotermiczna redukcja MgO prowadzi do powstania wtórnej warstwy MgO na powierzchni materiałów MgO-C zgodnie z równaniem (4):



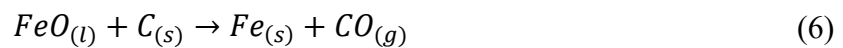
Powyższe zjawisko prowadzi do obniżenia porowatości części czołowej materiału MgO-C poprzez wzrost kryształów wtórnego MgO [37]. Opisany efekt został potwierdzony w wielu pracach [38–43].

Poza utlenianiem węgla w materiałach MgO-C, w wyniku działania gazów bądź na skutek karbotermicznej redukcji MgO, utrata węgla (C) z materiału może także wynikać z bezpośredniej reakcji składników żużła metalurgicznego z węglem. MnO oraz FeO [44–46] są składnikami żużła o silnie utleniającym charakterze. Są one obecne w żużlu w konwertorze

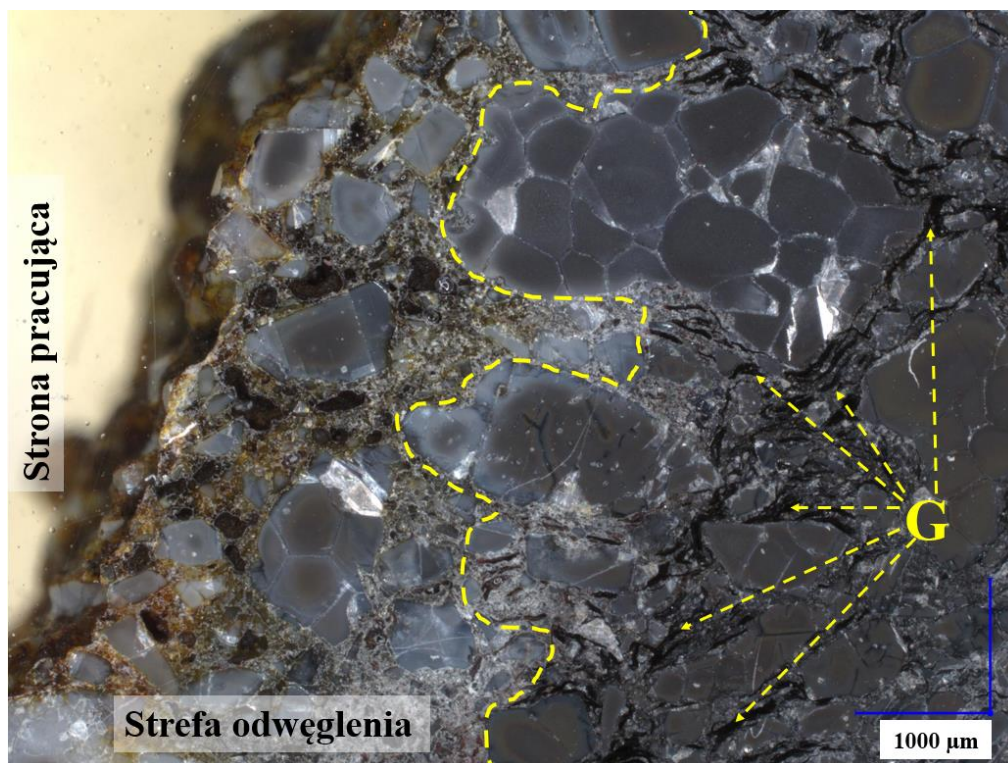
tlenowym oraz elektrycznym piecu łukowym, niejednokrotnie przedostają się także do kadzi głównej podczas spustu stali. W przypadku reakcji MnO z węglem powstaje gazowe CO oraz Mn w postaci ciekłej [44]:



Reakcja FeO będącego składnikiem żużla z węglem zawartym w materiale MgO-C prowadzi do wytworzenia metalicznego Fe na powierzchni materiału oraz gazowego CO, zgodnie z równaniem (6) [45–46]:



Przykładem typowego zużycia materiału MgO-C z widoczną strefą odwęglania od strony kontaktu materiału z żużłem jest próbka materiału MgO-C po pracy w strefie żużla kadzi głównej przedstawiona na rys. 5.



Rys. 5. Mikrostruktura materiału Carmag MGLN734A w obrazie mikroskopu cyfrowego.

Próbka po pracy w strefie żużla kadzi głównej klienta ZMR S.A. G – grafit płatkowy.

Materiały własne.

Na obrazie mikroskopowym widoczna jest odwęglona część materiału w strefie kontaktu części czołowej materiału z żużlem (strona pracująca), bez widocznych płatków grafitu. W tym obszarze znacząco zmniejsza się zwartość materiału tj. wzrasta porowatość otwarta, maleje gęstość pozorna, co prowadzi do intensyfikacji procesów korozyjnych poprzedzonych znacznie ułatwioną infiltracją żużla. Bezpośrednio za strefą odwęgloną widoczny jest obszar materiału, w którym w osnowie materiału obecne są dobrze widoczne płatki grafitu.

## **2.4.2. Korozja żużlowa**

### **2.4.2.1. Żużle metalurgiczne**

Żużle metalurgiczne stanowią mieszaninę krzemianów, tlenków, glinianów, fosforanów i boranów [47]. Skład żużli metalurgicznych w stalownictwie charakteryzują tlenkowe układy fazowe:  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(MgO)}$ ,  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}_x$  lub  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-FeO}_x$  [47–53]. Skład żużli kadziowych wyróżnia się dużą złożonością i trudno sprecyzować dla nich konkretny skład chemiczny bowiem zależy on od wielu czynników, głównie jednak od asortymentu produkowanego w danej stalowni. Typowa zawartość tlenków w żużlu kadziowym mieści się w zakresach: 30 – 70% CaO, 2 – 35% SiO<sub>2</sub>, 4 – 35% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 – 10% MgO, 0,5 – 13% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; pozostałe tlenki jak np. MnO, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O mogą stanowić sumarycznie ok. 1– 8% składu żużla [47, 50].

Żużle powstają w wyniku reakcji chemicznych towarzyszących procesom obróbki stali, głównie na skutek stosowania dodatków odsiarczających (wapno, CaSi) i odtleniających stal (glin, krzem, SiC, FeSi, FeSiMn). Dodatki te ulegają utlenieniu oraz innym reakcjom, np. tworzeniu faz CaS, MnS na skutek odsiarczania, których produkty jako lżejsze od metalu transportowane są do żużla. Skład żużla zależy także od rodzaju dodatków modyfikujących stosowanych podczas samej obróbki stali w piecokadzi, w której stosuje się żelazostopy takie jak FeMn, FeCr, FeV, FeMo, które po utlenieniu wchodzi w skład żużla. W piecokadzi stosowane są także surowce służące upłynnianiu żużla, np. boksyt czy fluoryt [48].

Procesy rafinacyjne zachodzące podczas obróbki pozapiecowej w kadziach głównych wyłożonych materiałami MgO-C zachodzą na granicy faz ciekły metal – ciekły żużel. Podstawowe funkcje żużli metalurgicznych to [47]:

- izolacja termiczna kąpieli metalowej,
- gromadzenie zanieczyszczeń ciekłych i stałych,

- udział w procesach rafinacji kąpieli metalowej (odsiarczanie, odfosforowanie, odtlenianie),
- ochrona przed parowaniem pierwiastków łatwo lotnych z kąpieli metalowej.

Właściwa realizacja powyższych funkcji wymaga odpowiednich parametrów fizycznych oraz chemicznych żużli, regulowanych poprzez zmianę ich składu chemicznego. Ogólna charakterystyka podstawowych parametrów żużli jest następująca [47]:

- temperatura topienia żużla powinna być niższa niż temperatura obrabianego stopu, tak aby żużel występował w formie płynnej i równomiernie pokrywał lustro ciekłego metalu,
- żużel nie powinien mieszać się z ciekłą stalą w związku z powyższym jego ciężar właściwy powinien być niższy niż ciężar właściwy kąpieli metalowej (ciężar właściwy żużla typowo: 3–4 kg·dm<sup>-3</sup>, żeliwo, stal: 7,8 kg·dm<sup>-3</sup>),
- skład żużla powinien zapewniać wysoką skuteczność procesów rafinacyjnych w tym odsiarczania, odtleniania i odfosforowania stali, a także zatrzymywania i rozpuszczania niepożądanych wtrąceń.

Z praktycznego punktu widzenia ważnym parametrem jest zasadowość żużla. Parametr ten ma fundamentalne znaczenie m.in. dla procesu odsiarczania czy odfosforowania stali. Zasadowość żużla jest również istotna dla trwałości zasadowego wyłożenia ogniotrwałego. W praktyce do wyrażania zasadowości żużla ( $B$ ) wykorzystywany jest masowy stosunek zawartości CaO do SiO<sub>2</sub> w żużlu jak pokazano w równaniu (7) [47]. Ten uproszczony sposób obliczania zasadowości żużla jest przyjęty w praktyce głównie z uwagi na jego prostotę i użyteczność. W praktyce metalurgicznej stosowane są również inne wskaźniki zasadowości żużla np. ( $B_1$ ) wyrażony równaniem (8) czy ( $B_2$ ) wyrażony równaniem (9) uwzględniające obecność także innych tlenków, takich jak MgO czy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [54].

$$B = \frac{\%(CaO)}{\%(SiO_2)} \quad (7)$$

$$B_1 = \frac{\%(CaO) + \%(MgO)}{\%(SiO_2)} \quad (8)$$

$$B_2 = \frac{\%(CaO)}{\%(SiO_2) + \%(Al_2O_3)} \quad (9)$$

Zasadowość żuźla w kadzi głównej zmienia się w miarę postępu procesu pozapiecowej obróbki stali. Jest ona zazwyczaj najniższa ( $B \sim 1,0$ ) w początkowym etapie rafinacji po spuszczeniu stali z pieca elektrycznego do kadzi głównej i wzrasta w miarę dodatku wapna czy dolomitu do urządzenia rafinacyjnego. W przypadku obróbki pozapiecowej w kadzi głównej najwyższą zasadowość żuźel osiąga pod koniec obróbki pozapiecowej, np. pod koniec procesu LF. Żuźel końcowy oprócz wysokiej zasadowości zazwyczaj osiąga maksymalny stan nasycenia MgO.

#### 2.4.2.2. Rozpuszczalność MgO w żuźlach stalowniczych

Dynamika korozyjnego zużycia materiałów MgO-C w kontakcie z ciekłym żuźlem jest zależna przede wszystkim od zdolności ciekłego żuźla do rozpuszczania ziaren MgO w materiale ogniotrwałym. Zdolność żuźla do rozpuszczania MgO z wyłożenia ogniotrwałego zależy przede wszystkim od różnicy pomiędzy początkowym a maksymalnym możliwym stopniem wysycenia ciekłego żuźla przez MgO [55, 56].

Wskaźnik opisujący intensywność migracji MgO z wyłożenia ogniotrwałego do żuźla jest wyrażony ogólną zależnością bazującą na równaniu Noyes'a – Nernst'a daną równaniem (10) [10, 56]:

$$Q = \frac{D}{d} S (C_{MgO}^{\infty} - C_{MgO}) \quad (10)$$

gdzie:  $Q$  [kg/(s·m<sup>2</sup>)] – jednostkowy wskaźnik transportu MgO do żuźla z jednostkowej powierzchni materiału wyłożenia ogniotrwałego,  $D$  [m<sup>2</sup>/s] – współczynnik dyfuzji zależny od rodzaju rozpuszczanego składnika, lepkości i temperatury żuźla,  $d$  [m] – grubość warstwy dyfuzyjnej na powierzchni kontaktu żuźel – materiał ogniotrwały,  $S$  [m<sup>2</sup>] – powierzchnia materiału infiltrowanego przez żuźel,  $C_{MgO}^{\infty}$  [% mas.] – stężenie MgO, przy którym żuźel jest wysycony MgO (parametr ten zależy od składu chemicznego żuźla i temperatury),  $C_{MgO}$  [% mas.] – początkowe stężenie MgO w żuźlu przed wysyceniem.

Jak podaje Nadachowski [32] stopień nasycenia żuźla przez MgO w temperaturach 1600°C oraz 1700°C zależy między innymi od stosunku masowego CaO/SiO<sub>2</sub> żuźla oraz

zawartości w nim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0 – 30%). Poniżej zasadowości 2,0 rozpuszczalność  $\text{MgO}$  w żużlu może osiągnąć poziom do 35% [32]. Jeżeli zasadowość żużla jest wyższa niż 3,0 rozpuszczalność  $\text{MgO}$  w żużlu maleje i w zależności od zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest na poziomie 10–14%.

W praktyce przemysłowej głównym celem prowadzenia procesu metalurgicznego w kontekście ochrony materiałów  $\text{MgO-C}$  powinno być utrzymywanie maksymalnego możliwego stężenia  $\text{MgO}$  w żużlu. W tym celu w żużlu stosuje się różnego rodzaju dodatki  $\text{MgO}$ -nośne np. dolomit czy magnezję.

Powyższe obserwacje znajdują potwierdzenie w literaturze. Jak podaje Suvorov i Kozlov [51] najważniejszym czynnikiem limitującym żywotność wyłożenia  $\text{MgO-C}$  w kontakcie z ciekłym żużlem jest temperatura obróbki oraz różnica pomiędzy początkową zawartością  $\text{MgO}$  w żużlu a jego maksymalnym możliwym stężeniem.

Kolejnym ważnym kryterium jest zasadowość żużla wyrażana jako stosunek masowy tlenków  $\text{CaO/SiO}_2$ . Tayeb [55] podaje, że na zasadowość żużla wpływa w dużym stopniu na stopień nasycenia żużla przez  $\text{MgO}$ . W prowadzonych badaniach [55] udowodniono, że wraz ze wzrostem zasadowości żużla maleje rozpuszczalność  $\text{MgO}$  w takim żużlu. Dodatkowo, w pracy [55] eksperymentalnie wykazano wpływ temperatury na rozpuszczalność  $\text{MgO}$  w żużlu. Dla badanych żużli o stosunku masowym  $\text{CaO/SiO}_2$  równym 2,7 rozpuszczalność  $\text{MgO}$  w żużlu wzrosła z 8% w temperaturze  $1550^\circ\text{C}$  do około 11% w temperaturze  $1650^\circ\text{C}$ ; a w przypadku żużla o niższym stosunku masowym  $\text{CaO/SiO}_2 = 1,0$  rozpuszczalność  $\text{MgO}$  w żużlu wzrosła z ok. 16% w temperaturze  $1550^\circ\text{C}$  do aż ok. 20% w temperaturze  $1650^\circ\text{C}$ . Potwierdza to bardzo istotny wpływ temperatury na wzrost rozpuszczalności  $\text{MgO}$  w żużlu.

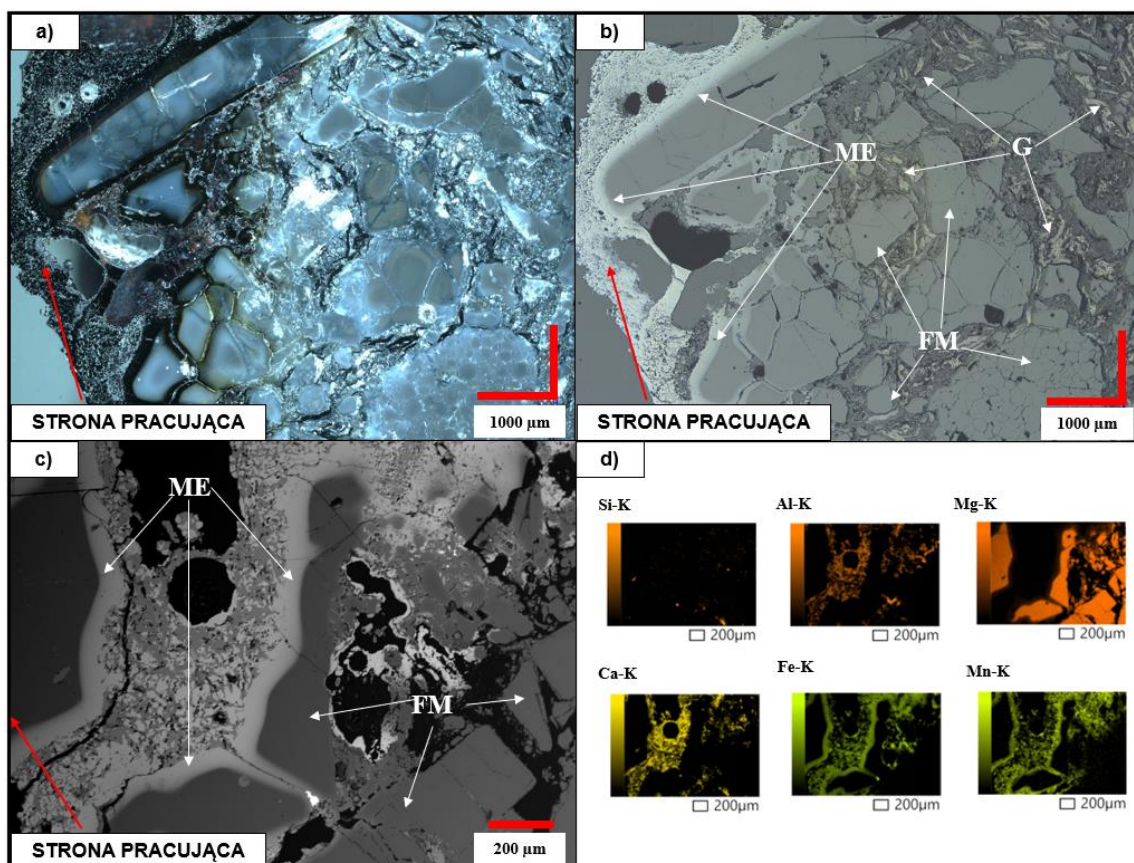
Zasadowość żużla wpływa także istotnie na jego lepkość. W badaniach Řeháčková i in. [56] określano wpływ zasadowości żużli z układu  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  na ich lepkość. Zbadano 10 żużli o stosunku masowym  $\text{CaO/SiO}_2$  od 0,78 do 1,44 w temperaturze  $1450^\circ\text{C}$  oraz  $1570^\circ\text{C}$ . Wartość lepkości dynamicznej dla wszystkich żużli zmniejszała się wraz ze wzrostem temperatury. Najniższe wartości lepkości dynamicznej osiągnięto dla żużla o zasadowości równej 1,19 w temperaturze  $1450^\circ\text{C}$  oraz dla żużla o zasadowości 1,14 w temperaturze  $1570^\circ\text{C}$ .

Lepkość żużla zależna jest także od obecności innych tlenków w składzie chemicznym. W pracy Chen i in. [57] porównywano oddziaływanie dwóch żużli różniących się zawartością  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na materiał typu  $\text{MgO-C}$ . Testowano żużle o stosunku masowym  $\text{CaO/SiO}_2$  równym 1,0. Jeden żużel nie zawierał  $\text{Al}_2\text{O}_3$  natomiast w drugim żużlu poziom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  równy był 20% mas.

W przypadku żużla z dodatkiem tlenku glinu stężenie MgO w żużlu po 90 minutach kontaktu z wyłożeniem MgO-C w temperaturze 1530°C było równe 20,3%, a dla żużla bez Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stężenie to wynosiło 21,2%. Jako przyczynę ograniczenia rozpuszczania MgO w żużlu pierwszym wskazano powstawanie warstwy spinelu na powierzchni kontaktu materiał ogniotrwały – żużel, który zmniejszył dyfuzję MgO do ciekłego żużla.

Agresywne w stosunku do wyłożenia MgO-C żużle stalownicze prowadzą do rozpuszczania ziaren MgO w temperaturach eksploatacji. Proces ten dodatkowo intensyfikowany jest wysokimi temperaturami obróbki pozapiecowej. W tym przypadku kluczową rolę dla trwałości wyłożenia ogniotrwałego odgrywa czystość użytych surowców magnezjowych. Kiedy pomiędzy kryształami MgO zlokalizowane są niskotopliwe fazy krzemianowe, np. merwinit 3CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub> (temperatura inkongruentnego topnienia 1575°C) oraz monticellit CaO·MgO·SiO<sub>2</sub> (temperatura kongruentnego topnienia ~1490°C), a także występuje duża ilość granic międzyziarnowych korozja może być bardziej intensywna [10,25]. Przykład korozji materiałów MgO-C z widocznym intensywnym procesem rozpuszczania ziaren MgO przedstawiono na rys. 6. Przedstawione na rys. 6a–c korozyjne rozpuszczanie ziaren MgO ma związek z występowaniem żużli wysokoglinowych wzbogaconych w tlenki MnO oraz FeO (mapa EDS rys. 6d).

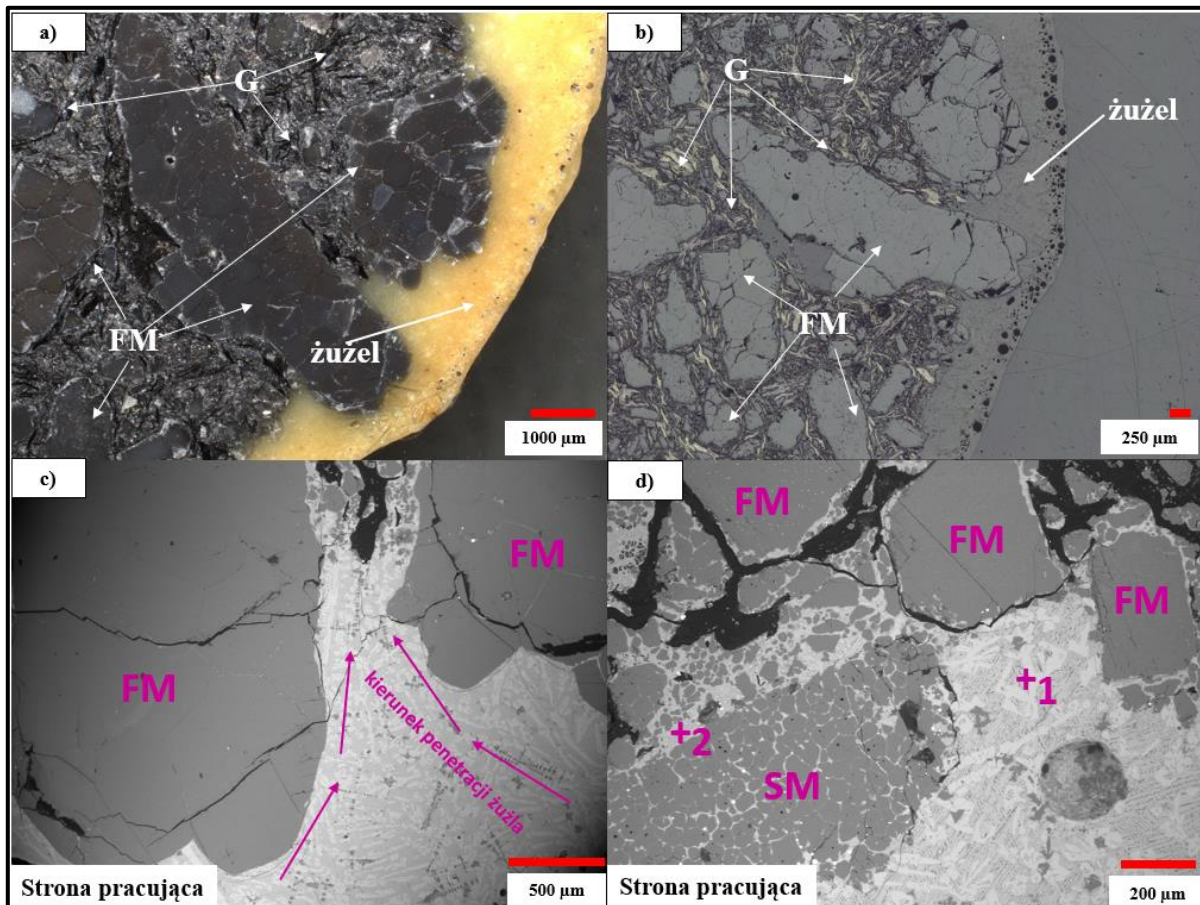
Na rys. 6a–c widoczne są ziarna MgO o zaokrąglonych, nadtopionych krawędziach. Wokół ziaren (rys. 6b,c) widoczna jest strefa reakcyjna (biała, ciągła faza wokół ziaren MgO), w której dochodzi do rozpuszczania jonów żelaza i manganu w podsieci krystalicznej MgO z wytworzeniem tlenkowego roztworu stałego (Mg,Fe,Mn)O. Jest to możliwe ze względu na podobieństwo geometryczne promieni tych jonów (Mg<sup>2+</sup>: 0,072 nm; Fe<sup>2+</sup>: 0,061 nm; Mn<sup>2+</sup>: 0,067 nm). Podkreślić należy, że w strefie reakcyjnej brak jest widocznych płatków grafitu, co potwierdza odwęglenie części czołowej materiału.



Rys. 6. Przykład mikrostruktur materiałów MgO-C po pracy w obrazie mikroskopu cyfrowego. a,b) mikrostruktura materiału Carmag MG744A po pracy w strefie żużła kadzi głównej klienta ZMR S.A. na rynku amerykańskim, c) mikrostruktura materiału Carmag MWHLN744U po pracy w strefie żużła kadzi głównej klienta ZMR S.A. na rynku czeskim, d) mapa pierwiastkowa EDS dla obszaru z rys. 6c. FM – magnezja topiona, G – grafit płatkowy, ME – faza tlenkowa będąca efektem podstawień jonów  $Fe^{2+}$  w sieci krystalicznej MgO. Strona pracująca – strefa kontaktu materiału z żużłem. Materiały własne.

Na rys. 7 przedstawiono korozję materiałów MgO-C w kontakcie z innym żużłem bogatym w  $Al_2O_3$ . Analiza EDS w punkcie 1 (rys. 7d) reprezentującym żużel penetrujący materiał wykazała zawartość tlenków na poziomie: 40,06%  $Al_2O_3$ , 2,35%  $SiO_2$ , 0,91%  $SO_3$ , 48,54%  $CaO$ , 8,13%  $MgO$ . Natomiast w punkcie 2 (rys. 7d) w żużlu oznaczono zawartość tlenków na poziomie: 36,25%  $Al_2O_3$ , 4,53%  $SiO_2$ , 2,08%  $SO_3$ , 37,41%  $CaO$ , 19,74%  $MgO$ . Na rys. 7a,b widoczna jest strefa reakcji materiału ogniotrwałego z żużłem (żółta ciągła faza na rys. 7a). Bezpośrednio w materiale widoczne są płatki grafitu. W podanym przykładzie wyraźnie widać wpływ rodzaju użytych surowców magnezjowych na odporność korozyjną materiału MgO-C. Na rys. 7c zauważyć można kruszywo topione FM o dużych, nadtopionych przez ciekły żużel kryształach peryklazu. Żużel infiltrując przez osnowę materiału rozpuścił

drobną frakcją MgO. Obecne spękania dużych ziaren MgO mogą być skutkiem naprężeń powstałych podczas cyklicznej pracy kadzi w trakcie kampanii z uwzględnieniem koniecznych postojów remontowych. Natomiast na rys. 7d widoczne jest ziarno kruszywa spiekane SM, które cechuje się kryształami o mniejszych rozmiarach w stosunku do kruszywa topionego FM. Z tego powodu ulegają one większemu rozpuszczaniu przez ciekły żużel.



Rys. 7. Przykład mikrostruktury materiału magnezowo-węglowego po pracy w strefie żużła kadzi głównej klienta ZMR S.A. na rynku polskim. a,b) obrazy z mikroskopu cyfrowego, c,d) obrazy SEM; FM– magnezja topiona, G – grafit płatkowy, SM – magnezja spiekana. Strona pracująca – powierzchnia kontaktu materiału z żużlem. Materiały własne.

Reasumując, parametry żużli metalurgicznych istotnie wpływają na stopień rozpuszczania w nich MgO z materiału ogniotrwałego. Opisane zjawiska mają bezpośrednie przełożenie na trwałość wyłożenia ogniotrwałego MgO-C będącego w kontakcie z żużlem metalurgicznym przyspieszając jego korozję. Głównymi czynnikami intensyfikującymi korozję żużlową są zatem: niska zasadowość żużła, wzrost temperatury żużła, spadek lepkości żużła, niski stopień wysycenia żużła tlenkiem magnezu MgO.

### 2.4.3. Wpływ nagłej zmiany temperatury na trwałość materiałów MgO-C

Materiały MgO-C instalowane w urządzeniach cieplnych przemysłu żelaza i stali wymagają wstępnego rozgrzewania przed wprowadzeniem ich do docelowej pracy. Wygrzewanie urządzeń cieplnych wyłożonych materiałami MgO-C ma na celu zmniejszyć różnicę temperatur między powierzchnią czołową materiału a ciekłą stalą, która wypełnia kadełko podczas spustu. Podczas rozgrzewania dochodzi także do termicznego rozszerzania się materiałów MgO-C. Warto zaznaczyć, że wstępne rozgrzewanie urządzeń cieplnych prowadzi się do temperatur w zakresie 800 – 1100°C, zależnie od praktyki danej stalowni [58–60]. Szybkość rozgrzewania wyłożyń ogniotrwałych MgO-C wynosi zazwyczaj 80°C – 100°C/h.

Podczas spustu stali z pieca elektrycznego lub konwertora tlenowego do kadzi głównej różnica temperatury wymurówki oraz stali trafiającej do kadzi sięgać może nawet 800 – 900°C, przy czym temperatura stali w trakcie obróbki w piecu elektrycznym lub konwertorze tlenowym wynosi w zakresie 1550 – 1740°C. Na skutek gradientu temperaturowego w materiale ogniotrwałym powstają naprężenia cieplne II rodzaju. Z definicji naprężenia te powstają kiedy materiał ma ograniczoną możliwość rozszerzania termicznego (brak szczelin dylatacyjnych), panuje w nim nieliniowy rozkład temperatury lub temperatura wyłożenia podlega gwałtownym, skokowym zmianom jak ma to miejsce w opisanym wyżej przypadku. Następstwem tych naprężeń może być wyraźne odstrzeliwanie części czołowej materiału MgO-C, czyli tzw. łuszczenie termiczne bądź charakterystyczne pęknięcia pionowe, np. w kadzi głównej [61]. Literatura podaje szereg metod prowadzących do ograniczenia zjawiska łuszczenia termicznego w materiałach MgO-C w tym stosowanie nanometrycznych form węgla, wprowadzanie antyutleniaczy, synteza *in situ* faz ceramicznych prowadzących do zatrzymywania propagacji pęknięć [62 – 73].

Do oceny odporności materiałów MgO-C na nagłe zmiany temperatury można wykorzystać metodę opisaną w normie *PN-EN 993-11:2010 Metody badań zwartych formowanych materiałów ogniotrwałych – Część 11: Oznaczanie odporności na wstrząsy cieplne*. Do badania odporności na wstrząsy cieplne stosowana jest również norma amerykańska *ASTM C1171-16 (2022) Standard Test Method for Quantitatively Measuring the Effect of Thermal Shock and Thermal Cycling on Refractories* [74].

#### **2.4.4. Oddziaływania mechaniczne**

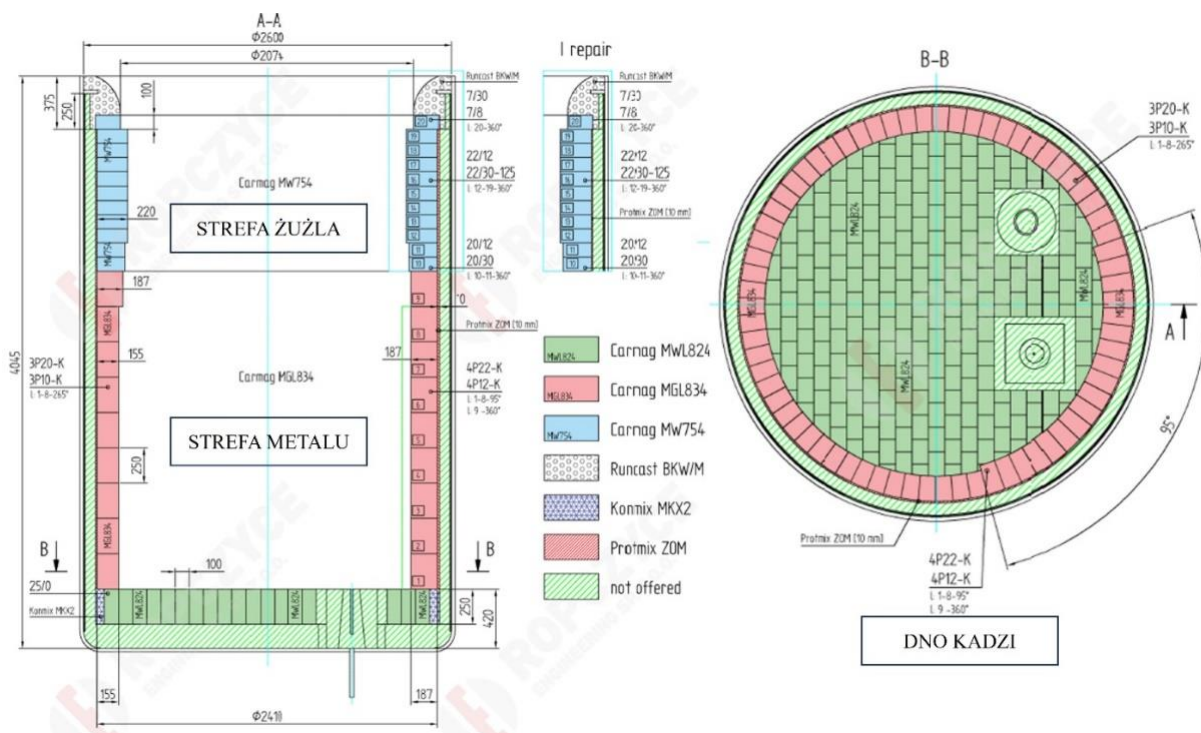
W przypadku urządzeń cieplnych zabudowanych materiałami typu MgO-C do czynników niszczących zalicza się również oddziaływania mechaniczne [4,7,10]. Oddziaływania te prowadzą do zużywania się materiałów MgO-C i związane są z uderzeniem w wyłożenie złomu stałego, np. w elektrycznym piecu łukowym (EAF) i konwertorze tlenowym (BOF) czy spustem stali do kadzi głównej. Z praktyki przemysłowej znane są typy kadzi głównych przystosowane do warunków w których spust stali, np. z pieca elektrycznego, odbywa się na jedną ze ścian wyłożenia roboczego.

Inny przykład mechanicznego zużycia materiałów MgO-C to oczyszczanie ścian kadzi głównej z narostów żuźlowych. Czyszczenie odbywa się zazwyczaj poprzez uderzenia specjalnych wsięgników i niejednokrotnie prowadzi do poważnych uszkodzeń wymurówki.

Dodatkowo, wyłożenie kadzi głównej poddawane jest zużyciu mechanicznemu poprzez erozyjne oddziaływanie kąpieli metalowej czy strumienia gazów pochodzących z kształtki gazoprzepuszczalnej. Zjawisko to jest szczególnie widoczne w badanych materiałach po pracy kiedy kształtki gazoprzepuszczalne znajdują się blisko ściany urządzenia cieplnego. W tym przypadku nie tylko strumień gazu działa niszcząco na wyłożenie ogniotrwałe, ale również ciągle podawane nowe porcje składników chemicznych powstających po rozpuszczeniu żelazostopów i innych dodatków metalurgicznych w kąpieli.

#### **2.5. Strefowa zabudowa urządzeń cieplnych w zależności od występujących czynników korozyjnych**

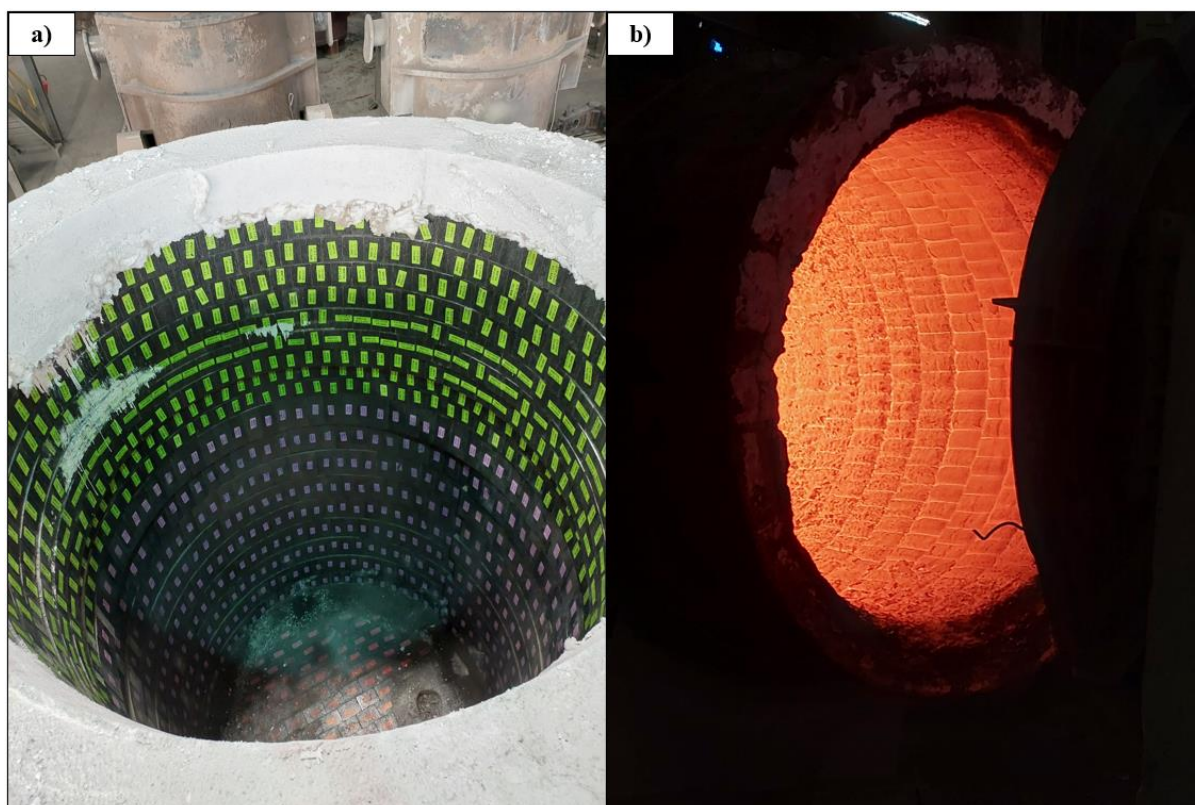
Oddziaływanie określonych czynników korozyjnych oraz specyfika prowadzenia procesu metalurgicznego determinuje jakość materiałów ogniotrwałych oferowanych na poszczególne strefy robocze danego urządzenia [75–85]. W przypadku kadzi głównej typowy podział urządzenia na strefy obejmuje: strefę dna (ewentualnie strefę uderzenia stali), strefę metalu, strefę żuźła oraz tzw. wolną burtę [75–79]. Za materiałami strefy roboczej stosowane są zasyпки izolacyjne, następnie warstwa ochronna (głównie wypalane materiały magnezjowe, andaluzytowe bądź magnezjowo–chromitowe), kolejno materiały izolacyjne oraz stalowy pancerz. Przykładowy projekt zabudowy kadzi głównej przedstawiono na rys. 8, z kolei na rys. 9a,b przedstawiono rzeczywiste zdjęcie zabudowanej kadzi głównej oraz widok rozgrzanej wymurówki kadzi po odlaniu stali.



Rys. 8. Projekt zabudowy kadzi głównej materiałami typu MgO-C z podziałem na strefy dla klienta ZMR S.A. z rynku chorwackiego. Materiały własne.

W przypadku materiałów warstwy roboczej w dnie kadzi stosuje się najczęściej materiały typu MgO-C, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C lub Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-C, o zawartości węgla resztkowego do 10% mas. Wyłożenie strefy metalu zazwyczaj nie różni się od wyłożenia roboczego dna kadzi. Wyjątek stanowi obecność tzw. strefy uderzenia stali w dnie, gdzie częstą praktyką jest stosowanie materiałów z grupy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-C opartych o korund topiony, często z dodatkiem antyutleniaczy dla zapewnienia podwyższonej wytrzymałości mechanicznej na gorąco. W przypadku prowadzenia procesu metalurgicznego z odtlenianiem stali stosując Si lub jego nośniki, wówczas w strefie metalu rekomendowane jest stosowanie materiałów MgO-CaO-C.

Materiały strefy żużła to najczęściej materiały magnezjowo-węglowe (MgO-C), oparte o magnezjowe kruszywa topione, charakteryzujące się zawartością węgla resztkowego na poziomie 10–16% mas. Istnieją również materiały typu MgO-C o zawartości węgla poniżej 7% mas., które są stosowane w strefie żużła kadzi głównych w stalowniach produkujących stale niskowęglowe.



Rys. 9. a) Kadź główna zabudowana materiałami typu MgO-C, oznaczenia na materiałach - kolor zielony: strefa żużła, kolor fioletowy: strefa metalu, kolor czerwony: dno, b) kadź po odlaniu wytopu. Fotografie wykonane u klienta ZMR S.A. z rynku chorwackiego.

Materiały własne.

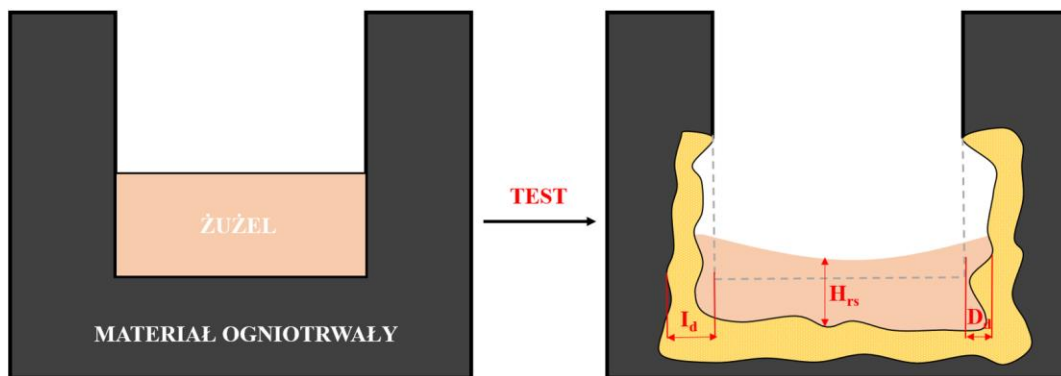
## 2.6. Metody badania odporności korozyjnej materiałów MgO-C

Badania odporności korozyjnej materiałów ogniotrwałych prowadzone są z wykorzystaniem różnych technik [86–121], z czego najpopularniejsze to metoda tygłowa (ang. crucible test) [4, 7, 86–93], tzw. test palcowy (ang. finger test) [4, 7, 86–87, 94–99], badanie odporności korozyjnej w piecu indukcyjnym [4, 7, 96–101] oraz badanie odporności korozyjnej w piecu obrotowym [4, 7, 86–87, 106–107]. Często wykorzystywanym testem jest tzw. test kropli (ang. sessile drop test) oraz jego modyfikacje [108–114].

W niniejszej pracy opisane zostaną tylko podstawowe i najpopularniejsze techniki badań korozji materiałów MgO-C, które przedstawiono w tab. 2 oraz rys. 10-12. W badaniach będących przedmiotem niniejszej pracy wykorzystano test w piecu indukcyjnym, który został dokładniej opisany w rozdziale 6.4.2. „Badanie odporności korozyjnej wytworzonych materiałów MgO-C”.

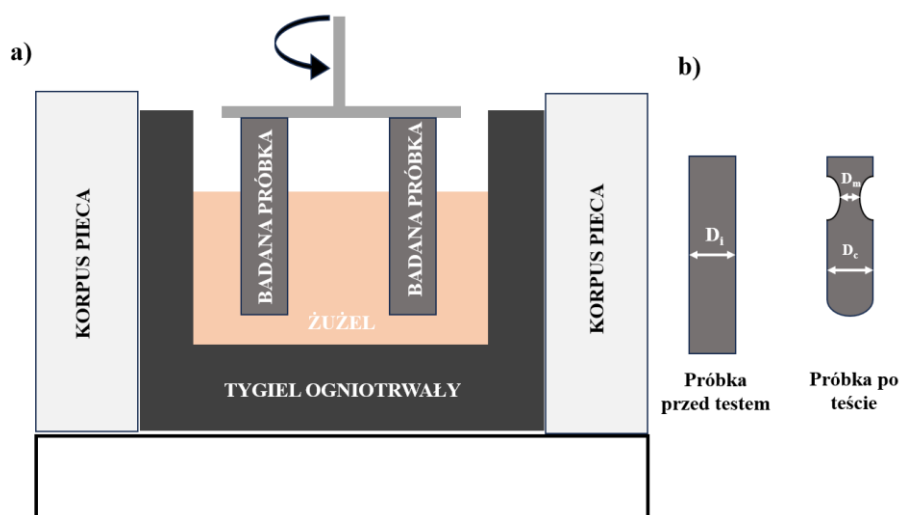
Tab. 2. Najpopularniejsze metody badania odporności korozyjnej materiałów MgO-C.

Metoda	Typ	Podstawy metody
Korozja tyglowa	Statyczny	Metoda ta polega na wycięciu z kształtki ogniotrwałej prostopadłościanu lub sześciianu z wywierconym cylindrycznym otworem. Parametry otworu nie są znormalizowane, najczęściej w sześcienniej próbce wiercony jest cylinder o wysokości 30 mm lub 50 mm i średnicy 20 mm lub 50 mm. Do otworu zasypuje się medium korozyjne, którym jest żużel lub np. stal, surówka. Następnie tak przygotowana próbka ogrzewana jest w piecu do pożądanej temperatury (najczęściej temperatury aplikacyjnej) z przetrzymaniem 2 – 6 godzin w temperaturze maksymalnej. Po schłodzeniu próbki jest ona przecinana wzdłuż osi pionowej, tak aby odsłonić i umożliwić pomiar skorodowanej powierzchni oraz ocenić głębokość infiltracji żużla, co schematycznie przedstawia rys. 10.
Test palcowy	Statyczny  dynamiczny	Istnieją dwie wersje tego testu: test dynamiczny, kiedy próbki materiału ogniotrwałego wprawiane są w ruch obrotowy podczas zanurzenia w medium korozyjnym, oraz test statyczny kiedy próbki zanurzone są w medium korozyjnym bez ruchu i przetrzymywane kilka godzin w wysokiej temperaturze w zakresie 1500 – 1700°C [87]. Próbki do testu palcowego mają formę prostopadłościanów o przekroju kwadratu, z bokiem długości od 10 do 30 mm i długością od 50 do 120 mm [87]. Stosuje się także próbki cylindryczne o przekroju koła [4, 7, 87]. W teście dynamicznym próbki zanurzone w medium korozyjnym wprawiane są w ruch obrotowy z prędkością od ok. 20 do 400 obrotów na minutę [87]. Test prowadzony jest w piecu indukcyjnym, a próbki zanurzone są w medium korozyjnym znajdującym się w tyglu z materiałów ogniotrwałych. Schematycznie test przedstawia rys. 11.
Test kropli	Statyczny	Test prowadzony z wykorzystaniem wysokotemperaturowej mikroskopii [87]. Ideą testu jest pomiar kąta zwilżania/kąta kontaktu pomiędzy badanym materiałem ogniotrwałym a np. żużlem. Do opisu tego zjawiska stosowana jest zależność Younga wyrażona równaniem (11) [87]. $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (11)$ <p>gdzie: <math>\gamma_{SV}</math> to napięcie powierzchniowe na powierzchni gaz – ciało stałe, <math>\gamma_{LV}</math> to napięcie powierzchniowe na powierzchni ciecz – gaz, <math>\gamma_{SL}</math> to napięcie powierzchniowe na powierzchni ciecz – ciało stałe, <math>\theta</math> to równowagowy kąt kontaktu.</p>



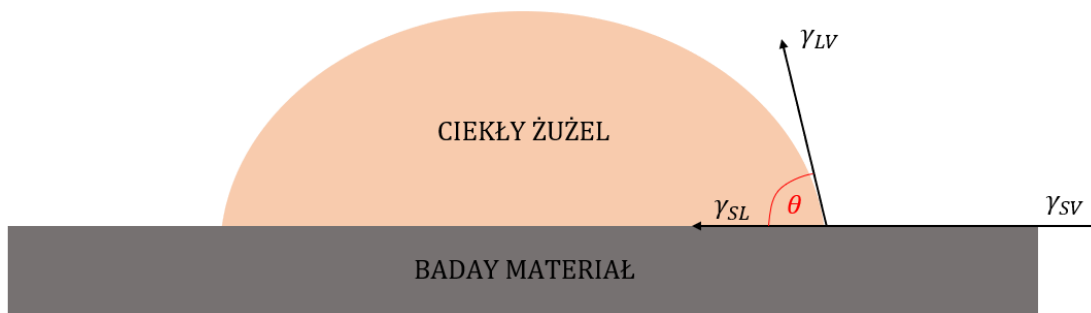
Rys. 10. Schemat tyglowego testu korozyjnego.  $I_d$  – głębokość infiltracji,  $D_d$  – głębokość rozpuszczania materiału ogniotrwałego,  $H_{rs}$  – wysokość pozostałego medium korozyjnego.

Opracowanie własne na podstawie [4, 7, 86–87].



Rys. 11. Schemat dynamicznego testu palcowego. a) schemat urządzenia do wykonania badania korozyjnego, b) próbki przed i po teście:  $D_i$  – wyjściowa grubość próbki,  $D_m$  – grubość resztkowa próbki w miejscu kontaktu żużla, wyłożenia i atmosfery otoczenia,  $D_c$  – szerokość próbki poniżej miejsca najwyższego zużycia. Opracowanie własne na podstawie [4, 7, 86–

87].



Rys.12. Schemat zwilżania ciała stałego przez ciekły żużel podczas testu w mikroskopie wysokotemperaturowym. Opracowanie własne na podstawie [87].

### 2.6.1. Przykłady badań odporności korozyjnej materiałów MgO-C

Aktualnie prowadzone badania odporności korozyjnej materiałów MgO-C prezentowane w literaturze dotyczą głównie testowania materiałów w skali laboratoryjnej z wykorzystaniem opisanych metod badań odporności korozyjnej jak test palcowy, test tyglowy, test z wykorzystaniem pieca indukcyjnego czy test kropli. Badania te przeważnie połączone są z zaawansowanymi analizami zmian składu fazowego próbek MgO-C czy analizami mikrostruktury materiału po testach korozyjnych [44–45, 88–92, 96, 102–119]. Analizowane prace potwierdzają w zakresie wniosków ogólne dobrze poznane już mechanizmy korozyjnego zużycia materiałów MgO-C.

W ostatnich badaniach nad odpornością korozyjną materiałów MgO-C pojawiają się nowe dodatki syntetyczne takie jak na przykład glinian wapniowo–magnezowy CMA (ang. calcium – magnesium aluminate) [65, 108–109]. Wdrażane są także nowe aspekty w zakresie badania odporności korozyjnej materiałów np. sterowanie polem elektrycznym i ocena wpływu zmian napięcia elektrycznego w piecu indukcyjnym na zużycie korozyjne materiałów MgO-C [119].

W dostępnych publikacjach dominują badania materiałów MgO-C w kontekście oceny i ustalenia mechanizmu korozji w kontakcie z różnorodnymi żużlami. Podkreślenia wymaga fakt, że zazwyczaj testowaniu podlega jeden rodzaj materiału MgO-C bądź co najwyżej kilka. Badacze skupiają się na analizie wpływu konkretnych żużli na materiał MgO-C o typowym składzie lub jego kilku modyfikacjach. W literaturze znaleźć można szereg takich prac, z czego poniżej opisano wybrane prace dobrze obrazujące aktualne kierunki badań materiałów MgO-C.

Um i in. [44] badali odporność korozyjną materiałów MgO-C w kontakcie z żużlami z układu  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ . Testowano jeden wybrany gatunek materiału MgO-C w kontakcie z siedmioma żużlami charakteryzującymi się zmiennym stosunkiem  $\text{CaO/SiO}_2$  (0,5; 0,8; 1,1) oraz zmienną zawartością  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10% mas., 20% mas., 40% mas.), a jeden z żużli zawierał 30% mas. MnO. Testy prowadzono w temperaturach 1450°C, 1525°C i 1600°C [44]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wraz ze wzrostem zasadowości żużla, wyrażonej masowym stosunkiem  $\text{CaO/SiO}_2$ , zmniejsza się korozyjne zużycie materiału MgO-C. Podobnie, wraz ze wzrostem zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w żużlu spada intensywność korozji materiału typu MgO-C, co związane jest z powstawaniem warstwy spinelu  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  od strony kontaktu materiału z żużlem ograniczającej infiltrację materiału.

Potwierdzono, że podczas testu z żużlem, w którym użyto 30% MnO głównym czynnikiem niszczącym powierzchnię materiału MgO-C jest utlenianie węgla przez MnO oraz intensyfikacja korozji poprzez obniżenie temperatury topienia żużla.

Han i in. [45, 91] prowadzili badania materiału MgO-C z dodatkiem SiC oraz Si w kierunku odporności korozyjnej w kontakcie z nietypowym żużlem z układu  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-MnO-MgO-Cr}_2\text{O}_3$ . Prowadzono bezpośredni test odporności korozyjnej w piecu indukcyjnym zanurzając próbki MgO-C o wymiarach 25 cm × 25 cm × 125 cm w ciekłej stali [45]. Podobne próbki badano przy zastosowaniu testu tyglowego [91]. Badania korozyjne uzupełniono o obliczenia termodynamiczne z wykorzystaniem programu FactSage. Na podstawie badań wykazano, że wydłużenie kontaktu materiału MgO-C z żużlem z 30 minut do 45 minut prowadzi do zwiększenia stopnia infiltracji żużla przez pory powstałe na skutek utleniania węgla w próbkach MgO-C. Infiltracja żużla postępowała przez granice między kryształami MgO prowadząc do ich rozpuszczania w żużlu. Potwierdzono tworzenie się niskotopliwych wanadanów jako efektu reakcji składników żużla z wyłożeniem MgO-C, co istotnie wpływa na obniżenie odporności korozyjnej materiałów.

W swojej pracy Bahtli i in. [89] prezentowali porównawcze wyniki badań odporności korozyjnej materiałów MgO-C zawierających grafit płatkowy jako główne źródło węgla, kombinację grafitu płatkowego oraz sadzy termicznej, a także materiałów zawierających tylko sadzę jako źródło węgla. Jako medium korozyjne użyto żużla wielkopieczowego, a test tyglowy prowadzono w temperaturze 1450°C. Na podstawie badań stwierdzono, że dodatek sadzy termicznej obniża odporność korozyjną materiałów MgO-C na działanie żużla wielkopieczowego. Przyczyna tego zjawiska leży prawdopodobnie w różnicy zwilżalności grafitu i sadzy przez ciekłe żużle, a także różnicy zawartości badanych materiałów.

Benavidez i in. [90] prowadzili test odporności korozyjnej materiałów MgO-C metodą tyglową wykorzystując żużel o wysokiej zasadowości (stosunek masowy  $\text{CaO/SiO}_2 = 6,71$ ) w temperaturze 1650°C. Wykorzystano 3 próbki materiałów MgO-C: materiały oparte w całości o topione kruszywo magnezjowe (próbka A), materiały oparte o kruszywo topione i spiekane (próbka B) oraz materiały ze zwiększonym udziałem kruszywa spiekane w stosunku do próbki B (próbka C). Określono, że korozja materiału opartego głównie o kruszywo spiekane (próbka C) postępuje na skutek obecności faz akcesorycznych pomiędzy kryształami MgO. Wykonano analizę EDS stwierdzającą, że pomiędzy kryształami MgO zarówno w próbce B i C występuje głównie merwinit  $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  oraz monticellit  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ . Mechanizm korozyjnego zużycia był podobny w próbce B i C, zawierających

kruszywo topione i spiekane, natomiast zużycie korozyjne próbki B było niższe z uwagi na mniejszą ilość kruszywa spiekane w porównaniu z próbką C. Najwyższą odporność korozyjną wykazała próbka A, gdzie do produkcji materiału MgO-C zastosowano głównie wysokojakościowe kruszywo topione. Oceniono, że wielkość kryształów peryklazu oraz potencjalna obecność krzemianu dwuwapniowego  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (temperatura topnienia  $2130^\circ\text{C}$ ) stanowiły o najwyższej odporności korozyjnej próbki A.

Testy odporności korozyjnej materiałów MgO-C prowadzone są także podczas testowania nowych dodatków funkcyjnych, w tym dodatków metalicznych [92]. Przykładem jest praca Chen i in. [92], w której do materiału wprowadzano Fe metaliczne dla zwiększenia odporności na odwęglanie materiału MgO-C. Dodatek ten nie jest typowo stosowany w technologii materiałów MgO-C. W tym przypadku, prowadzono badanie porównawcze materiału MgO-C zawierającego 14% węgla bez antyutleniaczy oraz analogicznego materiału z dodatkiem 8% mas. metalicznego Fe jako antyutleniacza. Po oznaczeniu parametrów fizycznych oraz odporności na odwęglanie przeprowadzono tyglowy test odporności korozyjnej na działanie żużla konwertorowego. Na podstawie testów oceniono, że dla obydwu materiałów korozja postępowała w sposób typowy. Zaznaczono, że w nieco mniejszym stopniu korozyjnemu zużyciu uległy próbki materiałów zawierających Fe metaliczne. Wykazano, że na skutek reakcji składników żużla z osnową materiału MgO-C zawierającego dodatek Fe, rozpuszczanie głównej fazy krystalicznej  $\text{Mg}(\text{Fe}_{1.2}\text{Al}_{0.8})\text{O}_4$  obecnej w osnowie powoduje wzbogacenie żużla w MgO tym samym zwiększając jego lepkość, co utrudnia dalszą infiltrację żużla w głąb materiału.

Innym przykładem podejścia do badań korozyjnych materiałów MgO-C jest praca Yehorova i in. [96]. Badano w niej odporność materiałów MgO-C na działanie żużli o stosunku masowym  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  równym 1:1. Użyte żużle różniły się pod względem zawartości  $\text{SiO}_2$  (1%, 10%, 20%), występowały także różnice w zakresie zawartości CaO i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ale zawsze ich stosunek masowy równy był 1. Testowano 3 różne materiały MgO-C przy czym materiał M1 zawierał głównie magnezję topioną oraz 13% węgla resztkowego. Materiały M2 i M3 zawierały 5% węgla resztkowego, przy czym materiał M2 oparty był o kruszywo topione, a materiał M3 o kruszywo spiekane. Odporność korozyjną badano z wykorzystaniem tzw. testu palcowego. Test korozyjny prowadzono w trzech temperaturach:  $1550^\circ\text{C}$ ,  $1600^\circ\text{C}$  oraz  $1650^\circ\text{C}$ . W zakresie odporności korozyjnej materiałów MgO-C zaobserwowano, że wyższa zawartość tlenków akcesorycznych tj. CaO,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w składzie materiału MgO-C prowadzi do wzrostu korozyjnego stopnia zużycia poprzez rozpuszczanie ziaren MgO. Zawartość tlenków

akcesorycznych była wyższa w materiale M3 opartym o kruszywo spiekane w stosunku do materiałów M1 i M2 opartych o kruszywo topione. Autorzy [96] zwrócili uwagę, że to zawartość ww. tlenków jest jednym z głównych przyczyn wzrostu stopnia korozyjnego zużycia materiału M3, co związane jest z powstawaniem niskotopliwych faz na granicach kryształów magnezji spiekanej.

Badania odporności korozyjnej materiałów MgO-C uzupełniane są także innymi technikami, np. obserwacjami próbek z wykorzystaniem tomografii komputerowej [34, 110]. Zastosowanie tomografii komputerowej wykorzystującej promieniowanie rentgenowskie pozwala obserwować obraz 3D próbki i szacować głębokość infiltracji żużla czy charakter zużycia badanego materiału. Przykładem są badania prowadzone przez Myung'a i Chung'a [110]. W pracy tej badano odporność materiału MgO-C zawierającego 15% węgla na działanie strumienia Ar w różnych temperaturach. Test prowadzono w piecu indukcyjnym wykorzystując cylindryczne próbki o średnicy 18,6 mm i długości 45 mm (statyczny test palcowy). Próbki zanurzano w ciekłej stali i poddawano działaniu strumienia Ar. Stopień korozyjnego zużycia powierzchni zanurzonej próbki oceniono na 9% w temperaturze 1600°C oraz 29% w temperaturze 1650°C. Za pomocą tomografii komputerowej oznaczono rozkład gęstości na przekroju badanych próbek, identyfikowano pęknięcia oraz głębokość infiltracji stali.

Test kropli wykorzystano w badaniach Lao i in. [112] do porównawczej oceny spiekanej magnezji oraz magnezji topionej w kontekście porównania ich rozpuszczalności oraz zwilżalności przez ciekłe żużle z układu CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–MgO. W badaniach wykorzystano żużle o zasadowości od 3,0 do 11,0. Mierzono kąt zwilżania wytypowanych surowców przez przygotowane żużle w temperaturach 1350–1550°C. Potwierdzono, że im wyższy stosunek masowy CaO/SiO<sub>2</sub> żużla tym wolniej zachodzi rozpuszczanie zarówno mikroporowatej magnezji jak i magnezji topionej. Zarówno dla magnezji topionej jak i magnezji spiekanej kąt zwilżania obniżał się wraz ze wzrostem temperatury i czasu trwania eksperymentu.

Podobne podejście zastosowano pracach [113–114] badając interakcje żużla z układu CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> z wyrobem magnezjowym oraz magnezjowo–węglowym w temperaturze 1300°C [113], a także badając reakcje materiału MgO-C w kontakcie z żużłami z układu CaO–SiO<sub>2</sub>–FeO o różnej zasadowości [114]. W badaniach tych, oceniano głównie zmianę kąta zwilżania w zależności od składu chemicznego użytego żużla oraz stopień infiltracji materiału żużlem. Zauważono, że infiltracja żużlem zarówno materiału magnezjowego jak i magnezjowo–węglowego zachodzi przez pory materiału, granice między kryształami MgO oraz pustki powstałe na skutek rozpuszczania ziaren MgO w żużlu [113].

W przypadku badań wpływu żużla o różnej zasadowości na zwilżalność materiału MgO-C [114] stwierdzono, że wraz ze wzrostem zasadowości żużla kąt zwilżania rośnie a stopień infiltracji maleje z 101,63  $\mu\text{m}$  dla żużla o zasadowości równej 2,5 do 20,57  $\mu\text{m}$  dla żużla o zasadowości 3,5 [114]. Jako przyczynę tego zjawiska wskazano tworzenie niskotopliwych faz typu CMS dla materiałów o niższej zasadowości na skutek reakcji MgO ze składnikami żużla ( $\text{CaO}$  i  $\text{SiO}_2$ ) penetrującymi przez pory i szczeliny powstałe na skutek powstającego pęknięcia. Testowano również wpływ zawartości MgO w żużlach [115] na ograniczenie rozpuszczalności MgO z materiału MgO-C. Jak wykazano wraz ze wzrostem zawartości MgO w żużlu (od 8 do 12%) zwiększa się kąt zwilżania na granicy żużel-próbka MgO-C, tym samym zmniejsza się głębokość infiltracji żużla z 60,54  $\mu\text{m}$  (9% mas. MgO w żużlu) do 28,11  $\mu\text{m}$  (12% mas. MgO w żużlu).

Przykładowe wykorzystanie testu kropli przedstawione zostało w pracy Hwang'a i Chung'a [116], w której podobnie jak w pracy [115] badano charakter zwilżania i mechanizm korozji materiału MgO-C w zależności od zasadowości żużli z układu  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  oraz zawartości w nich MgO. W pracy Jeon'a i in. [117] wykorzystano test kropli do badania mechanizmu korozji w początkowej fazie zwilżania materiałów MgO-C przez ciecz z układu  $\text{MgO-SiO}_2$ . W badaniach tych [117] porównywano 3 gatunki materiałów MgO-C, tj. zawierające 5, 10 oraz 15% węgla resztkowego. Zaobserwowano, że kąt zwilżania rośnie wraz ze wzrostem zawartości węgla resztkowego w materiale MgO-C, pomimo że wraz ze wzrostem zawartości węgla resztkowego w materiale zwiększała się wielkość porów. Na podstawie obliczeń termodynamicznych ustalono, że dominującą reakcją odpowiedzialną za wydzielanie tlenu węgla CO jest reakcja  $\text{SiO}_2$  z węglem C a nie karbotermiczna redukcja MgO.

Mimo, że prowadzone badania z zastosowaniem zaawansowanych technik badawczych reprezentują wysoki poziom naukowy, to jednak sporadycznie występuje w nich opis przełożenia wyników badań na praktykę przemysłową. Większość publikacji dotyczących badania odporności korozyjnej materiałów MgO-C kończy się na etapie badań laboratoryjnych, bez weryfikacji uzyskanych wyników w aplikacjach przemysłowych. Dla uzyskania w pełni wiarygodnych wyników oraz potwierdzenia obserwacji laboratoryjnych aplikacja przemysłowa jest konieczna biorąc pod uwagę specyficzne warunki eksploatacyjne materiałów MgO-C, które niejednokrotnie nie są możliwe do pełnego odtworzenia w laboratorium.

Z opisanych wyżej prac jedynie prace Benavideza [90] oraz Yehorova [96] pokazują istotne korzyści dla zastosowań przemysłowych, tj. wpływ zawartości kruszyw spiekanych i topionych na odporność korozyjną materiałów MgO-C. Pozostałe prace, potwierdzają znane

już mechanizmy korozyjnego zużycia materiałów MgO-C w tym wpływu zasadowości żużli i temperatury na stopień korozyjnego zużycia materiałów MgO-C. Wartością dodaną opisywanych prac jest sięganie po nowe zaawansowane techniki badawcze jak tomografia komputerowa, których wyniki mają istotne znaczenie w praktyce przemysłowej. Interesujące jest także wprowadzanie nowych surowców syntetycznych takich jak glinian wapniowo-magnezowy (CMA) modyfikujący osnowę materiału ogniotrwałego. Mimo, że mechanizm korozyjnego zużycia materiałów MgO-C jest zbadany w zaawansowanym stopniu, to jako istotną lukę w literaturze należy wskazać weryfikację wyników badań laboratoryjnych w zastosowaniach przemysłowych. Dostępne prace nie wykazują również różnic w mechanizmach zużycia materiałów MgO-C o różnej kompozycji surowcowej (surowce spiekane i topione) w kontakcie z tym samym medium korozyjnym. Brak jest też opracowań w kierunku poprawy zrównoważonej produkcji materiałów MgO-C przy jednoczesnym zachowaniu pożądanego poziomu odporności korozyjnej.

### **3. Uczenie maszynowe w technologii materiałów ogniotrwałych**

W dzisiejszych czasach naukowcy, inżynierowie związani z badaniami i rozwojem, w tym inżynierowie materiałów ogniotrwałych stają przed koniecznością prowadzenia umiejętnych analiz bardzo dużej ilości danych [122–127]. Wprowadzenie idei tzw. Przemysłu 4.0 pozwoliło na uwidocznienie różnic pomiędzy pracą ludzi a zaawansowanych systemów i maszyn, tworząc całkiem nowe realia dla wielu firm [123].

Jednym z założeń tzw. Przemysłu 4.0 było osiągnięcie wyższego stopnia digitalizacji i automatyzacji procesów oraz usprawnienie procesu podejmowania decyzji na podstawie automatycznej wymiany danych. Nieocenionym w tym zakresie okazało się stosowanie technik uczenia maszynowego, których użyteczność jest potwierdzana w wielu badaniach z zakresu inżynierii materiałowej [124].

Techniki uczenia maszynowego to algorytmy komputerowe, które mogą być trenowane do wykonywania określonych zadań, bez konieczności definiowania przez programistę każdego kroku jaki algorytm ma wykonać (ang. explicit programming). Zainteresowanie stosowaniem algorytmów uczenia maszynowego rośnie skokowo z roku na rok. Bazując na danych Web of Science liczba publikacji zawierających słowo kluczowe lub element tytułu publikacji „machine learning” wzrosła z 2477 w roku 2013 do 51509 w roku 2022, co oznacza ponad 20-krotny wzrost liczby publikacji w ciągu prawie tylko jednej dekady. W 2020 roku

natomiast liczba takich publikacji równa była 29041, zatem w ciągu tylko 2 lat jest to wzrost o blisko 45%. Bazując na tych statystykach można spodziewać się dalszego, intensywnego wzrostu zainteresowania technikami uczenia maszynowego. Co więcej przewiduje się, że ilość danych globalnych wzrośnie do ok. 175 zettabajtów do roku 2025 (33 zettabajty w roku 2018) [125], co implikuje konieczność wspomaganie komputerowego do ich przetwarzania i analizowania.

Pilania w swojej pracy [128] podkreślił znaczenie różnych technik uczenia maszynowego w inżynierii materiałowej. Jako użyteczne aplikacje wskazał m.in. tworzenie modeli, które mapują i znajdują relacje pomiędzy składem surowcowym materiałów, mikrostrukturą a ich wytworzeniem (synteza). Inne obszary skutecznego stosowania technik uczenia maszynowego to charakterystyka i projektowanie materiałów, planowanie eksperymentów i ich optymalizacja, przewidywanie właściwości produktów/materiałów, symulacje na poziomie atomowym [128–137].

Coraz więcej firm, zarówno z branży materiałów ogniotrwałych jak i współpracujących hut stali jest zainteresowanych rejestrowaniem dużej ilości danych, zarówno produkcyjnych jak i danych przemysłowych np. danych metalurgicznych związanych z procesem produkcji stali. W związku z tym, przemysł materiałów ogniotrwałych, a w szczególności centra badawczo-rozwojowe, powinny podążać za nowymi możliwościami i wykorzystać dostępność danych do lepszego zrozumienia procesów i zużywania się materiałów ogniotrwałych w określonych warunkach.

### **3.1. Uczenie maszynowe jako podzbiór sztucznej inteligencji**

John McCarthy jest uważany za „ojca” sztucznej inteligencji (AI, ang. Artificial Intelligence) [123], który zdefiniował ją jako „naukę i inżynierię tworzenia inteligentnych maszyn”. Sztuczna inteligencja jest także definiowana jako gałąź informatyki zajmująca się symulacją inteligentnego zachowania komputerów [129]. Za pomocą sztucznej inteligencji dąży się do symulacji działania ludzkiego myślenia, takiego jak rozumowanie, uczenie się, planowanie, rozpoznawanie mowy, rozpoznawanie wzorców i podejmowanie decyzji. Celem sztucznej inteligencji jest stworzenie systemów funkcjonujących inteligentnie i samodzielnie [130].

Uczenie maszynowe natomiast jest podzbiorem sztucznej inteligencji [129–130], zbiorem algorytmów pozwalających komputerom uczyć się bezpośrednio z przykładów

(danych wejściowych) i na podstawie doświadczeń. Główną cechą algorytmów uczenia maszynowego jest to, że za ich pomocą można rozwiązywać skomplikowane zagadnienia, ucząc się na podstawie danych bez konieczności programowania każdego kroku [129–130].

Kiedy algorytmy uczenia maszynowego stosowane są do rozwiązywania codziennych zadań efektywność podejmowania decyzji czy jakość predykcji rośnie eksponentalnie na początku procesu, a dalszy wzrost jest stopniowy i skorelowany z rosnącą ilością dodawanych danych wejściowych [130]. Jakość uzyskiwanych predykcji czy klasyfikacji rośnie wraz z doświadczeniem. Z każdym nowym doświadczeniem algorytmy mogą odnosić się do poprzednich obliczeń o podobnym scenariuszu, dzięki czemu znacząco skraca się czas analiz w porównaniu do tradycyjnego programowania [130]. Kiedy algorytmy trenowane są na przykładach mówimy o tzw. uczeniu nadzorowanym. W przypadku kiedy algorytmy rozpoznają ukryte wzory w zbiorach danych mówimy o tzw. uczeniu nienadzorowanym.

### **3.2. Algorytmy uczenia maszynowego**

Uczenie maszynowe znalazło zastosowanie w wielu obszarach i dziedzinach takich jak rozpoznawanie mowy, rozpoznawanie tekstu, rozpoznawanie obrazu, przewidywanie stanu zdrowia pacjentów, działania leków, kosmonautyka, analizy giełdowe, tworzenie inteligentnych systemów automotive, cyberbezpieczeństwo, zrównoważone rolnictwo, genetyka [129–137].

Wyróżnić należy cztery podstawowe grupy algorytmów uczenia maszynowego [129–137]:

- uczenie nadzorowane (ang. supervised learning): tj. metody klasyfikacyjne i regresyjne. Cechą charakterystyczną tej grupy metod jest to, że algorytmy są trenowane na wejściowym zbiorze danych, gdzie wartości zmiennych wejściowych mają przypisane zmienne wyjściowe. Celem jest nauczenie algorytmu eksperymentalnych relacji pomiędzy zmiennymi wejściowymi i porównywanie ich z predykcją. Na podstawie mierzonych błędów predykcji możliwe są korekty w parametrach wejściowych algorytmu tak aby uzyskać jak najlepszą jakość dopasowania zmiennych obserwowanych i przewidywanych;
- uczenie nienadzorowane (ang. unsupervised learning): stosowane jest kiedy dane wejściowe nie mają przypisanych danych wyjściowych, nie dokonuje się tutaj typowa predykcja. Celem uczenia nienadzorowanego jest znajdowanie ukrytych wzorców w dużych zbiorach danych, gdzie na podstawie stwierdzonych podobieństw wydzielone

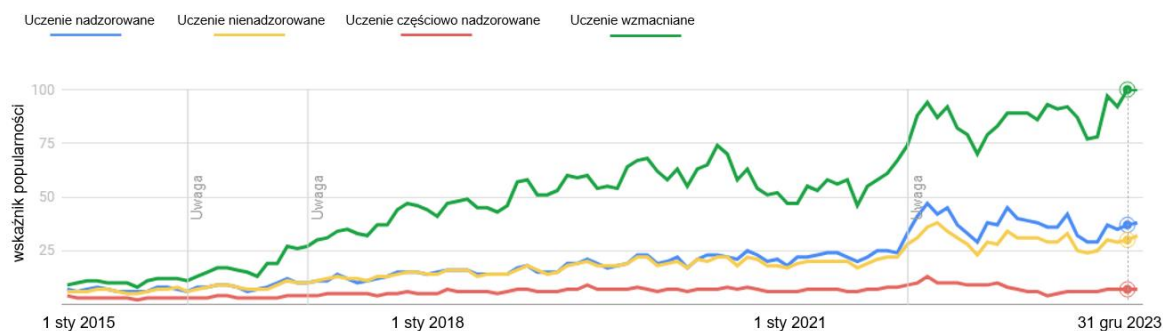
zostają grupy obserwacji podobnych bez uprzedniego uczenia algorytmu. Typowym zastosowaniem takich algorytmów jest np. segmentacja klientów na podstawie podobieństw wybranych wskaźników sprzedażowych. Ten typ uczenia maszynowego wykorzystano w niniejszej pracy;

- uczenie częściowo nadzorowane (ang. semi-supervised learning): stosowane jest jako kombinacja metod nadzorowanych i nienadzorowanych. Typową sytuacją stosowania tego typu algorytmów jest analiza dużych zbiorów danych, gdzie część obserwacji ma przypisane etykiety a część nie, innymi słowy, jeśli nie wszystkie dane wejściowe mają przypisane dane wyjściowe wtedy stosowane są metody uczenia częściowo nadzorowanego;
- uczenie wzmacniane (ang. reinforcement learning): algorytmy są trenowane do przyjęcia najlepszej z punktu widzenia analizowanego zjawiska strategii poprzez interakcję z tzw. środowiskiem (np. symulacja komputerowa, robot poruszający się w przestrzeni). Algorytm dostaje informację o wyniku swojego działania w formie wskaźników błędów określanych jako kara lub nagroda, będących funkcją odpowiedzi środowiska na wykonane działania. Dalsze modyfikacje i korekty algorytmu tworzone są na podstawie analizy wartości kar/nagród otrzymanych bezpośrednio oraz tych prognozowanych na podstawie planowanego działania.

Wyróżnia się także tzw. uczenie głębokie (ang. deep learning) jako osobną grupę algorytmów z uwagi na specyfikę ich działania [130, 136]. Są to algorytmy oparte o sieci neuronowe, których działanie odzwierciedla pracę sieci neuronowych ludzkiego mózgu [130, 136]. Autorzy [136] wyróżniają także jako osobną grupę algorytmy oparte o rachunek prawdopodobieństwa (Monte Carlo, Sieci Bayesa, Apriori i in.) [136]. Najpopularniejsze techniki uczenia maszynowego w poszczególnych grupach wymieniono w tab. 3. Dane statystyczne [131–132, 137] wskazują, że najpopularniejsze są algorytmy z grupy uczenia wzmacnianego (indeks popularności ok. 50 na koniec 2021 roku), co potwierdzają statystyki Google Trends przedstawione na rys. 13. Zainteresowanie metodami wzmacnianymi wynika z faktu, że algorytmy te znajdują zastosowanie w wielu codziennych aplikacjach takich jak teoria gier, analiza operacyjna, optymalizacja procesów bazująca na symulacjach, produkcja, logistyka łańcuchów dostaw, kontrola ruchu lotniczego, robotyka, operacje laparoskopowe, przewidywanie ruchu drogowego czy rozwój inteligentnych miast [132, 136].

Tab. 3. Algorytmy uczenia maszynowego, opracowano na podstawie [129–137].

<b>GRUPA</b>	<b>PODGRUPA</b>	<b>PRZYKŁAD ALGORYTMU</b>
<b>Uczenie nadzorowane</b>	Regresja	Regresja liniowa
		Multivariate Adaptive Regression Splines (MARS)
		Support Vector Regression
		Decision Tree Regression
		Random Forest Regression
		K-Nearest Neighbors Regression
<b>Uczenie nienadzorowane</b>	Klastrowanie	K-Means
		Partitioning Around Medoids
		Gaussian Mixture Models (GMM)
		Hierarchical Agglomerative Clustering (HAC)
		Density-Based Spatial Clustering of Applications with Noise (DBSCAN)
	Redukcja wymiarów	Principal Component Analysis (PCA)
		Linear Discriminant Analysis
		Matrix Factorisation
	Wizualizacja danych	T – Distributed Stochastic Neighbor Embedding (t-SNE)
		Uniform Manifold Approximation and Projection (UMAP)
<b>Wzmacnianie</b>	Value-Based Methods	Q-Learning/R-Learning
		SARSA (State-Action-Reward-Action)
		Deep Q Neural Network (DQN)
	Policy-Based Methods	Policy Gradient
		Proximal Policy Optimization
<b>Uczenie głębokie i sieci neuronowe</b>	Feed Forward Neural	Deep Feed Forward Neural Networks
	Recurrent Neural Networks	Long Short Term Memory (LSTM)
		Gated Recurrent Unit (GRU)
	Convolutional NN	Deep Convolutional Network
		Deconvolutional Network (DN)



Rys. 13. Popularność wybranych grup algorytmów uczenia maszynowego.

Opracowanie własne na podstawie Google Trends (dostęp 04.04.2024).

### 3.3. Uczenie maszynowe w badaniach materiałów ogniotrwałych typu MgO-C

Algorytmy uczenia maszynowego coraz częściej wykorzystywane są w badaniach materiałów MgO-C oraz w analizie danych metalurgicznych z procesu produkcji stali gdzie wyłożenie ogniotrwałe w urządzeniach stanowią materiały MgO-C [138–152]. Stosowanie tych algorytmów pozwala lepiej zrozumieć zależności pomiędzy właściwościami materiału ogniotrwałego a jego trwałością. Ważnym - z punktu widzenia praktycznego - zastosowaniem algorytmów uczenia maszynowego jest próba prognozy zużycia materiałów MgO-C w zależności od czynników metalurgicznych na jakie narażone są materiały podczas ich eksploatacji w urządzeniach cieplnych. Najistotniejsze prace, w których opisano wykorzystanie metod uczenia maszynowego w badaniach materiałów MgO-C zestawiono i opisano w formie przeglądowej w pracy autora [150].

#### 3.3.1. Uczenie maszynowe w badaniu kinetyki odwęglania materiałów MgO-C

Sztuczne sieci neuronowe ANN (ang. Artificial Neural Networks) zostały użyte przez Nemati'ego [138] do prognozowania kinetyki utleniania węgla w materiałach MgO-C. Autorzy przetestowali kilka rodzajów materiałów MgO-C różniących się zawartością węgla reszkowego. Sieć neuronowa została użyta do przewidywania energii aktywacji utleniania, efektywnego współczynnika dyfuzji i energii aktywacji dyfuzji. Zmienną wejściową był ubytek masy materiałów MgO-C w różnych temperaturach w zależności od zawartości grafitu od 4,5% do 17%. Model został opracowany przy użyciu standardowej sieci ze wsteczną propagacją błędów, z jedną warstwą ukrytą. Autorzy opracowali wiarygodne modele z dobrą jakością dopasowania danych eksperymentalnych do wyliczonych danych przewidywanych

charakteryzowaną współczynnikiem determinacji  $R^2$  w zakresie od 0,986 do 0,999. Dyfuzja tlenu została wskazana jako główny czynnik determinujący utlenianie węgla w materiałach ogniotrwałych MgO-C.

Mechanizm dyfuzji tlenu w materiałach MgO-C został również zbadany przez A. Nemati i in. [139] przy użyciu podejścia opartego także na sztucznych sieciach neuronowych ANN. Autorzy użyli standardowej sieci ze wsteczną propagacją błędów z jedną warstwą ukrytą. Podczas uczenia sieci zastosowano algorytm rekularyzacji bayesowskiej (zmodyfikowany algorytm wstecznej propagacji Levenberga–Marquardta). Uczenie przeprowadzono przy użyciu różnej liczby neuronów w warstwie ukrytej w celu znalezienia optymalnej architektury. Podobnie jak w poprzedniej pracy [138], zmienne wejściowe obejmowały parametry takie jak zawartość węgla w materiałach, temperatura utleniania i utrata masy próbek MgO-C. Przyjęto, że trzy mechanizmy kontrolują szybkość utleniania, tj. adsorpcja chemiczna, dyfuzja i reakcja chemiczna. Obliczenia przeprowadzono dla szerokiego zakresu materiałów MgO-C, z zawartością grafitu zmieniającą się od 5% do 30%. Autorzy opracowali modele umożliwiające przewidywanie efektywnego współczynnika dyfuzji dla wybranych materiałów, ze współczynnikiem  $R^2$  w zakresie od 0,986 do 0,999, w zależności od zawartości węgla i temperatury testu. Autorzy potwierdzili również, że prognozowane dane są porównywalne z danymi eksperymentalnymi. W opisanych pracach [138–139] autorzy przeprowadzili zaawansowane badania i obliczenia uzyskując dobrej jakości modele predykcyjne. Uzasadnionym wydaje się rozszerzenie badań o ocenę wpływu parametrów fizycznych materiałów MgO-C, w tym zawartości czy rozkładu wielkości porów oraz kompozycji surowcowej, na kinetykę odwęglania materiałów MgO-C.

### **3.3.2. Dobór ilości węgla w materiałach MgO-C z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych**

Mazloom i in. [140] wykorzystali sztuczne sieci neuronowe ANN do znalezienia optymalnej ilości grafitu płatkowego i żywicy, które zapewniałyby najwyższą możliwą wytrzymałość na ściskanie i minimalizowały porowatość otwartą materiałów MgO-C. Do badań wybrano 25 receptur materiałów MgO-C różniących się ilością żywicy (1,0–3,0%) i grafitu płatkowego (7,5–17,5%). Łącznie do testów eksperymentalnych przygotowano 100 próbek, w tym cztery próbki dla każdej z 25 receptur. Do opracowania modelu predykcyjnego w procesie uczenia sieci wykorzystano wsteczną propagację błędów i trójwarstwową sieć. Jako

dane wejściowe wybrano dwie zmienne, tj. zawartość żywicy i grafitu, natomiast zmienne wyjściowe stanowiły wytrzymałość na ściskanie i porowatość otwarta 100 doświadczalnie przygotowanych próbek. Przeprowadzono około 250 cykli uczenia z użyciem różnej liczby neuronów, aby znaleźć najlepszy model. Zastosowanie sztucznych sieci neuronowych pozwoliło przewidzieć, że receptura zawierająca 13,5% grafitu i 3,0% syntetycznej żywicy zapewnia najwyższą wytrzymałość na ściskanie przy jednoczesnej najniższej porowatości otwartej. Model został zweryfikowany eksperymentalnie na siedmiu próbkach, przygotowanych na podstawie wytypowanej przez sieć optymalnej receptury. Wytrzymałość na ściskanie przewidziana przez ANN wynosiła 365,16 MPa podczas gdy wartość wyznaczona eksperymentalnie wynosiła 376,47 MPa, co oznacza błąd 1,3%. Sieć neuronowa przewidziała porowatość otwartą na poziomie 7,08% podczas gdy wynik eksperymentalny wynosił 7,11%, co daje błąd 0,35%, który uznać należy za niski.

### **3.3.3. Badanie odporności korozyjnej materiałów MgO-C z wykorzystaniem uczenia maszynowego**

Odporność na korozję żuźlową materiałów MgO-C z wykorzystaniem uczenia maszynowego została zbadana przez Akkurta [141] przy użyciu sztucznych sieci neuronowych ANN. Celem pracy było opracowanie modelu pozwalającego prognozować stopień zużycia materiałów MgO-C w kadziach stalowniczych na podstawie wyników laboratoryjnych testów korozyjnych. Dane zostały zebrane z serii 23 statycznych testów korozyjnych metodą palcową w piecu indukcyjnym. Architektura zaprojektowanej sztucznej sieci neuronowej była następująca: trzy warstwy typu jednokierunkowego i sześć neuronów w warstwie wejściowej. Zmienne wejściowe to procentowa zawartość CO w atmosferze testu, czas ekspozycji kształtek na kontakt z żużlem, temperatura testu i stosunek masowy CaO/SiO<sub>2</sub> żużla. Jako dane wyjściowe przyjęto zmierzoną powierzchnię ubytku materiału w przekroju badanych próbek. W próbie testowej średni błąd predykcji wyniósł 14,2% przy  $R^2 = 0,92$ .

Szczegółowe porównanie eksperymentalnych i przewidywanych danych przedstawiono w tab. 4. Zauważono, że wzrost temperatury prowadzi do wzrostu zużycia materiału ogniotrwałego. Zaobserwowano też niewielką interakcję między temperaturą a czasem ekspozycji próbek na czynniki korozyjne. Niektóre wartości błędów predykcji w tab. 4 przekraczają 15% a nawet 30% co jest prawdopodobnie związane z relatywnie niewielką liczbą pomiarów eksperymentalnych wykonanych przez autorów.

Uzyskane wyniki odporności korozyjnej z użyciem sztucznych sieci neuronowych są zgodne z obecnym stanem wiedzy dotyczącym mechanizmu korozji MgO-C. Wiarygodność modelu powinna być jednak potwierdzona na drodze weryfikacji wyników w warunkach przemysłowych podczas eksploatacji materiałów MgO-C w kadziach głównych.

Tab. 4. Porównanie obserwowanych wskaźników zużycia materiałów MgO-C z predykcją. Opracowanie własne na podstawie [141].

Ubytek materiału (eksperyment) %	Ubytek materiału (predykcja ANN), %	Różnica	Błąd bezwzględny, %
10,57	12,43	-1,86	17,60
10,85	14,57	-3,72	34,30
14,65	14,85	-0,20	1,40
18,99	18,94	0,05	0,30
19,20	18,05	1,15	6,00
32,34	24,80	7,54	23,30
15,67	18,27	-2,60	16,60
średnia	–	–	14,20

### 3.3.4. Badanie właściwości termomechanicznych materiałów MgO-C

Zaawansowane obliczenia dotyczące termomechanicznej charakterystyki wyłożenia kadzi głównej o różnej konstrukcji zostały przeprowadzone przez Hou i in. [142]. Wykorzystano sztuczne sieci neuronowe ANN do przewidywania właściwości termicznych i termomechanicznych materiałów ogniotrwałych podczas pracy. Łącznie zbadano 160 różnych konfiguracji wyłożyń ogniotrwałych. W pracy tej wykorzystano metodę elementów skończonych FE (ang. Finite Element), aby uzyskać dane wejściowe do projektowania architektury sztucznej sieci neuronowej. W obliczeniach FE przyjęto rozgrzewanie kadzi do 1200°C przez 20 godzin oraz bezpośredni wzrost temperatury do 1600°C imitujący spust stali do kadzi. Założono trwający 95 minut proces obróbki pozapiecowej. Przy eksperymencie i obliczeniach użyto 10 różnych zmiennych, zakładając różne grubości warstw kadzi (izolacyjnej, ochronnej i roboczej), różne współczynniki przewodności cieplnej oraz różne wartości modułu Younga dla kształtek ogniotrwałych. Do prognozowania użyto trójwarstwową sieć neuronową ze wsteczną propagacją błędów.

Prognozowane wartości wybranych parametrów były bliskie wartościom uzyskanym z użyciem symulacji metodą elementów skończonych (FE). Różnica w wartościach

temperatury między wartością prognozowaną a wartością uzyskaną za pomocą modelowania FE dla koncepcji jednej z wymurówek wynosiła tylko 4°C. Ponadto, dla koncepcji innej wymurówki model przewidział taką samą temperaturę pancierza kadzi jaką uzyskano w modelowaniu FE, tj. 259°C. Prognozowane maksymalne naprężenie rozciągające dla koncepcji pierwszej wymurówki prognozowano z błędem na poziomie 4,1%, natomiast dla koncepcji drugiej wymurówki przewidziano je z błędem na poziomie 2,4%. Przedmiotowe badania rozszerzono o zwiększenie ilości analizowanych wariantów wymurówek oraz zastosowanie metody Taguchi do poszukiwania optymalnej architektury sieci neuronowej [143–144].

### **3.3.5. Uczenie maszynowe w aplikacjach przemysłowych materiałów MgO-C**

W praktyce przemysłowej najważniejsze jest zapewnienie bezpiecznego i jak możliwie najdłuższego czasu użytkowania materiałów ogniotrwałych w urządzeniach cieplnych, co umożliwia optymalizację stosunku kosztu wyłożenia do ilości wykonanych wytopów. Czas eksploatacji materiałów MgO-C determinowany ich trwałością zależy od kilku czynników takich jak warunki metalurgiczne, jakość materiałów ogniotrwałych, harmonogram konserwacji urządzeń, itp. Czas eksploatacji wymurówki jest trudny do oceny i prognozowania. Jednakże wydaje się, że przedmiotowe prognozowanie stało się bardziej prawdopodobne dzięki wdrożeniu technik komputerowych w tym uczenia maszynowego, co znajduje odzwierciedlenie w publikacjach naukowych [145–152].

Borges i in. [145] zastosowali samoorganizujące mapy Kohonena SOM (ang. Self – Organizing Maps) będące jednym z algorytmów nienadzorowanych, aby zidentyfikować główne czynniki wpływające na trwałość wyłożenia MgO-C kadzi głównych w wybranej stalowni. Przeanalizowano około 6700 danych pomiarowych zebranych w warunkach przemysłowych. Opracowane mapy SOM składały się z siedmiu neuronów w pionie i sześciu neuronów w poziomie dla wybranych właściwości. Analizowano 23 parametry metalurgiczne. Zastosowanie SOM pozwoliło na identyfikację związków między trwałością kadzi, a parametrami obróbki ciekłego stopu z użyciem CaSi, dmuchem argonu bez CaSi, dmuchem argonu z CaSi, czasem przebywania metalu w kadzi, temperaturą stali po spuszczeniu, tonażem stali i gatunkiem produkowanej stali. W każdym etapie analizy wyniki były weryfikowane za pomocą typowej analizy regresji i korelacji. Na podstawie wyników SOM autorzy wskazali liczne przyczyny przedwczesnego i intensywnego zużycia materiałów MgO-C w kadziach

stalowniczych, do których należały: ilość dodatków w procesie rafinacji (nefelin i CaSi), interakcja między odsiarczaniem a intensywnością użytkowania piecokadzi oraz czas kontaktu materiałów ogniotrwałych z żużlem. Wyniki działania algorytmu okazały się zgodne z tradycyjnymi obliczeniami statystycznymi. Ważnym faktem w opisanej pracy [145] jest to, że autorzy zweryfikowali wyniki obliczeń wykorzystując tradycyjne metody statystyczne oraz badania *post mortem* dla wybranych kształtek MgO-C co potwierdziło, że algorytmy wskazują poprawnie przyczyny niższej trwałości kadzi.

Kolejne badania przemysłowe dotyczące materiałów MgO-C w kadziach głównych zostały przeprowadzone przez Jančara i in. [146]. Autorzy użyli wybranych parametrów metalurgicznych jako zmiennych wejściowych do budowy sztucznej sieci neuronowej ANN w celu przewidywania końcowej trwałości kadzi. Zmienną wyjściową była końcowa liczba wytopów. Do obliczeń wykorzystano dane z pozapiecowej obróbki stali dla kadzi o pojemności 230 t w hucie Liberty Ostrava. Analizowano 106 kampanii kadzi. W pierwszym etapie analizy przeprowadzono statystyczną ocenę parametrów metalurgicznych. Parametry, które miały nieistotny wpływ na zmienność zestawu danych zostały wyeliminowane z dalszej analizy. Do budowy sztucznej sieci neuronowej wybrano siedem parametrów jako zmienne wejściowe, w tym: czas kiedy kadź pozostawała pusta, czas przebywania ciekłego metalu w kadzi, temperatura spustu, temperatura stali po spuszczeniu, zużycie energii elektrycznej podczas obróbki w piecokadzi, liczba wytopów z obróbką próżniową i zużycie argonu. Podczas uczenia sieci uzyskano wysokiej jakości model, ze współczynnikiem determinacji  $R^2$  wynoszącym 0,893. Podczas testowania modelu współczynnik determinacji dla wartości obserwowanych i przewidywanych końcowych wyników kadzi wyniósł  $R^2 = 0,660$ . Opracowany model został użyty do predykcji końcowej trwałości kadzi dla szerokiego zakresu wartości wybranych parametrów. Autorzy pokazali, że jeśli temperatura stali podczas spustu z pieca rośnie to trwałość wyłożenia kadzi maleje ( $R^2 = 0,972$ ). Podobnie, jeśli zużycie energii elektrycznej rośnie podczas obróbki pozapiecowej to trwałość wyłożenia kadzi maleje ( $R^2 = 0,986$ ). Zgodnie z przedstawionymi badaniami autorzy wskazują, że jeśli czas przebywania metalu w kadzi rośnie to trwałość kadzi też rośnie ( $R^2 = 0,925$ ), oraz jeśli zużycie argonu rośnie to trwałość kadzi rośnie ( $R^2 = 0,995$ ). Ponadto spośród siedmiu wybranych zmiennych najbardziej negatywny wpływ na trwałość kadzi miały: czas w którym kadź pozostaje pusta (przyjęty współczynnik ważności  $-21,08\%$ ), zużycie energii elektrycznej ( $-20,43\%$ ) i liczba wytopów z obróbką próżniową ( $-15,71\%$ ). Najbardziej pozytywny wpływ na trwałość kadzi miał

większy poziom zużycia argonu (+15,20%) i dłuższy czas, w którym kadź była wypełniona ciekłym metalem (+9,71%).

Ciekawe zastosowanie przemysłowe sieci neuronowych ANN zaprezentował Yemelyanov i in. [147]. W pracy [147] zaproponowano wykorzystanie sztucznych sieci neuronowych do diagnozowania stanu wymurówki ogniotrwałej na podstawie termogramów wskazujących rozkład temperatur w urządzeniach na poszczególnych etapach kampanii. Przedstawiono szczegółowe kroki do analizy obrazów za pomocą sieci neuronowej. Autorzy podali metodę wstępnego przetwarzania obrazów termicznych, aby uzyskać jak najlepszą jakość danych tj. zmiennych wejściowych do sieci neuronowej charakteryzujących badane obrazy. Parametry wejściowe obejmowały: wskazanie centrów termogramów, macierze odległości określające granice konkretnych stref urządzenia oraz kolory identyfikowane na termogramach. Sieć neuronowa została użyta w tej pracy do klasyfikacji stref z najwyższym stopniem zużycia. Uczenie sieci przeprowadzono w dwóch etapach. Pierwszy etap stanowiło typowe uczenie z próbkowaniem danych. W drugim etapie do uczenia wykorzystano tylko dane eksperymentalne. Łącznie użyto 480 obrazów z urządzeń cieplnych (kadzi głównych oraz kadzi torped). W drugim etapie wykorzystano obrazy uzyskane eksperymentalnie (620 obrazów) z Zakładów Hutniczych w Alczewsku do testowania sieci. Autorzy przetestowali 22 sieci neuronowe, aby znaleźć optymalną architekturę. Uzyskane wyniki umożliwiły im wdrożenie w hucie stali specjalistycznego oprogramowania do monitorowania stanu wyłożenia ogniotrwałego.

Zelik i in. [148] przedstawili zastosowanie sztucznych sieci neuronowych ANN do prognozowania wskaźnika zużycia materiałów ogniotrwałych MgO-C w strefie tzw. rynien konwertora tlenowego. W analizie uwzględniono jedną kampanię konwertora tlenowego. Łącznie badano 17 zmiennych wejściowych, których wartości rejestrowano automatycznie w stalowni. Wśród nich były: skład chemiczny surówki, temperatura obróbki, rodzaje dodatków metalurgicznych używanych w procesie oraz rodzaj operacji konserwacyjnej (torkretowanie, rozbryzg żużła, slag splashing). Jako dane wyjściowe przyjęto zmierzone grubości resztkowe wyłożenia ogniotrwałego na poszczególnych etapach kampanii przeliczone na jeden wytop. Obliczone jednostkowe wskaźniki zużycia wyłożenia ogniotrwałego pogrupowano w klasy zużycia. Sieć neuronowa została użyta do prognozy opracowanych klas zużycia wymurówki w zależności od wybranych parametrów metalurgicznych. Jakość uczenia sieci wyniosła 64,56% a jakość testowania 66,21%. Efektywność modelu została zweryfikowana za pomocą oprogramowania *Orange 3.21*. W tym przypadku dokładność

klasyfikacji osiągnęła poziom 63,9%. Ocena istotności zmiennych została przeprowadzona przy użyciu algorytmu Boosted Trees. Zmiennymi mającymi największy wpływ na wskaźnik zużycia materiałów ogniotrwałych MgO-C okazały się odpowiednio: liczba operacji torkretowania, zawartość MgO w żużlu, ilość dodatku wapna do kąpeli metalowej oraz masa surówki.

W opracowaniu [149] prognozowanie stopnia korozyjnego zużycia wyłożenia konwertora tlenowego przeprowadzono metodami regresyjnymi, prognozując wskaźnik liczbowy, w odróżnieniu do pracy [148] w której wskaźnik zużycia wyłożenia konwertora prognozowano w klasach zużycia wymurówki. Użyto danych przemysłowych związanych z procesem metalurgicznym obróbki surówki w konwertorze tlenowym do przewidywania wskaźnika zużycia materiałów ogniotrwałych MgO-C w strefie rynien. Łącznie wybrano 13 zmiennych obejmujących: zawartość Si i C w surówce, temperaturę i masę surówki, aktywność tlenu w kąpeli metalowej, temperaturę na końcu rafinacji, ilość tlenu zużywanego podczas dmuchu górnego, ilość dodatku wapna do kąpeli metalowej, ilość dodatku MgO oraz skład chemiczny żużla. Przetestowano kilka modeli uczenia maszynowego, aby wybrać model o najwyższej jakości dopasowania danych eksperymentalnych do prognozowanych, w tym wielozmienną adaptacyjną regresję funkcji sklepanych (ang. MARS – Multivariate Adaptive Regression Splines), drzewa klasyfikacyjne i regresyjne (ang. CART – Classification and Regression Trees), wzmacniane drzewa regresyjne (Boosted Trees) oraz sztuczne sieci neuronowe (ANN, perceptron wielowarstwowy, typ MLP). Drzewa wzmacniane oceniono jako najskuteczniejszy algorytm w prognozowaniu wskaźnika zużycia materiałów ogniotrwałych MgO-C. Jako najważniejsze zmienne wpływające na trwałość wyłożenia MgO-C w konwertorze tlenowym wskazano w kolejności od największej istotności: masę surówki, zawartość Si w surówce, masę złomu twardego oraz aktywność tlenu w kąpeli metalowej.

### **3.4. Użyteczność uczenia maszynowego w badaniach materiałów MgO-C**

Najczęściej stosowanym algorytmem uczenia maszynowego i jednocześnie dostarczającym najbardziej precyzyjne prognozy w badaniach materiałów MgO-C jest sztuczna sieć neuronowa ANN. Przedstawione artykuły dowodzą, że algorytmy uczenia maszynowego są niezwykle przydatne w badaniach i zastosowaniach przemysłowych materiałów MgO-C. W procesie badawczym największą zaletą stosowania algorytmów uczenia maszynowego jest redukcja czasochłonnych i kosztownych badań eksperymentalnych w zakresie testowania korozji materiałów MgO-C czy kinetyki ich utleniania. Podkreślenia wymaga również fakt, że

w odróżnieniu od tradycyjnych metod badania odporności korozyjnej materiałów MgO-C [44–45, 88–92, 96, 108–119], prace opisujące przewidywanie korozyjnego zużycia materiałów MgO-C z wykorzystaniem uczenia maszynowego są często pracami aplikacyjnymi, bazującymi na danych przemysłowych i są wykorzystywane w praktyce [145–152].

Techniki uczenia maszynowego mają obecnie oczywiste ograniczenia, ponieważ jakość danych zebranych w przemyśle nie jest wciąż satysfakcjonująca. Dlatego konieczne i zalecane jest poprawienie procesu rejestracji danych, zwłaszcza danych dotyczących procesów produkcji stali, aby uniknąć braków danych, nierealnych wartości lub błędów generowanych w wyniku ręcznego rejestrowania danych przez operatorów liniowych. Użycie danych niskiej jakości może prowadzić bowiem do niewłaściwych wniosków. Innym istotnym ograniczeniem jest wykorzystanie danych laboratoryjnych z niewielkiej liczby pomiarów do prognozowania zachowania materiałów w rzeczywistych warunkach eksploatacyjnych. Może być trudno zastosować zewnętrzne dane do takich modeli i uzyskać wiarygodne wyniki, zwłaszcza jeśli jeden – rzekomo nieistotny – czynnik ulegnie zmianie.

Niemniej jednak zainteresowanie stosowaniem technik uczenia maszynowego w przemyśle materiałów ogniotrwałych rośnie ponieważ wysoki stopień digitalizacji w tej dziedzinie jest nieunikniony. Możliwość prognozowania intensywności zużycia materiałów ogniotrwałych w zależności od parametrów obróbki stali będzie szczególnie zachęcająca dla użytkowników końcowych. To właśnie użytkownicy końcowi materiałów ogniotrwałych powinni być świadomi konieczności poprawy jakości rejestrowania danych w celu poprawy jakości modeli predykcyjnych, które będą służyły w praktyce przemysłowej czyniąc proces produkcji stali bardziej zrównoważonym i opłacalnym.

#### **4. Podsumowanie części literaturowej**

Materiały magnezowo-węglowe stanowią podstawę wyłożyń ogniotrwałych w urządzeniach cieplnych stosowanych w przemyśle żelaza i stali. Na przestrzeni lat mechanizm korozyjnego zużycia materiałów MgO-C nie uległ znaczącym zmianom, nie dokonano też spektakularnego przełomu w stosowanych technologiach produkcji materiałów MgO-C na miarę samego odkrycia unikalnego połączenia MgO i węgla w latach 50-tych XX wieku. Prowadzone badania materiałów typu MgO-C skupiają się wokół testowania nowych typów antyutleniaaczy, dodatków do mas poprawiających odporność korozyjną czy testowania

odporności korozyjnej materiałów MgO-C w kontakcie z różnego typu żużłami metalurgicznymi, z wykorzystaniem rozmaitych technik [86–121].

Praktyka przemysłowa pokazuje jednak, że w obliczu silnej presji cenowej ze strony chińskich producentów materiałów ogniotrwałych, wysokich cen energii, w tym gazu, rosnących kosztów pracy i produkcji, a także biorąc pod uwagę koszty związane z emisją CO<sub>2</sub> i konieczność obniżania śladu węglowego, europejscy producenci materiałów ogniotrwałych stoją przed niespotykanymi dotąd wyzwaniem. Aktualnie poszukiwane są alternatywne technologie prowadzące przede wszystkim do obniżenia śladu węglowego materiałów oraz redukcji kosztów całkowitych produkcji. Duży nacisk kładzie się na wykorzystanie surowców ceramicznych z recyklingu materiałów MgO-C [153–157]. Surowce takie pozyskuje się poprzez ponowny przerób kształtek MgO-C wyselekcjonowanych po zakończeniu kampanii urządzeń cieplnych takich jak kadzie stalownicze, piece elektryczne czy konwertory tlenowe. Rozwój technologii z rosnącym udziałem tak pozyskanych surowców z pewnością będzie postępował tym bardziej, że rocznie produkowane jest około 35–40 milionów ton materiałów ogniotrwałych, co generuje około 28 milionów ton złomów ogniotrwałych wymagających zagospodarowania [157].

O ile produkcja materiałów ogniotrwałych opartych o surowce z recyklingu jest całkowicie zasadna w kontekście zrównoważonego rozwoju, tak również występuje duży potencjał do częściowego zastąpienia drogich i energochłonnych topionych surowców magnezjowych surowcami magnezjowymi spiekany. W literaturze występuje istotny brak prac opisujących powyższą problematykę. Konieczność obniżenia kosztów produkcji magnezji topionej jest poruszana w literaturze [158–160]. Zarówno podczas produkcji magnezji topionej jak i spiekanej zużywane są duże ilości paliw i energii [160]. Warto zaznaczyć jednak, że podczas produkcji typowej magnezji spiekanej (97% MgO) zużywane jest ok. 150 kWh energii na tonę wyprodukowanego surowca, natomiast produkcja magnezji topionej np. klasy FM98 (98% MgO) wymaga ponad 15-krotnie wyższych nakładów energetycznych tj. minimum 2475 kWh/t [160]. Zastąpienie więc surowców topionych surowcami spiekany może mieć istotny wpływ nie tylko na obniżenie globalnej emisji CO<sub>2</sub>, wpisując się w politykę zrównoważonego rozwoju, ale może mieć także duże znaczenie z punktu widzenia obniżenia kosztów produkcji materiałów ogniotrwałych biorąc pod uwagę znacznie niższy koszt produkcji surowców spiekanych w porównaniu do topionych. Takie rozwiązanie byłoby korzystne ekonomicznie zarówno dla producenta jak i użytkownika materiałów ogniotrwałych, co więcej ograniczone zostałyby obniżanie jakości materiałów związane ze stosowaniem surowców z recyklingu

prowadzące do podwyższenia porowatości otwartej materiałów oraz wprowadzania do materiału zanieczyszczeń  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  czy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [153–156]. Dodatkowo, warto zaznaczyć, że utrzymanie stabilności składu chemicznego dostarczanych materiałów z recyklingu stanowi duże wyzwanie, co dodatkowo przemawia za poszukiwaniem możliwości zwiększenia wolumenu stosowanych kruszyw spiekanych.

W ostatnich latach obserwuje się skokowy wzrost popularności stosowania nowych technik komputerowych tj. algorytmów uczenia maszynowego w inżynierii i szeroko pojętych badaniach materiałów [124–152]. Stosowanie tego typu technik ma szereg zalet, przede wszystkim pozwala na uproszczenie i skrócenie czasu analiz dużych zbiorów danych. Niewątpliwą zaletą tego typu narzędzi jest możliwość przewidywania zachowania materiałów podczas ich rzeczywistej eksploatacji. W zakresie materiałów MgO-C szczególnie istotne jest stosowanie algorytmów uczenia maszynowego w przewidywaniu stopnia korozyjnego zużycia wyłożyń ogniotrwałych w urządzeniach cieplnych, czego potwierdzeniem są dwie prace wdrożeniowe prowadzone w Zakładach Magnezytowych „ROPCZYCE” S.A. [148–149]. Użyteczność opracowanych modeli [148–149] była podstawą do podjęcia w niniejszej pracy prób zastosowania metod uczenia maszynowego w ocenie korozyjnego zużycia materiałów MgO-C zawierających kombinację kruszyw topionych i spiekanych w różnych proporcjach, i finalnie potwierdzenia użyteczności metod nienadzorowanych [151–152].

# Część eksperymentalna

## 5. Cel pracy

Celem pracy jest wykazanie możliwości zastąpienia topionego kruszywa magnezowego przez kruszywo magnezowe spiekane w recepturach materiałów MgO-C przy zachowaniu porównywalnej odporności korozyjnej tych materiałów.

Narzędziem wykorzystanym w osiągnięciu przedstawionego celu są wybrane algorytmy uczenia maszynowego z grupy technik nienadzorowanych. Do klasyfikacji materiałów wykorzystane zostaną ich właściwości fizykochemiczne wyznaczone eksperymentalnie, w tym: porowatość otwarta oraz gęstość pozorna przed i po koksowaniu, skład chemiczny, stosunek masowy CaO/SiO<sub>2</sub>, odporność na odwęglanie w 900°C i 1100°C. Ocena odporności korozyjnej zostanie wyznaczona na podstawie wykonanych 20 dynamicznych testów korozyjnych, przeprowadzonych w 4 blokach różniących się temperaturą i zasadowością użytego żużla, równych odpowiednio: (1) 1650°C i 0,8; (2) 1720°C i 0,8; (3) 1650°C i 1,6; (4) 1720°C i 1,6.

Techniki uczenia maszynowego zostaną wykorzystane do klasyfikacji materiałów w grupy cechujące się zbliżonymi parametrami fizykochemicznymi, w tym odpornością korozyjną w teście dynamicznym. Wybrane warianty materiałów MgO-C pozytywnie sklasyfikowane przez algorytmy uczenia maszynowego posłużą do weryfikacji odporności korozyjnej w warunkach przemysłowych w realnych kadziach stalowniczych w jednej z polskich hut stali. W ten sposób wyniki badań laboratoryjnych zostaną zweryfikowane w aplikacji przemysłowej.

### 5.1. Teza pracy

Wybrane algorytmy uczenia maszynowego mogą być wykorzystywane do wytypowania materiałów MgO-C o zbliżonych parametrach fizykochemicznych i porównywalnej odporności korozyjnej, ale różniących się udziałem kruszywa topionego i spiekane w składzie surowcowym.

## 6. Produkcja materiałów MgO-C i ich badania

### 6.1. Charakterystyka surowców

Do produkcji testowych materiałów MgO-C wytypowano 2 typy surowców magnezjowych topionych i trzy rodzaje surowców magnezjowych spiekanych. Podstawą do ich wytypowania były zróżnicowane parametry fizykochemiczne surowców, pozwalające na produkcję materiałów MgO-C o różnych właściwościach. Wytypowane surowce stosowane są w bieżącej produkcji Zakładów Magnezytowych „ROPCZYCE” S.A.

Wśród surowców topionych były: magnezja topiona o zawartości 97,5% MgO i minimalnej zawartości domieszek towarzyszących oznaczona jako FMI; magnezja topiona o zawartości 97% MgO oznaczona jako FMII. Wśród surowców spiekanych były: magnezja spiekana o zawartości 94% MgO oznaczona jako SMI; magnezja spiekana o zawartości 98% MgO oznaczona jako SMII; magnezja spiekana o zawartości 97% MgO oznaczona jako SMIII. Skład chemiczny wytypowanych surowców magnezjowych przedstawiono w tab. 5.

Jako główne źródło węgla w składzie materiałów wykorzystano grafit płatkowy o zawartości węgla powyżej 95% oraz wielkości płatków grafitu w zakresie 0,2–0,6 mm. Jako lepiszcze zastosowano ciekłą żywicę fenolowo–formaldehydową oraz żywicę proszkową. Oznaczenia składu chemicznego dokonano techniką XRF wg normy PN–EN ISO 26845:2009.

Tab. 5. Skład chemiczny surowców magnezjowych topionych i spiekanych użytych do produkcji materiałów MgO-C, % mas.

Oznaczenie surowca	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>
FMI	97,35	0,07	0,48	1,92	0,10	0,08	4,00
FMII	97,00	0,19	0,54	1,48	0,04	0,67	2,74
SMI	94,68	0,31	1,00	0,47	0,98	2,52	0,47
SMII	98,12	0,08	0,27	0,97	0,09	0,43	3,59
SMIII	96,99	0,16	0,63	1,45	0,05	0,65	2,30

Analizując skład chemiczny użytych surowców można zauważyć istotne różnice przede wszystkim w zawartości MgO oraz stosunku masowym CaO/SiO<sub>2</sub>. Stosunek ten determinuje użyteczność surowców w zastosowaniach w przemyśle żelaza i stali [10]. Związane jest to z obecnością nisko- lub wysokotopliwych faz występujących przede wszystkim w obszarach między kryształami MgO. W związku z powyższym przeprowadzono analizę fazową głównych surowców wykorzystując dyfraktometr rentgenowski Empyrean (PANalytical) z goniometrem o średnicy 240 mm i promieniowaniem Cu-K $\alpha$  w temperaturze pokojowej w zakresie 2 $\theta$  5–90°. Wyniki analizy jakościowej zestawiono w tab. 6.

W kruszywach FMI oraz FMII obok peryklazu zidentyfikowano obecność krzemianu dwuwapniowego Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, którego temperatura topnienia wynosi 2130°C i jest to związek najbardziej pożądany z punktu widzenia zapewnienia wysokiej ogniotrwałości pod obciążeniem materiału [10]. Dodatkowo, w kruszywie FMI zidentyfikowano CaO (temperatura topnienia 2580°C [10]), który podczas procesu topienia surowca mógł ulec wbudowaniu w podsić MgO. W kruszywie FMII obok krzemianu dwuwapniowego i MgO zidentyfikowano merwinit Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, który topi się inkongruentnie w temperaturze 1575°C [10]. W próbce surowca spiekanego wysokiej czystości SMII zidentyfikowano tylko peryklaz. W próbce niższej jakości surowca spiekanego SMI obok peryklazu zidentyfikowano także spinele MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i Mg(FeAl)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Tab. 6. Analiza fazowa surowców magnezjowych topionych i spiekanych.

Surowiec	Faza	Nazwa	Referencja (ICSD)
FMI	MgO	Peryklaz	98-006-4930
	CaO	Wapno	98-007-5786
	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Krzemian dwuwapniowy	98-018-2052
FMII	MgO	Peryklaz	98-005-2275
	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Krzemian dwuwapniowy	98-000-0963
	Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Merwinit	98-002-6002
SMI	MgO	Peryklaz	98-006-1325
	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Magnezjoferryt	98-015-8432
	Mg(FeAl) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Spinel	98-018-0068
SMII	MgO	Peryklaz	98-005-2026

Analizę surowców uzupełniono o badania fizyczne tj. porowatość otwartą oraz gęstość pozorną wykonane wg normy PN-EN 993-18:2004. Wyniki badań porowatości otwartej i gęstości pozornej surowców przedstawiono w tab. 7.

Surowce topione FMI i FMII wyróżnia zbliżona, wysoka zawartość w porównaniu do surowców spiekanych. Taka charakterystyka jest jedną z głównych cech odróżniających kruszywa topione od spiekanych. Surowce topione wykazują niską porowatość otwartą w zakresie 2,50% do 2,10%, a także wysoką gęstość pozorną równą 3,45 g·cm<sup>-3</sup> i 3,46 g·cm<sup>-3</sup> odpowiednio dla surowców FMI i FMII, zbliżoną do gęstości teoretycznej MgO (3,58 g·cm<sup>-3</sup>). Kryształy peryklazu osiągają większe rozmiary w przypadku kruszywa FMI równe min. 900 μm i 400–600 μm dla kruszywa FMII. Różnica w wielkości kryształów może mieć kluczowe znaczenie w kontekście odporności korozyjnej materiałów MgO-C zawierających te kruszywa.

Kruszywa spiekane SMI i SMII cechuje wyższa porowatość otwarta oraz niższa gęstość pozorną w stosunku do kruszyw topionych. Zaznaczyć należy, że porowatość otwarta kruszywa spiekane SMI równa 14,80% jest bardzo wysoka, co bez wątpienia przełoży się na pogorszenie parametrów fizycznych materiałów MgO-C zawierających to kruszywo. Typowa wielkość kryształów peryklazu nie przekracza 100 μm dla surowca bardziej zwartego SMII i 30 μm dla surowca bardziej porowatego.

Tab. 7. Podstawowe parametry fizyczne surowców magnezjowych topionych i spiekanych.

Surowiec	FMI	FMII	SMI	SMII
Porowatość otwarta, %	2,50	2,10	14,80	3,90
Gęstość pozorną, g·cm <sup>-3</sup>	3,45	3,46	2,99	3,26
Wielkość kryształów peryklazu, μm	>900	400–600	<30	<100

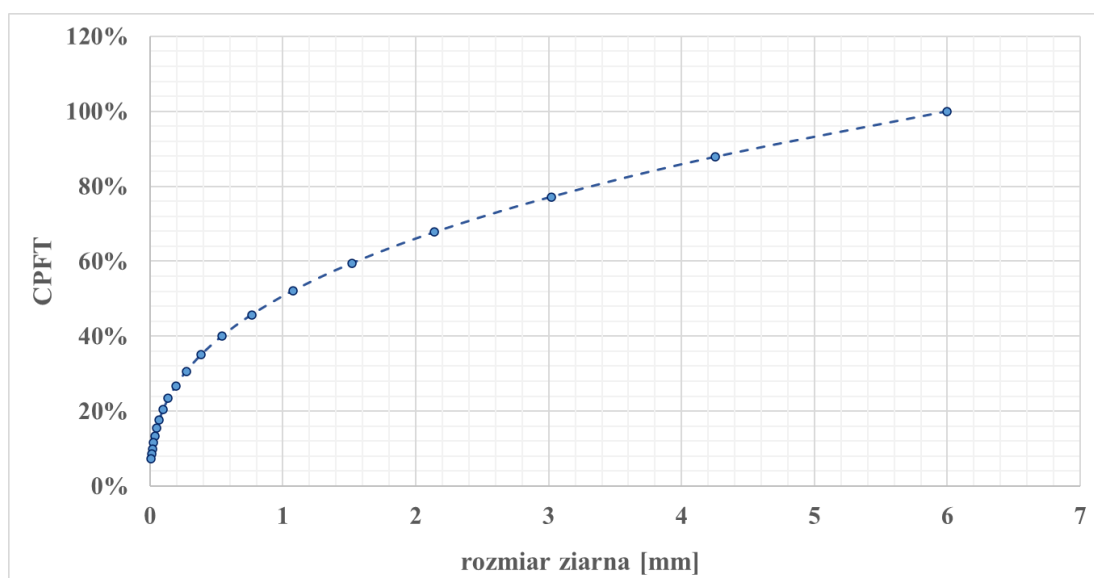
## 6.2. Modelowanie składu ziarnowego materiałów MgO-C wg Dingera–Funka

W pracy wykorzystano model Dingera–Funka [161] do zamodelowania składu ziarnowego materiałów MgO-C wykorzystując wytypowane surowce magnezjowe (tab. 7). Modelowanie prowadzono wg równania (12) [161–162]:

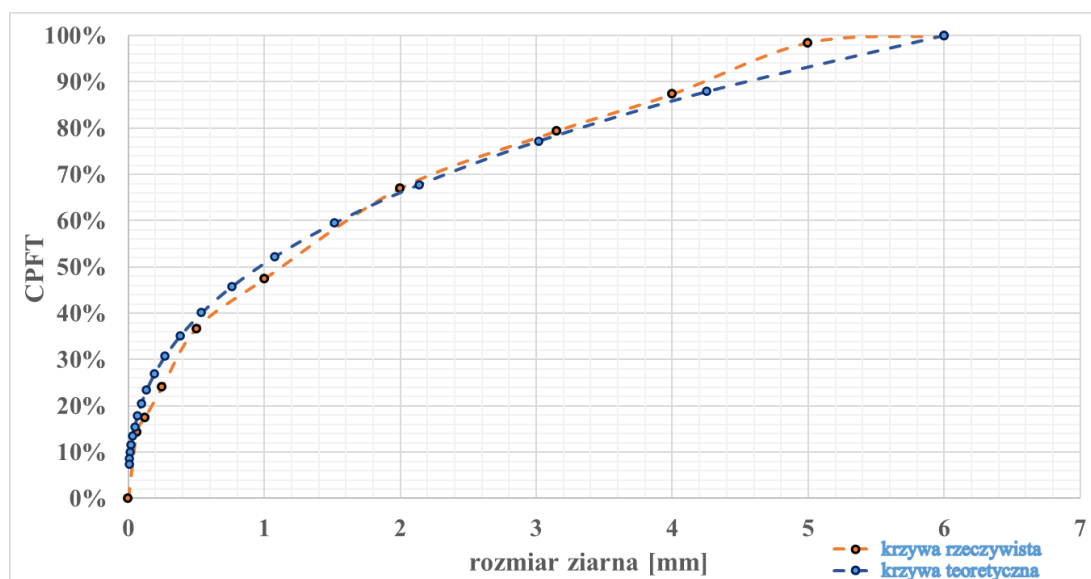
$$CPFT = \frac{D^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \cdot 100\% \quad (12)$$

gdzie: CPFT – skumulowana zawartość procentowa cząstek poniżej określonego wymiaru,  $D_L$  – maksymalna wielkość ziarna [μm],  $D_S$  – minimalna wielkość ziarna [μm],  $q$  – współczynnik rozkładu ziarnowego.

Do modelowania przyjęto następujące parametry: współczynnik rozkładu  $q = 0,37$  [162–163]; ziarno minimalne:  $0,10 \mu\text{m}$ ; ziarno maksymalne:  $6 \text{ mm}$ , w celu opracowania teoretycznej krzywej ziarnowej przedstawionej na rys. 14. Bazując na rzeczywistych analizach sitowych wytypowanych surowców (wg PN–ISO 2591–1:2000) wyznaczono rzeczywiste krzywe ziarnowe dla 10 składów recepturowych, tak aby były one jak najbardziej zbliżone do krzywej teoretycznej. Rzeczywistą krzywą ziarnową dla opracowanego składu recepturowego 1 przedstawiono na rys. 15.



Rys. 14. Krzywa teoretyczna użyta w modelowaniu składu ziarnowego.



Rys. 15. Dopasowanie krzywej ziarnowej rzeczywistej do krzywej ziarnowej teoretycznej dla składu recepturowego 1.

Sumarycznie opracowano 10 receptur mieszanek do wytworzenia materiałów MgO-C, które przedstawiono w tab. 8. Podana zawartość żywicy ciekłej nie wlicza się do 100% przygotowywanych mas. Surowce magnezjowe zostały użyte we frakcjach 0 – 0,063 mm; 0 – 0,09 mm; 0,5 mm – 2,5 mm; 2,5 mm – 6 mm. W każdej z 10 przygotowanych receptur zastosowano stały poziom grafitu płatkowego (10% mas.), magnezji spiekanej SMIII we frakcji < 0,063 mm (12% mas.), żywicy proszkowej (1% mas.) oraz żywicy ciekłej (2% mas.). Receptura 1 oraz 2 oparte są w głównej części na kruszywach magnezjowych topionych. Kolejne receptury to kombinacja kruszyw magnezjowych topionych i spiekanych w różnych proporcjach wyrażonych stosunkiem masowym magnezji topionej do magnezji spiekanej (F/S). Receptura nr 10 zawiera tylko kruszywa spiekane.

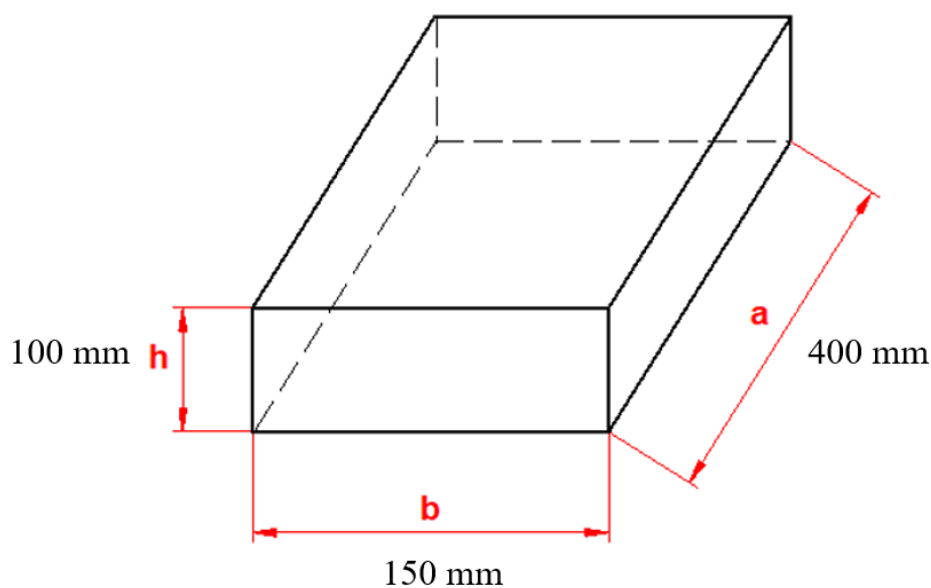
Tab. 8. Opracowane receptury mieszanek do wytworzenia materiałów MgO-C, % mas.

Surowiec	Receptura									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>magnezja topiona FMI</b>	77,00		50,00		12,00		50,00		12,00	
<b>magnezja topiona FMII</b>		77,00		50,00		12,00		50,00		
<b>magnezja spiekana SMI</b>							27,00	27,00	65,00	77,00
<b>magnezja spiekana SMII</b>			27,00	27,00	65,00	65,00				
<b>magnezja spiekana SMIII &lt;0,063 mm</b>	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
<b>grafit płatkowy</b>	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
<b>żywica ciekła</b>	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
<b>żywica proszkowa</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
<b>magnezja topiona/ magnezja spiekana (F/S)</b>	6,42	6,42	1,28	1,28	0,16	0,16	1,28	1,28	0,16	0,00

### 6.3. Produkcja materiałów MgO-C

Materiały MgO-C zostały wytworzone w warunkach przemysłowych w Zakładach Magnezytowych „ROPCZYCE” S.A. wg zaprojektowanego składu surowcowego i ziarnowego przedstawionych w tab. 8.

Proces produkcyjny zrealizowano zgodnie z tradycyjną technologią produkcji materiałów MgO-C. Zgodnie z przygotowanymi recepturami naważono kruszywa magnezjowe i mieszano w mieszarce intensywnego mieszania Eirich przez 60 sekund. Następnie do masy dozowano grafit płatkowy oraz żywicę ciekłą mieszając przez 780 sekund, kolejno dodano żywicę proszkową mieszając przez 180 sekund. Po naważeniu składników przygotowaną masę kierowano do formowania z wykorzystaniem prasy hydraulicznej o nacisku jednoosiowym i maksymalnym ciśnieniu formowania 200 MPa. Z każdej z opracowanych mieszanek przygotowano po 1 tonie masy. Podczas formowania, każda 1-tonowa mieszanka została podzielona na dwie części po 500 kg. Formowanie pierwszej części masy prowadzono pod ciśnieniem końcowym 180 MPa, a drugą część masy formowano pod niższym ciśnieniem końcowym 120 MPa. Formowane prostki miały kształt prostopadłościanów o wymiarach 400 mm × 100 mm × 150 mm (rys. 16). Materiały formowano na prasie hydraulicznej z formą dwugniazdową, tj. podczas jednego cyklu formowano 2 kształtki.



Rys. 16. Wymiary formowanych prostek.

Po zakończonym formowaniu materiały kierowano do suszarni komorowej. Proces suszenia prowadzono w temperaturze maksymalnej 180°C. Cały cykl suszenia materiałów włącznie z etapem chłodzenia wstępnego wynosił 36 godzin. Po zakończonym suszeniu materiały skierowano do sortowania. Rys. 17 przedstawia część materiałów po procesie suszenia bezpośrednio przed sortowaniem.

Biorąc pod uwagę produkcję materiałów MgO-C z zastosowaniem dwóch różnych ciśnień końcowych formowania otrzymano finalnie 20 wariantów materiałów MgO-C tj.:

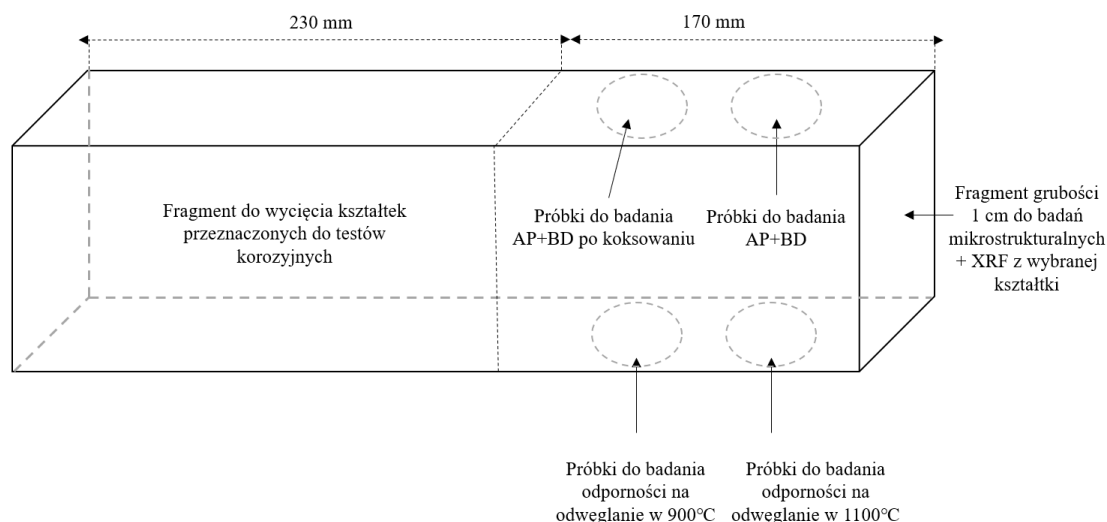
- 10 wariantów recepturowych (receptury 1–10, tab. 8) formowanych pod ciśnieniem końcowym 120 MPa,
- 10 wariantów recepturowych (receptury 1–10, tab. 8) formowanych pod ciśnieniem końcowym 180 MPa.



Rys. 17. Część wytworzonych materiałów testowych MgO-C po procesie suszenia bezpośrednio przed sortowaniem.

#### 6.4. Opis metod badawczych i obliczeniowych

Z każdego z 20 wariantów wytworzonych materiałów MgO-C zaformowano po 28 kształtek, co stanowi łącznie 560 sztuk wyrobów. Do dalszych badań wybrano losowo po 8 kształtek z każdego z 20 wariantów tj. 160 kształtek. Z każdej ze 160 sztuk materiałów wycięto 4 próbki cylindryczne o średnicy 50 mm oraz wysokości 50 mm. Próbki cylindryczne przeznaczono do badań fizycznych oraz badań odporności na utlenianie. Dodatkowo, z każdej ze 160 kształtek przygotowano po jednej próbce do badań korozyjnych. Próbkę do badania składu chemicznego pobrano losowo z jednej z ośmiu kształtek produkowanych według receptur 1–10 (z grupy materiałów formowanych pod ciśnieniem 180 MPa). Schemat poboru próbek przedstawiono na rys. 18.



Rys. 18. Schemat poboru próbek do badań fizycznych, chemicznych i odporności na odwęglanie. AP – badanie porowatości otwartej, BD – badanie gęstości pozornej.

#### 6.4.1. Podstawowe badania fizykochemiczne

Badania wytworzonych materiałów MgO-C przeprowadzono zgodnie z procedurami opisanymi w normach oraz procedurami własnymi:

- Analiza składu chemicznego wg PN-EN ISO 12677:2011 – wersja angielska, *Analiza chemiczna materiałów ogniotrwałych techniką fluorescencji (XRF) – Metoda perły*.
- Badanie porowatości otwartej i gęstości pozornej wg PN-EN 993-1:1998 – wersja polska, *Materiały ogniotrwałe – Metody badań zwartych, formowanych materiałów ogniotrwałych – Oznaczanie gęstości pozornej, porowatości otwartej i całkowitej*.
- Badanie porowatości otwartej i gęstości pozornej po koksowaniu wg PN-EN 993-1:1998/PN-EN 993-3:200 – wersja polska, *Materiały ogniotrwałe – Metody badań zwartych formowanych materiałów ogniotrwałych – Metody badań materiałów zawierających węgiel*.

Koksowanie próbek prowadzono według zmodyfikowanej w stosunku do normy krzywej wygrzewania. Wygrzewanie próbek umieszczonych w zasypce kryptolowej prowadzono według schematu: podgrzewanie od temperatury 100°C do temperatury 400°C z szybkością 50,0°C/h, podgrzewanie od 400°C do 1200°C z szybkością 26,7°C/h, przetrzymanie w 1200°C przez 8h, następnie obniżenie temperatury z 1200°C do 100°C, swobodne chłodzenie po wyłączeniu zasilania pieca.

- Oznaczenie zawartości węgla resztkowego w materiałach przeprowadzono z wykorzystaniem urządzenia LECO CS-300 do jednoczesnego pomiaru zawartości

węgla i siarki. Analizator posiada wbudowany piec indukcyjny o częstotliwości 18 MHz i mocy 2,2 kW. Analiza odbywa się poprzez spalanie próbki w tlenie oraz detekcję promieniowania podczerwonego zaadsorbowanego przez wydzielające się z próbki CO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub>.

- Oznaczenie odporności na odwęglanie w temperaturze 900°C i 1100°C wg procedury wewnętrznej. Próbki przygotowanych materiałów w formie cylindrycznej o średnicy 50 mm i wysokości 50 mm umieszczono w piecu do wypału okresowego firmy Riedhammer. Do każdego z dwóch testów odwęglania przeznaczono po 160 próbek. Dla każdego z zaprojektowanych 20 wariantów materiałów dokonano 8 oznaczeń odporności na odwęglanie w 900°C oraz 8 oznaczeń w 1100°C. Próbki umieszczono na wozie piecowym zachowując równe odległości pomiędzy krawędziami bocznymi. Wypał w 900°C i 1100°C prowadzono z szybkością 50°C/h z przetrzymaniem w najwyższej temperaturze przez 3 godziny po czym następowało swobodne chłodzenie do temperatury otoczenia po wyłączeniu zasilania pieca. Podczas prób mierzono stężenie tlenu w komorze pieca z wykorzystaniem sondy lambda Bosch LSM11. Podczas testu odwęglania w 900°C średnie stężenie tlenu było równe 15,37±0,75%, natomiast podczas testu w 1100°C 16,12±0,93%.

Po każdym teście odwęglania celem oceny stopnia odwęglenia próbek powierzchnię zewnętrzną próbek utwardzano zanurzając próbki w żywicy epoksydowej Epidian 5. Po utwardzeniu próbki przecinano w połowie wysokości, a przekrój skanowano w skali 1:1 wykorzystując skaner RICOH. Pomiaru nieodwęglonego rdzenia dokonywano ze skanów. Mierzono 4 średnice nieodwęglonego rdzenia obejmujące kąty -45°, 0°, 45° i 90° z wykorzystaniem oprogramowania GIMP 2.10. Z pomiarów średnic wyliczano średnią średnicę. Stopień odwęglenia  $u$  wyznaczano z równania (13):

$$u = \left[ 1 - \left( \frac{d}{D} \right)^2 \right] \cdot 100\% \quad (13)$$

gdzie:  $d$  – średnica nieodwęglonej części walca,  $D$  – średnica walca przed odwęglaniem.

- Analiza mikrostruktury z wykorzystaniem mikroskopu cyfrowego KEYANCE VHX-7000. Wstępna analiza mikrostruktury materiałów została przeprowadzona z wykorzystaniem mikroskopu cyfrowego z matrycą CMOS 4K 1/1.8 cala. Mikroskop umożliwia obserwację zarówno 2D jak i 3D z możliwością uzyskania głębi pod różnymi

kątami obserwacji. Zastosowano wysokiej jakości obiektywy z powiększeniem do 6000 razy (m. in. VHX–E20, VHX–E100, VHX–E500, VHX–E2500).

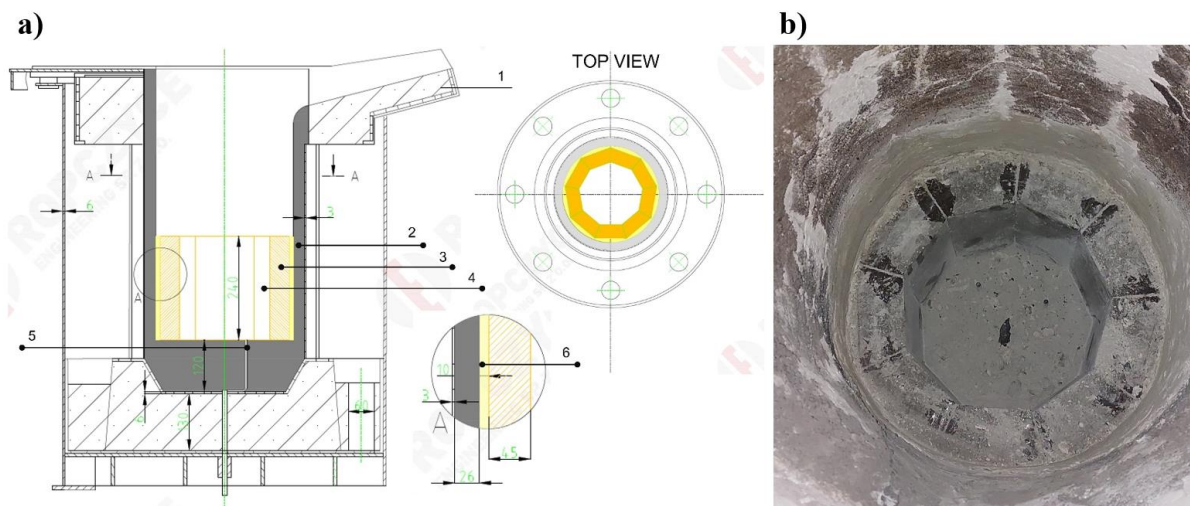
- Analiza mikrostruktury z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego JEOL JSM–IT500 InTouchScope™. Mikroskop umożliwia obserwacje w głębokiej próżni 3 nm (30 kV) – 15 nm (1,0 kV) oraz niskiej próżni 4,0 nm (30 kV tryb BED). Zastosowane napięcie przyspieszające 0,3 – 30 kV z próbkowaniem 1 pA – 1  $\mu$ A. Przeprowadzono analizę w mikroobszarach EDS, analizę jakościową i ilościową oraz mapowanie pierwiastków. Podczas obserwacji korzystano głównie z trybu BED-S (ang. Backscattered Electron Detector).

#### **6.4.2. Badanie odporności korozyjnej wytworzonych materiałów MgO-C**

W badaniach odporności korozyjnej zaprojektowanych i wytworzonych w skali przemysłowej materiałów MgO-C wykorzystano dynamiczny test korozyjny w piecu indukcyjnym dostępnym w Zakładach Magnezytowych „ROPCZYCYE” S.A. przedstawionym na rys. 19.

Urządzenie składa się z korpusu pieca gdzie zlokalizowane są zwoje miedziane wykorzystywane do wytworzenia pola indukcyjnego. Wewnątrz pieca umieszcza się tygiel złożony z kilku klinów ogniotrwałych wyciętych z wytworzonych materiałów. Do tygla zasypywane jest źródło ciecicy np. stal w ilości 15–30 kg [87]. Na skutek działania pola indukcyjnego stal jest ogrzewana do pożądanej temperatury. Po przejściu wsadu metalicznego w stan ciekły od góry pieca zasypywane jest medium korozyjne tj. żużel. W przypadku tego testu możliwa jest wymiana żużla po dowolnym czasie, tak aby zwiększyć czas kontaktu materiałów ogniotrwałych z żużlem, który nie jest wysycony MgO.

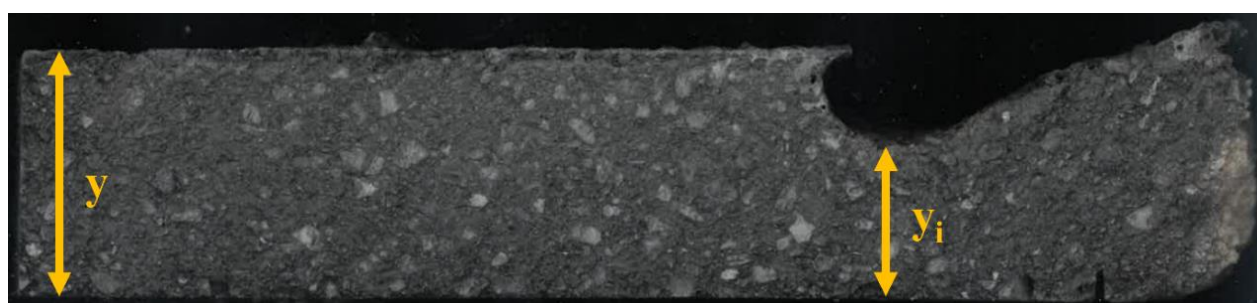
Na skutek działania pola indukcyjnego zarówno stal jak i żużel są poddawane mieszaniu. Temperatura stopu mierzona jest poprzez zanurzenie próbника bezpośrednio w ciecicy. W piecu indukcyjnym żużel przejmuje temperaturę ciekłego stopu i nie jest ogrzewany przez działanie pola indukcyjnego. Dużą zaletą pieca indukcyjnego jest to, że kształtki pracują w gradiencie temperatury, co pozwala lepiej odzwierciedlić realne warunki pracy materiału. Część czołowa materiału tj. „strona pracująca” jest ekspozowana na działanie temperatury ciekłego stopu natomiast część materiału od strony pancierza uznawana jest za stronę „zimną”. Pozwala to na odzwierciedlenie rzeczywistego gradientu temperatury w jakim pracują materiały ogniotrwałe w urządzeniach cieplnych.



Rys. 19. a) Przekrój pieca indukcyjnego do testów korozyjnych: 1 – część wylewowa pieca, 2 – betonowa warstwa ochronna, 3 – tygiel złożony z prostek, 4 – wnętrze tygla zasypywane stalą i żużłem, 5 – uziemienie, 6 – zasypka izolacyjna;

b) widok pieca zabudowanego wytworzonymi materiałami MgO-C.

Po przeprowadzonych testach korozyjnych mierzono stopień korozyjnego zużycia materiałów MgO-C zawierających różny udział magnezowego kruszywa topionego i spiekanego. W tym celu kształtki po testach przecinano w połowie wzdłuż wymiaru  $l = 230$  mm (rys. 34). Po przecięciu kształtki mierzono pozostałość materiału, tj. wymiar od zimnej strony kształtki do punktu najgłębszego wżeru powstałego na skutek reakcji materiału z żużłem od strony pracującej otrzymując grubość resztkowa  $y_i$ , jak przedstawiono na rys. 20. Grubość resztkową kształtki  $y_i$  odnoszono do wyjściowej grubości kształtki  $y$ , którą przyjęto jako stałą dla wszystkich materiałów równą 45 mm. Do pomiarów grubości resztkowej wykorzystano oprogramowanie GIMP ver. 2.10.18.



Rys. 20. Pomiar stopnia korozyjnego zużycia materiałów MgO-C po dynamicznym teście korozyjnym w piecu indukcyjnym;  $y$  – początkowa grubość kształtki równa 45 mm,  $y_i$  – resztkowa grubość kształtki mierzona od „zimnego” końca kształtki do najgłębszego punktu wżeru powstałego w wyniku korozji materiału przez żużel.

Stopień korozyjnego zużycia  $cr$  materiałów określono wg równania (14):

$$cr = \frac{y - y_i}{y} \cdot 100\% \quad (14)$$

Dla lepszego porównania zmierzonych wskaźników zużycia pomiędzy testowanymi materiałami MgO-C wyliczono znormalizowane wskaźniki zużycia ( $w$ ) wg równania (15):

$$w = \frac{cr_i - \min(cr)}{\max(cr) - \min(cr)} \quad (15)$$

gdzie:  $cr_i$  to kolejna zmierzona wartość wskaźnika zużycia korozyjnego, przy czym  $i \in \{1, 2, \dots, 160\}$ ,  $\min(cr)$  to minimalny zmierzony wskaźnik zużycia,  $\max(cr)$  to maksymalny zmierzony wskaźnik zużycia  $cr$ .

Dzięki normalizacji wyniki stopnia korozyjnego zużycia znalazły się w przedziale od 0 do 1, gdzie 0 oznacza najniższą wartość stopnia korozyjnego zużycia (najlepsza odporność korozyjna), a wartość 1 to najwyższa wartość stopnia korozyjnego zużycia (najniższa odporność korozyjna).

#### 6.4.3. Testy statystyczne użyte do analizy wyników

Uzyskane wyniki badań poddano analizie statystycznej w celu określenia czy pochodzą one z rozkładu normalnego oraz stwierdzenia statystycznej istotności różnic w wynikach dla 10 różnych receptur materiałów MgO-C oraz grup materiałów różnicowanych wartością końcowego ciśnienia formowania (120 i 180 MPa). Badanie normalności rozkładu prowadzono z wykorzystaniem testu Shapiro–Wilka [164–166].

Zakłada się, że w przypadku każdej z badanych zmiennych ich zbiór wartości stanowią losowe elementy będące wynikami pomiarów  $x_j$ , gdzie  $j = 1, 2, \dots, N$ , które pochodzą z populacji o ciągłej dystrybucji  $F(x)$ . W teście Shapiro–Wilka hipoteza zerowa i alternatywna zapisywane są w postaci (16):

$$\begin{aligned} H_0: F(x) &= F_N(x) \\ H_1: F(x) &\neq F_N(x) \end{aligned} \quad (16)$$

gdzie:  $F_N(x)$  jest dystrybuantą rozkładu normalnego.

W przypadku, kiedy obliczona wartość p-value dla statystyki testowej będzie na poziomie niższym niż przyjęty poziom istotności  $\alpha = 0,05$  to należy odrzucić hipotezę zerową mówiącą o normalności rozkładu badanej populacji.

Do porównania wyników pomiarów parametrów fizykochemicznych wykorzystano nieparametryczny test Kruskala–Wallisa [167–169]. Test jednorodności Kruskala – Wallisa jest alternatywą dla jednoczynnikowej analizy wariancji i stosuje się go dla więcej niż dwóch grup wyników przy braku założenia o normalności rozkładów lub homogeniczności (równości) wariancji. Za pomocą tego testu ocenia się czy  $n$  niezależnych grup wyników pochodzi z tej samej populacji. Grupę wyników pomiarowych analizowanej zmiennej  $X_i$ , gdzie  $i = 1, 2, \dots, n$  zapisuje się w postaci  $X_i = \{x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iN_i}\}$ , gdzie  $N_i$  jest liczebnością grupy wyników pomiarowych. W przypadku badanych zmiennych  $X_i$  grupy wyników pomiarowych są niezależne i pochodzą z populacji o rozkładach określonych przez ciągłe dystrybuanty  $F_i$ . Sprawdzane hipotezy mają postać:

$$\begin{aligned} H_0: F_1 = F_2 = \dots = F_n \\ H_1: F_a \neq F_b \text{ dla przynajmniej jednej pary przy } a \neq b \end{aligned} \quad (17)$$

gdzie:  $a \in \{1, 2, \dots, n\}$  oraz  $b \in \{1, 2, \dots, n\}$ .

Podobnie jak w przypadku testu Shapiro–Wilka, kiedy obliczona wartość p-value dla statystyki testowej Kruskala–Wallisa będzie na poziomie niższym niż przyjęty poziom istotności  $\alpha = 0,05$  należy odrzucić hipotezę zerową.

W przypadku porównania wyników uzyskanych dla materiałów formowanych pod ciśnieniem 120 MPa z wynikami uzyskanymi dla materiałów formowanych pod ciśnieniem 180 MPa zastosowano test mediany Mooda–Browna [170–172]. Test mediany jest wrażliwy na różnice w mierze tendencji centralnej jaką jest mediana a nie na rodzaj rozkładu wyników w analizowanych grupach. Test mediany może dotyczyć hipotezy odnoszącej się do dwóch grup wyników lub też większej liczby niezależnych grup wyników [171].

Przy założeniu że  $\{X_{ij}: j = 1, 2, \dots, n_i\}$  stanowi zbiór niezależnych grup wyników pomiarowych  $K$  zmiennych losowych  $X_i$  o dystrybuantach  $F_i(x), i = 1, 2, \dots, K$ , to w teście mediany Browna–Mooda dla  $K$  zmiennych losowych [169–171] testowana jest alternatywa hipotez przy przyjętej wartości poziomu istotności  $\alpha = 0,05$ .

Przy założeniu że  $F(x)$  oznacza dystrybuantę zmiennej losowej  $X$ , a  $G(y)$  oznacza dystrybuantę zmiennej losowej  $Y$ , to w teście mediany Browna–Mooda dla dwóch próbek [170–171] testowana jest alternatywa hipotez przy przyjętej wartości poziomu istotności  $\alpha = 0,05$ :

$$\begin{aligned}H_0: G &= F \\H_1: G &> F\end{aligned}\tag{18}$$

#### **6.4.4. Metody uczenia maszynowego dla statystycznej klasyfikacji materiałów ze względu na ich parametry fizykochemiczne**

Wyniki badań fizykochemicznych zaprojektowanych materiałów MgO-C zostały poddane statystycznej klasyfikacji pod kątem oceny podobieństwa właściwości w zależności od wariantu materiałowego. Klasyfikacji tej dokonano wykorzystując trzy techniki uczenia maszynowego, w tym: analizę składowych głównych PCA (ang. Principal Component Analysis), grupowanie wokół medoidów PAM (ang. Partitioning Around Medoids) oraz samoorganizujące mapy Kohonena SOM (ang. Self-Organizing Maps).

Metoda PCA została wykorzystana do redukcji wymiarów tj. zmniejszenia liczby zmiennych z uwagi na wysokie wartości współczynników korelacji Pearsona pomiędzy nimi.

Dwie kolejne metody tj. PAM oraz SOM wykorzystano do klasyfikacji materiałów w tzw. klastry, gdzie grupowano materiały o zbliżonych parametrach fizykochemicznych. Dla metody PAM założono, że materiały o zbliżonych parametrach fizykochemicznych będą wykazywać zbliżoną odporność korozyjną. Do klasyfikacji z użyciem SOM wykorzystano bezpośrednio wyniki odporności korozyjnej zmierzonej podczas testów korozyjnych, wyrażonej wskaźnikiem korozyjnego zużycia.

##### **6.4.4.1. Metoda PCA**

Metoda PCA służy do redukcji ilości zmiennych użytych w analizach danych [173–176]. Dzięki temu zmniejsza się wielkość zbioru danych przeznaczonych do analizy, a prowadzona analiza jest efektywniejsza. Zwykle w analizie PCA dąży się do przedstawienia zmienności zbioru danych na płaszczyźnie za pomocą dwóch zmiennych określanych jako składowe główne.

W analizie PCA głównym źródłem informacji jest zmienność danej cechy wyrażana poprzez wariancję. W ślad za założeniami metody można powiedzieć, że im większa zmienność danej cechy/parametru tym więcej informacji niesie ona o badanym zjawisku. Na drodze redukcji zmiennych otrzymuje się nowe zmienne nazywane składowymi głównymi [173–176]. Pierwsza składowa główna wyjaśnia w największym stopniu zmienność badanego zjawiska, druga składowa główna wyjaśnia zmienność cech nieujętą przez pierwszą składową. Kolejne składowe analogicznie wyjaśniają zmienność nieujętą w poprzedzającej składowej itd. [173–176].

Zgodnie z założeniami metody zmienne, które cechuje największa wartość wariancji mają największy wpływ na badane zjawisko. W związku z tym, w pierwszej składowej głównej, która wyjaśnia największą część zmienności zbioru danych, znajdują się zmienne wejściowe o największej wariancji. Składowe główne są więc odpowiednią kombinacją liniową zmiennych wejściowych. Podczas tworzenia kolejnych składowych głównych dąży się do jak najmniejszej ingerencji w strukturę danych, zniwelowania korelacji pomiędzy zmiennymi oraz maksymalizacji zmienności, która nie została wyjaśniona przez poprzednią składową [177]. Król–Nowak oraz Kotarba [177] podają kolejne kroki działania algorytmu PCA:

- a. weryfikacja założeń; zbiór danych powinien być jednorodny a zmienne skorelowane, przy czym im wyższa korelacja pomiędzy zmiennymi tym zastosowanie PCA jest bardziej zasadne,
- b. standaryzacja zmiennych,
- c. znalezienie wektora  $a_1 = (a_{11}, a_{12}, \dots, a_{1d})$  takiego, że zmienna  $Z_1 = (a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + \dots + a_{1g}X_g)$  osiąga maksimum wariancji, a wektor  $a_1$  jest unormowany tj.  $\|a_1\| = a_1' a_1 = 1$ , przy czym  $a_{i1}, \dots, a_{ig}$  to liczby rzeczywiste będące współczynnikami kombinacji liniowej,  $g$  to liczba zmiennych bazowych,  $X_1, \dots, X_d$  to zmienne bazowe, na których wykonywana jest analiza,
- d. w zależności od ilości  $j$  poszukiwanych składowych głównych znaleźć należy wektor  $a_j = (a_{j1}, a_{j2}, \dots, a_{jg})$  taki, że zmienna  $Z_j = (a_{j1}X_1 + a_{j2}X_2 + \dots + a_{jg}X_g)$  osiąga maksimum wariancji oraz zmienne  $Z_j$  oraz  $Z_{j-1}$  nie są skorelowane liniowo.

Otrzymane w wyniku analizy PCA składowe główne  $Z_1, Z_2, \dots, Z_d$  są nowymi zmiennymi wyjaśniającymi 100% zmienności zbioru danych. Jednak nie każda z tych zmiennych rekomendowana jest do użycia w analizach. Zazwyczaj do oceny ile zmiennych (składowych głównych) należy wykorzystać w dalszych analizach służą kryteria takie jak: kryterium

wystarczającej proporcji, kryterium Kaisera bądź wykres osypiska [173, 177]. Z praktycznego punktu widzenia użyteczne jest stosowanie kryterium Kaisera, dla którego do analizy wybiera się te składowe główne, których wartości własne będące wariancjami składowych głównych [174] przyjmują wartości powyżej 1,0 [177].

#### 6.4.4.2. Metoda PAM

PAM należy do metod uczenia maszynowego obejmujących grupę technik określanych jako analiza skupień. Techniki te prowadzą do wydzielenia określonych podzbiorów z większego zbioru danych. W podzbiórach tych znajdują się obserwacje zbliżone do siebie pod względem określonych kryteriów. Podzbiory te różnią się zatem pomiędzy sobą w zakresie omawianych kryteriów.

Roman [178] podaje, że wśród najważniejszych metod z zakresu analizy skupień wymieniana jest metoda k-medoids będąca rozwinięciem podstawowej metody k-średnich [178]. Metoda k-medoids opiera się na wyszukiwaniu wśród analizowanych obserwacji punktów centralnych tzw. medoidów oraz gromadzeniu wokół nich innych obserwacji na podstawie kryterium odległościowego, tak aby powstało skupisko (klaster) obserwacji wokół medoidu. Klaster taki skupia obserwacje wokół medoidu, które są zlokalizowane bliżej medoidu w porównaniu do odległości od pozostałych wyznaczonych medoidów. Algorytm PAM [179] (ang. Partitioning Around Medoids) jest głównym algorytmem realizującym metodę k-medoids. Algorytm realizowany jest według następujących kroków [178, 180–181]:

- a. w pierwszej kolejności ustalana jest liczba klastrów (grup podziałów)  $k$ , do każdej z grup przypisuje się obserwację centralną (medoid) z obserwacji wchodzących w skład całego zbioru danych,
- b. do każdego z medoidów przypisywane są obserwacje najbardziej do niego zbliżone, co wyrażane jest jedną z miar odległościowych np. odległością euklidesową wyrażoną równaniem (19):

$$d(x, y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2} \quad (19)$$

gdzie:  $d(x, y)$  to odległość między wektorami  $x$  i  $y$ ,  $x_i$  to  $i$ -ta współrzędna wektora  $x$ ,  $y_i$  to  $i$ -ta współrzędna wektora  $y$ ,

- c. kolejno rozważane są wszystkie możliwe pary obiektów/obserwacji par medoid – niemedoid, w kierunku przeniesienia obserwacji niebędącej medoidem w miejsce medoidu i vice versa w kontekście obniżenia wartości tzw. funkcji celu. Funkcją celu jest suma odległości punktów niebędących medoidami od medoidu wewnątrz klastra [178, 180–181]:

$$ESS_{med} = \sum_{k=1}^K \sum_{c(i)=k} dij_k \quad (20)$$

gdzie:  $K$  to ogólna liczba klastrów,  $k$  to poszczególny klaster  $k=1, 2, 3, \dots, K$ ,  $c(i)$  to klaster zawierający  $i$ -tą obserwację,  $dij = d(x_i, y_j)$ .

Przenoszenie niemedoidów w miejsce medoidów i na odwrót odbywa się do momentu aż nie jest osiągnięta większa redukcja w wartości funkcji  $ESS_{med}$ . Proces ten określany jest jako *swap phase* i jest głównym elementem odróżniającym PAM od  $k$ -medoids.

- d. po przeprowadzeniu klastrowania oceniana jest jakość działania algorytmu. W tym celu Roman [178] rekomenduje wykorzystanie metody sylwetki (ang. silhouette method). Wartość sylwetki  $s(x_i)$  wyliczana jest dla każdej obserwacji  $x_i$ , dla której oblicza się średnią odległość  $a(x_i)$  od pozostałych obserwacji w klastrze, po czym szacuje się minimalną wartość odległości  $b(x_i)$  spośród wyliczonych odległości od  $x_i$  do każdej spośród pozostałych grup obserwacji. Wartość  $s(x_i)$  oblicza się według równania (21):

$$s(x_i) = \frac{b(x_i) - a(x_i)}{\max(a(x_i), b(x_i))} \quad (21)$$

Jeśli obliczone wartości  $s(x_i)$  są bliskie 1 oznacza to, że klasyfikacja przeprowadzona jest wzorcowo. Odpowiednią liczbę skupień  $K$  można ustalić bazując na średniej wartości sylwetki zmieniając w obliczeniach ilość skupień  $K$ , przy czym za najkorzystniejsze uznaje się jeśli wartość szerokości sylwetki jest jak największa [178].

### 6.4.4.3. Metoda SOM

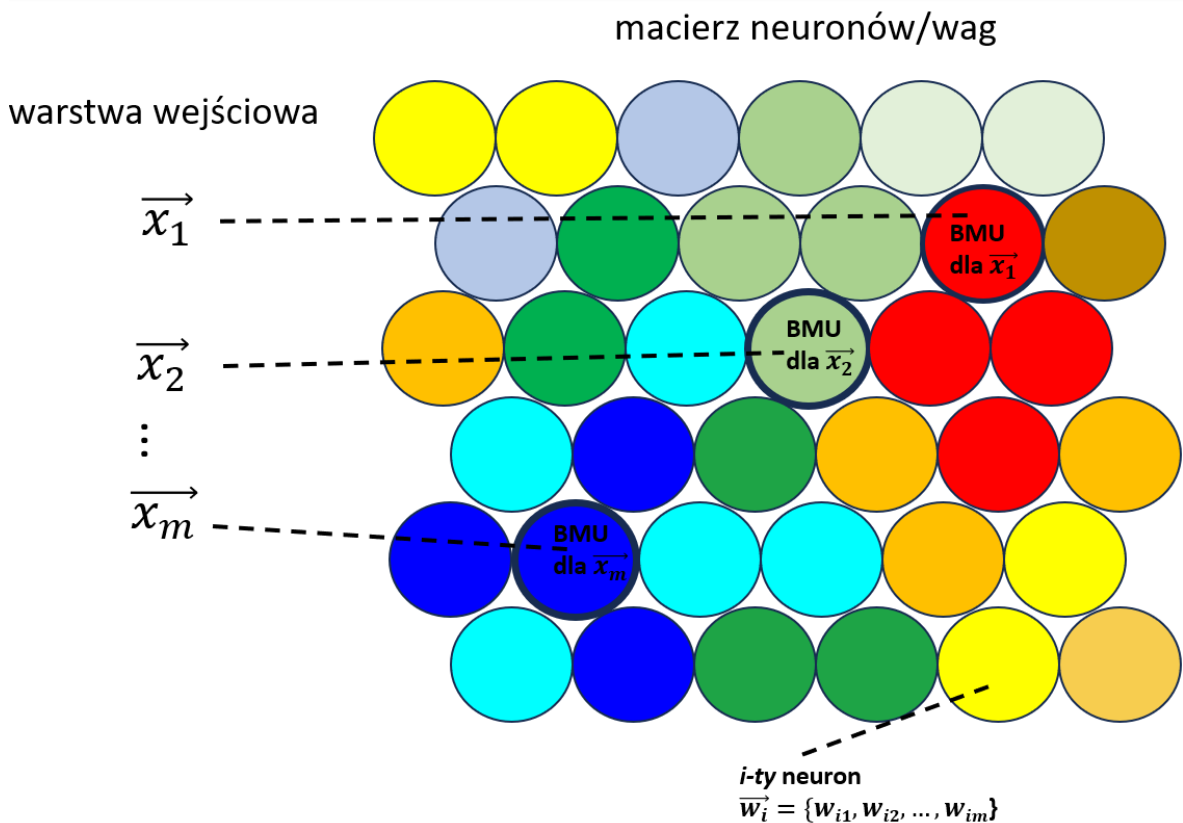
Algorytm SOM, inaczej nazywany sieciami Kohonena, został opracowany w 1982 r. przez T. Kohonena [182]. Są to sieci neuronowe tzw. samouczące się z wbudowaną konkurencją w obrębie tzw. sąsiedztwa. Sieci te mają relatywnie prostą budowę i składają się z dwóch warstw neuronów: warstwy wejściowej i wyjściowej [182–185].

Sieci Kohonena są jednym z najpopularniejszych typów sieci neuronowych uczących się bez nauczyciela, co oznacza, że dla podawanych danych wejściowych nie jest podawana „prawidłowa odpowiedź” układu, której uczyłby się algorytm [183–184]. Innymi słowy, analizowany przez sieci zbiór danych obejmuje tylko wartości zmiennych wejściowych, brak jest tutaj zmiennej zależnej tj. wartości oczekiwanej na wyjściu na podstawie zmiennych wejściowych. Co istotne współczynniki wagowe przypisywane zmiennym na wejściu generowane są losowo po ustaleniu struktury sieci co prowadzi do tego, że wartości początkowe wag neuronów sąsiednich nie są od siebie zależne i rozpatrywane są indywidualnie [183].

Działanie algorytmu polega na testowaniu wielu wzorców uczących. Wektory wartości wejściowych porównywane są z wektorem wag przypisanym do poszczególnych neuronów warstwy drugiej. W neuronach drugiej warstwy dokonywane są przeliczenia sygnałów wyjściowych. Sygnały wyjściowe obliczane są na podstawie odległości euklidesowych pomiędzy wartościami wejściowymi a wartościami wektora wag przypisanego do danego neuronu.

Po dokonaniu obliczeń algorytm porównuje obliczone wartości odległości pomiędzy wartościami obserwowanymi, a wartościami wektora wag i wybiera ten neuron, dla którego wektor wag znajduje się w najmniejszej odległości od wartości wejściowych [182–185]. Zwycięskim jest zawsze ten neuron, którego wektor wag jest jak najbardziej zbliżony do wektora wartości wejściowych. Przykładowa topologia sieci SOM została przedstawiona na rys. 21.

Zakładając zbiór danych złożony z  $\eta$  punktów  $x_i = \{x_1, x_2, \dots, x_\eta\}$ , gdzie każdy punkt reprezentowany jest przez  $\rho$  zmiennych wejściowych, mapa Kohonena złożona jest z neuronów w układzie  $a \times b$ , gdzie „a” to liczba wierszy, „b” to liczba kolumn. Każdy z neuronów charakteryzowany jest przez wektor wag (zawierający tyle wag ile obserwacji zawiera każda zmienna) i taki układ tworzy model SOM. Funkcją algorytmu jest znalezienie takiego wektora wag, który rzutowany na siatkę neuronów jest jak najbliższy wartości oryginalnych.



Rys. 21. Przykładowa topologia sieci SOM. Opracowanie własne na podstawie [182–185].

W początkowej fazie działania algorytmu, wagi stanowią wartości losowe. Kolejno algorytm wybiera jeden z punktów danych  $P_i = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$  obliczając odległość euklidesową obserwacji od wszystkich wartości proponowanych w użytym wektorze wag  $w_i = \{w_1, w_2, \dots, w_n\}$  z każdego neuronu. Tak zwana jednostka najlepszego dopasowania BMU (ang. Best Matching Unit) wskazuje na neuron, dla którego wspomniane odległości euklidesowe były najmniejsze. Całe sąsiedztwo punktów przeliczane jest wokół wskazanej jednostki BMU, a poszczególne neurony mogą ulegać modyfikacji na podstawie aktualizacji tak, aby lepiej pasować do jednostki najlepszego dopasowania (BMU) [145].

### 6.5. Wyniki badań fizykochemicznych wytworzonych materiałów MgO-C

W kolejnej części pracy przyjęto następujące oznaczenia mierzonych parametrów fizykochemicznych zaprojektowanych i wytworzonych materiałów MgO-C: porowatość otwarta (*AP*), gęstość pozorna (*BD*), porowatość otwarta po koksowaniu (*APk*), gęstość pozorna po koksowaniu (*BDk*), odporność na odwęglanie w temperaturze 900°C (*u1*), odporność na odwęglanie w 1100°C (*u2*), zawartość MgO w materiałach (*MgO*), stosunek masowy CaO/SiO<sub>2</sub> materiałów (*CS*), ciśnienie formowania (*Up*).

W tab. 9 – 15 przedstawiono wyniki oraz statystyki opisowe dla zmierzonych parametrów, dla których: N – liczba próbek,  $\bar{x}$  – wartość średnia, M – mediana, min – wartość minimalna, max – wartość maksymalna, P10 – percentyl 10, P90 – percentyl 90, sd – odchylenie standardowe. Dla ułatwienia interpretacji zapisu przyjęto nomenklaturę wariantów zaprojektowanych materiałów MgO-C w formie „receptura\_cisnienie formowania”, np. zapis 1\_120 oznacza, że wariant dotyczy materiału otrzymanego według receptury 1 (tab. 8) formowanego pod ciśnieniem formowania 120 MPa.

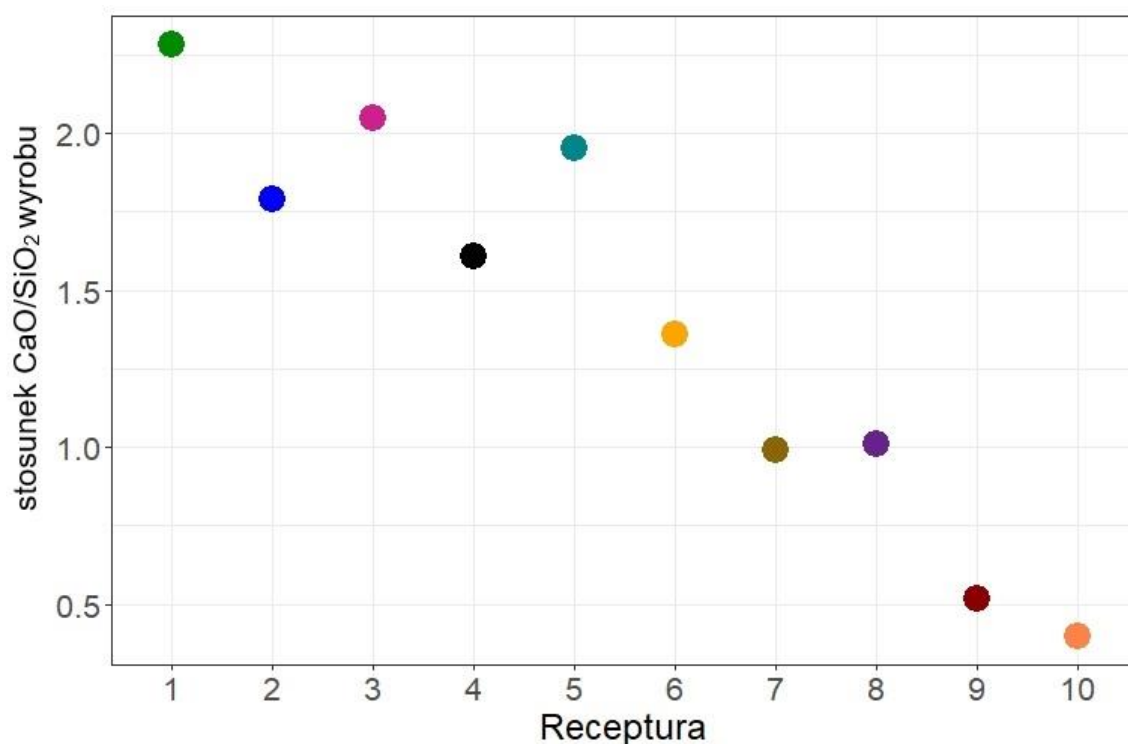
### 6.5.1. Skład chemiczny materiałów

Skład chemiczny zaprojektowanych i wytworzonych materiałów MgO-C przedstawiono w tab. 9. W składzie chemicznym opracowanych materiałów wyraźne różnice dotyczą przede wszystkim zawartości MgO, która mieści się w przedziale od 94,15% dla materiału MgO-C opartego tylko o surowce magnezjowe spiekane (receptura 10) do 97,34% dla materiału zawierającego w przewodzie magnezję spiekaną (receptura 5). Istotne różnice dotyczą także zawartości tlenków akcesorycznych, przede wszystkim Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, którego zawartość mieści się w granicach od 0,29% dla materiału zawierającego w przewodzie topioną magnezję (receptura 1) do 2,00% dla materiału opartego na magnezji spiekanej (receptura 10). Analogicznie, wyraźne zróżnicowanie zarejestrowano dla zawartości Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, oznaczonej w granicach 0,04% (receptura 2) – 0,77% (receptura 10).

Tab. 9. Skład chemiczny materiałów MgO-C wytworzonych wg receptur podanych w tab. 8, % mas.

Receptura	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>	C <sub>tot</sub>
1	96,73	0,40	0,74	1,69	0,09	0,29	2,28	11,74
2	96,46	0,41	0,81	1,45	0,04	0,71	1,79	10,91
3	97,07	0,30	0,68	1,40	0,09	0,39	2,06	11,70
4	96,81	0,35	0,74	1,19	0,10	0,74	1,61	10,30
5	97,34	0,30	0,57	1,11	0,08	0,54	1,95	10,54
6	96,64	0,43	0,72	0,98	0,24	0,93	1,36	9,79
7	95,71	0,43	1,19	1,18	0,40	1,02	0,99	10,02
8	95,83	0,46	1,09	1,10	0,30	1,13	1,01	10,66
9	94,84	0,49	1,43	0,75	0,70	1,71	0,52	10,30
10	94,15	0,74	1,60	0,64	0,77	2,00	0,40	11,72

Z praktycznego punktu widzenia istotne znaczenie ma zróżnicowanie w zakresie zawartości CaO i SiO<sub>2</sub>, które bezpośrednio przekłada się na potencjalne występowanie wysoko- lub niskotopliwych faz podczas eksploatacji materiałów w wysokich temperaturach. Doświadczenie praktyczne pokazuje, że im wyższy stosunek masowy CaO/SiO<sub>2</sub> (C/S) tym wyższa odporność korozyjna materiału. Warto zwrócić uwagę, że najwyższy stosunek masowy CaO/SiO<sub>2</sub> w materiale (C/S = 2,28) oznaczono dla receptury 1 zawierającej 77% kruszywa topionego FMI, natomiast kolejny materiał z najwyższym stosunkiem CaO/SiO<sub>2</sub> to materiał opracowany na podstawie receptury 3 (C/S = 2,06) zawierający 50% kruszywa topionego FMI oraz 27% kruszywa spiekanego SMII. Wysoka wartość stosunku masowego CaO/SiO<sub>2</sub> (C/S = 1,95) występuje także w materiałach opracowanych na bazie receptury 5 zawierającej 12% kruszywa topionego FMI oraz 65% kruszywa spiekanego SMII. Wyższy udział kruszywa spiekanego SMI w materiałach MgO-C wiązał się z istotnym obniżeniem wartości stosunku masowego CaO/SiO<sub>2</sub>. Stosunek masy CaO/SiO<sub>2</sub> w wytworzonych materiałach MgO-C przedstawiono na rys. 22.



Rys. 22. Stosunek masowy CaO/SiO<sub>2</sub> w materiałach MgO-C wytworzonych wg receptur podanych w tab. 8.

### 6.5.2. Mikrostruktura materiałów

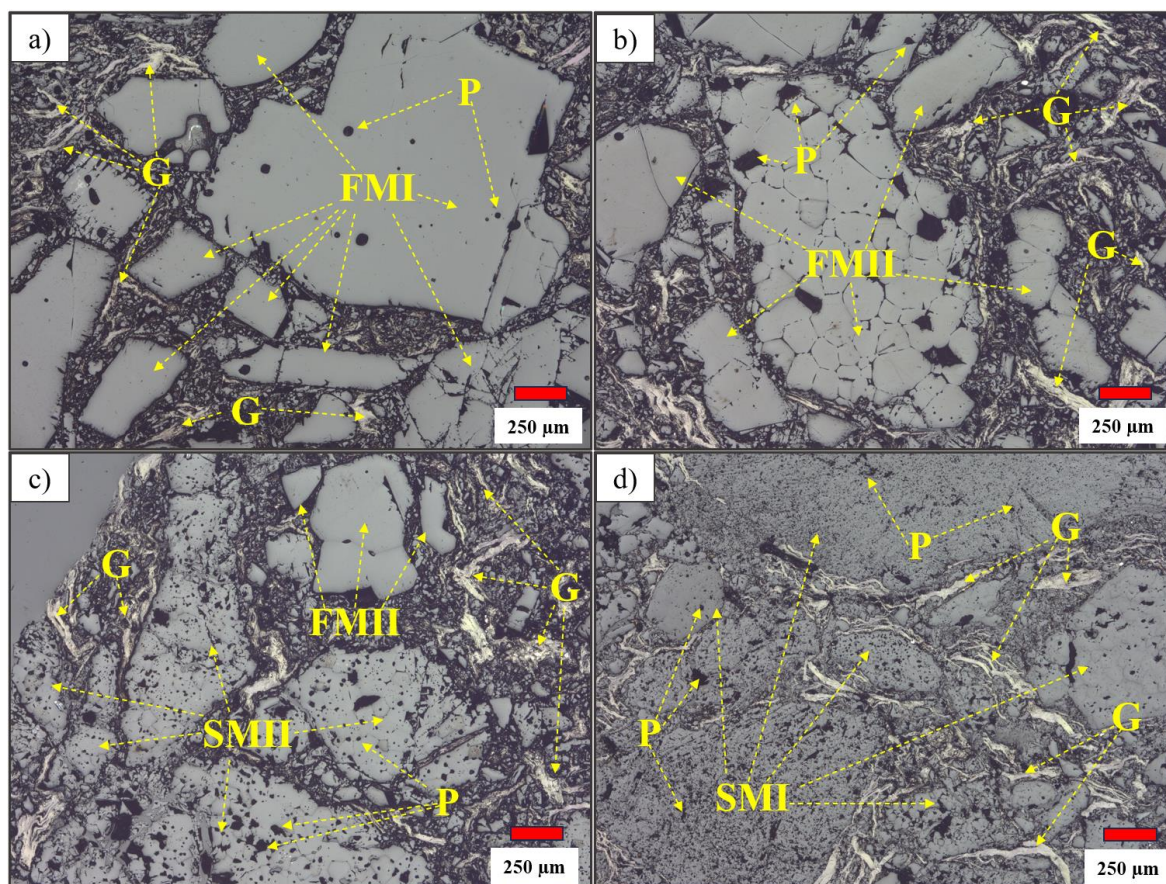
Na rys. 23 przedstawiono fragmenty wytworzonych materiałów MgO-C, z których pobrano próbki do przygotowania zglądów do obserwacji mikrostruktury metodą mikroskopii cyfrowej oraz metodą SEM/EDS.



Rys. 23. Fragmenty materiałów MgO-C z których pobrano próbki do przygotowania zglądów do obserwacji mikrostruktury. Numery od 1 do 10 odnoszą się do numeru receptury zgodnej z tab. 8.

Na rys. 24 przedstawiono mikrostrukturę wybranych materiałów obserwowaną w obrazie mikroskopu cyfrowego. Celem uwidocznienia różnic w morfologii użytych surowców (magnezji topionej FMI, FMII i magnezji spiekanej SMI, SMII) wybrano materiały wytworzone w oparciu o receptury składające się w głównej części z tych podstawowych

surowców. Do obserwacji mikrostrukturalnych wytypowano zatem materiały wyprodukowane wg receptury 1 (77% kruszywa FMI), receptury 2 (77% kruszywa FMII), receptury 6 (65% kruszywa SMII, 12% kruszywa FMII) i receptury 10 (77% kruszywa SMI), przedstawione odpowiednio na rys. 24a–d. Materiały te zostały zaformowane przy ciśnieniu końcowym 180 MPa.



Rys. 24. Mikrostruktura materiałów MgO-C w obrazie z mikroskopu cyfrowego, w tym materiały oparte o: a) recepturę 1, b) recepturę 2, c) recepturę 6, d) recepturę 10; FMI i FMII – kruszywa magnezjowe topione, SMI, SMII, SMIII – kruszywa magnezjowe spiekane, G – grafit płatkowy, P – pory.

W prezentowanych obrazach mikroskopowych, niezależnie od rodzaju zastosowanych kruszyw, stałym składnikiem widocznym w osnowie materiałów (rys. 24a–d) jest grafit płatkowy we frakcji 0,2–0,6 mm (G) oraz część węglowa pochodzenia żywicznego stanowiąca wypełnienie pomiędzy ziarnami kruszyw. W osnowie każdego z opisywanych materiałów (rys. 24a–d) widoczna jest magnezja spiekana SMIII użyta we frakcji poniżej 0,063 mm, równomiernie rozproszona pomiędzy płatkami grafitu i ziarnami kruszyw magnezjowych użytych w frakcjach 0,5 mm do 6 mm. Główne różnice w mikrostrukturach prezentowanych

materiałów MgO-C wynikają z rodzaju zastosowanych kruszyw, poza pylastą frakcją kruszywa spiekanego SMIII użytą w każdym z wytworzonych materiałów.

Na rys. 24a widoczne są ziarna magnezji topionej FMI o wyraźnie zarysowanych regularnych krawędziach. W obrazie tym widoczna jest głównie frakcja kruszywa FMI 0,5 – 2,5 mm, pomiędzy którym równomiernie rozproszona jest magnezja spiekana SMIII i nośniki węgla tj. żywica oraz płatki grafitu. Widoczne są również owalne pory występujące sporadycznie wewnątrz ziaren magnezji (porowatość otwarta tej magnezji wynosiła 2,5% wg tab. 7) i w osnowie materiału (P).

Na rys. 24b widoczne są ziarna kruszywa FMII dla których w odróżnieniu od kruszywa FMI zarysowane są wyraźnie granice między kryształami MgO, co jest szczególnie widoczne dla ziarna o wielkości ok. 2 mm zlokalizowanego w centralnej części. W obrazie mikroskopowym dominuje frakcja 0,5–2,5 mm kruszywa FMII. W osnowie widoczne są płatki grafitu otoczone drobną frakcją kruszywa magnezjowego. Występują również pory o większych rozmiarach względem tych obecnych w materiale produkowanym w oparciu o recepturę 1 (rys. 24b).

Na rys. 24c–d widoczne są głównie ziarna kruszyw spiekanych SMII oraz SMI, gdyż materiały te zawierają w swoim składzie głównie magnezję spiekaną. W odróżnieniu od opisanych wcześniej materiałów bazujących na kruszywach topionych, wyraźnie widoczna jest tu duża ilość drobnych porów (P) ponieważ surowiec magnezjowy SMII posiadał ok. dwukrotnie większą porowatość równą 3,9% (tab. 7) a surowiec SMI nawet 14,9% porowatości otwartej. Obecność dużego nagromadzenia porów ma istotne znaczenie w zakresie kształtowania zwartości materiałów, odporności korozyjnej czy odporności na odwęglanie. Na rys. 24c widoczne są porowate ziarna kruszywa spiekanego SMII wprowadzonego we frakcji 0,5–2,5 mm. Widoczne jest także pojedyncze ziarno kruszywa topionego FMII (w recepturze 6 użyto 12% kruszywa FMII). Drobną frakcją kruszyw spiekanych SMII oraz SMIII wraz z surowcami węglonośnymi tworzy osnowę materiału z widocznym gęstym upakowaniem drobnej frakcji zlokalizowanej pomiędzy ziarnami kruszywa SMII o rozmiarze ok. 2,5 mm. Na rys. 24d prezentowana jest mikrostruktura materiału, w której dominują ziarna porowatego kruszywa SMI. W odróżnieniu od wcześniej przedstawionych mikrostruktur, mikrostruktura na rys. 24d charakteryzuje się jednak gęstym upakowaniem ziaren szczególnie w osnowie materiału. Jest to efektem zastosowania większej ilości frakcji 0–0,5 mm kruszywa SMI w stosunku do innych receptur. Porowate kruszywo SMI będące głównym składnikiem receptury 10 przy formowaniu pod wysokim ciśnieniem może sprzyjać częściowemu

skruszeniu ziaren. Jednakże mimo gęstego upakowania ziaren ich znaczna porowatość będzie istotnie wpływać na obniżenie parametrów użytkowych.

### 6.5.3. Porowatość otwarta i gęstość pozorna materiałów

W tab. 10 przedstawiono podstawowe statystyki opisowe dla wyników porowatości otwartej (*AP*) uzyskanych dla zaprojektowanych i wytworzonych materiałów MgO-C w zależności od receptury (1–10) i zastosowanego końcowego ciśnienia formowania (120 MPa i 180 MPa). Graficznie wyniki przedstawiono na rys. 25.

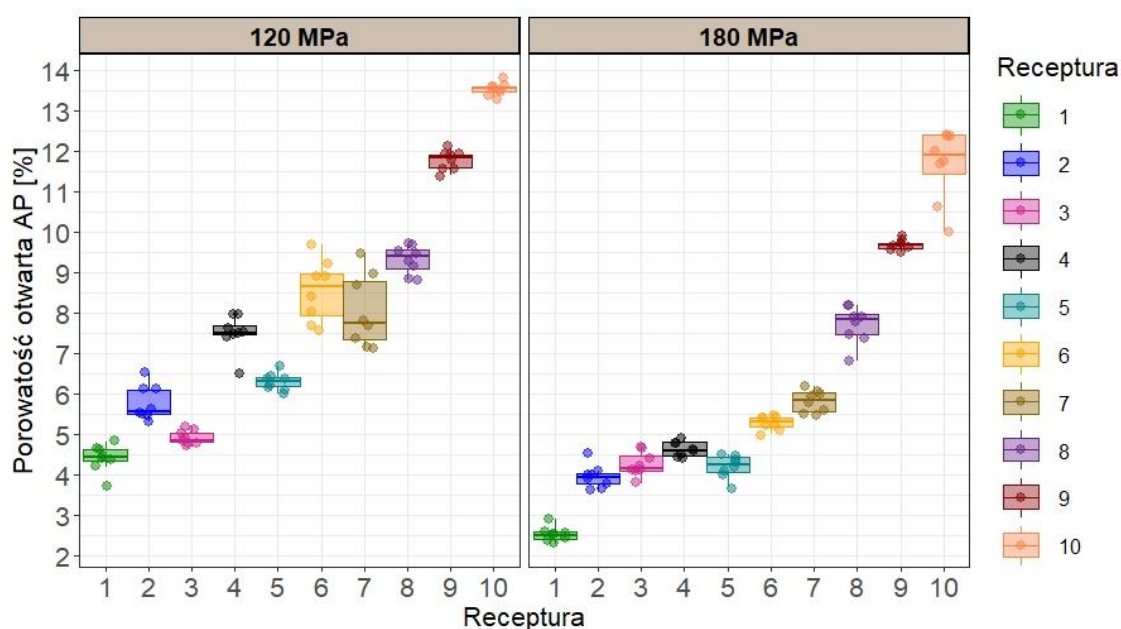
W grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem końcowym 120 MPa minimalna zmierzona wartość porowatości otwartej wynosi 3,70% (receptura 1) natomiast maksymalna 13,80% (receptura 10). Zaś dla grupy materiałów formowanych pod ciśnieniem końcowym 180 MPa minimalna wartość porowatości otwartej to 2,30% (receptura 1), natomiast maksymalna 12,40% (receptura 10). Zastosowanie wyższego ciśnienia formowania (180 MPa) pozwoliło zatem na obniżenie minimalnej porowatości otwartej o 38% oraz maksymalnej porowatości otwartej o ok. 10%. Jak widać na rys. 25 w grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem końcowym 180 MPa obserwowany jest spadek wartości porowatości otwartej względem grupy formowanej pod ciśnieniem 120 MPa.

Uwagę zwraca fakt, że materiały produkowane w oparciu o receptury 2–5 formowane pod ciśnieniem 120 MPa cechują się zróżnicowanymi wartościami porowatości otwartej natomiast po zastosowaniu wyższego ciśnienia końcowego tj. 180 MPa mediany porowatości otwartej wynoszą dla nich 3,95% (receptura 2), 4,15% (receptura 3), 4,60% (receptura 4), 4,25% (receptura 5) zatem jak widać są zbliżone. Porowatość otwarta rośnie znacząco nawet przy zastosowaniu wyższego ciśnienia począwszy od materiałów formowanych według receptury 7, w których zastosowano kruszywo SMI o wysokiej porowatości otwartej, przy czym w recepturze 7 i 8 jego dodatek wynosił 27% oraz powyżej 60% w recepturach 9 i 10.

Tab. 10. Wyniki analizy statystycznej dla pomiarów porowatości otwartej (*AP*) wytworzonych materiałów MgO-C, %.

Up	Rec.	N	$\bar{x}$	M	min.	max.	P10	P90	sd
120 MPa	1	8	4,41	4,45	3,70	4,80	3,70	4,80	0,34
	2	8	5,76	5,55	5,30	6,50	5,30	6,50	0,42
	3	8	4,91	4,85	4,70	5,20	4,70	5,20	0,17
	4	8	7,50	7,50	6,50	8,00	6,50	8,00	0,47
	5	8	6,30	6,30	6,00	6,70	6,00	6,70	0,22
	6	8	8,55	8,65	7,60	9,70	7,60	9,70	0,75
	7	8	8,05	7,75	7,10	9,50	7,10	9,50	0,90
	8	8	9,31	9,40	8,80	9,70	8,80	9,70	0,36
	9	8	11,78	11,85	11,40	12,10	11,40	12,10	0,23
	10	8	13,54	13,55	13,30	13,80	13,30	13,80	0,15
180 MPa	1	8	2,53	2,50	2,30	2,90	2,30	2,90	0,18
	2	8	3,95	3,95	3,60	4,50	3,60	4,50	0,28
	3	8	4,26	4,15	3,80	4,70	3,80	4,70	0,32
	4	8	4,63	4,60	4,40	4,90	4,40	4,90	0,19
	5	8	4,21	4,25	3,70	4,50	3,70	4,50	0,27
	6	8	5,28	5,30	5,00	5,50	5,00	5,50	0,18
	7	8	5,83	5,85	5,50	6,20	5,50	6,20	0,27
	8	8	7,71	7,85	6,80	8,20	6,80	8,20	0,47
	9	8	9,69	9,70	9,50	9,90	9,50	9,90	0,12
	10	8	11,66	11,90	10,00	12,40	10,00	12,40	0,90

Skróty opisano na stronie 6-7.



Rys. 25. Porowatość otwarta (*AP*) materiałów MgO-C w zależności od zastosowanej receptury oraz końcowego ciśnienia formowania.

W tab. 11 przedstawiono wyniki analizy statystycznej dla pomiarów gęstości pozornej (*BD*) zaprojektowanych i wytworzonych materiałów MgO-C. Graficznie wyniki

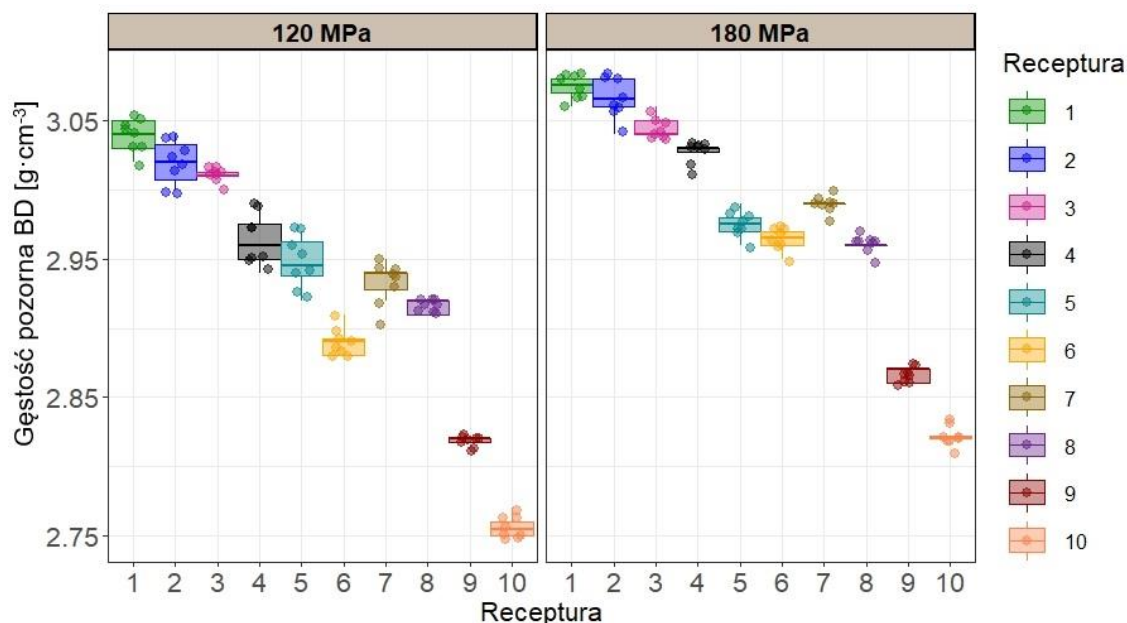
przedstawiono na rys. 26. W grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem końcowym 120 MPa minimalna zmierzona wartość gęstości pozornej wynosi  $2,75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (receptura 10) natomiast maksymalna gęstość pozorna  $3,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (receptura 1). Zbliżona do wartości maksymalnej jest również maksymalna wartość gęstości pozornej dla materiału formowanego wg receptury 2, równa  $3,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Dla grupy materiałów formowanych pod ciśnieniem końcowym 180 MPa minimalna wartość gęstości pozornej wynosi  $2,81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (receptura 10) natomiast maksymalna jest równa  $3,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (receptura 1 i receptura 2). W grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem końcowym 180 MPa wg receptur 5 i 6, dla których zawartość kruszywa spiekanego SMII wynosiła 65%, minimalna gęstość pozorna spadła poniżej  $3,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (odpowiednio  $2,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  oraz  $2,95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Były to wartości zbliżone do minimalnej gęstości pozornej oznaczonej dla materiałów z 27% dodatkiem kruszywa spiekanego SMI, formowanych według receptur 7–10 (odpowiednio  $2,98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  oraz  $2,95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

W przypadku pomiarów gęstości pozornej nie zarejestrowano ustabilizowania się gęstości pozornej w materiałach opracowanych na bazie receptur 2–6 jak miało to miejsce w przypadku oznaczenia porowatości otwartej (rys. 25).

Tab. 11. Wyniki analizy statystycznej dla pomiarów badań gęstości pozornej (*BD*) wytworzonych materiałów MgO-C,  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Up	Rec.	N	$\bar{x}$	M	min.	max.	P10	P90	sd
120 MPa	1	8	3,04	3,04	3,02	3,05	3,02	3,05	0,01
	2	8	3,02	3,02	3,00	3,04	3,00	3,04	0,02
	3	8	3,01	3,01	3,00	3,02	3,00	3,02	0,01
	4	8	2,96	2,96	2,94	2,99	2,94	2,99	0,02
	5	8	2,95	2,95	2,92	2,97	2,92	2,97	0,02
	6	8	2,89	2,89	2,88	2,91	2,88	2,91	0,01
	7	8	2,93	2,94	2,90	2,95	2,90	2,95	0,02
	8	8	2,92	2,92	2,91	2,92	2,91	2,92	0,01
	9	8	2,82	2,82	2,81	2,82	2,81	2,82	0,00
	10	8	2,76	2,76	2,75	2,77	2,75	2,77	0,01
180 MPa	1	8	3,07	3,08	3,06	3,08	3,06	3,08	0,01
	2	8	3,07	3,07	3,04	3,08	3,04	3,08	0,01
	3	8	3,05	3,04	3,04	3,06	3,04	3,06	0,01
	4	8	3,03	3,03	3,01	3,03	3,01	3,03	0,01
	5	8	2,98	2,98	2,96	2,99	2,96	2,99	0,01
	6	8	2,96	2,97	2,95	2,97	2,95	2,97	0,01
	7	8	2,99	2,99	2,98	3,00	2,98	3,00	0,01
	8	8	2,96	2,96	2,95	2,97	2,95	2,97	0,01
	9	8	2,87	2,87	2,86	2,87	2,86	2,87	0,01
	10	8	2,82	2,82	2,81	2,83	2,81	2,83	0,01



Rys. 26. Gęstość pozorna (*BD*) materiałów MgO-C w zależności od zastosowanej receptury oraz końcowego ciśnienia formowania.

#### 6.5.4. Porowatość otwarta i gęstość pozorna materiałów po koksowaniu

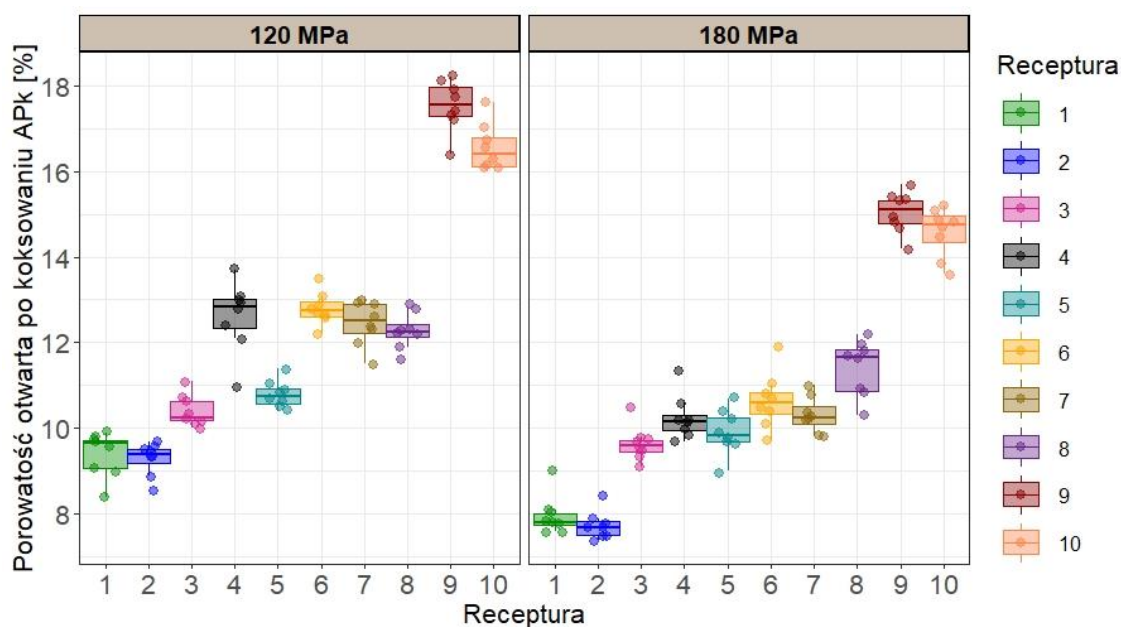
W tab. 12 przedstawiono podstawowe statystyki opisowe wyników porowatości otwartej po koksowaniu (*APk*) w 1200°C przez 8 godz. dla wytworzonych materiałów MgO-C w zależności od receptury i zastosowanego końcowego ciśnienia formowania. Graficznie wyniki przedstawiono na rys. 27.

W grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem końcowym 120 MPa minimalna zmierzona wartość porowatości otwartej po koksowaniu to 8,40% (receptura 1) natomiast maksymalna 18,20% (receptura 9). Dla grupy materiałów formowanych pod wyższym ciśnieniem końcowym 180 MPa minimalna wartość porowatości otwartej wynosi 7,40% (receptura 2) natomiast maksymalna 15,70% (receptura 9). Jak pokazano na rys. 27 i w tab. 12, materiały oparte o receptury 1 i 2 cechują zbliżone wyniki porowatości otwartej po koksowaniu zarówno dla grupy formowanej pod ciśnieniem 120 MPa jak i 180 MPa. Mediana wyników dla materiałów formowanych wg receptury 1 i 2 pod ciśnieniem 120 MPa jest równa odpowiednio 9,65% oraz 9,40% natomiast w grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem 180 MPa odpowiednio 7,80% i 7,70%. Materiały produkowane w oparciu o receptury 9 i 10 (oparte o kruszywa spiekane) cechują wyraźnie wyższe wartości porowatości otwartej po koksowaniu względem pozostałych receptur, a zależność ta występuje zarówno w grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem 120 MPa jak i 180 MPa.

Tab. 12. Wyniki analizy statystycznej dla pomiarów porowatości otwartej po koksowaniu (APk) materiałów MgO-C, %.

Up	Rec.	N	$\bar{x}$	M	min.	max.	P10	P90	sd
120 MPa	1	8	9,40	9,65	8,40	9,90	8,40	9,90	0,52
	2	8	9,29	9,40	8,50	9,70	8,50	9,70	0,40
	3	8	10,40	10,25	10,00	11,10	10,00	11,10	0,37
	4	8	12,63	12,85	11,00	13,70	11,00	13,70	0,81
	5	8	10,79	10,75	10,40	11,40	10,40	11,40	0,32
	6	8	12,80	12,75	12,20	13,50	12,20	13,50	0,39
	7	8	12,45	12,50	11,50	13,00	11,50	13,00	0,52
	8	8	12,28	12,25	11,60	12,90	11,60	12,90	0,43
	9	8	17,53	17,55	16,40	18,20	16,40	18,20	0,58
	10	8	16,55	16,40	16,10	17,60	16,10	17,60	0,53
180 MPa	1	8	7,96	7,80	7,60	9,00	7,60	9,00	0,45
	2	8	7,74	7,70	7,40	8,40	7,40	8,40	0,32
	3	8	9,64	9,60	9,10	10,50	9,10	10,50	0,42
	4	8	10,24	10,15	9,70	11,30	9,70	11,30	0,51
	5	8	9,91	9,85	9,00	10,70	9,00	10,70	0,52
	6	8	10,64	10,60	9,70	11,90	9,70	11,90	0,65
	7	8	10,31	10,25	9,80	11,00	9,80	11,00	0,43
	8	8	11,41	11,65	10,30	12,20	10,30	12,20	0,67
	9	8	15,04	15,10	14,20	15,70	14,20	15,70	0,48
	10	8	14,58	14,75	13,60	15,20	13,60	15,20	0,58

Skróty opisano na stronie 6-7.



Rys. 27. Porowatość otwarta po koksowaniu (APk) materiałów MgO-C w zależności od zastosowanej receptury oraz końcowego ciśnienia formowania.

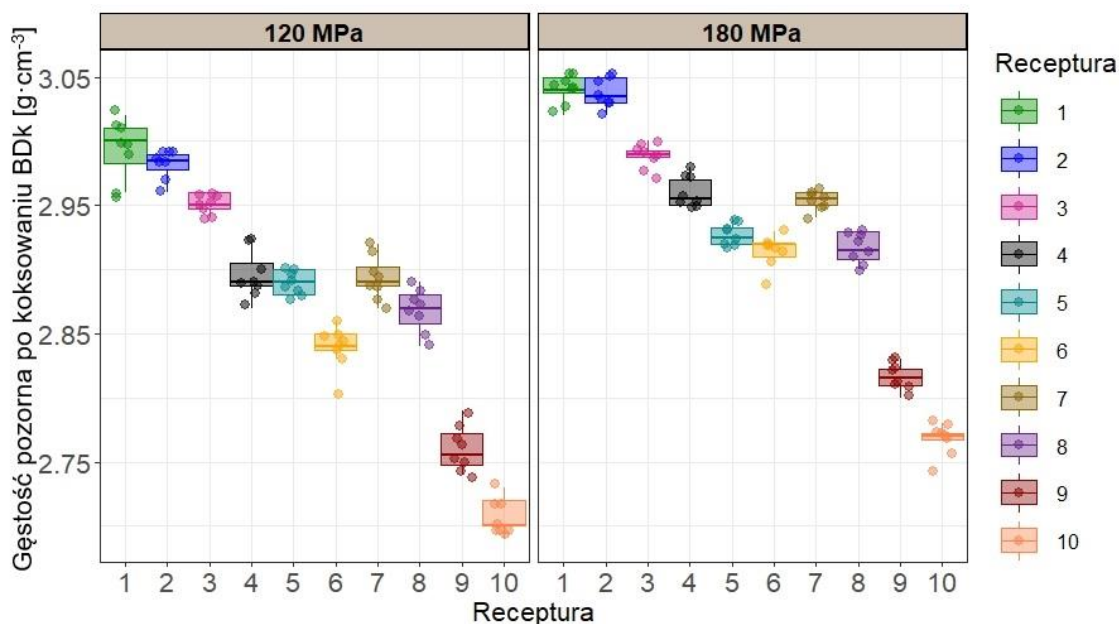
W tab. 13 przedstawiono podstawowe statystyki opisowe wyników gęstości pozornej po koksowaniu (*BDk*) dla zaprojektowanych i wytworzonych materiałów MgO-C w zależności od receptury i zastosowanego końcowego ciśnienia formowania, a na rys. 28 wyniki gęstości przedstawiono graficznie.

W grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem końcowym równym 120 MPa minimalna zmierzona wartość gęstości pozornej po koksowaniu to  $2,69 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (receptura 10) natomiast maksymalna  $3,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (receptura 1). Dla grupy materiałów formowanych pod ciśnieniem końcowym 180 MPa minimalna wartość gęstości pozornej to  $2,74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (receptura 10), natomiast maksymalna  $3,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (receptura 1 oraz receptura 2). W grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem końcowym równym 180 MPa, w recepturach 1 i 2 zmierzone wartości gęstości pozornej przekraczały  $3,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , natomiast w kolejnych grupach materiałów były to wartości poniżej  $3,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Gęstość pozorna po koksowaniu była wyraźnie najniższa dla receptur opartych o kruszywa spiekane tj. 9 oraz 10, zarówno dla ciśnienia formowania 120 MPa jak i 180 MPa.

Tab. 13. Wyniki analizy statystycznej dla pomiarów gęstości pozornej po koksowaniu (*BDk*) dla wytworzonych materiałów MgO-C,  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Up	Rec.	N	$\bar{x}$	M	min.	max.	P10	P90	sd
120 MPa	1	8	2,99	3,00	2,96	3,02	2,96	3,02	0,02
	2	8	2,98	2,99	2,96	2,99	2,96	2,99	0,01
	3	8	2,95	2,95	2,94	2,96	2,94	2,96	0,01
	4	8	2,90	2,89	2,87	2,92	2,87	2,92	0,02
	5	8	2,89	2,89	2,88	2,90	2,88	2,90	0,01
	6	8	2,84	2,84	2,80	2,86	2,80	2,86	0,02
	7	8	2,89	2,89	2,87	2,92	2,87	2,92	0,02
	8	8	2,87	2,87	2,84	2,89	2,84	2,89	0,02
	9	8	2,76	2,76	2,74	2,79	2,74	2,79	0,02
	10	8	2,71	2,70	2,69	2,73	2,69	2,73	0,01
180 MPa	1	8	3,04	3,04	3,02	3,05	3,02	3,05	0,01
	2	8	3,04	3,04	3,02	3,05	3,02	3,05	0,01
	3	8	2,99	2,99	2,97	3,00	2,97	3,00	0,01
	4	8	2,96	2,96	2,95	2,98	2,95	2,98	0,01
	5	8	2,93	2,93	2,92	2,94	2,92	2,94	0,01
	6	8	2,92	2,92	2,89	2,93	2,89	2,93	0,01
	7	8	2,95	2,96	2,94	2,96	2,94	2,96	0,01
	8	8	2,92	2,92	2,90	2,93	2,90	2,93	0,01
	9	8	2,82	2,82	2,80	2,83	2,80	2,83	0,01
	10	8	2,77	2,77	2,74	2,78	2,74	2,78	0,01

Skróty opisano na stronie 6-7.



Rys. 28. Gęstość pozorna po koksowaniu (*BDk*) materiałów MgO-C w zależności od zastosowanej receptury oraz końcowego ciśnienia formowania.

#### 6.5.5. Odporność na odwęglanie w 900°C i 1100°C

W tab. 14 i 15 przedstawiono podstawowe statystyki opisowe wyników stopnia odwęglania w 900°C (*u1*) i 1100°C (*u2*) dla wytworzonych materiałów typu MgO-C w zależności od receptury i zastosowanego końcowego ciśnienia formowania. Na rys. 29–30 graficznie przedstawiono wyniki pomiarów stopnia odwęglania próbek w 900°C i 1100°C.

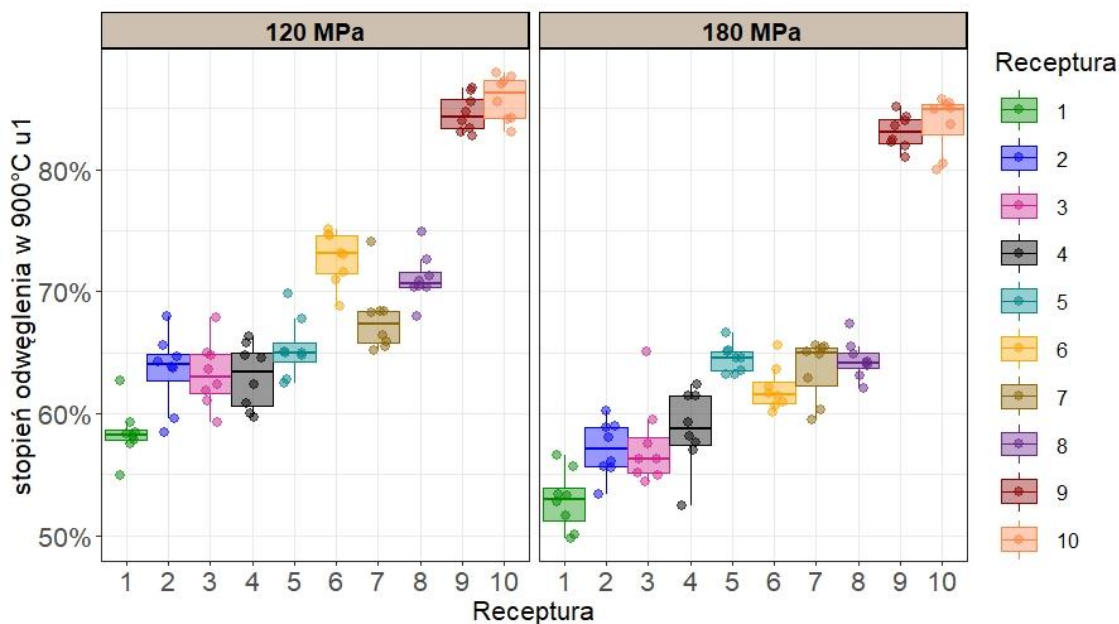
Na rys. 31–32 przedstawiono przekrój wybranych próbek materiałów MgO-C po testach odwęglania w 900°C (rys. 31) oraz 1100°C (rys. 32). W opisie rysunków przyjęto nomenklaturę typu „1\_180” która oznacza, że próbka pochodzi z materiału otrzymanego według receptury 1 formowanego pod ciśnieniem końcowym 180 MPa.

W teście odwęglania w 900°C w grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem końcowym 120 MPa najniższy stopień zużycia zmierzono dla materiałów formowanych według receptury 1 (minimum 54,95%). Najwyższy stopień odwęglania w tej grupie materiałów zmierzono dla materiałów formowanych według receptury 10 (maksimum 87,94%). Podobne zależności występują w grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem końcowym 180 MPa. Najniższy zmierzony stopień odwęglania wynosił 64,08% dla materiałów formowanych według receptury 1, zaś najwyższy stopień odwęglania zmierzono dla materiałów formowanych według receptury 10 (85,73%).

Tab. 14. Wyniki analizy statystycznej dla pomiarów stopnia odwęglenia materiałów MgO-C w 900°C (u1), %.

Up	Rec.	N	$\bar{x}$	M	min.	max.	P10	P90	sd
120 MPa	1	8	58,41	58,27	54,95	62,69	54,95	62,69	2,14
	2	8	63,49	64,02	58,43	67,92	58,43	67,92	3,09
	3	8	63,21	62,97	59,27	67,87	59,27	67,87	2,67
	4	8	63,03	63,44	59,71	66,26	59,71	66,26	2,64
	5	8	65,32	64,95	62,45	69,87	62,45	69,87	2,45
	6	8	72,73	73,09	68,77	75,10	68,77	75,10	2,18
	7	8	67,76	67,35	65,15	74,09	65,15	74,09	2,89
	8	8	71,09	70,69	67,92	74,90	67,92	74,90	2,01
	9	8	84,59	84,34	82,76	86,73	82,76	86,73	1,53
	10	8	85,86	86,30	83,09	87,94	83,09	87,94	1,86
180 MPa	1	8	52,87	52,99	49,79	56,61	49,79	56,61	2,43
	2	8	57,09	57,07	53,40	60,15	53,40	60,15	2,26
	3	8	57,37	56,25	54,35	65,03	54,35	65,03	3,49
	4	8	58,72	58,72	52,44	62,39	52,44	62,39	3,23
	5	8	64,49	64,53	63,18	66,61	63,18	66,61	1,16
	6	8	62,03	61,56	60,09	65,62	60,09	65,62	1,80
	7	8	63,63	64,98	59,52	65,56	59,52	65,56	2,44
	8	8	64,37	64,14	62,02	67,36	62,02	67,36	1,60
	9	8	83,08	83,03	81,02	85,16	81,02	85,16	1,40
	10	8	83,82	84,97	80,01	85,73	80,01	85,73	2,29

Skróty opisano na stronie 6-7.



Rys. 29. Stopień odwęglenia materiałów MgO-C w temperaturze 900°C w zależności od zastosowanej receptury i końcowego ciśnienia formowania.

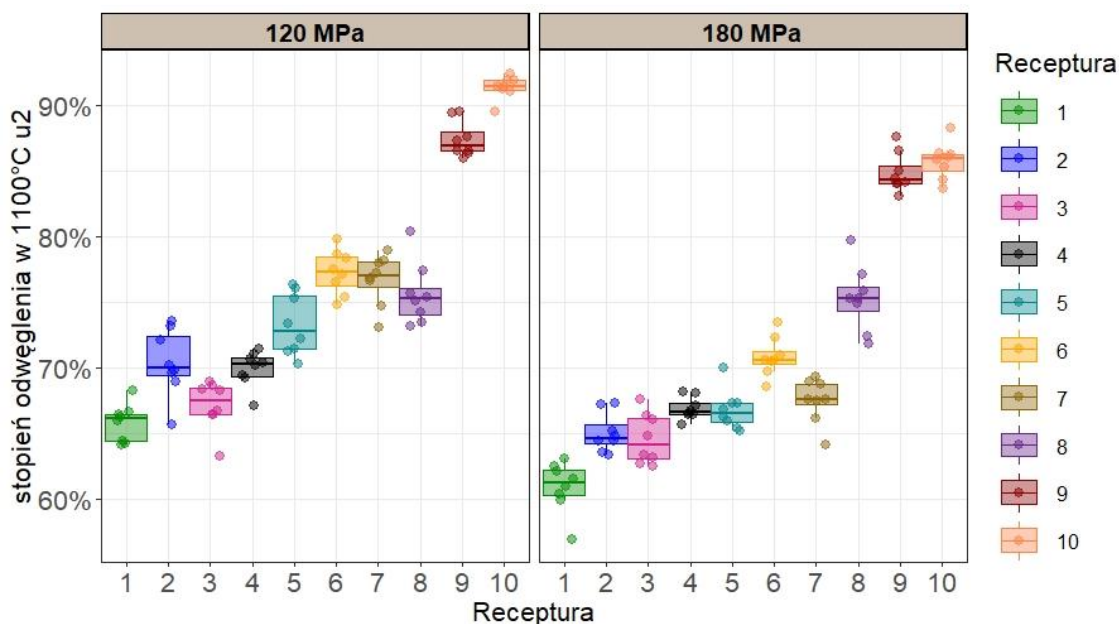
Najniższa wartość mediany stopnia odwęglenia materiałów w temperaturze 900°C w grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem 120 MPa jest równa 58,27% (receptura 1), a najniższa wartość mediany dla 180 MPa wynosi 52,99% (także receptura 1). Różnica w zmierzonym stopniu odwęglenia to 5,28% na korzyść materiałów formowanych pod ciśnieniem 180 MPa i opartych o kruszywa topione.

W teście odwęglania w 1100°C w grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem 120 MPa najniższy stopień zużycia zmierzono dla materiałów formowanych według receptury 3 (minimum 63,24%), zaś najwyższy stopień odwęglenia zmierzono dla materiałów formowanych według receptury 10 (maksimum 92,39%). W grupie materiałów formowanych pod wyższym ciśnieniem 180 MPa najniższy zmierzony stopień odwęglenia to 56,94% dla materiałów formowanych według receptury 1, a najwyższy stopień odwęglenia zmierzony dla materiałów formowanych według receptury 10 wynosił 88,21%.

Tab. 15. Wyniki analizy statystycznej dla pomiarów stopnia odwęglenia materiałów MgO-C w 1100°C ( $u_2$ ), %.

Up	Rec.	N	$\bar{x}$	M	min.	max.	P10	P90	sd
120 MPa	1	8	65,77	66,12	64,08	68,20	64,08	68,20	1,43
	2	8	70,36	69,98	65,68	73,53	65,68	73,53	2,55
	3	8	67,12	67,44	63,24	68,93	63,24	68,93	1,87
	4	8	69,90	70,25	67,07	71,38	67,07	71,38	1,36
	5	8	73,26	72,78	70,31	76,28	70,31	76,28	2,32
	6	8	77,24	77,24	74,80	79,79	74,80	79,79	1,67
	7	8	76,66	76,98	73,02	78,92	73,02	78,92	1,96
	8	8	75,57	75,25	73,17	80,32	73,17	80,32	2,34
	9	8	87,37	86,89	85,92	89,51	85,92	89,51	1,37
	10	8	91,34	91,43	89,48	92,39	89,48	92,39	0,86
180 MPa	1	8	60,91	61,22	56,94	63,06	56,94	63,06	1,93
	2	8	65,01	64,62	63,30	67,24	63,30	67,24	1,49
	3	8	64,55	64,08	62,51	67,53	62,51	67,53	1,89
	4	8	66,86	66,64	65,62	68,15	65,62	68,15	0,86
	5	8	66,77	66,52	65,21	69,98	65,21	69,98	1,51
	6	8	70,79	70,52	68,49	73,48	68,49	73,48	1,52
	7	8	67,46	67,55	64,08	69,27	64,08	69,27	1,70
	8	8	75,27	75,27	71,81	79,70	71,81	79,70	2,50
	9	8	84,83	84,26	83,01	87,55	83,01	87,55	1,50
	10	8	85,73	85,94	83,62	88,21	83,62	88,21	1,40

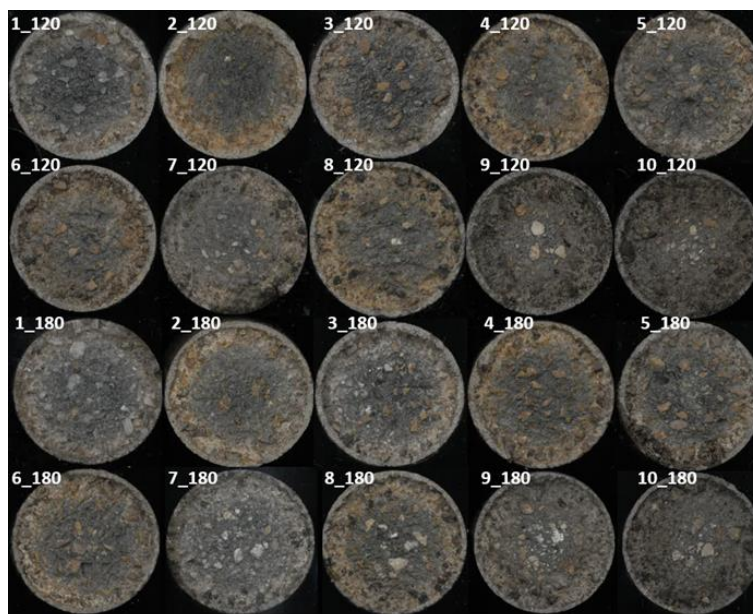
Skróty opisano na stronie 6-7.



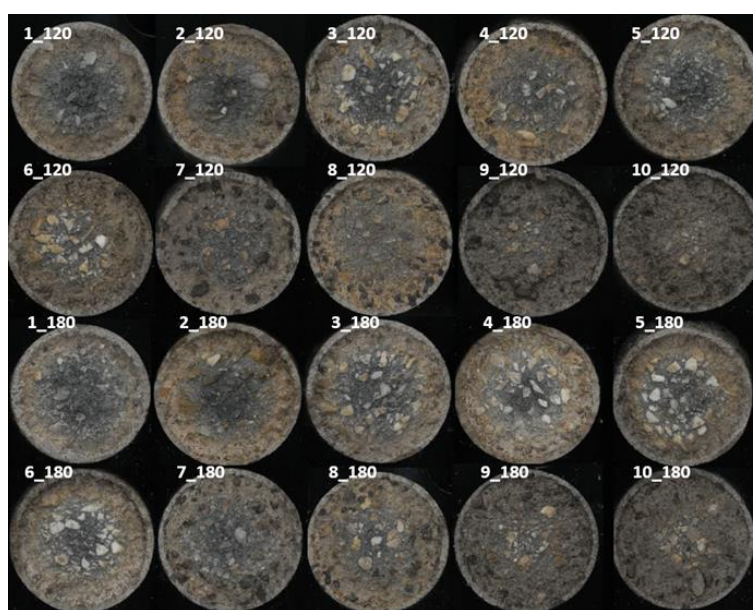
Rys. 30. Stopień odwęglania materiałów MgO-C w temperaturze 1100°C w zależności od zastosowanej receptury i końcowego ciśnienia formowania.

Najniższa wartość mediany stopnia odwęglania materiałów w temperaturze 1100°C w grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem 120 MPa jest równa 66,12% (receptura 1), zaś najniższa wartość mediany dla ciśnienia 180 MPa wynosi 61,22% (także receptura 1). Różnica w zmierzonym stopniu odwęglania to 4,90% na korzyść materiałów formowanych pod ciśnieniem 180 MPa, także opartych o kruszywa topione.

W grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem 120 MPa, różnica w najniższych medianach stopnia odwęglania materiałów w temperaturze 900°C oraz 1100°C równa 7,50% na korzyść materiałów opartych o kruszywa topione odwęglanych w 900°C. W grupie materiałów formowanych pod wyższym ciśnieniem 180 MPa, różnica w najniższych medianach stopnia odwęglania materiałów w temperaturze 900°C oraz 1100°C jest równa 8,23% na korzyść materiałów opartych o kruszywa topione i odwęglanych także w 900°C.



Rys. 31. Zdjęcia przekroju próbek MgO-C po teście odwęglenia w temperaturze 900°C.



Rys. 32. Zdjęcia przekroju próbek MgO-C po teście odwęglenia w temperaturze 1100°C.

### 6.6. Analiza statystyczna uzyskanych wyników badań

Zmienne charakteryzujące parametry fizykochemiczne badanych materiałów poddano analizie statystycznej. Analizę przeprowadzono celem potwierdzenia, że pomiędzy materiałami produkowanymi według różnych receptur występują statystycznie istotne różnice tj. wyniki dla poszczególnych grup materiałów nie pochodzą z tej samej populacji. Analizy prowadzono z wykorzystaniem ogólnodostępnego środowiska R/RStudio. Do analizy wytypowano

następujące zmienne: porowatość otwarta (*AP*), gęstość pozorna (*BD*), porowatość otwarta po koksowaniu (*APk*), gęstość pozorna po koksowaniu (*BDk*), odporność na odwęglanie w temperaturze 900°C (*u1*), odporność na odwęglanie w 1100°C (*u2*), zawartość MgO w materiałach (*MgO*), stosunek CaO/SiO<sub>2</sub> części magnezjowej (*CS*).

W pierwszym etapie badano normalność rozkładu wyników wykorzystując test Shapiro–Wilka. Do obliczeń wykorzystano funkcję `shapiro.test` dostępną w bibliotece `stats` w środowisku R. Wyniki prowadzonego testu zestawiono w tab. 16.

Dla każdej z analizowanych zmiennych wyliczono statystyki testowe *W*, dla których w każdym przypadku poza zmienną (*MgO*) osiągnięto wartość wyższą niż 0,90. Obliczone wartości p-value dla każdej zmiennej mają wartość poniżej przyjętego poziomu istotności  $\alpha = 0,05$ . W związku z tym należy odrzucić hipotezę  $H_0$  (równanie 17) wskazującą na normalność badanego rozkładu. Zakładając brak normalności rozkładu zmiennych, do analizy porównawczej należy użyć nieparametrycznego testu Kruskala–Wallisa z uwagi na fakt, że nie spełniono jednego z wymagań niezbędnych do przeprowadzenia analizy wariancji.

Tab. 16. Wyniki badania normalności rozkładu zmiennych z wykorzystaniem testu Shapiro–Wilka.

Zmienna	W	p-value
<i>AP</i>	0,93	$6,696 \cdot 10^{-7}$
<i>BD</i>	0,94	$3,869 \cdot 10^{-6}$
<i>APk</i>	0,94	$1,916 \cdot 10^{-6}$
<i>BDk</i>	0,96	$1,092 \cdot 10^{-4}$
<i>u1</i>	0,91	$1,525 \cdot 10^{-8}$
<i>u2</i>	0,93	$4,470 \cdot 10^{-7}$
<i>MgO</i>	0,87	$1,677 \cdot 10^{-10}$
<i>CS</i>	0,91	$2,914 \cdot 10^{-8}$

Przeprowadzono zatem analizę wykorzystując test Kruskala–Wallisa dla każdej zmiennej wybierając jako zmienną grupującą numer zastosowanej receptury. Obliczenia przeprowadzono wykorzystując funkcję `kruskal.test` dostępną w bibliotece `stats` w środowisku R. Wyniki testu Kruskala–Wallisa zestawiono w tab. 17. Dla każdej z analizowanych zmiennych obliczono statystykę testową Kruskala–Wallisa *H* oraz p-value. Obliczone wartości p-value dla każdej zmiennej mają wartość poniżej przyjętego poziomu istotności  $\alpha = 0,05$ . Na tej podstawie należy odrzucić hipotezę  $H_0$  (równanie 17) oraz przyjąć hipotezę alternatywną mówiącą o tym, że pomiędzy grupami wyników różnicowanych numerem zastosowanej receptury nie występują statystycznie istotne różnice.

Tab. 17. Wyniki testu Kruskala-Wallisa; grupowanie względem receptury.

Zmienna	H	p-value
<i>AP</i>	126,12	$2,20 \cdot 10^{-16}$
<i>BD</i>	137,71	$2,20 \cdot 10^{-16}$
<i>APk</i>	130,23	$2,20 \cdot 10^{-16}$
<i>BDk</i>	135,62	$2,20 \cdot 10^{-16}$
<i>u1</i>	118,04	$2,20 \cdot 10^{-16}$
<i>u2</i>	124,36	$2,20 \cdot 10^{-16}$
<i>MgO</i>	159,00	$2,20 \cdot 10^{-16}$
<i>CS</i>	159,00	$2,20 \cdot 10^{-16}$

Sprawdzono również czy występują statystycznie istotne różnice w wartościach oznaczonych parametrów fizykochemicznych pomiędzy grupami materiałów formowanych pod ciśnieniem końcowym 120 MPa i 180 MPa. Nieparametryczny test Kruskala-Wallisa może być stosowany do porównywania 3 lub więcej grup, jednak bazując na wartościach zastosowanego ciśnienia końcowego (*Up*) porównać należy dwie grupy wyników (120 MPa oraz 180 MPa). W związku z tym dla tej oceny wykorzystano test mediany Mooda-Browna wykorzystując funkcję `median_test`, dostępną w bibliotece *coin* w środowisku R. Wyniki testu mediany Mooda-Browna zestawiono w tab. 18.

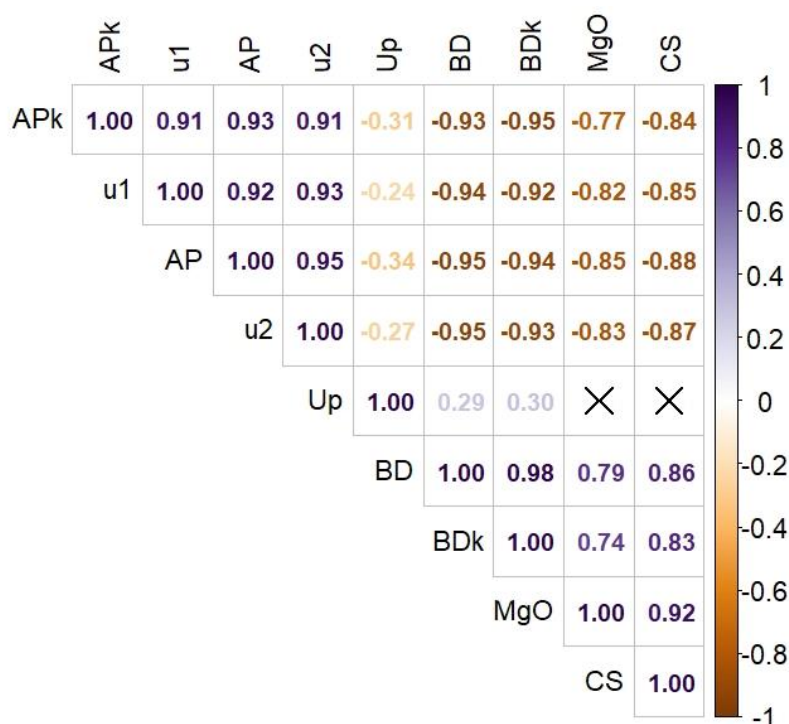
Tab. 18. Wyniki testu mediany; grupowanie względem ciśnienia formowania (*Up*).

Zmienna	$\chi^2$	p-value
<i>AP</i>	4,72	$2,26e \cdot 10^{-6}$
<i>BD</i>	-2,85	$4,20 \cdot 10^{-3}$
<i>APk</i>	4,09	$4,14 \cdot 10^{-5}$
<i>BDk</i>	-3,80	$1,40 \cdot 10^{-4}$
<i>u1</i>	3,46	$5,20 \cdot 10^{-4}$
<i>u2</i>	4,10	$4,16 \cdot 10^{-5}$

W teście mediany nie badano różnic w wartościach zmiennych (*CS*) oraz (*MgO*) w zależności od zastosowanego ciśnienia formowania, gdyż w sposób oczywisty zmienne te nie są ze sobą powiązane. Obliczone wartości p-value dla każdej zmiennej mają wartość poniżej przyjętego poziomu istotności  $\alpha = 0,05$ . Na tej podstawie wnioskować należy, że pomiędzy grupami wyników dla materiałów formowanych przy różnych ciśnieniach końcowych występują statystycznie istotne różnice, zatem należy odrzucić hipotezę  $H_0$  (równanie 18). Uwagę zwraca fakt, że statystyka testowa dla wartości (*BD*) oraz (*BDk*) przyjmuje wartość ujemną. Wynika to z faktu, że algorytm porównuje grupę wyników

materiałów formowanych pod ciśnieniem 120 MPa z grupą materiałów formowanych pod ciśnieniem 180 MPa, nigdy na odwrót. Ponieważ mediana wyników dla grupy pierwszej w przypadku wartości (*BD*) oraz (*BDk*) jest niższa niż w grupie drugiej stąd ujemne wartości statystyki testowej.

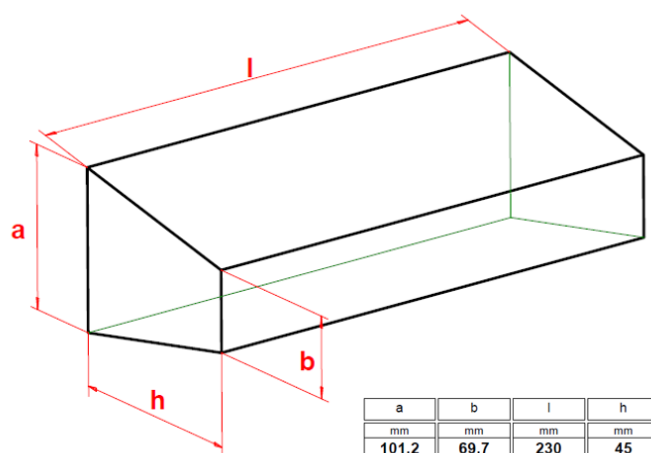
Przeprowadzono analizę korelacji zmiennych wykorzystując pakiet *corrplot* dostępny w środowisku R. Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 33, na którym zaprezentowano wartości obliczonych współczynników korelacji Pearsona. Jeżeli obliczona wartość współczynnika korelacji Pearsona jest przekreślona oznacza to, że dana korelacja jest nieistotna statystycznie, a obliczona wartość p-value znajduje się poniżej założonego poziomu istotności  $\alpha = 0,05$ . Na rys. 33 widoczne są nieistotne statystycznie korelacje pomiędzy parametrami charakteryzującymi skład chemiczny materiałów tj. zawartością MgO (*MgO*) oraz stosunkiem masowym CaO/SiO<sub>2</sub> materiałów (*CS*) a zastosowanym ciśnieniem końcowym formowania (*Up*). Występują zaś istotne statystycznie korelacje pomiędzy zastosowanym ciśnieniem formowania (*Up*) a parametrami charakteryzującymi zawartość materiałów: (*AP*), (*APk*), (*BD*), (*BDk*). Współczynniki korelacji są jednak niskie i równe odpowiednio:  $-0,34$ ;  $-0,31$ ;  $0,29$ ;  $0,30$ . Występują silne korelacje pomiędzy pozostałymi zmiennymi np. porowatością otwartą materiału (*AP*) a odpornością na odwęglanie *u1* ( $r = 0,92$ ) i *u2* ( $r = 0,95$ ), czy parametrami takimi jak (*MgO*), (*CS*) a zawartością materiałów, co sugeruje istotny wpływ zastosowanych kruszyw na właściwości wytworzonych materiałów MgO-C.



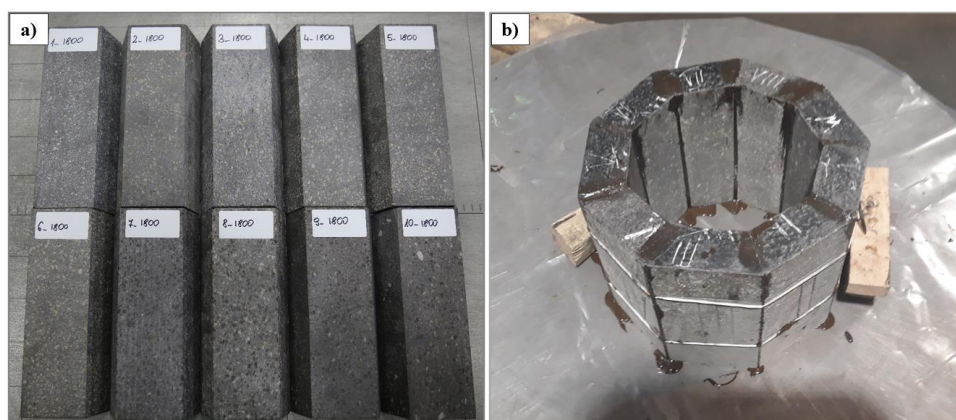
Rys. 33. Macierz korelacji dla badanych zmiennych.

## 7. Testy korozji dynamicznej

Zaprojektowane i wytworzone materiały MgO-C poddano testom korozyjnym w piecu indukcyjnym. Po testach korozyjnych wyznaczano wskaźnik korozyjnego zużycia materiałów, który zostanie następnie użyty w obliczeniach z wykorzystaniem uczenia maszynowego. Do testów korozyjnych przygotowano po jednym klinie ze 160 wyprodukowanych i wytypowanych kształtek MgO-C (po 8 klinów z każdego z 20 wariantów). Kliny do zabudowy w piecu indukcyjnym przygotowano w formacie KPI-N jak przedstawiono na rys. 34. Kliny zabudowywano w piecu indukcyjnym w formie pierścienia, przy czym na łączeniach kształtek stosowano wysokotemperaturowy klej bazujący na żywicy i zawierający drobnoziarnistą magnezję. Obraz makroskopowy wybranych klinów po wycięciu z produkowanych kształtek MgO-C oraz pierścieni testowy przedstawiono na rys. 35a oraz 35b.



Rys. 34. Wymiary klinów przygotowywanych do testów korozyjnych.



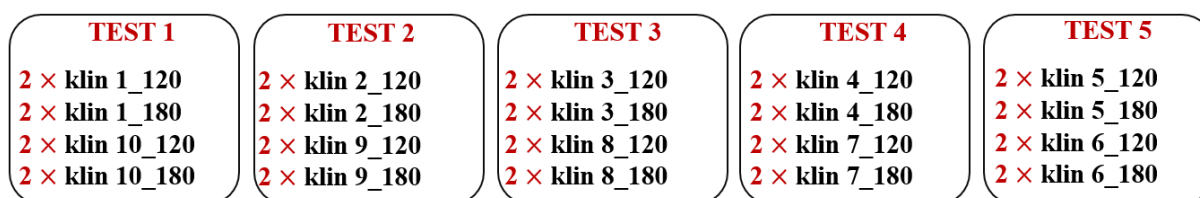
Rys. 35. a) Materiały MgO-C przygotowane do badań korozyjnych; numery od 1 do 10 odnoszą się do numeru receptury wg tab. 8, b) kliny po zabudowaniu w pierścień testowy.

## 7.1. Założenia testów korozji dynamicznej

Zaplanowano przeprowadzenie 20 testów korozyjnych. Testy podzielono na bloki różniące się temperaturą testu oraz zasadowością użytego żużla. Zasadowość żużla wyrażono stosunkiem udziału masowego  $\text{CaO/SiO}_2$ . W sumie przeprowadzono 4 bloki testów korozyjnych:

- Blok I: Temperatura testu:  $1650^\circ\text{C}$ , zasadowość żużla: 0,8;
- Blok II: Temperatura testu:  $1720^\circ\text{C}$ , zasadowość żużla: 0,8;
- Blok III: Temperatura testu:  $1650^\circ\text{C}$ , zasadowość żużla: 1,6;
- Blok IV: Temperatura testu:  $1720^\circ\text{C}$ , zasadowość żużla: 1,6.

W każdym z bloków przeprowadzono po 5 testów korozyjnych. W każdym pojedynczym teście zabudowywano 8 klinów, przy czym zabudowano po 2 wyroby z czterech różnych wytypowanych wariantów materiałów MgO-C, zapewniając w ten sposób porównywalne warunki testu. Jeden klin zabudowany po stronie wylewowej pieca nie był brany pod uwagę w analizie korozyjnego zużycia. Sposób zabudowy kształtek w każdym z 5 testów, w każdym z 4 bloków przedstawiono na rys. 36. W każdym pojedynczym teście schemat zabudowanych wariantów materiałów MgO-C był analogiczny.



Rys. 36. Schemat zabudowy wariantów materiałów MgO-C w każdym z testów korozyjnych prowadzonym w 4 blokach.

W testach korozyjnych jako źródło ciekłego stopu użyto stal w gatunku S355JR ( $\text{Mn} \leq 1,60\%$ ,  $\text{Cu} \leq 0,55\%$ ,  $\text{Si} \leq 0,55\%$ ,  $\text{C} \leq 0,24\%$ ,  $\text{P} \leq 0,035\%$ ,  $\text{S} \leq 0,035\%$ ,  $\text{N} \leq 0,012\%$ ) w ilości 33 kg na każdy test. Podczas każdego z testów korozyjnych siedmiokrotnie dokonano pomiarów temperatury ciekłej stali wykorzystując wysokotemperaturowe próbki zanurzeniowe firmy Heraeus Electro-Nite. Wymiana żużla (w porcjach po 500 g) realizowana była co ok. 45 minut, tak aby zapewnić oddziaływanie żużla nienasyconego przez MgO na materiały testowe. Zainstalowany w piecu pierścień testowy wraz z wypełnieniem stalą oraz piec podczas wysokotemperaturowej obróbki (podczas trwania testu) przedstawiono na rys. 37a–c.



Rys. 37. Widok z góry na piec indukcyjny i testowane materiały. a) zabudowany pierścień z materiałów MgO-C, b) wypełnienie stalą, c) piec podczas pracy z widoczną od góry warstwą żużla.

## 7.2. Przygotowanie i charakterystyka żużli

Żużle użyte w testach korozyjnych przygotowano wykorzystując następujące surowce: wapno twardopalone (1–3 mm), palonka szamotowa (0–1 mm), boksyt (0–1 mm), piasek szklarski (0–1 mm) oraz czerń żelazowa (< 0,063 mm). Przygotowano żużle o dwóch różnych składach, w tym jeden żużel charakteryzujący się stosunkiem masowym CaO/SiO<sub>2</sub> równym ~0,8 oraz drugi charakteryzujący się stosunkiem masowym CaO/SiO<sub>2</sub> równym ~1,6. Po naważeniu przygotowanych składników całość mieszano w mieszarce intensywnego mieszania Eirich przez 7 minut. Skład chemiczny opracowanych żużli przedstawiono w tab. 19.

Tab. 19. Skład chemiczny (XRF) przygotowanych żużli.

Nr żużla	Oznaczany składnik, % mas.							
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>
1	0,27	13,3	44,65	36,12	0,62	0,06	4,98	<b>0,81</b>
2	0,3	7,89	33,72	52,14	0,27	0,07	5,61	<b>1,55</b>

## 7.3. Rejestrowane temperatury testów korozyjnych

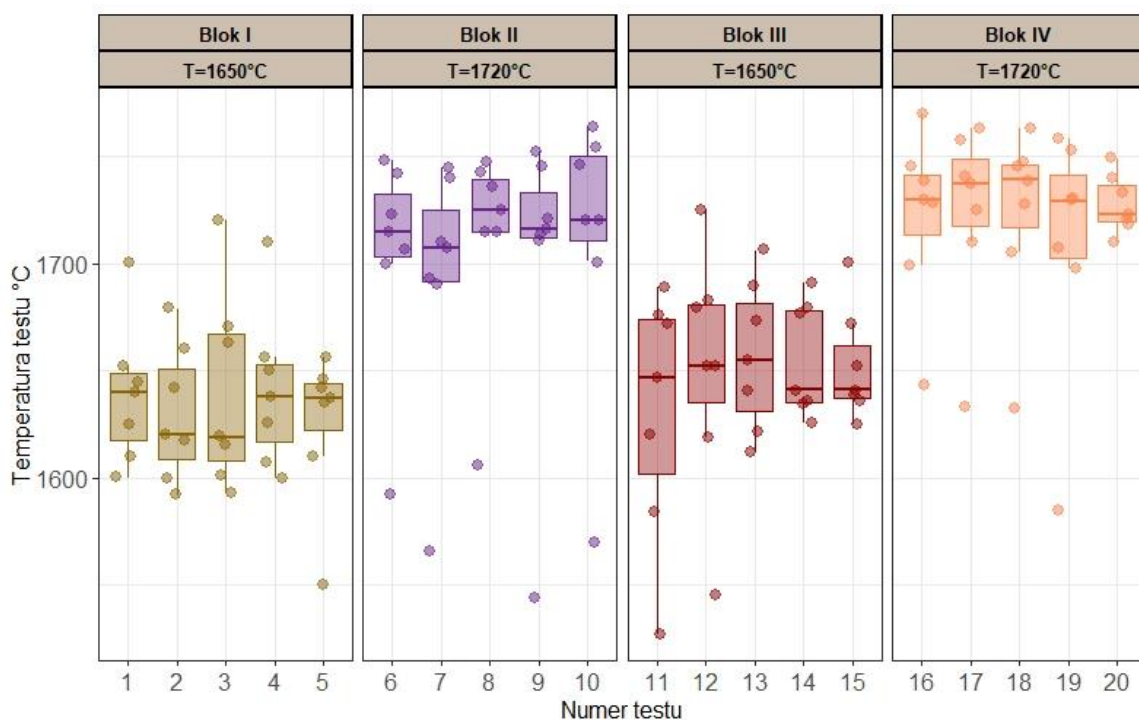
Podstawowe statystyki opisowe dla temperatur zarejestrowanych podczas testów korozyjnych zestawiono w tab. 20. Na rys. 38 przedstawiono wykres obrazujący temperatury ciekłego stopu zmierzone podczas testów korozyjnych. Widoczne punkty pomiarowe poniżej

1600°C to punkty najczęściej związane z pierwszymi pomiarami dokonywanymi zaraz po pełnym przejściu wsadu metalicznego w stan ciekły. Temperatury te mogą różnić się od siebie z uwagi na specyfikę konstrukcyjną pieca i trudności w sterowaniu temperaturą w zakresie niższych wartości. Jak przedstawiono w tab. 20 wartości odchylenia standardowego dla mierzonych temperatur są wysokie, co wynika trudności utrzymania stałej temperatury stopu w warunkach dynamicznej pracy pieca.

Tab. 20. Statystyki opisowe dla mierzonych temperatur podczas testów korozyjnych.

Test	N	$\bar{x}$ [°C]	M [°C]	min [°C]	max [°C]	sd [°C]	Blok
Test 1	7	1638,86	1640,00	1600,00	1700,00	32,88	Blok I
Test 2	7	1630,00	1620,00	1592,00	1679,00	31,78	
Test 3	7	1640,29	1619,00	1593,00	1720,00	45,98	
Test 4	7	1641,00	1638,00	1600,00	1710,00	36,83	
Test 5	7	1625,14	1637,00	1550,00	1656,00	36,02	
Test 6	7	1703,86	1715,00	1592,00	1748,00	52,33	Blok II
Test 7	7	1693,00	1707,00	1566,00	1745,00	59,91	
Test 8	7	1712,29	1725,00	1606,00	1747,00	48,52	
Test 9	7	1700,28	1716,00	1544,00	1752,00	70,77	
Test 10	7	1710,71	1720,00	1570,00	1764,00	65,86	
Test 11	7	1630,71	1647,00	1527,00	1689,00	58,41	Blok III
Test 12	7	1650,71	1652,00	1545,00	1725,00	57,07	
Test 13	7	1656,86	1655,00	1612,00	1706,00	34,94	
Test 14	7	1654,86	1641,00	1626,00	1691,00	26,44	
Test 15	7	1652,14	1641,00	1625,00	1700,00	25,75	
Test 16	7	1721,86	1730,00	1643,00	1770,00	40,74	Blok IV
Test 17	7	1723,71	1737,00	1633,00	1763,00	43,87	
Test 18	7	1722,86	1739,00	1633,00	1763,00	43,52	
Test 19	7	1708,57	1729,00	1585,00	1758,00	58,70	
Test 20	7	1727,71	1723,00	1710,00	1749,00	13,58	

N – liczba próbek,  $\bar{x}$  – wartość średnia, M – mediana, min – wartość minimalna, max – wartość maksymalna, sd – odchylenie standardowe



Rys. 38. Temperatury rejestrowane podczas każdego z testów korozyjnych.

W związku z dużymi wariancjami dla mierzonych temperatur w każdym z testów przeprowadzono analizę statystyczną dla potwierdzenia, że poszczególne testy w obrębie każdego z 4 bloków realizowane były w zbliżonych warunkach.

Przeprowadzono badanie normalności rozkładu dla zmierzonych temperatur wykorzystując test Shapiro–Wilka, a badaniu temu poddano wszystkie wyniki zbiorczo. Otrzymano następujące statystyki testowe:  $W = 0,96$  oraz  $p\text{-value} = 0,00021$ . Oznacza to, że wyniki nie pochodzą z rozkładu normalnego. W związku z powyższym wykorzystano nieparametryczny test Kruskala–Wallisa do oceny czy zmierzone temperatury w Blokach I i III (testy z założenia prowadzone w temperaturze  $1650^{\circ}\text{C}$ ) różnią się istotnie statystycznie od temperatur mierzonych w Blokach II i IV (testy z założenia prowadzone w temperaturze  $1720^{\circ}\text{C}$ ). Uzyskano następujące statystyki testowe:  $H = 59,97$  oraz  $p\text{-value} = 1,012 \cdot 10^{-14}$  co oznacza, że pomiędzy Blokiem I i III a Blokiem II i IV występują istotne statystycznie różnice w zmierzonych temperaturach.

Zbadano również normalność rozkładu zmierzonych temperatur w grupach Bloków I i III. W tych blokach korozyjnych pomiary temperatury pochodzą z rozkładu normalnego, a wartości statystyki Shapiro–Wilka wynoszą:  $W = 0,98$  oraz  $p\text{-value} = 0,386$ . Testem Levene’a potwierdzono również spełnienie założenia o równości wariancji. W związku z powyższym

wykorzystując analizę ANOVA sprawdzono czy temperatury mierzone w poszczególnych testach Bloku I i III różnią się od siebie. Uzyskano następujące statystyki:  $F = 0,548$  oraz  $p\text{-value} = 0,834$  co oznacza, że w testach Bloku I i III zmierzone temperatury nie różnią się od siebie statystycznie istotnie.

Zbadano normalność rozkładu zmierzonych temperatur w grupach testowych Bloku II i IV. W tych blokach pomiary temperatury nie pochodzą z rozkładu normalnego, a wartości statystyki Shapiro–Wilka wynoszą:  $W = 0,77$  oraz  $p\text{-value} = 3,601 \cdot 10^{-9}$ . W związku z powyższym wykorzystując nieparametryczny test Kruskla–Wallisa sprawdzono czy temperatury mierzone w poszczególnych testach Bloku II i IV różnią się od siebie. Uzyskano następujące statystyki:  $H = 4,88$  oraz  $p\text{-value} = 0,84$  co oznacza, że w testach Bloku II i IV zmierzone temperatury nie różnią się od siebie statystycznie istotnie.

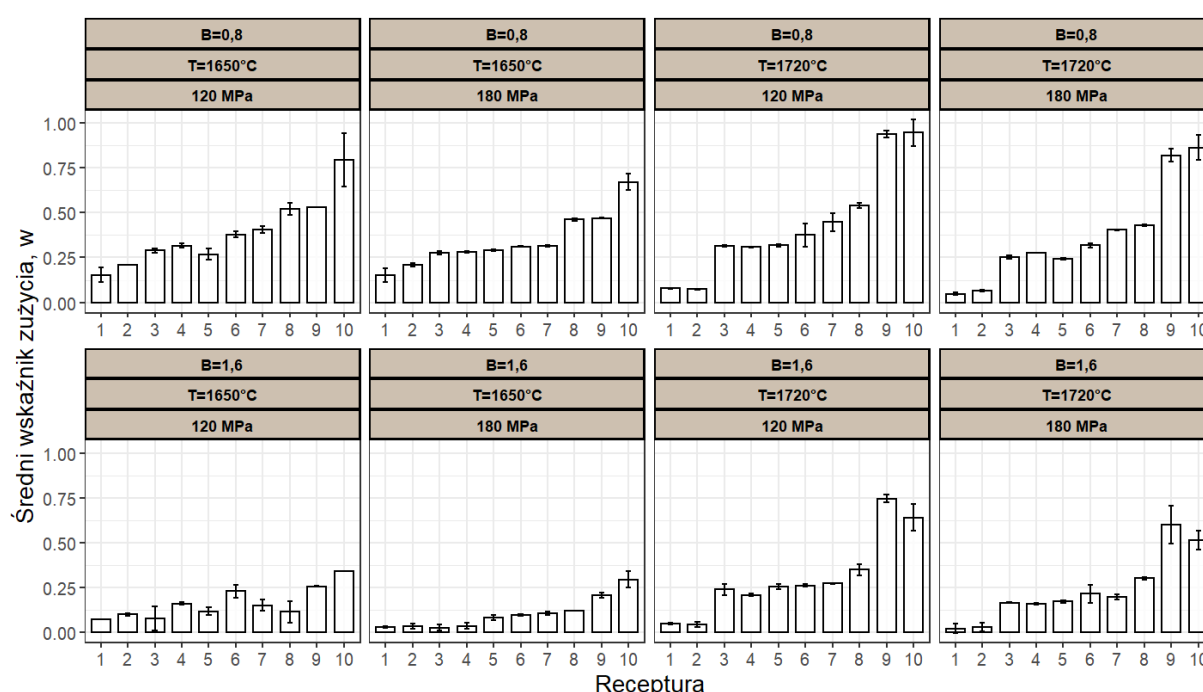
Reasumując, przeprowadzone analizy wskazują, że testy zrealizowane zostały w sposób prawidłowy. Materiały testowane w Blokach I i III były testowane w porównywalnych temperaturach, podobnie materiały w testach Bloków II i IV.

#### **7.4. Wyniki pomiarów stopnia korozyjnego zużycia materiałów**

Na rys. 39 przedstawiono znormalizowany średni wskaźnik zużycia materiałów MgO-C z podziałem na zastosowane ciśnienie formowania podczas produkcji materiałów oraz z uwzględnieniem parametrów prowadzenia testów korozyjnych (temperatura, żużel).

Analizując wyniki stopnia korozyjnego zużycia widać trend w rozkładzie wyników zbliżony do rozkładu wyników badań fizycznych przedstawionych na rys. 25 – 30. Przede wszystkim widoczny jest wzrost wartości wskaźnika korozyjnego zużycia dla receptur 8-10 niezależnie od warunków prowadzenia testów korozyjnych oraz parametrów formowania tych materiałów. Wyniki sugerują także, że praktycznie w każdych warunkach materiały oparte o receptury 1-2 tj. oparte o kruszywa topione odznaczają się najniższymi wskaźnikami korozyjnego zużycia. Na porównywalne wyglądają wyniki badania odporności korozyjnej dla materiałów opartych o receptury 1-4, formowanych pod naciskiem 180 MPa, testowanych w temperaturze 1650°C przy działaniu żużla o wysokim stosunku masowym  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,6$ . Głębsza analiza wyników oraz wskazanie konkretnych wariantów materiałów o porównywalnych właściwościach zostaną przeprowadzone w dalszej części pracy z wykorzystaniem wybranych algorytmów uczenia maszynowego.

Zbadano normalność rozkładu wyników znormalizowanego wskaźnika korozyjnego zużycia ( $w$ ) aby potwierdzić, że istnieją statystycznie istotne różnice pomiędzy wartościami wskaźnika korozyjnego zużycia dla wszystkich wariantów materiałów MgO-C. Obliczona statystyka Shapiro–Wilka równa  $W = 0,82$  oraz  $p\text{-value} = 2,28 \cdot 10^{-12}$  wskazuje, że wyniki nie pochodzą z rozkładu normalnego. Wykorzystano zatem test Kruskala–Wallisa do oceny czy występują statystycznie istotne różnice pomiędzy wynikami pomiarów korozyjnego zużycia w obrębie grup materiałów różnicowanych zastosowaną recepturą. Statystyka testowa  $H = 97,46$  oraz  $p\text{-value} = 2,20 \cdot 10^{-16}$  wskazuje, że wyniki pomiarów istotnie różnią się od siebie w obrębie grup różnicowanych zastosowaną recepturą.

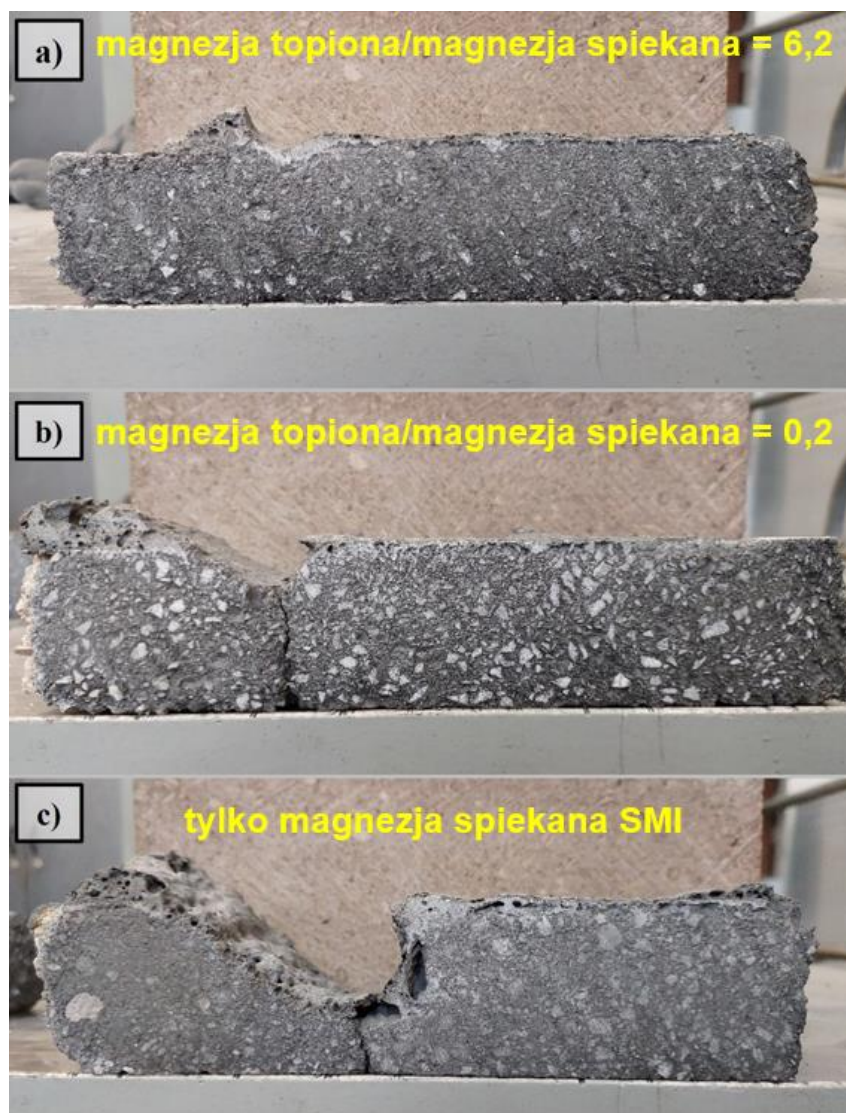


Rys. 39. Znormalizowany wskaźnik korozyjnego zużycia materiałów MgO-C przygotowanych wg receptur 1–10, z uwzględnieniem parametrów prowadzenia testów korozyjnych oraz ciśnienia stosowanego przy produkcji materiałów; C/S – stosunek masowy CaO/SiO<sub>2</sub> żużla, B – zasadowość żużla (0,8 i 1,6), T – założona temperatura testu (1650°C i 1720°C).

#### 7.4.1. Analiza wybranych próbek po testach korozyjnych

Do badań mikrostrukturalnych w obrazie SEM po testach korozji wytypowano 3 próbki materiałów MgO-C. Wybrano próbki testowane w Bloku II tj. w założonej wyższej temperaturze 1720°C i z wykorzystaniem bardziej agresywnego żużla o niższym stosunku

masowym  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,8$ . Do badań pobrano próbki MgO-C produkowane według receptury 1 (77% kruszywa topionego FMI (test 6)), receptury 5 (65% kruszywa spiekane SMII oraz 12% kruszywa topionego FMI (test 10)) oraz receptury 10 (77% kruszywa spiekane SM I (test 6)) czyli receptury zróżnicowane pod względem surowcowym. Makroskopowo wyselekcjonowane próbki po teście korozyjnym przedstawiono na rys. 40.



Rys. 40. Makroskopowy wygląd przekroju próbek po teście korozyjnym w Bloku II (1720°C) wytypowanych do obserwacji SEM, materiały bazujące na recepturach a) receptura 1, b) receptura 5, c) receptura 10.

Przeprowadzono obliczenia zmian lepkości żużla z temperaturą dla żużli stosowanych podczas testów nr 6 i nr 10, w których badano odporność korozyjną wybranych próbek (rys. 40). Obliczenia przeprowadzono z użyciem oprogramowania FactSage ver. 6.4 na podstawie aktualnego składu chemicznego żużla pobieranego w trakcie prób przedstawionego w tab. 21.

Żużel oznaczony jako „0” to żużel, dla którego analizę składu chemicznego wykonano przed testem korozyjnym. W trakcie każdego testu korozyjnego dokonywano 7 wymian żużla w odstępie czasowym 45 minut. Analizy chemiczne żużli z testu 6 i 10 stanowią średnią z pomiarów 3 próbek pobranych po pierwszej, czwartej oraz siódmej wymianie żużla.

Tab. 21. Analiza chemiczna (XRF) żużli pobranych podczas testu korozyjnego w piecu indukcyjnym, % mas.

Numer testu korozyjnego	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>
0	0,27	13,3	44,65	36,12	0,06	4,98	0,81
6	24,67	8,36	26,21	24,36	4,73	11,08	0,93
10	14,83	9,71	29,36	30,69	6,03	8,05	1,05

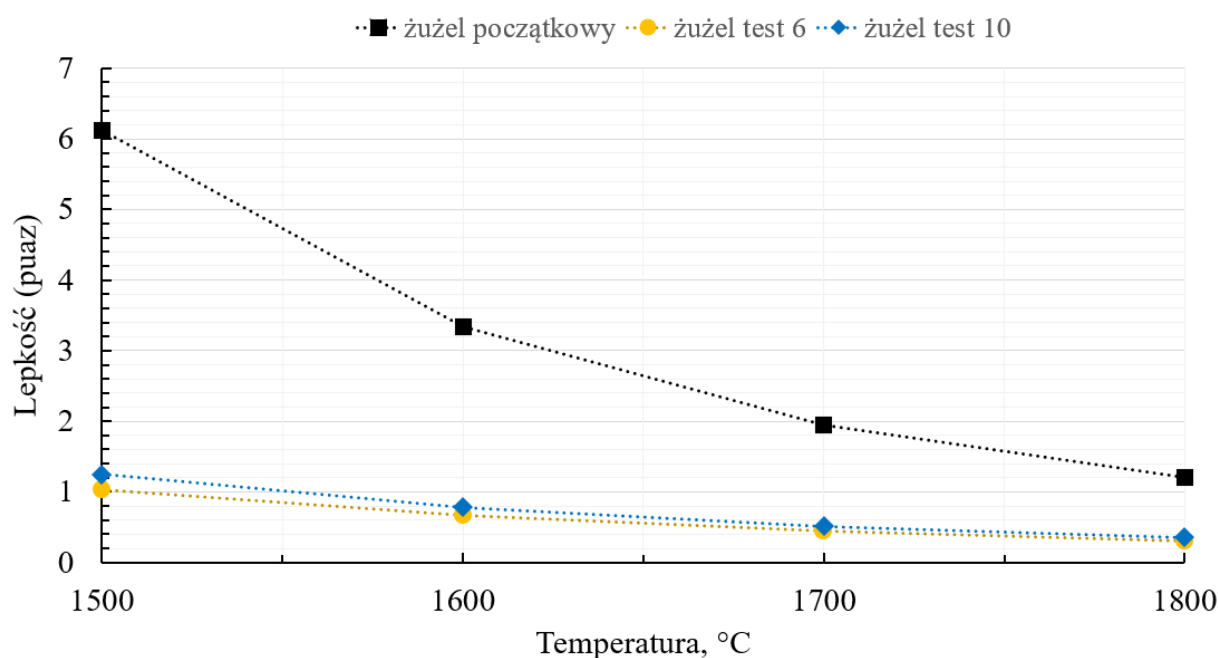
0 – żużel dla którego analizę składu chemicznego wykonano przed testem korozyjnym, 6 i 10 - żużel z testu w Bloku II (1720°C).

Bazując na analizie literatury typowa lepkość żużli metalurgicznych wg Zhang i in. [186] dla procesu konwertorowego w temperaturze 1600°C wynosi od 0,5 do 2,5 puaza w zależności od stosunków masowych CaO/SiO<sub>2</sub> i Ca/Fa. W pracy Yehorov’a i in. [96] opisano żużle kadziowe zawierające m.in. 20% SiO<sub>2</sub>, których lepkość w temperaturze 1510°C–1650°C mieściła się w zakresie 1,44 – 3,16 puaza, przy czym lepkość malała ze wzrostem temperatury.

Jak pokazano na rys. 41 lepkość żużla początkowego znacząco obniża się wraz ze wzrostem temperatury, co sprzyja infiltracji materiału MgO-C ciekłym żużlem przez pory otwarte. Żużle pobrane w trakcie testu 6 oraz 10 cechuje podwyższona zawartość MgO oraz podwyższony stosunek masowy CaO/SiO<sub>2</sub> w odniesieniu do żużla początkowego w związku z tym zmierzone wartości lepkości różnią się od lepkości żużla początkowego. Zawartość MgO w żużlu pobranym podczas testu 6 (24,67% mas.) jest znacznie wyższa od zawartości MgO w żużlu początkowym (0,27% mas.) i żużlu z testu 10 (14,83% mas.). MgO jest typowym tlenkiem modyfikującym obniżającym lepkość ciekłego żużla stalowniczego, co uzasadnia obliczony charakter zmian lepkości [187]. MgO obecne w żużlach testowych po korozji pochodzi z rozpuszczania magnezji z wymurówki MgO-C, jako że jego zawartość w żużlu

wejściowym wynosiła 0,27% mas. (tab. 19). Porównując zawartość innych tlenków w żużlach (tab. 21) można zauważyć, że w żużlach testowych obserwowane jest zmniejszenie zawartości CaO oraz SiO<sub>2</sub>, a także wzrost zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, który w głównej mierze wynika z utleniania składników ciekłej stali i ich migracji do żużła.

Różnice w zawartości MgO pomiędzy żużłami z testu 6 i 10 wynikają z różnic w kompozycji surowcowej materiałów MgO-C zabudowanych do testów korozyjnych. Podczas testu 6 zabudowano materiały produkowane w oparciu o recepturę 1 (kruszywo topione FMI) oraz recepturę 10 (kruszywo spiekane SMI). W teście 10 zabudowano materiały produkowane w oparciu o recepturę 5 (kruszywo topione FMI + kruszywo spiekane SMII) oraz recepturę 6 (kruszywo topione FMII + kruszywo spiekane SMII). Wyższa zawartość MgO w żużlu z testu 6 związana jest z intensywniejszym rozpuszczaniem materiałów bazujących na recepturze 10 (tylko magnezja spiekana). Potwierdzeniem są najwyższe rejestrowane wskaźniki zużycia dla tych materiałów niezależnie od prowadzonego testu korozyjnego (rys. 39).

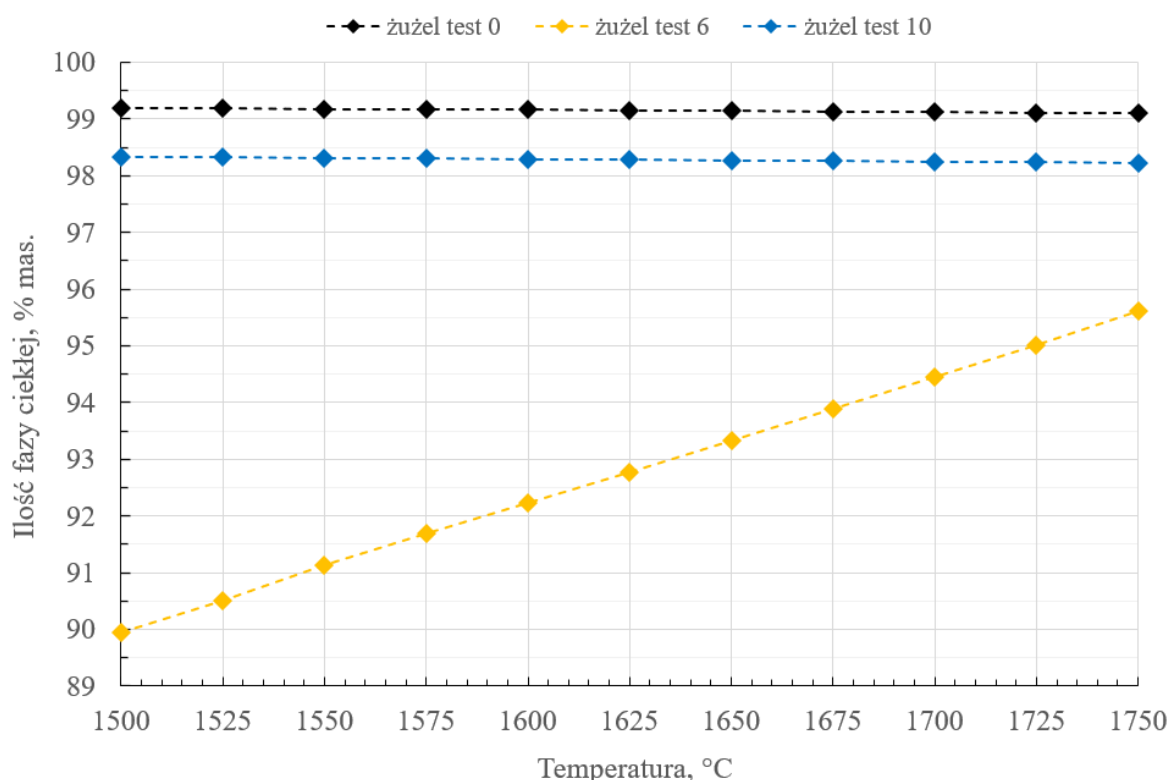


Rys. 41. Lepkość ciekłych żużli w wybranych temperaturach.

Symulacja z wykorzystaniem FactSage ver. 6.4.

Na rys. 42 przedstawiono obliczenia ilości fazy ciekłej w żużlach z testu nr 6, 10 oraz żużla początkowego „0”. Obliczenia przeprowadzono w FactSage ver. 6.4. na podstawie składu chemicznego żużli podanego w tab. 21. W każdym z przypadków faza ciekła stanowiła powyżej 90% składu żużla co dowodzi, że żużel do momentu wymiany miał wysoką zdolność zwilżania i penetrowania do wnętrza materiałów MgO-C. Ilość fazy ciekłej była niższa w temperaturze

testu nr 6 (1720°C) w porównaniu do żużla „0” oraz żużla z testu nr 10 (1720°C), co miało związek z 40% wyższą zawartością MgO w tym żużlu. Pokazuje to jednocześnie, że wyższa zawartość MgO w żużlu powoduje podwyższenie temperatury jego likwidusu i jednocześnie mniejszą ilość fazy ciekłej w danej temperaturze, jednak jak pokazuje rys. 41 ta faza ciekła ma większą płynność i może bardziej wnikać do materiału ogniotrwałego MgO-C.



Rys. 42. Zmiana ilości fazy ciekłej w analizowanych żużlach testowych. Obliczenia z użyciem programu FactSage ver. 6.4 na podstawie składu chemicznego żużli w tab. 21.

Do obserwacji mikrostruktury w obrazie SEM wytypowano materiały produkowane w oparciu o recepturę 1 (77% kruszywa topionego FMI), recepturę 5 (12% kruszywa topionego FMI, 65% kruszywa spiekanego SMII) i recepturę 10 (77% kruszywa spiekanego SMI). Materiały te pochodzą korozyjnego bloku testowego II (1720°C) i cechują się odpowiednio najwyższą, średnią i najniższą odpornością korozyjną jak przedstawiono wcześniej na rys. 39 (dla 180 MPa, 1720°C, B=0,8). Na rys. 43a-f przedstawiono mikrostruktury SEM wytypowanych materiałów MgO-C przed i po teście korozyjnym. Analizy EDS wybranych punktów widocznych na rys. 43 zostały przedstawione w tab. 22.

Po teście korozyjnym w mikrostrukturze materiału MgO-C produkowanego w oparciu o recepturę nr 1 (na bazie magnezji topionej) widoczna jest infiltracja żużła poprzez osnowę materiału (rys. 43d). Brak jest natomiast widocznej infiltracji żużła poprzez granice międzyziarnowe czy bezpośrednio przez ziarna co potwierdza, że duże kryształy peryklazu dobrze chronią materiał MgO-C przed infiltracją żużła ograniczając intensywność rozpuszczania ziaren MgO.

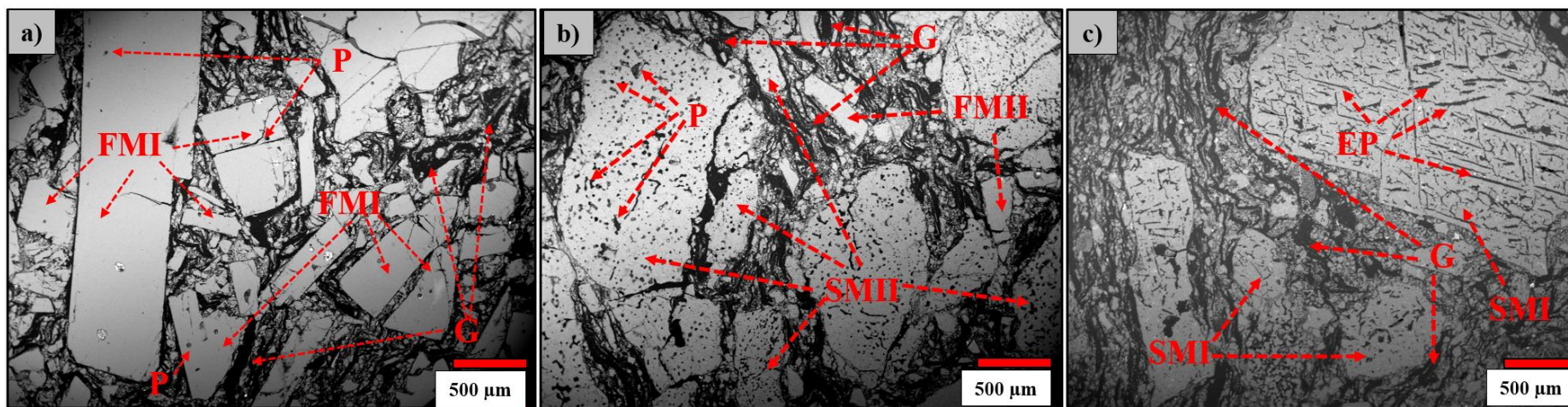
Infiltracja żużła oraz rozpuszczanie ziaren MgO widoczne jest w mikrostrukturze obrazu SEM materiału produkowanego w oparciu o recepturę 10 (rys. 43f), tj. na bazie wyłącznie magnezji spiekanej. W materiale tym, infiltracja żużła postępuje po granicach międzyziarnowych oraz poprzez osnowę materiału. Żużel infiltrując ziarna MgO po granicach międzyziarnowych prowadzi do ich rozpuszczania, co w przypadku materiału opartego o recepturę 10 jest bardzo intensywne.

Materiał MgO-C produkowany w oparciu o recepturę 5 wykazał pośredni stopień zużycia. W jego mikrostrukturze (rys. 43e) widoczna jest infiltracja żużła poprzez osnowę materiału oraz rozpuszczanie ziaren MgO w żużlu od strony pracującej. Proces ten nie zachodzi jednak tak intensywnie jak w przypadku materiału opartego o recepturę 10. Na rys. 43e nie zarejestrowano intensywnego rozpadu/rozpuszczania ziaren jak na rys. 43f.

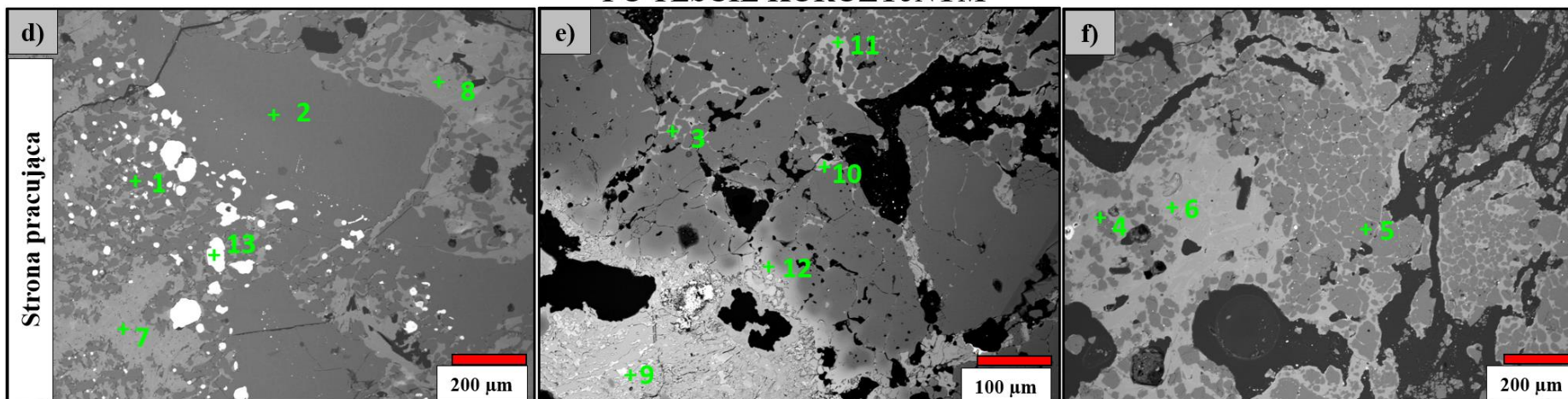
Żużel wyjściowy charakteryzował się składem chemicznym: 44,7% SiO<sub>2</sub>, 36,1% CaO, 13,3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,0% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,3% MgO (tab. 21). Analiza EDS żużła od strony pracującej materiału MgO-C (receptura 1) w punktach 7–8 (rys. 43d, tab. 22) wskazuje, że podczas testu doszło do rozpuszczenia części magnezji z materiału MgO-C w żużlu, co potwierdzają oznaczone zawartości Mg równe odpowiednio 11,3% i 16,6%. Podobnie potwierdzono obecność MgO w żużlach dla materiału produkowanego w oparciu o recepturę 5, dla którego analiza w punkcie 9 wskazuje zawartość Mg na poziomie 6,7% (rys. 43f, tab. 22). Dla materiałów MgO-C produkowanych w oparciu o recepturę 10 w punkcie 6 oznaczono Mg na poziomie 4,1% (rys. 43f, tab. 22).

Reasumując, żużel o zasadowości 0,8 podczas testu korozji w 1720°C powoduje częściowe rozpuszczanie magnezji w każdym z badanych materiałów niezależnie od składu surowcowego, choć dla tych materiałów oznaczono znaczną różnicę w odporności korozyjnej (rys. 39).

### PRZED TESTEM KOROZYJNYM



### PO TESTE KOROZYJNYM



Rys. 43. Mikrostruktura materiałów MgO-C wytworzonych w oparciu o recepturę 1 przed testem korozji (a) i po korozji (d); recepturę 5 przed testem korozji (b) i po korozji (e); recepturę 10 przed testem korozji (c) i po korozji (f).  
FMI, FMII–MgO topione, SMI, SMII–MgO spiekane, P–pory, EP–wydłużone pory.

Tab. 22. Wyniki analizy EDS w wybranych mikroobszarach oznaczonych na rys. 43, % mas.

Punkt	Mg	Al	Ca	Si	Mn	Fe	O	Faza
1	65,60	2,13	1,38	–	–	–	30,89	MgO
2	69,69	–	0,19	–	–	–	30,12	
3	47,97	–	–	–	1,13	–	50,42	
4	65,60	1,72	–	–	0,54	–	32,14	
5	67,76	–	–	–	0,45	–	31,79	
6	4,14	11,83	31,51	16,43	0,85	–	34,90	żużel
7	11,27	1,22	24,90	16,10	2,79	2,24	40,61	
8	16,56	1,40	24,76	19,60	2,78	–	31,79	
9	6,70	0,14	38,79	17,06	–	–	37,31	
10	11,12	2,69	32,92	16,40	1,42	–	34,96	
11	18,03	0,42	23,16	18,49	0,42	–	39,48	
12	14,46	3,30	19,82	12,90	2,10	6,77	39,69	
13	–	–	–	–	–	100	–	Fe

Fazy przypisano na podstawie wyników EDS

## 8. Zastosowanie algorytmów uczenia maszynowego do klasyfikacji materiałów MgO-C

Do wytypowania materiałów MgO-C o porównywalnej odporności korozyjnej ale zróżnicowanym składzie surowcowym wykorzystano trzy techniki uczenia maszynowego: PCA, PAM oraz SOM.

W metodzie PAM wykorzystano zmienne uzyskane na podstawie redukcji wymiarów metodą PCA, tak aby wyeliminować korelacje pomiędzy zmiennymi wejściowymi charakteryzującymi podstawowe parametry fizykochemiczne zaprojektowanych i wytworzonych materiałów MgO-C. Nowe zmienne otrzymane na drodze redukcji wymiarów wykorzystano w metodzie PAM do oceny porównywalności parametrów fizykochemicznych materiałów MgO-C.

W metodzie SOM natomiast wykorzystano dane wejściowe bez ich redukcji gdyż metoda ta jest nieczuła na wysoki stopień skorelowania zmiennych. W metodzie SOM poza parametrami fizykochemicznymi materiałów uwzględniono także zmierzoną odporność korozyjną. Finalnie zidentyfikowano grupy materiałów MgO-C o zbliżonej odporności korozyjnej i scharakteryzowano ich parametry.

Cząstkowe wyniki badań otrzymane z zastosowaniem wyżej opisanych algorytmów uczenia maszynowego opublikowano w pracach autora [151–152].

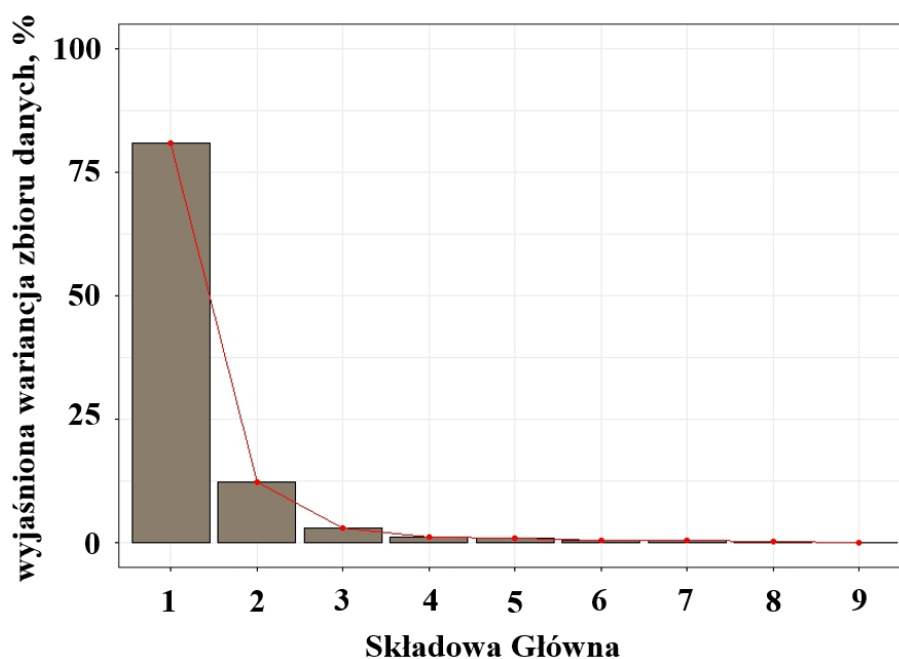
### 8.1. Redukcja ilości zmiennych z wykorzystaniem PCA

Obliczone współczynniki korelacji Pearsona (rys. 33) dla wybranych zmiennych są wysokie i w większości przypadków przekraczają wartość  $r > 0,90$ . W związku z powyższym zastosowano analizę PCA do redukcji ilości zmiennych wykorzystywanych w algorytmach uczenia maszynowego w celu eliminacji ryzyka błędnego wnioskowania z danych skorelowanych. Do analizy PCA wytypowano następujące zmienne: zastosowane ciśnienie formowania materiałów (*Up*), porowatość otwarta (*AP*), gęstość pozorna (*BD*), porowatość otwarta po koksowaniu (*APk*), gęstość pozorna po koksowaniu (*BDk*), odporność na utlenianie w 900°C (*u1*), odporność na utlenianie w 1100°C (*u2*), zawartość MgO w materiale (*MgO*) oraz masowy stosunek CaO/SiO<sub>2</sub> materiałów (*CS*). Analizę PCA przeprowadzono wykorzystując oprogramowanie R oraz biblioteki *factoextra* i *FactoMiner*, używając funkcji *PCA*. Przed przystąpieniem do analizy dane zestandaryzowano wg równania (22), tak aby wyeliminować wpływ różnej wymiarowości zmiennych na wynik:

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (22)$$

gdzie: *z* to zmienna standaryzowana, *x* to wartość oryginalnej zmiennej,  $\mu$  to średnia arytmetyczna standaryzowanej zmiennej,  $\sigma$  to odchylenie standardowe wartości zmiennej.

Po standaryzacji danych przeprowadzono analizę PCA. Wygenerowano wykres wskazujący wartość wyjaśnionej wariancji zbioru danych przez poszczególne składowe główne, co przedstawiono na rys. 44. Wartość wyjaśnionej wariancji należy rozumieć jako miarę wskazującą jaką część zmienności zbioru danych, tj. ile informacji z wyjściowego zbioru danych, można wyjaśnić poprzez nowo otrzymane składowe. Z analizy tej wynika, że składowa główna PC1 wyjaśnia 80,99% zmienności zbioru danych, natomiast składowa główna PC2 wyjaśnia 12,25% zmienności zbioru danych. Łącznie składowa PC1 i PC2 wyjaśniają 93,24% zmienności zbioru danych. Bazując na kryterium Kaisera i obliczonych wartościach własnych (tab. 23), do dalszej analizy należy użyć tylko składowych PC1 i PC2, gdyż dla tych składowych obliczone wartości własne są większe od 1,0.



Rys. 44. Wartości wyjaśnionej wariancji dla kolejnych składowych głównych.

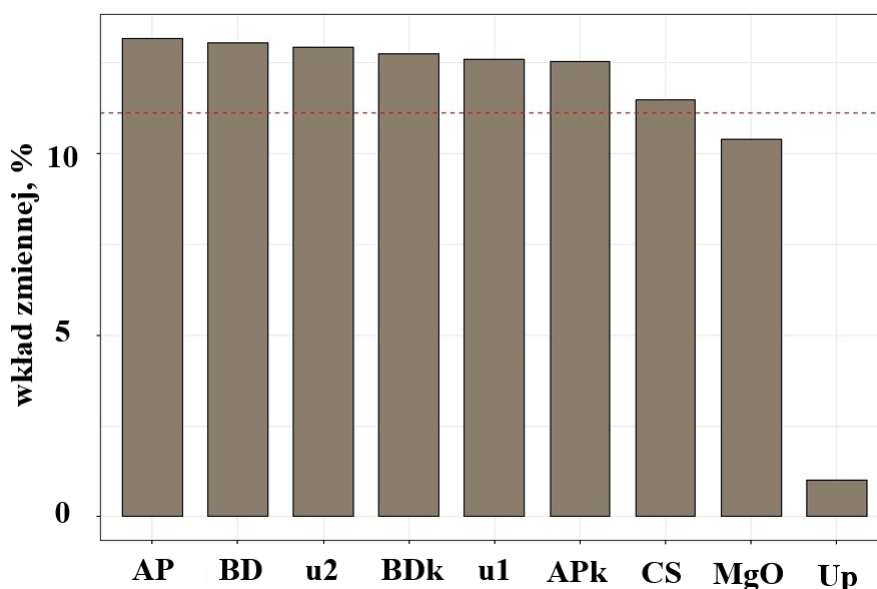
Tab. 23. Obliczone wartości własne oraz wartości wyjaśnionej wariancji dla poszczególnych składowych głównych.

Składowa Główna	Wartości własne	Wartość wyjaśnionej wariancji, %	Skumulowana wartość wyjaśnionej wariancji, %
<b>PC1</b>	<b>7,29</b>	<b>80,99</b>	<b>80,99</b>
<b>PC2</b>	<b>1,10</b>	<b>12,25</b>	<b>93,24</b>
PC3	0,27	3,00	96,24
PC4	0,11	1,21	97,45
PC5	0,08	0,88	98,32
PC6	0,06	0,63	98,95
PC7	0,05	0,60	99,56
PC8	0,03	0,33	99,89
PC9	0,01	0,11	100,00

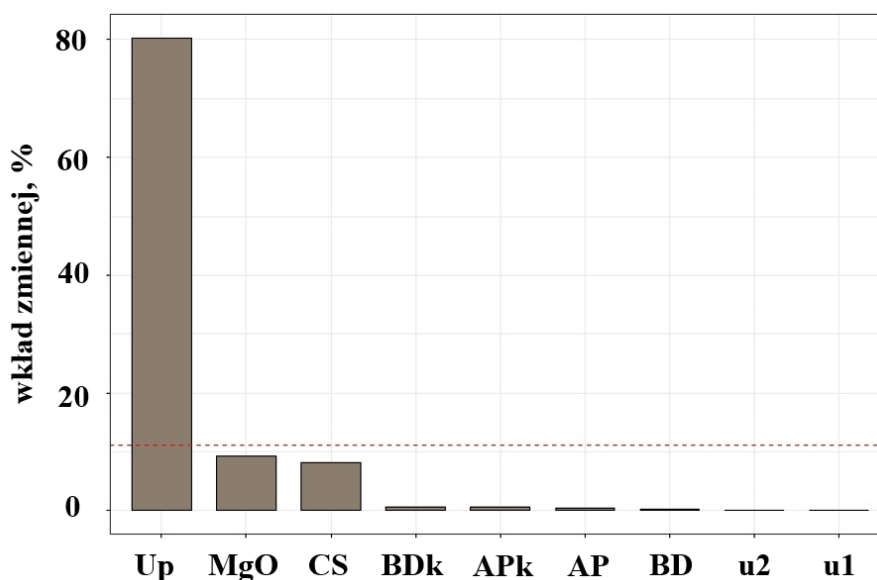
Następnie pokazano wkład poszczególnych zmiennych w tworzenie nowych składowych głównych tj. w jakim stopniu użyte do analizy zmienne wpływają na kształtowanie nowych zmiennych PC1 i PC2. Wkład poszczególnych zmiennych w tworzenie nowych składowych wyrażany jest w procentach i odnosi się do procentowej wariancji wyjaśnianej przez poszczególne zmienne, co przedstawiono na rys. 45–46.

W tworzenie składowej głównej PC1 (rys. 45) największy wkład wnoszą zmienne związane ze zawartością materiałów MgO-C: porowatość otwarta (*AP*) oraz gęstość pozorna (*BD*). Najmniej istotny wkład wnosi zmienna (*CS*). Nieistotne w tworzeniu pierwszej składowej

pozostają zmienne ( $MgO$ ) oraz ( $Up$ ). Można zatem przyjąć, że pierwsza składowa PC1 charakteryzuje głównie właściwości fizyczne materiałów. Oznacza to, że po redukcji w miejsce 6 zmiennych skorelowanych ( $AP$ ,  $BD$ ,  $APk$ ,  $BDk$ ,  $u1$ ,  $u2$ ) otrzymujemy jedną zmienną PC1. W tworzenie składowej głównej PC2 (rys. 46) istotny wkład wnosi tylko jedna zmienna jaką jest nacisk końcowy formowania materiałów ( $Up$ ).



Rys. 45. Wkłady zmiennych w tworzenie składowej głównej PC1. Czerwona pozioma linia odcina wkłady istotnie wpływające na tworzenie zmiennej PC1.

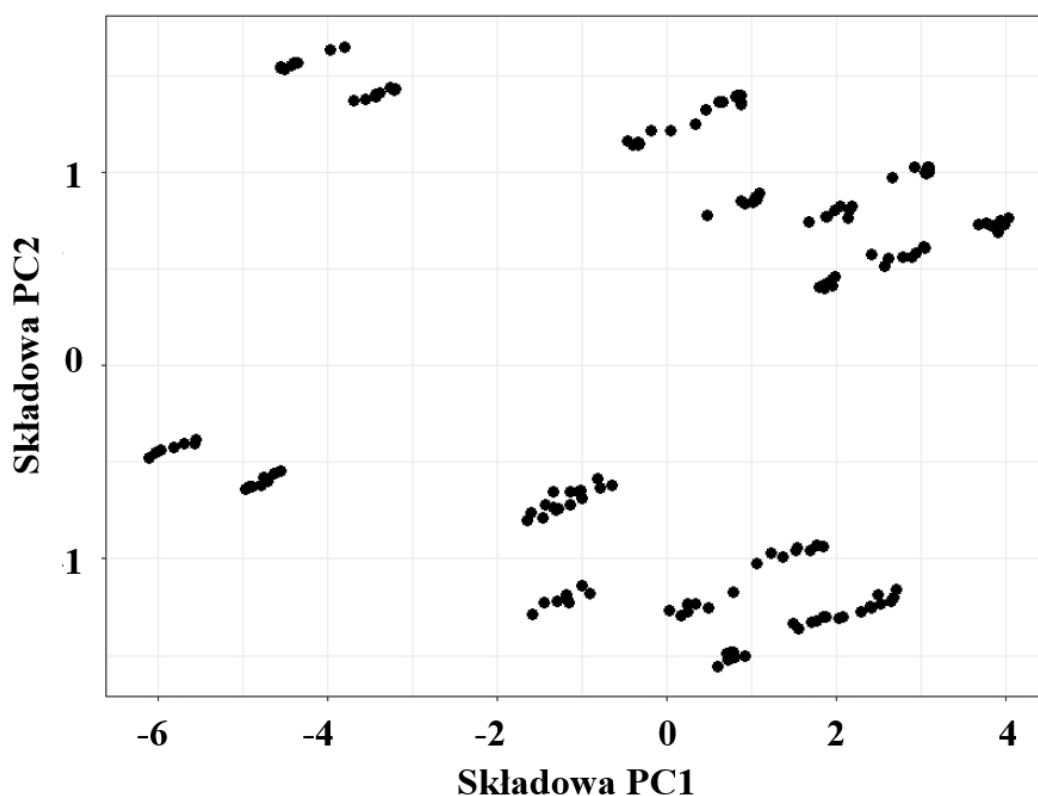


Rys. 46. Wkłady zmiennych w tworzenie składowej głównej PC2. Czerwona pozioma linia odcina wkłady istotnie wpływające na tworzenie zmiennej PC2.

Składowe główne posiadają nowe wartości określone koordynatami w dwuwymiarowym układzie współrzędnych. Koordynaty to wartości zmiennych PC1 oraz PC2 powstałe po obrocie układu współrzędnych i transformacji zmiennych wejściowych. Rozrzut nowych wartości (koordynatów) zmiennych PC1 i PC2 przedstawiono na rys. 47.

Na rys. 47 widać, że punkty odpowiadające wartościom nowych zmiennych układają się w grupy i odpowiadają konkretnym wariantom materiałów MgO-C. Wyraźnie widoczne są dwie grupy punktów zlokalizowane powyżej oraz poniżej wartości 0 dla zmiennej PC2. Są to grupy materiałów MgO-C rozdzielone względem wartości ciśnienia formowania.

W dalszej części pracy nienadzorowane metody uczenia maszynowego zostaną wykorzystane, aby znaleźć grupy punktów leżących blisko siebie bazując na przyjętym dla każdej z metod kryterium odległościowym. Taki podział pozwoli na wskazanie materiałów MgO-C o zbliżonych parametrach fizykochemicznych.



Rys. 47. Rozrzut wartości nowych zmiennych PC1 i PC2.

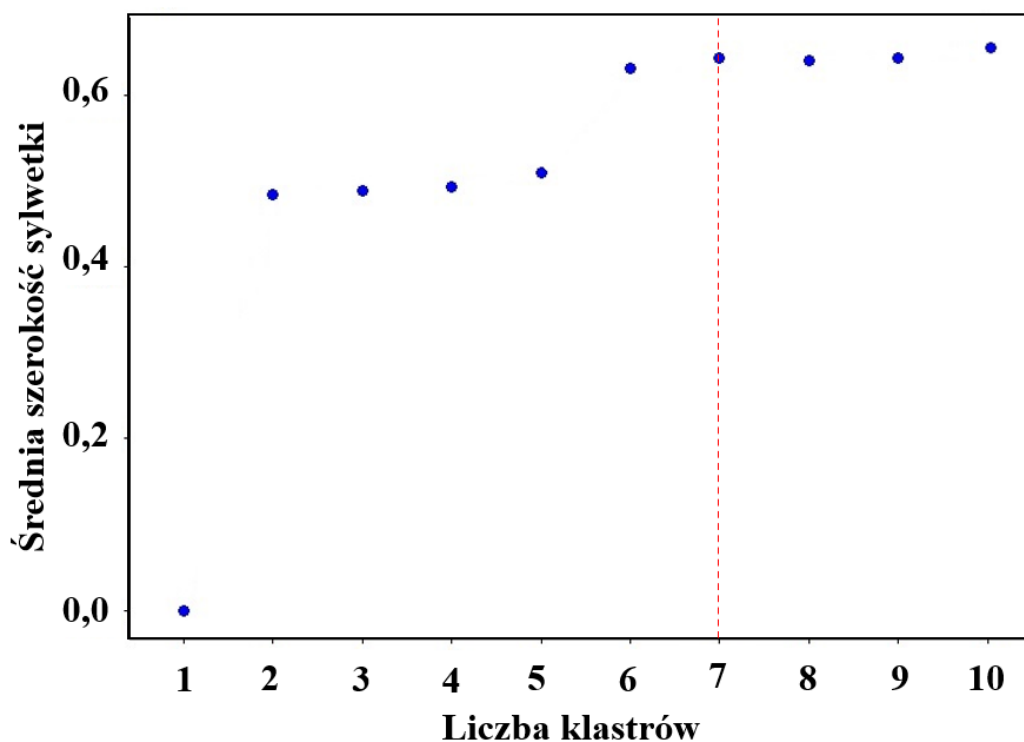
## 8.2. Klasyfikacja materiałów z wykorzystaniem PAM

Wykorzystując składowe główne PC1 i PC2 oraz ich wartości (nowe koordynaty, rys. 47) przeprowadzono klastrowanie danych techniką PAM, aby znaleźć grupy punktów położonych

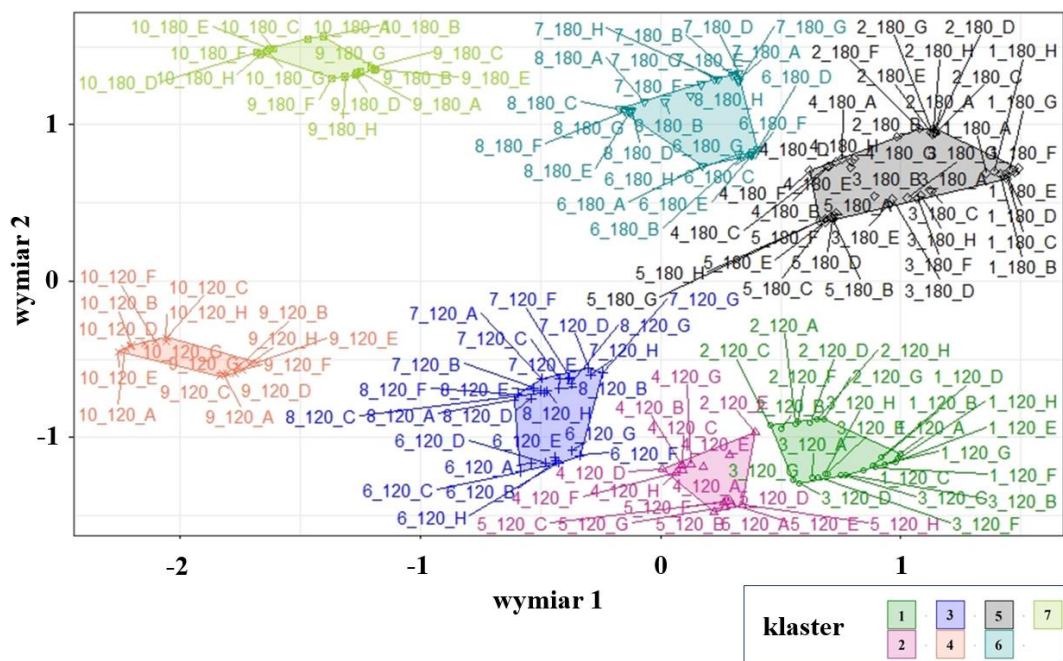
blisko siebie i docelowo wskazać materiały MgO-C o zbliżonych parametrach fizykochemicznych. W tym celu wykorzystano bibliotekę *cluster* oraz funkcję *pam* dostępne w programie R.

Optymalną liczbę klastrow do analizy wyznaczono metodą sylwetki wykorzystując funkcję *fviz\_nbclust* ze wskazaniem metody „*silhouette*”. Optymalną ilością klastrow jest liczba, dla której tzw. szerokość sylwetki jest największa. W prowadzonej analizie algorytm wskazał optymalną liczbę klastrow jako 10. Bazując jednak na wykresie z wartościami szerokości sylwetki (rys. 48) można zauważyć, że dla klastrow 6–10 wartości szerokości sylwetki są zbliżone.

Z praktycznego punktu widzenia, im mniej klastrow tym więcej punktów danych w jednym klastrze, a więc większe możliwości w zakresie wyboru różnych materiałów MgO-C o porównywalnych właściwościach. W metodach klastrowania typu k-medoids czy PAM, analityk ma pewną dowolność w finalnej decyzji dotyczącej liczby klastrow biorąc pod uwagę wiedzę ekspercką oraz praktyczne zastosowanie algorytmu. W związku z powyższym, na potrzeby niniejszej analizy jako optymalną liczbę klastrow wybrano 7, a wynik klastrowania przedstawiono na rys. 49.



Rys. 48. Optymalna liczba klastrow dla analizowanych danych.



Rys. 49. Wynik działania algorytmu PAM dla 7 klastrów. Oznaczenia na klastrach typu 1\_120\_E oznaczają materiał produkowany w oparciu o recepturę 1, formowany pod ciśnieniem końcowym 120 MPa, próbki oznaczone były literami od A do H, dla każdego wariantu.

Wyniki klastrowania zestawiono w tab. 24, przy czym każdy wiersz tab. 24 zawiera warianty materiałów MgO-C o porównywalnych właściwościach fizykochemicznych. Zakłada się, że materiały MgO-C które znajdują się w obrębie jednego klastra cechują zbliżone właściwości fizykochemiczne, zatem ich odporność korozyjna powinna być porównywalna, co należy zweryfikować w praktyce.

W klastrach 5, 6 i 7 zlokalizowane są wszystkie materiały formowane pod ciśnieniem końcowym 180 MPa, zaś w klastrach 1–4 materiały formowane pod ciśnieniem 120 MPa. Z praktycznego punktu widzenia istotny jest klaster 5 ponieważ w nim zawarte są materiały MgO-C produkowane w oparciu o receptury 1, 2, 3, 4 i 5. Sugeruje to, że przy zastosowaniu wyższego nacisku końcowego formowania (180 MPa) i przy użyciu kombinacji różnej jakości kruszyw magnezjowych (spiekane i topione) możliwe jest uzyskanie zbliżonych właściwości fizycznych materiałów MgO-C. Powyższy wynik klastrowania wskazuje na to, że wprowadzenie 27% niższej jakości kruszywa spiekane (receptura 3–4) w miejsce wysokojakościowego kruszywa topionego (receptura 1–2), przy zastosowaniu nacisku formowania 180 MPa, nie skutkuje utratą jakości materiału.

Zauważyć także należy, że w przypadku materiałów formowanych pod naciskiem 120 MPa materiały oparte o receptury 1–3 zlokalizowane są w innym klastrze niż te oparte o receptury 4–5. Zarówno w grupie materiałów formowanych pod ciśnieniem końcowym 120 MPa jak i 180 MPa do osobnych klastrów trafiły materiały produkowane w oparciu o recepturę 6, 7 i 8. Oznacza to, że wprowadzenie podwyższonej ilości kruszywa spiekanego SMII w recepturze 6 (65% kruszywa SMII) oraz 27% porowatego kruszywa spiekanego SMI w recepturze 7 i 8 skutkuje istotną utratą jakości materiału w zakresie jego parametrów fizykochemicznych.

Wyraźnie oddzielone są klastry zawierające materiały najniższej jakości tj. oparte o receptury 9–10 (klaster 4 oraz 7). Taki rozdział jest o tyle użyteczny praktycznie, że algorytm może wyróżnić materiały, które nie powinny być zastosowane w praktyce przemysłowej z uwagi na mniej pożądane parametry fizykochemiczne.

Tab. 24. Klasyfikacja poszczególnych wariantów materiałów MgO-C w klastrach z użyciem algorytmu PAM.

Nr klastra	Wariant materiału
1	1_120, 2_120, 3_120
2	2_120, 4_120, 5_120
3	6_120, 7_120, 8_120,
4	9_120, 10_120
5	1_180, 2_180, 3_180, 4_180, 5_180
6	6_180, 7_180, 8_180
7	9_180, 10_180

### 8.3. Klasyfikacja materiałów z wykorzystaniem SOM

Zastosowanie algorytmu SOM do klasyfikacji materiałów MgO-C pod względem porównywalnej odporności korozyjnej ma na celu znalezienie optymalnego składu surowcowego. Optymalnym składem jest kompozycja złożona z kruszywa topionego i spiekanego pozwalająca otrzymać materiał o porównywalnej odporności korozyjnej względem materiału produkowanego w oparciu o kruszywo topione.

Klasyfikację przeprowadzono w 4 blokach, odpowiadających blokom testów korozyjnych, aby uzyskać informację o porównywalności materiałów pracujących w różnych

temperaturach i przy kontakcie z różnymi żużlami. W przypadku algorytmu SOM zastosowano podejście odmienne do przedstawionego podczas stosowania algorytmu PAM. W tym przypadku wykorzystano także zmienną ( $w$ ) charakteryzującą stopień korozyjnego zużycia materiałów MgO-C, którą potraktowano jako dodatkową właściwość materiału. Przed prowadzeniem docelowych obliczeń wartości wszystkich zmiennych znormalizowano analogicznie jak wskaźnik korozyjnego zużycia wg równania (15).

Do obliczeń wykorzystano oprogramowanie R oraz pakiet *kohonen*. Oceny jakości przypisania obserwacji do poszczególnych klastrów dokonano z wykorzystaniem funkcji *somQuality* z pakietu *aweSOM*. Podczas konstrukcji map SOM przyjęto założenie, że mapa powinna składać się z jak najmniejszej liczby klastrów, dla której wartość wyjaśnionej wariancji wynosi minimum 90%.

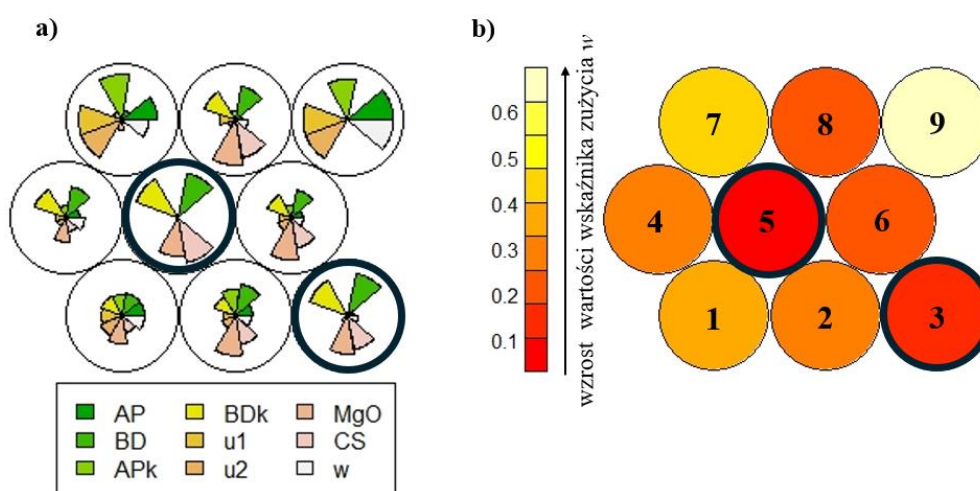
Do analizy poza zmienną charakteryzującą stopień zużycia materiałów ( $w$ ) wytypowano następujące zmienne: zastosowane ciśnienie formowania materiałów ( $Up$ ), porowatość otwarta ( $AP$ ), gęstość pozorną ( $BD$ ), porowatość otwarta po koksowaniu ( $APk$ ), gęstość pozorną po koksowaniu ( $BDk$ ), odporność na utlenianie w 900°C ( $u1$ ), odporność na utlenianie w 1100°C ( $u2$ ), zawartość MgO ( $MgO$ ) i stosunek masowy CaO/SiO<sub>2</sub> w materiale ( $CS$ ). Dla każdego rozpatrywanego przypadku, tj. bloku testu korozyjnego, generowano mapy SOM z tzw. mapami kodów obrazujących średnie wartości zmiennych w klastrach.

### 8.3.1. Obliczenia dla materiałów testowanych w korozyjnym Bloku I

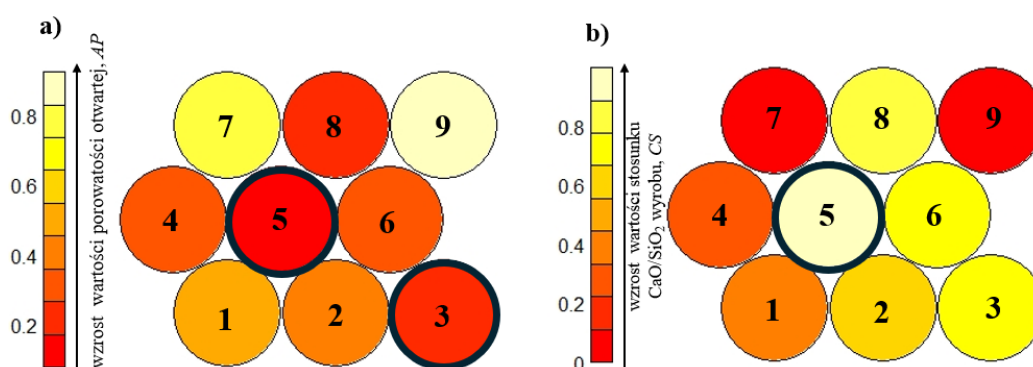
Dla materiałów MgO-C testowanych w Bloku I (temperatura 1650°C, masowy stosunek CaO/SiO<sub>2</sub> żużla równy 0,8) w wyniku działania algorytmu otrzymano 9 klastrów, które zademonstrowano na rys. 50a,b. Dla takiego podziału wartość wyjaśnionej wariancji jest równa 94,06%. Podczas budowy mapy SOM kontrolowano także wartość tzw. błędu kwantyzacji charakteryzującego średnią odległość punktów danych wejściowych od neuronu centralnego określanego jako BMU (Best Matching Unit). Błąd ten powinien być możliwie najmniejszy.

Na rys. 50a widoczne są mapy kodowe (ang. codes plot) charakteryzujące średnie, znormalizowane wartości zmiennych użytych do budowy mapy. Im większy rozmiar ćwiartek danego koloru w klastrze tym większa wartość średnia danej zmiennej. Na rys. 50b przedstawiono mapę Kohonena z uwzględnieniem znormalizowanych wartości wskaźnika korozyjnego zużycia materiałów.

Klasy 3 oraz 5 charakteryzują materiały o najniższym wskaźniku zużycia korozyjnego ( $w$ ). Średnia wartość ( $w$ ) dla klastra 3 wynosi 0,18 natomiast dla klastra 5 jest równa 0,03. Poglądowe mapy z wartościami zmiennych ( $AP$ ) oraz ( $CS$ ) przedstawiono na rys. 51a,b. Podstawowa różnica pomiędzy tymi klastrami dotyczy wartości ( $CS$ ) jak zaprezentowano na rys. 51b, gdzie średnia znormalizowana wartość ( $CS$ ) dla klastra 3 to 0,75 natomiast dla klastra 5 wynosi 0,99. Wynika z tego, że rozpatrując materiały o najwyższej odporności korozyjnej przewagę zapewnia wyższa wartość stosunku  $CaO/SiO_2$  materiału determinująca rodzaj nisko- bądź wysokotemperaturowych faz obecnych w składzie fazowym materiału magnezowego, co ma duże znaczenie podczas eksploatacji materiału w wysokich temperaturach.



Rys. 50. Mapy SOM a) mapy kodowe, b) mapa dla wskaźnika korozyjnego zużycia materiałów. Pogrubieniem zaznaczono klastry charakteryzujące materiały testowe o najwyższej odporności korozyjnej. Cyfra wewnątrz klastra oznacza numer klastra.



Rys. 51. Mapy SOM z wyróżnieniem średnich znormalizowanych wartości zmiennej a) porowatości otwartej, b) stosunku masowego  $CaO/SiO_2$ . Pogrubieniem zaznaczono klastry o najniższej porowatości otwartej (a) oraz klaster z najwyższą wartością stosunku masowego  $CaO/SiO_2$  materiału (b).

Wykaz przynależności poszczególnych materiałów do klastrów przedstawiono w tab. 25. Z przypisania materiałów do klastrów można wywnioskować, że zdecydowanie najbardziej odpornymi materiałami w warunkach testu korozyjnego są materiały formowane w oparciu o recepturę 1 (na bazie kruszywa topionego), niezależnie od zastosowanego ciśnienia formowania. Dodatkowa informacja płynąca z tego przypisania jest taka, że w przypadku receptury 1 nie ma konieczności ponoszenia kosztów związanych ze stosowaniem wyższego ciśnienia formowania. Ponadto, wyróżnić można dwa klastry o zbliżonej odporności korozyjnej, tj. klaster 6, ( $w$ ) = 0,21 i klaster 8, ( $w$ ) = 0,22. Do klastrów tych należą materiały produkowane wg receptury 5 (120 MPa i 180 MPa), a także materiały produkowane w oparciu o recepturę 6 (180 MPa) i materiały produkowane w oparciu o recepturę 3 (120 MPa). Sugeruje to, że materiały te biorąc pod uwagę ogólne właściwości fizyczne a także odporność korozyjną w warunkach testu Bloku I, odznaczają się zbliżonymi parametrami odpornościowymi.

Co więcej, klaster 3 skupia materiały MgO-C oparte o receptury: 2 (120 MPa i 180 MPa), 3 i 4 (180 MPa). Również materiały w obrębie tego klastra należy uznać za porównywalne, co daje możliwość wyboru różnych receptur, np. zastąpienie kruszywa topionego FMII (receptura 2) kruszywem spiekany SMII (receptura 4), w zależności od zastosowania i aktualnych potrzeb. Zaznaczyć należy, że algorytm wyróżnia także klastry z materiałami o najniższej jakości tj. materiały oparte o receptury 9–10 (klaster 7 oraz 9).

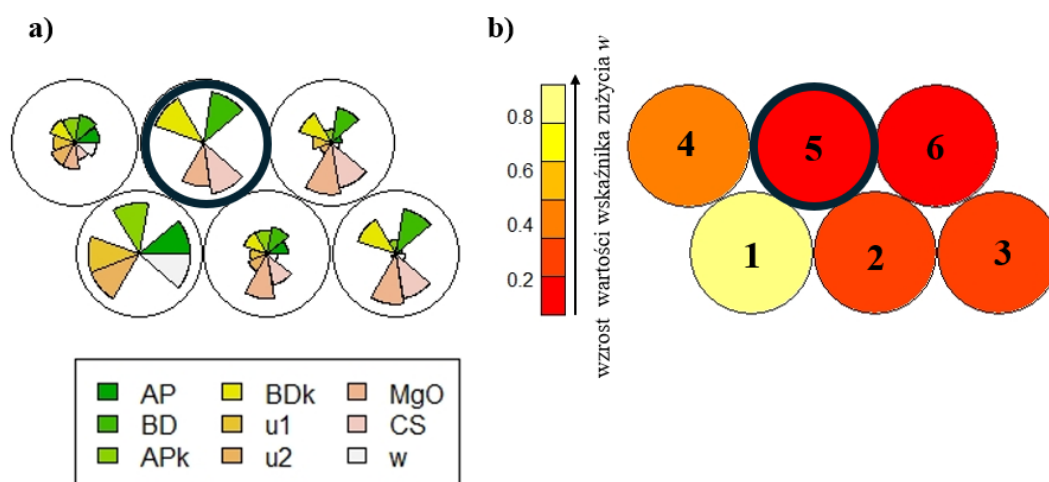
Tab. 25. Przypisanie poszczególnych wariantów materiałów MgO-C do klastrów z użyciem SOM, korozyjny Blok I.

<b>Numer klastra</b>	<b>Wariant materiałów MgO-C</b>	<b>Wskaźnik korozyjnego zużycia dla klastra (<math>w</math>)</b>
<b>1</b>	6_120_G, 6_120_H, 7_120_G, 7_120_H, 8_120_G, 8_120_H, 8_180_G,	<b>0,36</b>
<b>2</b>	4_120_G, 4_120_H	<b>0,27</b>
<b>3</b>	2_120_G, 2_120_H, 2_180_G, 2_180_H, 3_180_G, 3_180_H, 4_180_G, 4_180_H	<b>0,18</b>
<b>4</b>	7_180_G, 7_180_H, 8_180_H	<b>0,31</b>
<b>5</b>	1_120_G, 1_120_H, 1_180_G, 1_180_H,	<b>0,03</b>
<b>6</b>	5_120_G, 5_120_H, 6_180_G, 6_180_H,	<b>0,21</b>
<b>7</b>	9_180_G, 9_180_H, 9_120_G, 9_120_H,	<b>0,42</b>
<b>8</b>	3_120_G, 3_120_H, 5_180_G, 5_180_H	<b>0,22</b>
<b>9</b>	10_120_G, 10_120_H, 10_180_G, 10_180_H	<b>0,70</b>

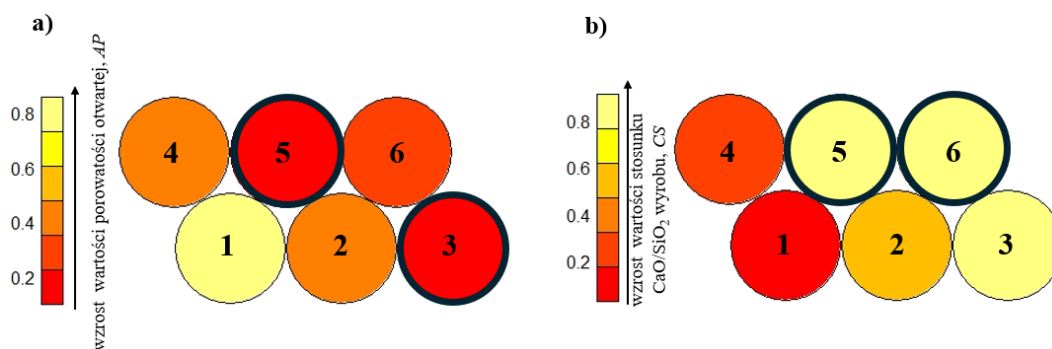
### 8.3.2. Obliczenia dla materiałów testowanych w korozyjnym Bloku II

Dla materiałów MgO-C testowanych w Bloku II (1720°C, masowy stosunek CaO/SiO<sub>2</sub> żużla równy 0,8) w wyniku działania algorytmu otrzymano 6 klastrów, które przedstawiono na rys. 52a,b. Dla takiego podziału wartość wyjaśnionej wariancji równa jest 90,55%.

Dwa klastry o najniższym wskaźniku korozyjnego stopnia zużycia to klaster 5, o wskaźniku zużycia ( $w$ )=0,06 i klaster 6 o nieco wyższym wskaźniku zużycia ( $w$ ) = 0,20, co przedstawiono na rys. 52b. Analizując tzw. mapy kodowe (rys. 52a) widać, że dla klastra 5 wartości CaO/SiO<sub>2</sub> materiału są nieco wyższe w porównaniu do klastra 6, przy czym dla klastra 5 wartość średnia ( $CS$ ) = 0,91 natomiast dla klastra 6 wartość średnia ( $CS$ ) = 0,81. Klaster 6 zawiera natomiast materiały o wyższej zawartości MgO ( $MgO$ ) = 0,91 w porównaniu do klastra 5 ( $MgO$ ) = 0,78. Również pod względem średniej wartości ( $AP$ ) występują między nimi różnice (rys. 53a). Klaster 5 charakteryzuje średnia wartość ( $AP$ ) = 0,10 natomiast dla klastra 6 wartość ( $AP$ ) = 0,25.



Rys. 52. Mapy SOM a) mapy kodowe, b) mapa dla wskaźnika korozyjnego zużycia materiałów. Pogrubieniem zaznaczono klastry charakteryzujące materiały testowe o najwyższej odporności korozyjnej. Cyfra wewnątrz klastra oznacza numer klastra.



Rys. 53. Mapy SOM z wyróżnieniem średnich znormalizowanych wartości zmiennej a) porowatości otwartej, b) stosunku masowego CaO/SiO<sub>2</sub>. Pogrubieniem zaznaczono klastry o najniższej porowatości otwartej (a) oraz klastry z najwyższą wartością stosunku masowego CaO/SiO<sub>2</sub> materiału (b).

Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że wysoka zwartość (rys. 53a) oraz wysoki stosunek masowy CaO/SiO<sub>2</sub> materiału (rys. 53b) decydują o najlepszej odporności korozyjnej materiałów MgO-C w przypadku wysokiej temperatury eksploatacji i niskiej zasadowości żużla.

Drugim czynnikiem jest fakt, że klaster 6 zawiera przypisane materiały z istotnie wyższą zawartością kruszywa spiekanego (receptura 5, 65% kruszywa SMII). Zastosowanie kruszywa SMII wpływa na wyższe średnie zawartości MgO dla tego klastra, ale niższy stosunek CaO/SiO<sub>2</sub> materiału. Ponadto, więcej kruszywa spiekanego wpływa na niższą odporność korozyjną między innymi z uwagi na mniejsze rozmiary kryształów MgO. Klaster 5 charakteryzuje materiały o najwyższej odporności korozyjnej natomiast klastry 2, 3 i 6 skupiają materiały, których odporność korozyjna jest niższa, charakteryzowana średnim, znormalizowanym wskaźnikiem ( $w$ ) równym odpowiednio 0,23, 0,22 i 0,20 (rys. 52b).

Wykaz przynależności poszczególnych materiałów do klastrów przedstawiono w tab. 26. Przypisanie licznej grupy materiałów z porównywalnym korozyjnym zużyciem do 3 klastrów (klaster 2, ( $w$ ) = 0,23; klaster 3, ( $w$ ) = 0,22; klaster 6, ( $w$ ) = 0,20) wynika z faktu, że materiały oparte o receptury 2–6, które przypisano do tych klastrów w skrajnie agresywnych warunkach eksploatacyjnych tj. dla niskiej zasadowości żużla (0,8) oraz wysokiej temperatury eksploatacji (1720°C), niezależnie od kompozycji surowcowej ulegają intensywnemu zużyciu korozyjnemu. Jedynie materiały osadzone w klastrze 5, zawierające w całości kruszywo topione wysokiej klasy FMI (receptura 1) oraz kruszywo topione FMII (receptura 2), lecz formowane pod wyższym ciśnieniem końcowym, pozwalają na osiągnięcie satysfakcjonującej

odporności korozyjnej (klastery 5, ( $w$ ) = 0,06). Związane jest to z nałożeniem się kilku cech takich materiałów. Decydujące parametry to wysoka zwartość, wysoka czystość chemiczna oraz odpowiednia ilość kruszywa z kryształami peryklazu o dużych rozmiarach.

W przypadku analizy dla Bloku II algorytm SOM bardzo dokładnie wskazał materiały o najniższej odporności korozyjnej. Materiały te to warianty MgO-C produkowane w oparciu o receptury 9 i 10 sklasyfikowane w klastrze 1. Dodatkowo, w osobnym klastrze sklasyfikowano pozostałe materiały MgO-C zawierające surowiec SMI tj. materiały formowane w oparciu o receptury 7 i 8. Zastosowanie tego surowca w przypadku zwiększenia temperatury eksploatacji prowadzi do intensyfikacji korozyjnego zużycia. Związane jest to przede wszystkim z jego składem chemicznym w zakresie stosunku masowego CaO/SiO<sub>2</sub>, który jest niski i sprzyja powstawaniu faz niskotopliwych. Dodatkowym czynnikiem jest podwyższona zawartość tlenku żelaza i manganu, przyspieszających tworzenie fazy ciekłej.

Tab. 26. Przypisanie poszczególnych wariantów materiałów MgO-C do klastrów z użyciem algorytmu SOM, korozyjny Blok II.

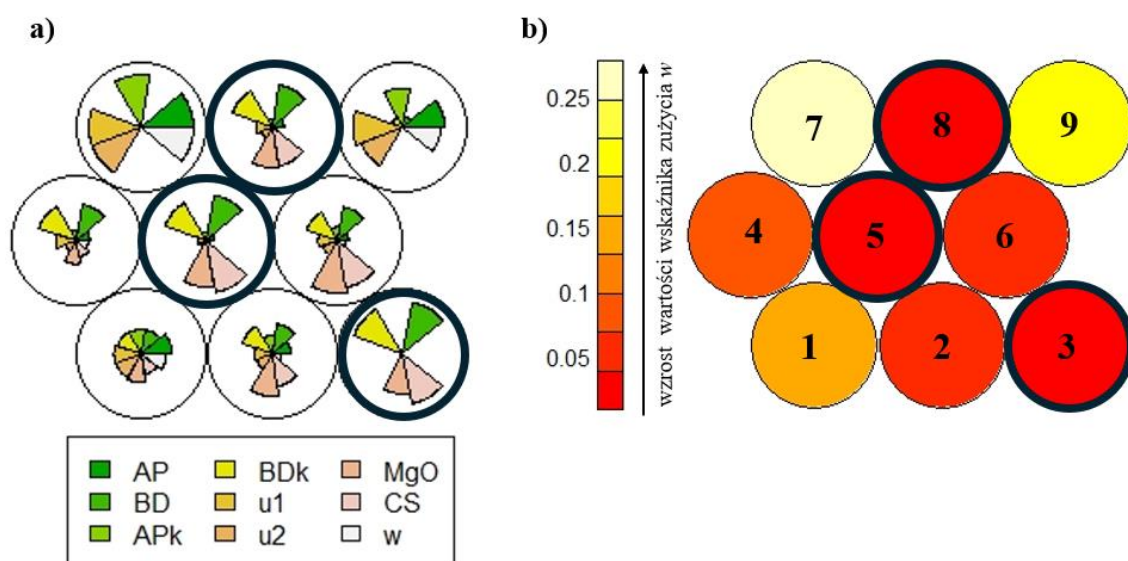
<b>Numer klastra</b>	<b>Wariant materiałów MgO-C</b>	<b>Wskaźnik korozyjnego zużycia dla klastra (<math>w</math>)</b>
<b>1</b>	9_180_E, 9_180_F, 9_120_E, 9_120_F, 10_180_E, 10_180_F, 10_120_E, 10_120_F,	<b>0,91</b>
<b>2</b>	6_180_E, 6_180_F, 6_120_E, 6_120_F, 4_120_E, 4_120_F,	<b>0,23</b>
<b>3</b>	3_180_F, 3_180_E, 4_180_E	<b>0,22</b>
<b>4</b>	7_120_E, 7_120_F, 8_120_E, 8_120_F, 7_180_E, 7_180_F, 8_180_E, 8_180_F,	<b>0,41</b>
<b>5</b>	1_120_E, 1_120_F, 1_180_E, 1_180_F, 2_180_E, 2_180_F	<b>0,06</b>
<b>6</b>	5_180_E, 5_180_F, 4_180_F, 2_120_E, 2_120_F	<b>0,20</b>

### 8.3.3. Obliczenia dla materiałów testowanych w korozyjnym Bloku III

Dla materiałów MgO-C testowanych w Bloku III (1650°C, masowy stosunek CaO/SiO<sub>2</sub> żużla równy 1,6) w wyniku działania algorytmu SOM otrzymano 9 klastrów przedstawionych na rys. 54a,b. Dla takiego podziału wartość wyjaśnionej wariancji jest równa 93,87%.

Na rys. 54b pogrubieniem zaznaczono klastry, do których przypisano materiały o najniższym wskaźniku zużycia (*w*). Znormalizowane wartości średnie tego wskaźnika dla poszczególnych wariantów materiałów MgO-C przedstawiono w tab. 27.

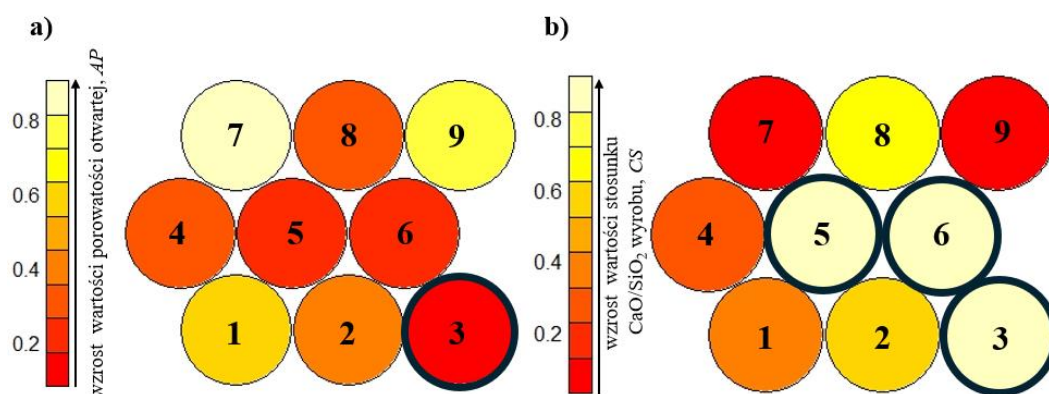
Do klastrów 3, 5 i 8 przypisano materiały MgO-C, które cechuje najlepsza odporność korozyjna. Są to klastry z najwyższymi znormalizowanymi wartościami średnimi gęstości pozornej, równymi odpowiednio: 0,98, 0,87, 0,82. W klastrze 3 oraz 5 znalazły się materiały o najwyższych średnich wartościach stosunku masowego CaO/SiO<sub>2</sub> (rys. 55b), równych odpowiednio 0,88 oraz 0,92. Co ciekawe w klastrze 8 wartość ta jest niższa i równa 0,69.



Rys. 54. Mapy SOM a) mapy kodowe, b) mapa dla wskaźnika korozyjnego zużycia materiałów. Pogrubieniem zaznaczono klastry charakteryzujące materiały testowe o najwyższej odporności korozyjnej. Cyfra wewnątrz klastra oznacza numer klastra.

Klaster 3 wyróżniono jako ten, w którym skupione są materiały o najlepszych parametrach i z najwyższą odpornością korozyjną, obejmujące materiały produkowane w oparciu o recepturę 1 i 2 (dla obu stosunek magnezja topiona:magnezja spiekana równy 6,42), formowane pod ciśnieniem 180 MPa. Wynik ten sugeruje także, że w zadanych warunkach testowych nie ma znaczenia czy użyte zostanie wyższej klasy kruszywo topione FMI czy

niższej czystości kruszywo FMII. W każdym przypadku, stosując podwyższone ciśnienie formowania odporność korozyjna materiałów MgO-C powinna być zbliżona.



Rys. 55. Mapy SOM z wyróżnieniem średnich znormalizowanych wartości zmiennej a) porowatości otwartej, b) stosunku masowego CaO/SiO<sub>2</sub>. Pogrubieniem zaznaczono klastry o najniższej porowatości otwartej (a) oraz klastry z najwyższą wartością stosunku masowego CaO/SiO<sub>2</sub> materiału (b).

Zwraca uwagę fakt, że pomimo najwyższej średniej wartości (*MgO*) w klastrze 6 tj. (*MgO*) = 0,98 oraz wysokiej wartości stosunku (*CS*) = 0,83, wskaźnik zużycia korozyjnego był wyższy w stosunku do klastrów 3, 5 oraz 8. Do klastra 6 przypisano materiały oparte o recepturę 5 oraz jedną z kształtek opartą o recepturę 3. Oznacza to, że podwyższony udział kruszywa spiekane, równy 65% (receptura 5), może wpływać na obniżenie odporności korozyjnej pomimo wysokiej zawartości MgO i relatywnie wysokich wartości (*CS*). Związane jest to z obecnością ziaren z kryształami MgO o niewielkiej średnicy, co implikuje wyższą podatność na korozję chemiczną.

Podobnie jak w poprzednich blokach korozyjnych algorytm SOM poprawnie wydzielił warianty materiałów MgO-C o najniższej odporności korozyjnej. Warianty te sklasyfikowane w klastrach 7 i 9. Są to materiały produkowane w oparciu o receptury 9 i 10 (zawierające głównie kruszywa spiekane SMI) niezależnie od wartości ciśnienia formowania.

Tab. 27. Przypisanie poszczególnych wariantów materiałów MgO-C do klastrów z użyciem algorytmu SOM, korozyjny Blok III.

Numer klastra	Wariant materiałów MgO-C	Wskaźnik korozyjnego zużycia dla klastra ( $w$ )
1	6_120_C, 6_120_D, 7_120_C, 7_120_D, 8_120_C, 8_120_D, 8_180_C, 8_180_D	0,14
2	4_120_C, 4_120_D, 6_180_C, 6_180_D	0,06
3	1_180_C, 1_180_D, 2_180_C, 2_180_D	0,01
4	7_180_C, 7_180_D	0,07
5	1_120_C, 1_120_D, 3_120_C, 3_180_C, 3_180_D	0,02
6	3_120_D, 5_120_C, 5_120_D, 5_180_C, 5_180_D	0,05
7	9_120_C, 9_120_D, 10_120_C, 10_120_D	0,27
8	2_120_C, 2_120_D, 4_180_C, 4_180_D	0,03
9	9_180_C, 9_180_D, 10_180_C, 10_180_D	0,20

#### 8.3.4. Obliczenia dla materiałów testowanych w korozyjnym Bloku IV

Dla materiałów MgO-C testowanych w Bloku IV (1720°C, CaO/SiO<sub>2</sub> żużla 1,6) w wyniku działania algorytmu otrzymano 9 klas klastrów, które przedstawiono na rys. 56a,b. Dla takiego podziału wartość wyjaśnionej wariancji jest równa 94,22%.

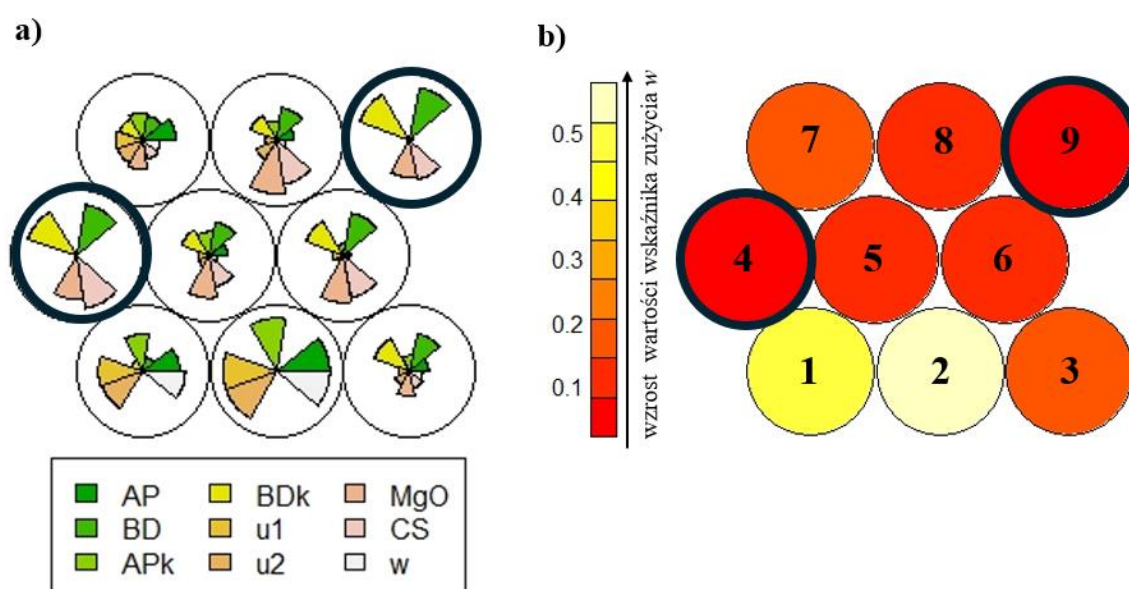
Analizując mapy kodowe (rys. 56a) widać, że do klastrów o najniższym stopniu korozyjnego zużycia ( $w$ ) tj. klastrów 4 oraz 9 widocznych na rys. 56b, przypisane zostały materiały MgO-C charakteryzujące się najniższymi wartościami porowatości otwartej ( $AP$ ). Średnia znormalizowana wartość ( $AP$ ) dla klastra 4 to 0,09 natomiast dla klastra 9 to 0,13. Pomiędzy tymi klastrami występuje istotna różnica w zakresie wartości stosunku masowego CaO/SiO<sub>2</sub> materiału. Dla klastra 4 wartość ( $CS$ ) = 0,98, natomiast dla klastra 9 wartość ( $CS$ ) = 0,73. Klastry pogrupowane względem średnich wartości ( $AP$ ) oraz ( $CS$ ) przedstawiono na rys. 57a,b.

Jak przedstawiono sumarycznie w tab. 28, biorąc pod uwagę wartości wskaźnika korozyjnego zużycia ( $w$ ) można wnioskować, że dla osiągnięcia optymalnej odporności korozyjnej w analizowanych warunkach i biorąc pod uwagę efekt ekonomiczny można stosować materiał oparty o kruszywo topione FMII (receptura 2) z zastosowaniem końcowego ciśnienia formowania 180 MPa w miejsce materiałów opartych o droższe kruszywo FMI

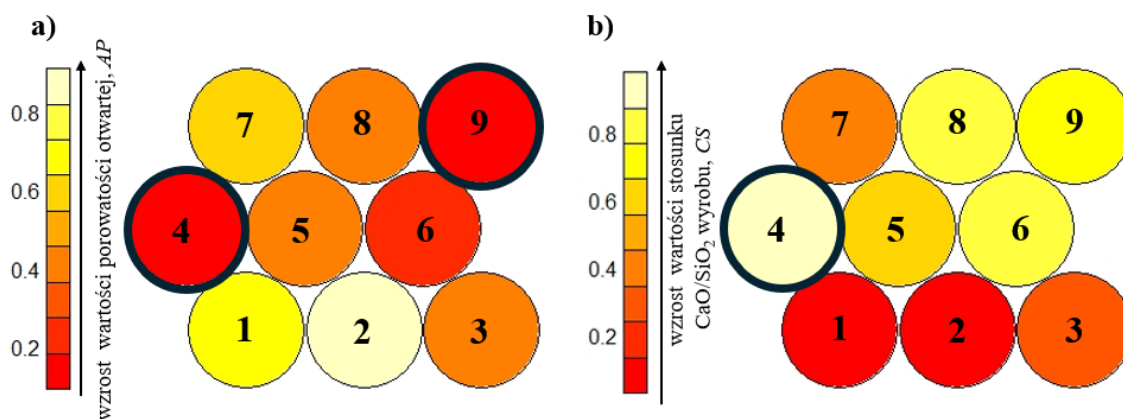
(receptura 1). Zaznaczyć należy, że wyższa wartość średniego zużycia korozyjnego dla klastra 4 względem klastra 9 wynikać może z przypisania do niego jednej kształtki testowej formowanej według receptury 3 (27% kruszywa spiekanego) co sugeruje, że otrzymane wyniki grupowania przez algorytm należy analizować z dużą uwagą.

Dla klastrów 1 oraz 2 sklasyfikowano materiały MgO-C produkowane w oparciu o receptury 9 oraz 10, które charakteryzują się zdecydowanie najwyższym wskaźnikiem korozyjnego zużycia równym odpowiednio w klastrach  $(w) = 0,46$  i  $(w) = 0,57$ .

Najwięcej wariantów materiałów MgO-C zostało przypisanych do klastra 6. Ciekawą obserwacją jest sklasyfikowanie w jednym klastrze materiałów produkowanych w oparciu o recepturę 2, formowanych pod ciśnieniem 120 MPa, z materiałami produkowanymi w oparciu o recepturę 4, formowanymi pod ciśnieniem 180 MPa. Oznacza to, że stosując wyższe ciśnienie formowania można wprowadzić 27% kruszywa spiekanego SMII (receptura 4) w miejsce kruszywa topionego FMII (receptura 2) bez istotnej utraty jakości materiału. W klastrze tym, znalazły się także materiały oparte o recepturę 3 formowane pod ciśnieniem 120 MPa oraz jedna kształtka formowana pod ciśnieniem 180 MPa. Oznacza to, że w przypadku receptury 3 należy rozważyć stosowanie niższego ciśnienia formowania z uwagi na to, że wysoka jakość użytych surowców (FMI oraz SMII) pozwala na osiągnięcie satysfakcjonujących parametrów bez podwyższania ciśnienia formowania.



Rys. 56. Mapy SOM a) mapy kodowe, b) mapa dla wskaźnika korozyjnego zużycia materiałów. Pogrubieniem zaznaczono klastry charakteryzujące materiały testowe o najwyższej odporności korozyjnej. Cyfra wewnątrz klastra oznacza numer klastra



Rys. 57. Mapy SOM z wyróżnieniem średnich znormalizowanych wartości zmiennej  
 a) porowatości otwartej, b) stosunku CaO/SiO<sub>2</sub>. Pogrubieniem zaznaczono klastry  
 o najniższej porowatości otwartej (a) oraz klaster z najwyższą wartością stosunku  
 CaO/SiO<sub>2</sub> materiału (b).

Tab. 28. Przypisanie poszczególnych wariantów materiałów MgO-C do klastrów z użyciem  
 SOM, korozyjny Blok IV.

Numer klastra	Wariant materiałów MgO-C	Wskaźnik korozyjnego zużycia dla klastra ( $w$ )
1	9_180_A, 9_180_B, 10_180_A, 10_180_B	0,46
2	9_120_A, 9_120_B, 10_120_A, 10_120_B,	0,57
3	7_180_A, 7_180_B, 8_180_A, 8_180_B,	0,15
4	1_120_A, 1_120_B, 1_180_A, 1_180_B, 3_180_A,	0,03
5	4_120_A, 4_120_B, 6_180_A, 6_180_B,	0,10
6	2_120_A, 2_120_B, 3_120_A, 3_120_B, 3_180_B, 4_180_A, 4_180_B, 5_180_A, 5_180_B	0,09
7	6_120_A, 6_120_B, 7_120_A, 7_120_B, 8_120_A, 8_120_B	0,20
8	5_120_A, 5_120_B	0,12
9	2_180_A, 2_180_B	0,02

## 9. Próba przemysłowa dla weryfikacji wyników działania algorytmów

Przeprowadzono próbę przemysłową dla weryfikacji poprawności działania użytych algorytmów uczenia maszynowego. Klasyfikacja z użyciem algorytmu PAM wskazała na zbliżone parametry fizykochemiczne wariantów MgO-C oznaczonych jako 1\_180, 2\_180, 3\_180, 4\_180 oraz 5\_180 (tab. 24, klaster 5). Klasyfikacja z użyciem algorytmu SOM dla testów Bloku I (temperatura testu 1650°C, stosunek masowy żużla  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,8$ ) wskazała porównywalność parametrów fizykochemicznych w tym odporności korozyjnej wariantów 2\_120, 2\_180, 3\_180, 4\_180 (tab. 25, klaster 3). Do prób przemysłowych wybrano wyniki klasyfikacji SOM dla testów korozyjnych z Bloku I z racji tego, że w stalowni w której zaplanowano próbę przemysłową maksymalne temperatury stali podczas eksploatacji kadzi głównych są zbliżone do temperatur testów korozyjnych w tym bloku (ok. 1650°C). Ponadto, kadzie główne w przedmiotowej stalowni, w której prowadzono próby przemysłowe wycofywane są z eksploatacji głównie z uwagi na korozyjne zużycie materiałów MgO-C strefy żużla. W związku z tym wybrano materiały testowane w korozyjnych w Bloku I tj. z żużlem o niskiej zasadowości równej 0,8.

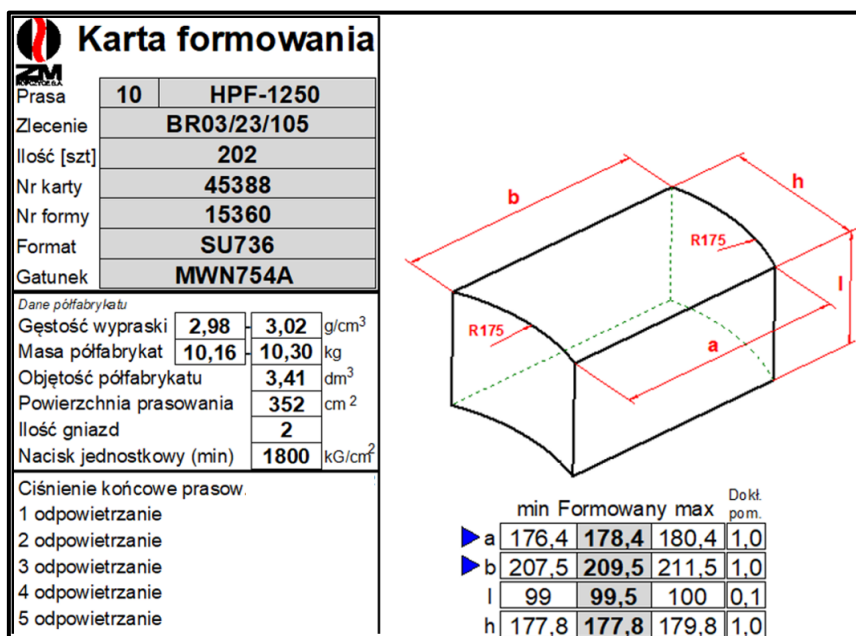
Zarówno algorytm PAM jak i SOM (Blok I) wskazał warianty 2\_180 oraz 4\_180 jako porównywalne w zakresie badanych właściwości. Receptura 2 oraz 4 bazuje na kruszywie topionym FMII, które jest typowo stosowane w materiałach MgO-C w praktyce przemysłowej. Ponadto, w recepturze 4 zastąpiono 27% kruszywa topionego FMII kruszywem spiekany SMII. W związku z powyższym warianty materiałowe oznaczone jako 2\_180 oraz 4\_180 wybrano do bezpośredniej weryfikacji pod kątem odporności korozyjnej i możliwości częściowej zamiany kruszywa topionego na kruszywo spiekane w materiałach MgO-C.

Wybrane materiały zainstalowano w strefie żużla kadzi głównych w jednej ze stalowni będącej klientem Zakładów Magnezytowych „ROPCZYCE” S.A. Materiały produkowane w oparciu o recepturę 2 i recepturę 4 (tab. 8) zabudowano w czterech kadziach głównych, w tym 2 kadziach z materiałem produkowanym w oparciu o recepturę 2 oraz dwóch kadziach z materiałem produkowanym w oparciu o recepturę 4.

### 9.1. Produkcja wytypowanych materiałów MgO-C

Wytypowane materiały testowe wyprodukowano w Zakładach Magnezytowych „ROPCZYCE” S.A. W tym celu stworzono dwie receptury wykonawcze oraz utworzono nowy

gatunek wyrobu w bazie firmy wprowadzając do oferty materiał o nazwie handlowej Carmag MWN754A. W ramach tego gatunku stworzono receptury odpowiadające recepturom 2 i 4 (tab. 8). Materiały formowano pod ciśnieniem końcowym 180 MPa, stosując 5 odpowietrzeń w trakcie prasowania. Nie podano wartości ciśnień prasowania przy odpowietrzeniach 1 – 4 z uwagi na ograniczenia wynikające z know-how przedsiębiorstwa. Do produkcji wytypowano format SU736, który standardowo używany jest u klienta. Wyprodukowano po 205 sztuk materiałów MgO-C według każdej z dwóch receptur testowych, co dało łącznie ok. 4,2 tony kształtek. Po formowaniu materiały skierowano do suszarni komorowej, a suszenie właściwe realizowano w temperaturze maksymalnej 180°C. Cykl suszenia wraz z fazą chłodzenia trwał 36 godzin.



Rys. 58. Karta formowania materiałów zawierająca parametry wypraski i parametry procesu formowania.

## 9.2. Zabudowa materiałów w kadziach głównych

Wyprodukowane materiały MgO-C zabudowano w kadziach głównych o pojemności 30 ton. Projekt zabudowy materiałów przedstawiono na rys. 59. Projekt przedstawia materiały wyróżnione różnymi kolorami, które odpowiadają materiałom MgO-C instalowanym strefowo w zależności od warunków metalurgicznych i czynników korozyjnych oddziałujących na wyłożenie kadzi. Materiały testowe instalowano w linii żużła, w której obserwuje się najintensywniejsze korozyjne zużycie wyłożenia, krytyczne z punktu widzenia trwałości kadzi (warstwy 13–15, na rys. 59).





Rys.60. Zabudowa pierścienia startowego ściany kadzi głównej.



Rys. 61. Zabudowa wyższych warstw kadzi głównej. Widoczne przejście ze strefy metalu (czerwone oznaczenie) do strefy żuźla (żółte oznaczenie).



Rys. 62. Kadź główna z kompletną zabudową przygotowana do suszenia.

Strzałką zaznaczono zabudowany materiał próbny MgO-C (czerwone naklejki od strony czołowej) produkowany w oparciu o recepturę 2 (tab. 8).

### 9.3. Warunki eksploatacyjne testowych kadzi głównych

W tab. 29 przedstawiono okres pracy kadzi z materiałami testowymi wraz z wynikami końcowymi tj. liczbą odlanych wytopów. Na potrzeby opisu przyjęto nazewnictwo kampanii złożone z trzech członów: „numer kadzi\_ilość wytopów\_receptura”. Przykładowo zapis KG8\_41\_REC4 oznacza kadź nr 8 której kampania zakończyła się po odlaniu 41 wytopów, a materiałem testowym w linii żużła był materiał produkowany w oparciu o recepturę 4.

Dwie kadzie testowe eksploatowane w pierwszej kolejności zostały wycofane z eksploatacji po odlaniu 42 oraz 41 wytopów odpowiednio dla receptury 2 i 4 (tab. 8). Kolejne dwie kadzie z materiałami produkowanymi wg receptur 2 i 4 pracujące w późniejszym okresie zostały wycofane z eksploatacji po odlaniu odpowiednio 37 oraz 38 wytopów.

Kadź nr 3 która odlała najmniej wytopów (37) została wycofana z eksploatacji z uwagi na awarię kształtki muszlowej, w której instalowana jest kształtka gazoprzepuszczalna, zatem

typowe korozyjne zużycie materiałów testowych w strefie żużła nie było bezpośrednią przyczyną wycofania tej kadzi z ruchu w odróżnieniu od pozostałych trzech kadzi.

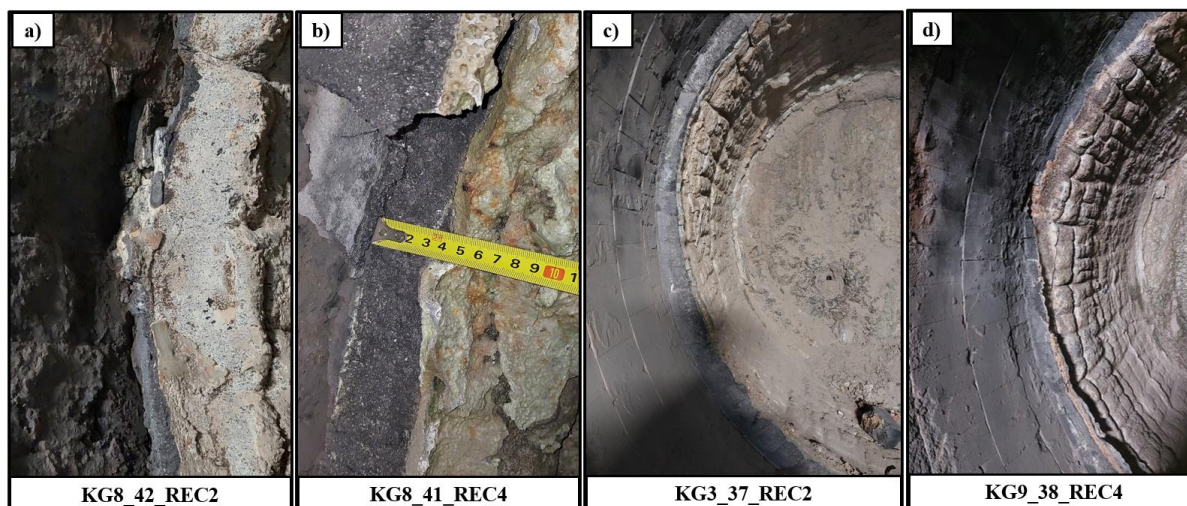
Tab. 29. Wyniki pracy kadzi testowych uzyskane w poszczególnych kampaniach.

<b>Kampania</b>	<b>Okres pracy</b>	<b>Liczba wytopów</b>	<b>Przyczyna wycofania z eksploatacji</b>
<b>KG8_41_REC4</b>	24.01.2024 – 17.02.2024	41	Intensywne zużycie strefy żużła
<b>KG9_38_REC4</b>	15.02.2024 – 27.02.2024	38	Intensywne zużycie strefy żużła
<b>KG3_37_REC2</b>	12.02.2024 – 23.02.2024	37	Awaria kształtki muszlowej
<b>KG8_42_REC2</b>	14.11.2024 – 18.01.2024	42	Intensywne zużycie strefy żużła

Charakterystyczne dla huty stali, w której prowadzono próbę jest punktowe korozyjne zużycie wyłożenia kadzi głównej w linii żużła wynikające z faktu, iż żużel kierowany jest przez strumień argonu płynący z kształtki gazoprzepuszczalnej w dnie bezpośrednio na ścianę kadzi po przeciwnej stronie kształtki gazoprzepuszczalnej.

Dla 4 kadzi testowych newralgiczne miejsce strefy żużła, którego zużycie zazwyczaj skutkuje wycofaniem kadzi z ruchu przedstawiono na rys. 63a–d. KG8\_42\_REC2 to kadź, dla której zarejestrowano graniczne zużycie materiałów strefy żużła. W tej kadzi miejscowo doszło do kontaktu ogniotrwałej warstwy ochronnej z żużlem. Kolejna kadź KG8\_41\_REC4 została wycofana z eksploatacji po odlaniu 41 wytopów, co stanowi o 1 wytop mniej niż pierwsza z eksploatowanych kadzi. Grubość reszkowa materiałów MgO-C w krytycznym miejscu strefy żużła tej kadzi wynosiła ok. 40 mm (początkowa grubość 177,8 mm).

Kolejne dwie kadzie, eksploatowane w późniejszym okresie niż KG8\_41\_REC4 i KG8\_42\_REC2, zostały wycofane z eksploatacji po odlaniu kolejno 37 wytopów dla KG3\_37\_REC2 oraz 38 wytopów dla KG9\_38\_REC4. Warto jednak zaznaczyć, że kadź KG9 wycofano z uwagi na graniczne zużycie materiałów strefy żużła (miejscowo całkowite zużycie materiału MgO-C strefy żużła), natomiast w kadzi KG3 pozostała grubość reszkowa materiału MgO-C w newralgicznym miejscu linii żużła wynosiła ok. 7 cm.



Rys. 63. Widok na materiały MgO-C z obszaru strefy żużła, którego korozyjne zużycie zazwyczaj skutkuje wycofaniem kadzi z eksploatacji, kadzie testowe:

a) KG8\_42\_REC2, b) KG8\_41\_REC4, c) KG3\_37\_REC2, d) KG9\_38\_REC4.

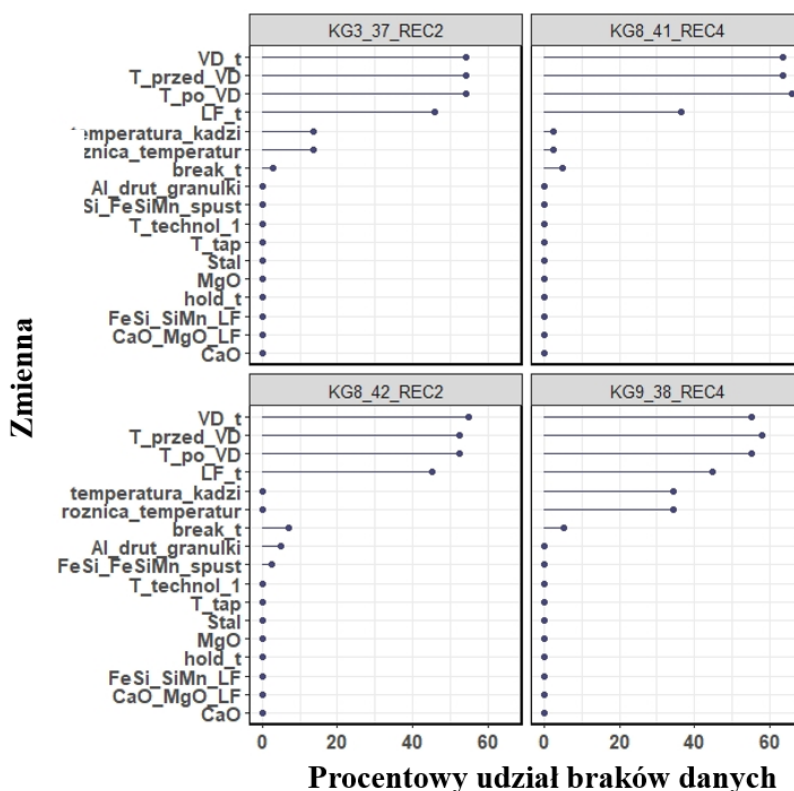
### 9.3.1. Podstawowe parametry metalurgiczne w zakresie obróbki pozapiecowej

W celu oceny powtarzalności warunków metalurgicznych w jakich eksploatowane były kadzie testowe dokonano przeglądu i porównania podstawowych parametrów eksploatacyjnych kadzi. Parametry te zapisywane są ręcznie przez operatorów na tzw. kartach wytopów. Parametry które na podstawie doświadczenia wybrano do analizy to:

- dzienna liczba wytopów,
- produkowany asortyment stali,
- temperatura stali podczas spustu z pieca elektrycznego,
- ilość dodatków aplikowanych do kąpeli metalowej podczas spustu stali do kadzi (wapno, wapno dolomitowe, aluminium w postaci „sztabek”, żelazostopy będące źródłem Si tj. FeSi, FeSiMn),
- dodatki będące źródłem Si stosowane podczas obróbki w piecokadzi (FeSi, SiMn),
- ilość Al w postaci drutu rdzeniowego i granulek dodawana podczas obróbki stopu w piecokadzi,
- temperatury technologiczne (najwyższa temperatura zmierzona podczas obróbki LF, temperatura przed procesem VD),
- czas procesu LF,
- czas procesu VD,
- czas przebywania metalu w kadzi,

– czas i ilość postojów z przechłodzeniem wyłożenia do temperatury otoczenia.

Z uwagi na brak automatycznej rejestracji danych w bazie występują braki danych metalurgicznych. Wysoki wskaźnik braków danych odnotowano dla parametrów związanych z obróbką LF i VD, co ma związek z tym, że nie każdy wytop poddawany jest obróbce VD i LF. Jak widać na rys. 64 pełne dane dostępne są dla następujących zmiennych: ilość wapna dodanego do kadzi podczas spustu stali z pieca elektrycznego ( $CaO$ ), suma dodatku wapna oraz wapna dolomitowego podczas obróbki pozapiecowej ( $CaO\_MgO\_LF$ ), ( $FeSi\_SiMn\_LF$ ) – suma dodatku FeSi i SiMn podczas obróbki LF, ( $hold\_t$ ) – czas przebywania metalu w kadzi, ( $MgO$ ) – ilość dodanego wapna dolomitowego podczas obróbki pozapiecowej, ( $Stal$ ) – gatunek produkowanej stali, ( $T\_tap$ ) – temperatura stali podczas spustu z pieca EAF, ( $T\_technol1$ ) – najwyższa temperatura zmierzona podczas obróbki pozapiecowej, ( $roznica\_temperatur$ ) – różnica pomiędzy temperaturą wyłożenia kadzi a temperaturą stali podczas spustu z pieca EAF, ( $temperatura\_kadzi$ ) – temperatura wyłożenia kadzi przed spustem stali z pieca EAF. Braki danych nieprzekraczające 10% zarejestrowano dla ( $FeSi\_FeSiMn\_spust$ ) – suma dodatków FeSi i FeSiMn dozowanych podczas spustu stali z pieca EAF, ( $Al\_drut\_granulki$ ) – suma dodatków Al w postaci drutu rdzeniowego oraz granulek podczas obróbki pozapiecowej, ( $break\_t$ ) – czas postoju kadzi.



Rys. 64. Udział braków danych dla zmiennych wybranych do analizy.

### 9.3.1.1. Rytmika pracy kadzi

Rytmika pracy kadzi rozumiana jako dzienna liczba wytopów, czasy postojów kadzi na palnikach czy zatrzymania podczas których następuje wychłodzenie wymurówki kadzi do temperatury otoczenia, stanowi istotny czynnik eksploatacyjny z punktu widzenia trwałości wyłożenia ogniotrwałego MgO-C.

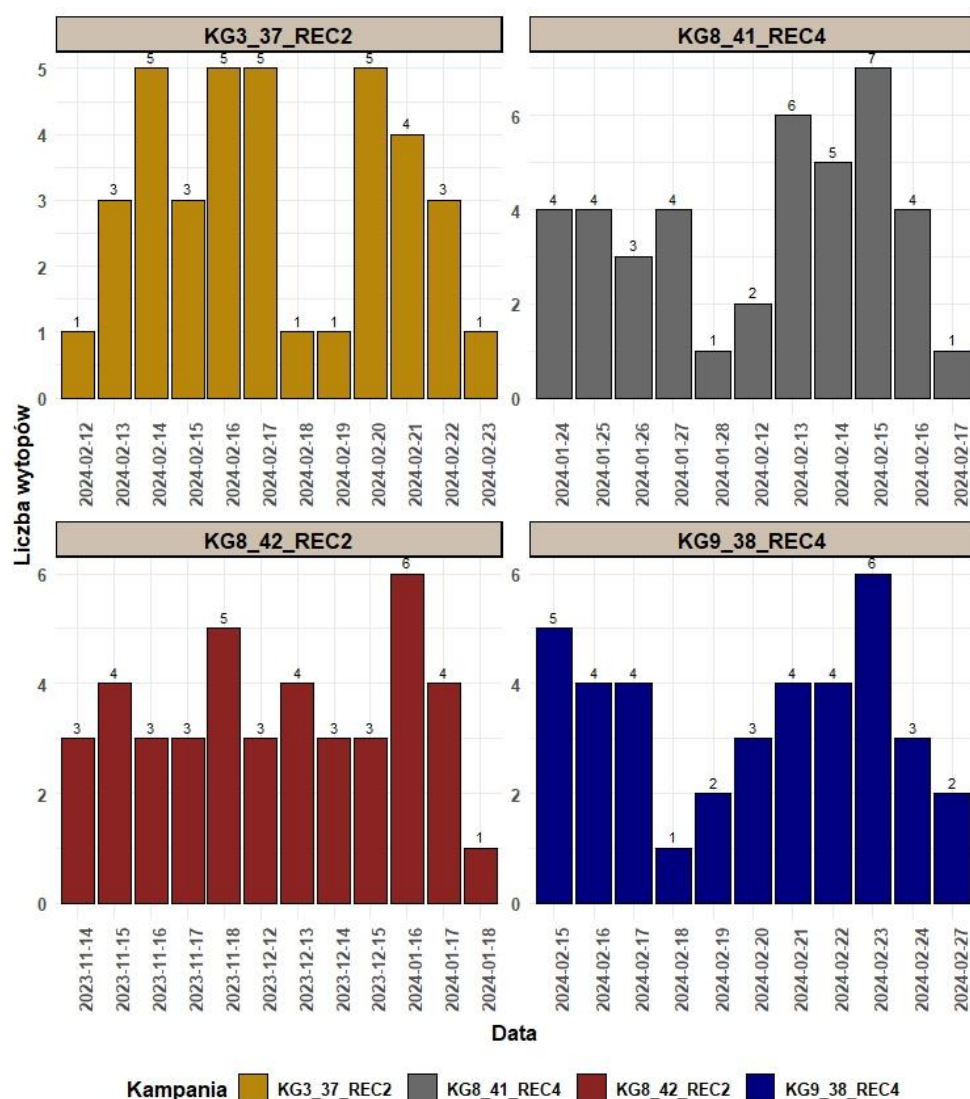
Im mniej wytopów prowadzonych jest w kadzi w ciągu dnia tym dłużej kadź przebywa na stanowisku wygrzewania, aby utrzymać odpowiednią temperaturę wewnątrz kadzi. W takim przypadku wyłożenie ogniotrwałe MgO-C poddawane jest bezpośrednio działaniu atmosfery utleniającej, co skutkuje intensyfikacją utleniania węgla zawartego w materiałach MgO-C prowadząc do przyspieszenia procesów korozyjnych. Co więcej, w okresie oczekiwania na spust stali z pieca elektrycznego czy włączenia do docelowej eksploatacji kadzie utrzymywane są w temperaturze 700–900°C. W związku z tym podczas kolejnych spustów stali o temperaturze do ok. 1650°C z pieca EAF wyłożenie ogniotrwałe jest narażone na wstrząs cieplny prowadzący do powstawania naprężeń wewnątrz kształtek MgO-C, a w konsekwencji rozwarstwień pomiędzy kształtkami czy pęknięć pionowych w ich części czołowej.

Dla kadzi testowych porównano dzienną liczbę wytopów, którą przedstawiono na rys. 65. Zaobserwowano, że w kampanii kadzi KG8\_42\_REC2 odnotowano jedno tzw. głębokie przechłodzenie w okresie 18.11.2023 aż do 12.12.2023, co związane było z gwałtownym spadkiem zamówień w hucie. Poza tym kilkutygodniowym przechłodzeniem praca kadzi była regularna, najczęściej wykonywano w niej 3 wytopy w ciągu dnia.

W kampanii kadzi KG8\_41\_REC4 również zanotowano jedno głębokie przechłodzenie w okresie 28.01.2024 do 12.02.2024. Poza tym kadź poddana była bardziej nierytmicznej pracy w porównaniu do KG8\_42\_REC2. Zanotowano dla niej 2 dni pracy z odlaniem tylko 1 wytopu oraz jeden dzień z odlaniem zaledwie 2 wytopów. Dla tej kadzi testowej rytmika pracy była najbardziej stabilna.

Kolejne dwie kampanie dla kadzi KG3\_37\_REC2 i KG9\_38\_REC4 cechowała bardziej nieregularna praca niż w dwóch wcześniej wymienionych kampaniach. W kampanii kadzi KG3\_37\_REC2 zarejestrowano 4 dni z odlaniem tylko 1 wytopu, w tym dwa dni pod rząd w okresie na trzy dni przed wycofaniem jej z eksploatacji. Mogła to być bezpośrednia przyczyna pęknięcia kształtki muszlowej w dnie, co skutkowało przedwczesnym wycofaniem kadzi z eksploatacji. W kampanii kadzi KG9\_38\_REC4 rytmiczność pracy była wyższa

w stosunku do kampanii KG3\_37\_REC2. Zarejestrowano 2 dni z odlaniem dwóch wytopów oraz 1 dzień z odlaniem jednego wytopu.

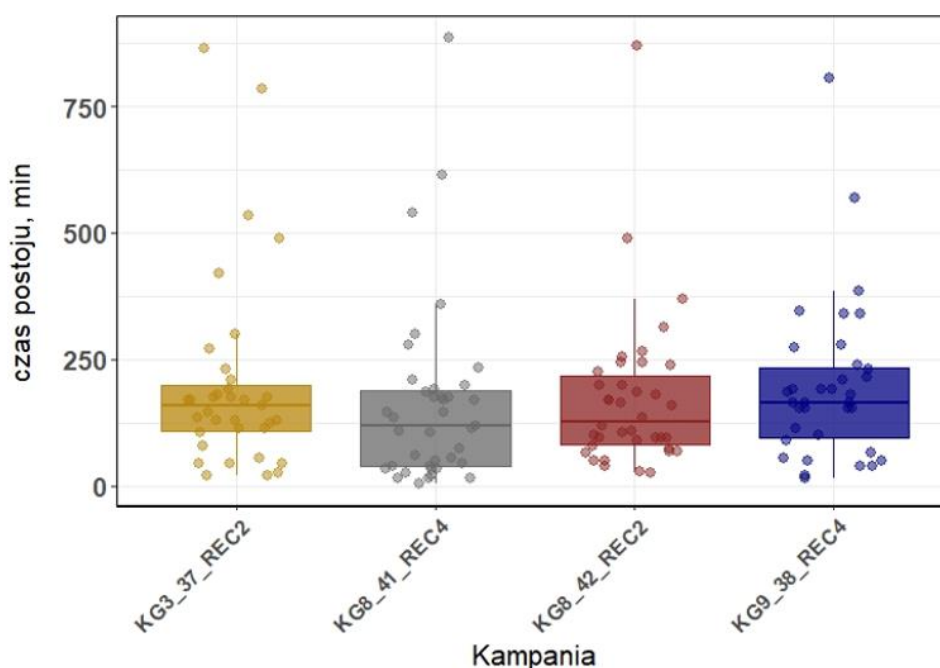


Rys. 65. Rytmika pracy kadzi testowych przedstawiająca dzienną liczbę wytopów.

Dzienna liczba wytopów realizowanych w kadziach testowych jest skorelowana z czasem postoju tzw. pustej kadzi (kadzi niewypełnionej metalem). Jak pokazano na rys. 66 pod względem mediany najwyższy czas postoju zarejestrowano dla kampanii kadzi z niższymi wynikami tj. KG3\_37\_REC2 oraz KG9\_38\_REC4, dla których mediana czasu postoju wynosiła odpowiednio 160 oraz 165 minut, przy czym wartość średnia czasu postoju wynosiła dla nich odpowiednio 203 minuty i 197 minut.

Dla kampanii kadzi z wyższymi trwałościami mediana czasu postoju to 135 minut dla kampanii kadzi KG8\_42\_REC2 oraz 120 minut dla kampanii kadzi KG8\_41\_REC4, przy czym

średni czas postoju dla nich wynosi odpowiednio 193 minuty i 161 minut. Wyniki te pokazują, że dłuższy czas postoju kadzi ma przełożenie na mniejszą liczbę wytopów.



Rys. 66. Czas postoju kadzi testowych.

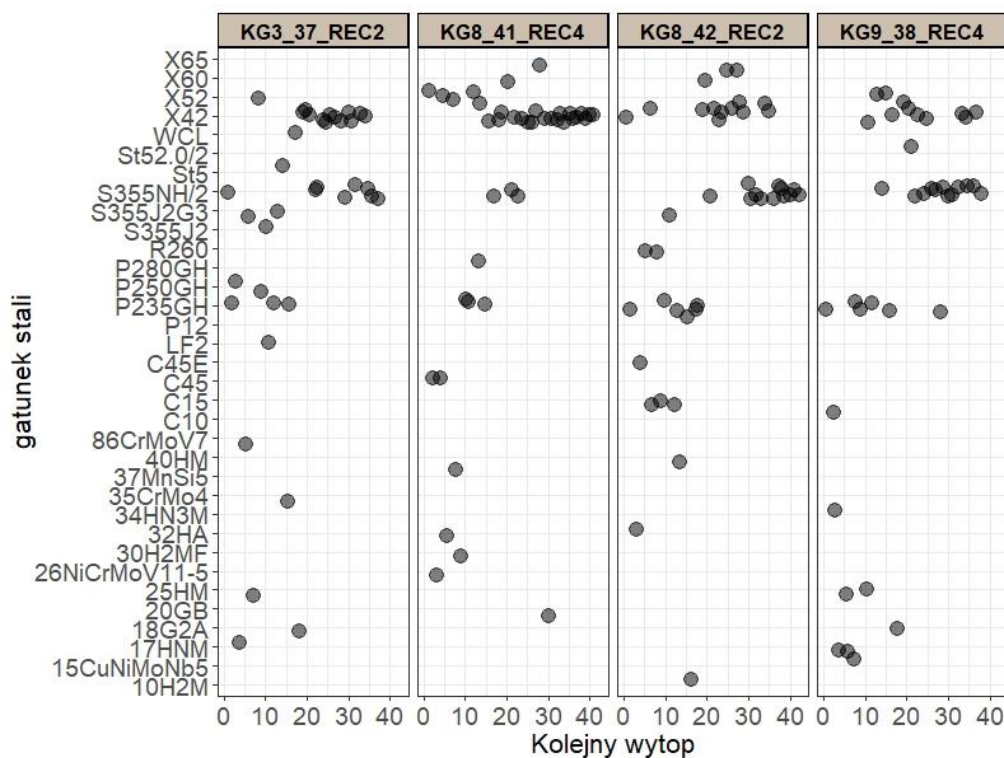
Dla zmierzonych czasów postoju pustej kadzi w poszczególnych kampaniach przeprowadzono nieparametryczny test Kruskala–Wallisa celem porównania czy występują statystycznie istotne różnice pomiędzy kadziami testowymi. Otrzymano statystykę testową  $\chi^2 = 4,39$  z obliczoną wartością p-value = 0,222 co sugeruje, że wyniki nie różnią się statystycznie istotnie od siebie mimo widocznych różnic w zakresie mediany i wartości średnich.

Pomijając aspekt statystyczny warto zwrócić uwagę na fakt, że w kampanii kadzi dla której odlano 37 wytopów wystąpiło aż 5 pomiarów czasu postoju powyżej 375 minut. Dla pozostałych kadzi takich zdarzeń było 2–3, co z punktu widzenia trwałości materiałów ogniotrwałych jest obserwacją istotną. Wyniki sugerują, że częstsze narażenie na wstrząs cieplny związany ze spustem stali do przechłodzonej kadzi, czy konieczność jej częstszego rozgrzewania, mogło wpłynąć na przedwczesne wycofanie z eksploatacji kadzi KG3\_37\_REC2 związane z pęknięciem kształtki muszlowej w dniu.

### 9.3.1.2. Produkowany asortyment stali

Dla dokładnej analizy porównawczej kampanii kadzi należy rozważyć produkowany asortyment stali ponieważ specyfika każdego z produkowanych gatunków stali wymaga

niejednokrotnie różnego podejścia w zakresie prowadzenia obróbki pozapiecowej lub odpowiedniego kształtowania składu chemicznego żużła (stosowanie różnych żelazostopów i innych dodatków metalurgicznych). W trakcie prowadzenia testów kadzi z wytypowanymi materiałami MgO-C w kadziach tych produkowano 34 gatunki stali, a ich rozłożenie na poszczególne kampanie kadzi testowych przedstawiono na rys. 67.



Rys. 67. Produkowany asortyment stali w trakcie testów kadzi z zabudowanymi testowymi materiałami MgO-C.

Można wskazać wyraźne różnice w zakresie częstości produkcji dwóch gatunków stali tj. S355NH/2 oraz X42, co przedstawiono w tab. 30. W kampaniach kadzi, dla których zarejestrowano graniczne zużycie strefy żużła tj. KG8\_42\_REC2 oraz KG9\_38\_REC4 stal w gatunku S355NH/2 produkowano 12 razy, czyli o 4 więcej niż w kadzi KG3\_37\_REC2 oraz 9 więcej niż w KG8\_41\_REC4. Natomiast w kadzi KG8\_41\_REC4 niemal przez połowę kampanii produkowano stal w gatunku X42.

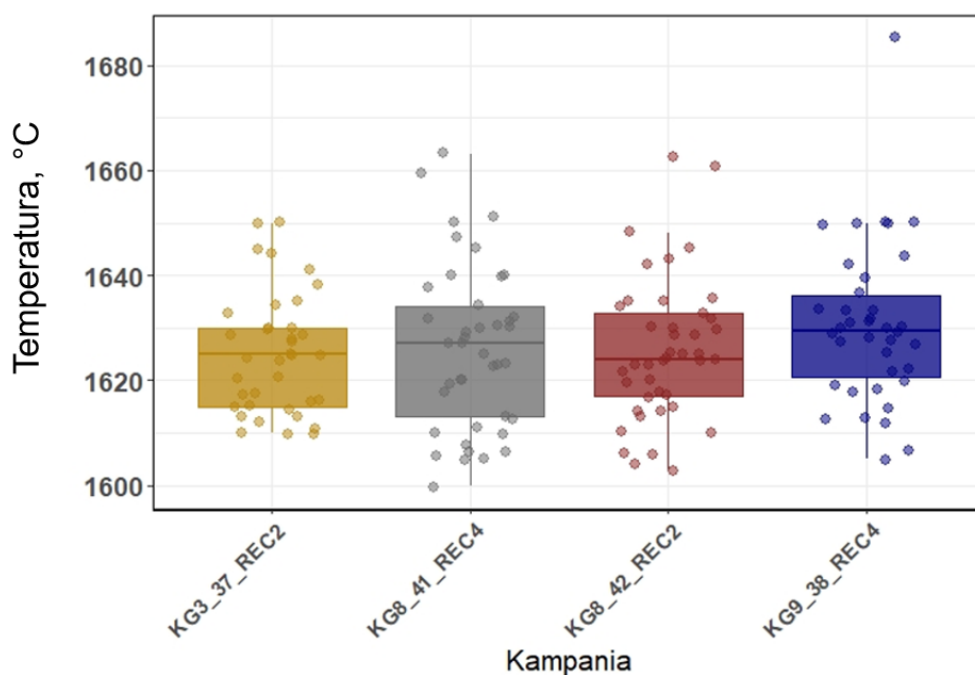
Tab. 30. Ilość wytopów w kadziach testowych w zależności od produkowanego gatunku stali.

Gatunek	KG3_37_REC2	KG8_41_REC4	KG8_42_REC2	KG9_38_REC4
X42	12	20	9	8
S355NH/2	8	3	12	12

### 9.3.1.3. Temperatura stali podczas spustu z pieca EAF

Temperatura ciekłej stali podczas jej spustu z pieca łukowego (EAF) jest kolejnym parametrem istotnym dla trwałości wyłożenia MgO-C kadzi głównych. Im wyższa temperatura stali podczas spustu z pieca łukowego tym większe naprężenia cieplne generowane w wyłożeniu ogniotrwałym kadzi związane z powstającym gradientem temperatury. Dodatkowo, wyższa temperatura stali sprzyja intensyfikacji procesów korozyjnych, w tym sprzyja obniżaniu lepkości żużla oraz prowadzi do intensyfikacji stopnia odwęglenia materiałów MgO-C. Temperatura stali podczas spustu z pieca łukowego powinna być analizowana jednocześnie z temperaturą wyłożenia kadzi głównej przed spustem stali z pieca EAF. W ten sposób można oszacować różnice pomiędzy temperaturą wymurówki wewnątrz kadzi przed spustem stali z pieca a temperaturą spuszczonej stali, co ma bezpośredni wpływ na wartość powstających naprężeń cieplnych w obrębie wyłożenia roboczego kadzi głównej.

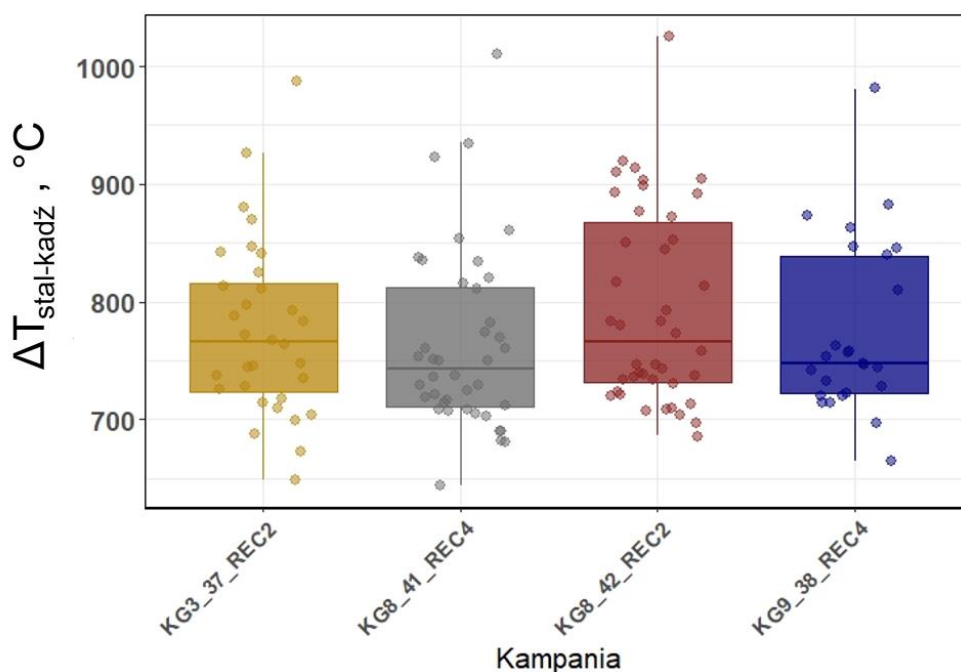
Na rys. 68 przedstawiono zmierzone temperatury stali spuszczonej do kadzi z pieca łukowego. Stosując nieparametryczny test Kruskala–Wallisa zweryfikowano czy występują statystycznie istotne różnice w mierzonych temperaturach. Otrzymano statystykę testową  $\chi^2 = 3,30$  oraz  $p\text{-value} = 0,347$ . Obliczona wartość  $p\text{-value}$  jest powyżej założonego poziomu istotności  $\alpha = 0,05$  zatem należy uznać, że brak jest istotnych statystycznie różnic w zakresie temperatur stali spuszczonej do kadzi głównej z pieca łukowego.



Rys. 68. Temperatury stali podczas spustu z pieca łukowego z podziałem na kadzie testowe.

Porównano wartości różnic pomiędzy temperaturą stali podczas spustu z pieca łukowego a temperaturą wymurówki ogniotrwałej MgO-C w kadzi przed spustem, a rozrzut wyników przedstawiono na rys. 69.

Stosując nieparametryczny test Kruskala–Wallisa zweryfikowano czy występują statystycznie istotne różnice w zakresie obliczonych różnic pomiędzy temperaturą stali podczas spustu a temperaturą wymurówki MgO-C w kadzi. Otrzymano statystykę testową  $\chi^2 = 3,21$  oraz  $p\text{-value} = 0,360$ . Obliczona wartość  $p\text{-value}$  jest powyżej założonego poziomu istotności  $\alpha = 0,05$  zatem należy uznać, że brak jest istotnych statystycznie różnic w wyliczonej różnicy temperatury stali podczas spustu i wymurówki MgO-C kadzi.



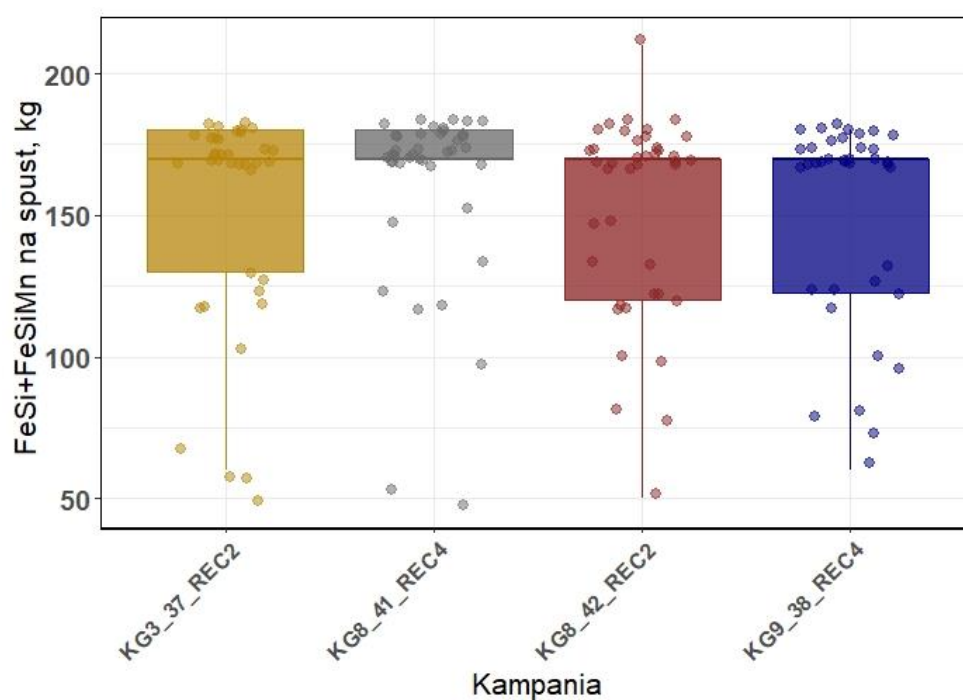
Rys. 69. Różnica pomiędzy temperaturą stali podczas spustu z pieca łukowego a temperaturą wyłożenia ogniotrwałego MgO-C kadzi z podziałem na kadzie testowe.

$\Delta T_{\text{stal-kadz}}$  – różnica pomiędzy temperaturą stali a temperaturą wyłożenia kadzi.

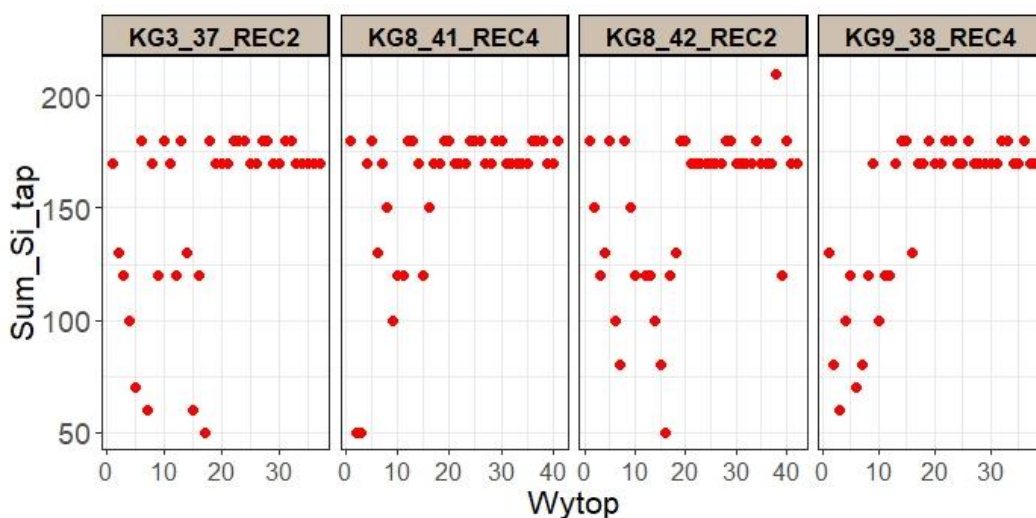
#### 9.3.1.4. Dodatki metalurgiczne wnoszące Si

Pierwszym etapem stosowania dodatków metalurgicznych w obróbce pozapiecowej jest moment spustu stali z pieca EAF do kadzi głównej. W analizowanym przypadku w momencie spustu stali dodawana jest stała w każdym wytopie ilość aluminium (Al) w postaci sztabek równa 20 kg. Stała jest również ilość dodawanego wapna, równa 100 kg. Zmienną jest ilość żelazostopów dodawanych na spust, przy czym dla trwałości wyłożenia MgO-C istotne są te

będące źródłem Si, tj. FeSi i FeSiMn dodawane w ilościach zależnych od produkowanego asortymentu stali. Wymienione żelazostopy w reakcji z tlenem rozpuszczonym w kąpieli ulegają utlenieniu, a tworzący się tlenek  $\text{SiO}_2$  transportowany jest dmuchem kształtki gazoprzepuszczalnej do żużla. Na drodze transportu do żużla utlenione składniki reagują z wyłożeniem ogniotrwałym prowadząc do jego korozji poprzez tworzenie w kontakcie z MgO niskotopliwych eutektyk z układu  $\text{MgO-SiO}_2$ . Żużel tworzący się na tym etapie cechuje niska zasadowość, co sprzyja rozpuszczaniu wyłożenia MgO-C. Istotnym jest wówczas dodatek wapna lub surowców wnoszących MgO, tak aby żużel został nasycony MgO zanim dojdzie do rozpuszczania go z wymurówki MgO-C. Proces rozpuszczania MgO z wymurówki postępuje, dlatego że po wytworzeniu żużla, po zakończonym spuście z pieca EAF, kadzie oczekują od kilku do kilkunastu minut na dostępność stanowiska LF bądź urządzenia VD. W tym czasie żużel pozostaje w ciągłym kontakcie z wyłożeniem ogniotrwałym MgO-C, a jeśli dotąd nie wysycono żużla w MgO to zostanie ono rozpuszczone z wyłożenia MgO-C. W przypadku analizowanej huty ilość dodawanego wapna na spust stali jest stała oraz występuje brak dodatków MgO-nośnych, zatem analiza sumy dodatków będących źródłem Si jest konieczna z punktu widzenia oceny ich wpływu na trwałość wyłożenia MgO-C w kadziach. Na rys. 70 oraz rys. 71 przedstawiono ilość dodatków będących źródłem Si wyrażoną jako sumę żelazostopów FeSi oraz FeSiMn dodawanych podczas spustu stali z pieca, w zależności od kampanii kadzi.



Rys.70. Sumaryczna ilość dodatków (FeSi+FeSiMn) dodawanych na spust stali z pieca EAF.



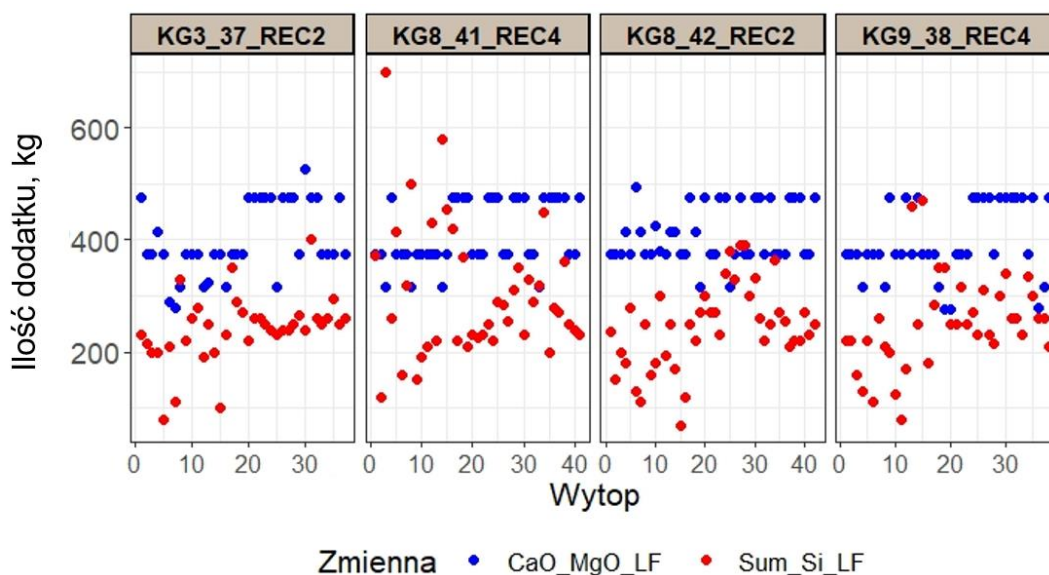
Rys.71. Przebieg stosowania dodatków Si-nośnych (FeSi+FeSiMn) w trakcie kampanii testowych.

Stosując nieparametryczny test Kruskala–Wallisa zweryfikowano czy występują statystycznie istotne różnice w ilości stosowanych dodatków pomiędzy kampaniami. W wyniku obliczeń otrzymano statystykę testową  $\chi^2 = 32,72$  oraz  $p\text{-value} = 0,436$ . Obliczona wartość  $p\text{-value}$  jest powyżej założonego poziomu istotności  $\alpha = 0,05$ , zatem należy uznać, że brak jest statystycznie istotnych różnic w zakresie ilości stosowanych dodatków Si-nośnych.

Kolejny etap obróbki pozapiecowej, w którym stosowane są żelazostopy i inne dodatki metalurgiczne to stanowisko piecokadzi LF. W przypadku przedmiotowej huty na tym etapie dodawane są FeSi i SiMn. Dla tych dodatków również obliczono sumę i analizowano je jako jeden parametr. W tym przypadku oprócz analizy ilości tych dodatków należy analizować sumę dodatku wapna i wapna dolomitowego dozowanego do kadzi, gdyż mogą one prowadzić do obniżenia agresywności żużła bogatego w  $\text{SiO}_2$  pochodzącego z utleniania FeSi oraz SiMn. Dodatek SiMn+FeSi w zależności od ilości wapna i wapna dolomitowego przedstawiono na rys. 72. Zwraca uwagę fakt, że nie istnieje korelacja pomiędzy dodatkiem FeSi+SiMn a dodatkiem wapna i wapna dolomitowego (współczynnik korelacji Pearsona  $r = -0,04$ ). Oznacza to, że wymurówka MgO-C podczas obróbki LF nie jest chroniona w dostatecznym stopniu przed rozpuszczaniem w żużlu. W przypadku idealnym wraz ze wzrostem ilości dodatków Si-nośnych powinna rosnąć ilość dodawanego wapna bądź wapna dolomitowego, lub też innego źródła MgO, tak aby uzyskać wyższą zasadowość żużła oraz osiągnąć wysycenie żużła w MgO ze źródeł innych niż wyłożenie ogniotrwałe.

Stosując nieparametryczny test Kruskala–Wallisa zweryfikowano czy występują statystycznie istotne różnice w ilości stosowanych dodatków podczas obróbki LF pomiędzy

kampaniami. Otrzymano statystykę testową  $\chi^2 = 5,88$  oraz  $p\text{-value} = 0,118$ . Obliczona wartość  $p\text{-value}$  jest powyżej założonego poziomu istotności  $\alpha = 0,05$  zatem należy uznać, że brak jest statystycznie istotnych różnic w zakresie ilości stosowanych dodatków Si-nośnych podczas obróbki LF.



Rys. 72. Zależność dodatku FeSi+SiMn (Sum\_Si\_LF) od ilości wapna i wapna dolomitowego (CaO\_MgO\_LF) podczas procesu LF dla kampanii testowych.

Bazując na wyżej przeprowadzonej analizie należy stwierdzić, że odnotowane różnice w produkowanym asortymencie stali w testowych kampaniach kadzi (tab. 30) nie są powiązane z rodzajem dodatków wnoszących Si do kąpielii metalowej. Nie można zatem wiązać produkowanego asortymentu stali ze stopniem zużycia wyłożenia MgO-C testowanych kadzi. Pełny obraz wpływu produkowanego asortymentu można zaś uzyskać analizując skład chemiczny żużli pochodzących z każdego pojedynczego wytopu dla testowych kadzi, co z przyczyn technicznych nie jest niemożliwe.

### 9.3.1.5. Parametry obróbki LF i VD

Porównano podstawowe parametry związane z obróbką pozapiecową tj. obróbką w piecokadzi (LF) oraz obróbką próżniową (VD). Doświadczenie przemysłowe pokazuje, że czas trwania tych operacji oraz temperatura w jakiej prowadzona jest obróbka mogą wpływać na trwałość wyłożenia MgO-C. Im dłuższy czas prowadzenia obróbki w piecokadzi czy obróbki próżniowej tym dłużej żużel oddziałuje na wyłożenie ogniotrwałe. Dodatkowo, w przypadku obróbki VD oddziaływanie żużla na wyłożenie jest intensyfikowane gwałtownym przepływem stali generowanym przez intensywny dmuch argonu z kształtki gazoprzepuszczalnej w dnie

kadzi. Taki proces powoduje, że wymurówka MgO-C podlega nie tylko zużyciu chemicznemu ale i erozyjnemu.

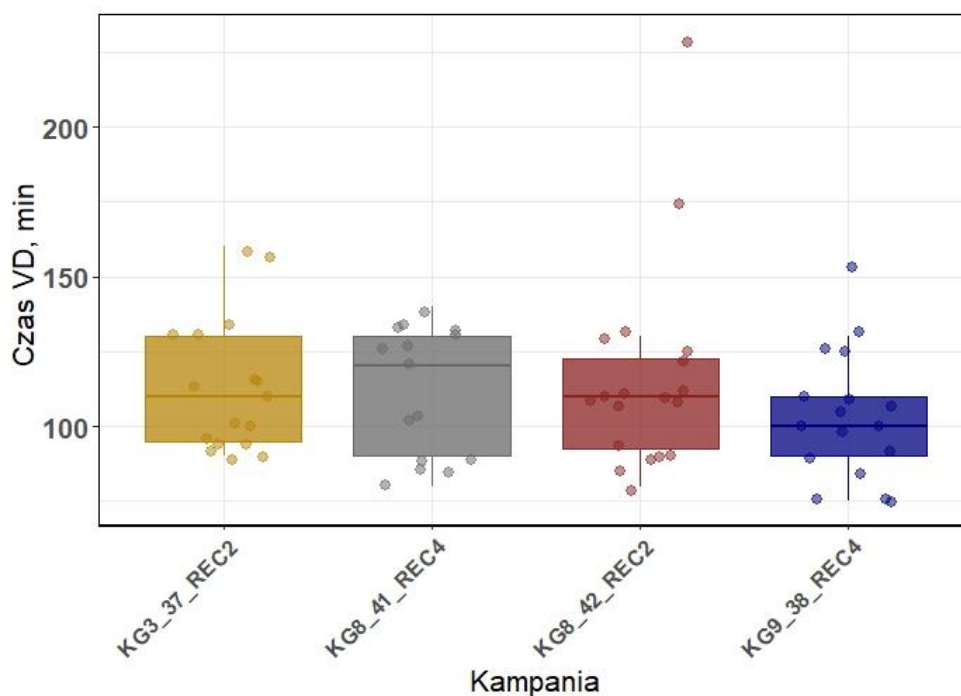
W tab. 31 przedstawiono czas prowadzenia poszczególnych operacji obróbki pozapiecовой dla kadzi testowych. Uwagę zwraca czas obróbki VD dla kadzi nr 8 (KG8), które odlały 41 i 42 wytopy. Mimo, że w kadzi KG8\_41\_REC4 odlano o 3 wytopy więcej z obróbką próżniową niż w kadzi KG8\_42\_REC2 to czas obróbki VD jest dłuższy o ok. 24% dla KG8\_42\_REC2. Dłuższy czas obróbki dla KG8\_42\_REC2 w porównaniu z KG8\_41\_REC4 to efekt dwóch wytopów dla których czas obróbki próżniowej wynosił 175 i 230 minut (rys. 73). Długi czas obróbki próżniowej nawet dla pojedynczych wytopów mógł być bezpośrednią przyczyną różnic w stopniu korozyjnego zużycia newralgicznego miejsca strefy żuźła w porównywanych kadziach.

Tab. 31. Podstawowe wskaźniki czasowe obróbki pozapiecовой w kadziach testowych.

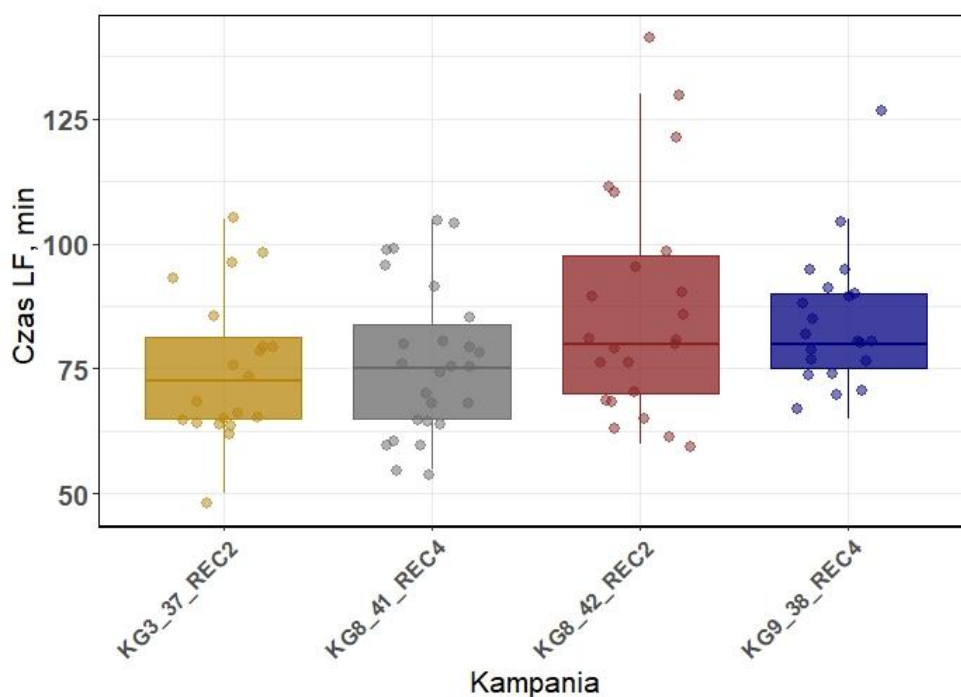
<b>Kampania</b>	<b>Sumaryczny czas trwania VD, min</b>	<b>Sum. czas trwania LF, min</b>	<b>LF+VD łącznie, min</b>	<b>Liczba operacji LF</b>	<b>Liczba operacji VD</b>
<b>KG8_41_REC4</b>	1675	1995	3670	26	15
<b>KG9_38_REC4</b>	1775	1770	3545	21	17
<b>KG3_37_REC2</b>	1920	1505	3425	20	17
<b>KG8_42_REC2</b>	2205	2000	4405	23	19

VD – próżniowe odgazowanie stali , LF – obróbka pozapiecовой w piecokadzi

Ponadto w kadziach KG8\_42\_REC2 i KG8\_38\_REC4, w których odnotowano intensywne zużycie korozyjne w strefie żuźła prowadzono obróbkę w piecokadzi (LF) najdłużej ze wszystkich kadzi testowych (pozostałe dwie kadzie były bez granicznego zużycia strefy żuźła). W przypadku KG8\_42\_REC2 oraz KG8\_38\_REC4 wystąpiły wytopy, w których obróbka w piecokadzi trwała powyżej 175 minut. Dodatkowo, jak przedstawiono w tab. 32, w wymienionych dwóch kadziach czas obróbki LF pod względem średniej i mediany był najdłuższy, co także przedstawiono na rys. 74.



Rys. 73. Czas obróbki próżniowej (VD) dla kadzi testowych.



Rys. 74. Czas obróbki w piecokadzi (LF) dla kadzi testowych.

W tab. 32 przedstawiono również podstawowe statystyki opisowe dla parametrów takich jak czas obróbki VD, czas obróbki LF (w piecokadzi), temperatura stali zmierzona bezpośrednio przed obróbką VD, temperatura technologiczna, tj. najwyższa zmierzona temperatura stali podczas obróbki LF. Dla parametrów temperaturowych brak jest istotnych

statystycznie różnic w zmierzonych temperaturach pomiędzy kampaniami kadzi testowych, co potwierdzono nieparametrycznym testem Kruskala–Wallisa ( $p$ -value w tab. 32).

Pomimo tego, że dla parametrów takich jak czas obróbki w piecokadzi czy czas obróbki VD test Kruskala–Wallisa wskazuje na brak statystycznie istotnych różnic, należy do tych wyników podejść krytycznie. Z praktyki przemysłowej wynika bowiem, że niejednokrotnie pojedynczy wytop może przyczynić się do ponadnormatywnego zużycia wyłożenia ogniotrwałego MgO-C. W tym aspekcie zwrócić należy uwagę na opisane wcześniej wyniki ekstremalne dla czasu obróbki VD w kadzi KG8\_42\_REC2 oraz czasu obróbki LF dla kadzi KG9\_38\_REC4.

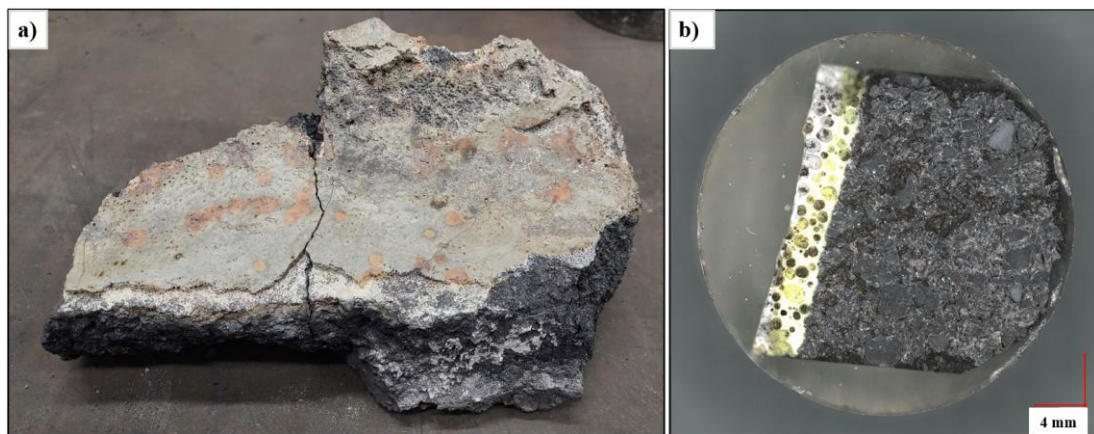
Tab. 32. Statystyki opisowe dla wybranych parametrów związanych z obróbką LF i VD.

<b>CZAS obróbki LF</b>						
<b>Kadz</b>	<b>n</b>	<b>M, min</b>	$\bar{x}$ , min	<b>P10, min</b>	<b>P90, min</b>	<b>p-value</b>
<b>KG8_41_REC4</b>	26	75,00	76,73	60,00	100,00	0,08
<b>KG9_38_REC4</b>	21	80,00	84,28	70,00	95,00	
<b>KG3_37_REC2</b>	19	75,00	75,79	64,00	96,00	
<b>KG8_42_REC2</b>	23	80,00	86,95	65,00	118,00	
<b>CZAS obróbki VD</b>						
<b>Kadz</b>	<b>n</b>	<b>M, min</b>	$\bar{x}$ , min	<b>P10, min</b>	<b>P90, min</b>	<b>p-value</b>
<b>KG8_41_REC4</b>	15	120,00	111,67	85,00	135,00	0,51
<b>KG9_38_REC4</b>	16	102,50	104,06	75,00	127,50	
<b>KG3_37_REC2</b>	17	110,00	112,94	90,00	143,00	
<b>KG8_42_REC2</b>	19	110,00	116,05	89,00	139,00	
<b>TEMPERATURA PRZED obróbką VD</b>						
<b>Kadz</b>	<b>n</b>	<b>M, °C</b>	$\bar{x}$ , °C	<b>P10, °C</b>	<b>P90, °C</b>	<b>p-value</b>
<b>KG8_41_REC4</b>	15	1650,00	1649,07	1641,40	1654,20	0,95
<b>KG9_38_REC4</b>	15	1650,00	1646,47	1637,60	1654,00	
<b>KG3_37_REC2</b>	17	1650,00	1649,29	1641,80	1654,80	
<b>KG8_42_REC2</b>	20	1650,00	1649,55	1644,90	1652,30	
<b>TEMPERATURA TECHNOLOGICZNA</b>						
<b>Kadz</b>	<b>n</b>	<b>M, °C</b>	$\bar{x}$ , °C	<b>P10, °C</b>	<b>P90, °C</b>	<b>p-value</b>
<b>KG8_41_REC4</b>	41	1613,00	1612,93	1600,00	1627,00	0,14
<b>KG9_38_REC4</b>	37	1608,00	1606,95	1594,20	1618,80	
<b>KG3_37_REC2</b>	36	1609,50	1606,44	1589,50	1626,50	
<b>KG8_42_REC2</b>	42	1607,50	1607,88	1594,10	1621,00	

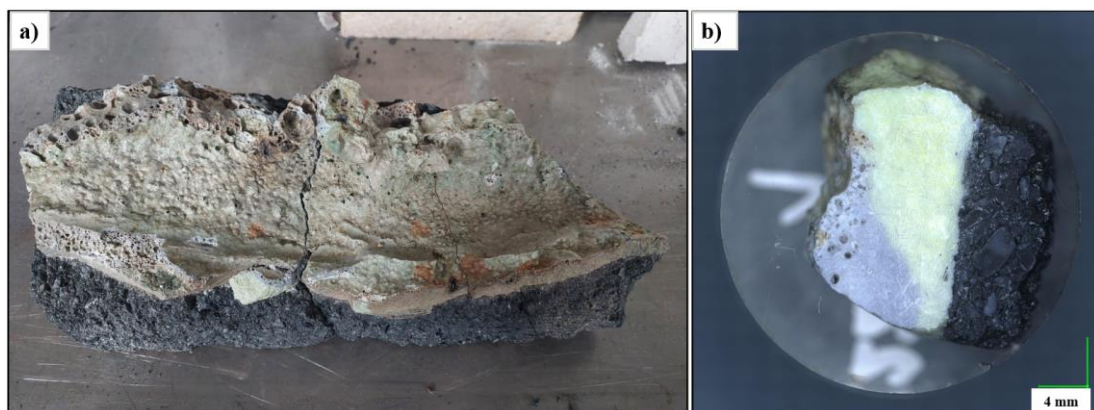
N – liczba pomiarów, M – mediana,  $\bar{x}$  – średnia, P10 – percentyl 10, P90 – percentyl 90,  $p$ -value obliczona w teście Kruskala–Wallisa.

#### 9.4. Badania post mortem materiałów REC2 oraz REC4

W celu oceny mechanizmu zużycia materiałów MgO-C, oznaczonych jako REC2 i REC4, pobrano kształtki ze strefy żużła dwóch kadzi głównych, w których zainstalowane były wyroby. Pobrane kształtki zabudowane były w okolicy miejsca najwyższego zużycia wyłożenia w strefie żużła. Kształtki pobrano z kampanii kadzi KG8\_42\_REC2 (rys. 75) oraz KG8\_41\_REC4 (rys. 76). Pobrane materiały przecięto wzdłuż krótszej krawędzi w połowie ich długości. Do analizy mikrostruktury metodą SEM/EDS pobrano fragment kształtki umożliwiającą obserwację powierzchni kontaktu materiał ogniotrwały–żużel. Pobrane kształtki uległy widocznej korozji chemicznej, a po pracy widoczna jest warstwa żużła od strony czołowej kształtki MgO-C. Na kształtkach widoczne jest pęknięcie w połowie długości, które powstało na skutek uszkodzenia mechanicznego podczas pobierania próbek (rys. 75).



Rys. 75. Materiał MgO-C pobrany z kadzi KG8\_42\_REC2 po pracy. a) fragment kształtki pobranej ze strefy żużła, b) zgląd do obserwacji mikrostruktury.

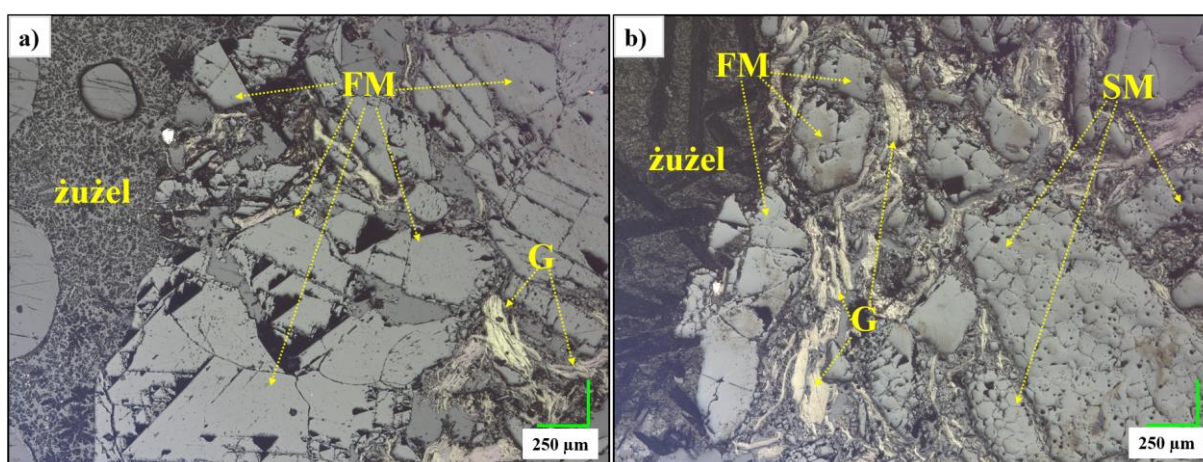


Rys. 76. Materiał MgO-C pobrany z kadzi KG8\_41\_REC4 po pracy. a) fragment kształtki pobranej ze strefy żużła, b) zgląd do obserwacji mikrostruktury.

Zdjęcia mikrostruktury materiałów testowych po pracy w kadzi KG8\_42\_REC2 przedstawiono na rys. 77a, a materiały z kadzi KG8\_41\_REC4 na rys. 77b. Są to obrazy uzyskane z użyciem mikroskopu cyfrowego.

W przypadku materiałów wyprodukowanych w oparciu o recepturę 2 (rys. 77a) widoczne są ziarna magnezji topionej FM w kontakcie z żużlem. Pomiędzy ziarnami MgO, widoczna jest ciągła faza stanowiąca żużel infiltrujący w głąb materiału MgO-C. W strefie reakcyjnej wciąż widoczne są płatki grafitu G, które nie uległy utlenieniu.

W przypadku materiałów wyprodukowanych w oparciu o recepturę 4 (rys. 77b) bezpośrednio w strefie reakcyjnej (strefie kontaktu żużla i materiału MgO-C) widoczne są ziarna topionej magnezji FM, a bezpośrednio za nimi równoległe ułożone płatki grafitu G. W mikrostrukturze w obrazie mikroskopu cyfrowego widoczne są również ziarna kruszywa spiekane (SM). Brak jest wyraźnie widocznych obszarów infiltracji żużla poprzez osnowę materiału.



Rys. 77. Mikrostruktura materiałów testowych MgO-C po pracy w obrazie mikroskopu cyfrowego a) materiał ze strefy żużla kadzi testowej KG8\_42\_REC2 (receptura 2), b) materiał ze strefy żużla kadzi testowej KG8\_41\_REC4. FM – kruszywo magnezjowe topione, SM – kruszywo magnezjowe spiekane, G – grafit płatkowy.

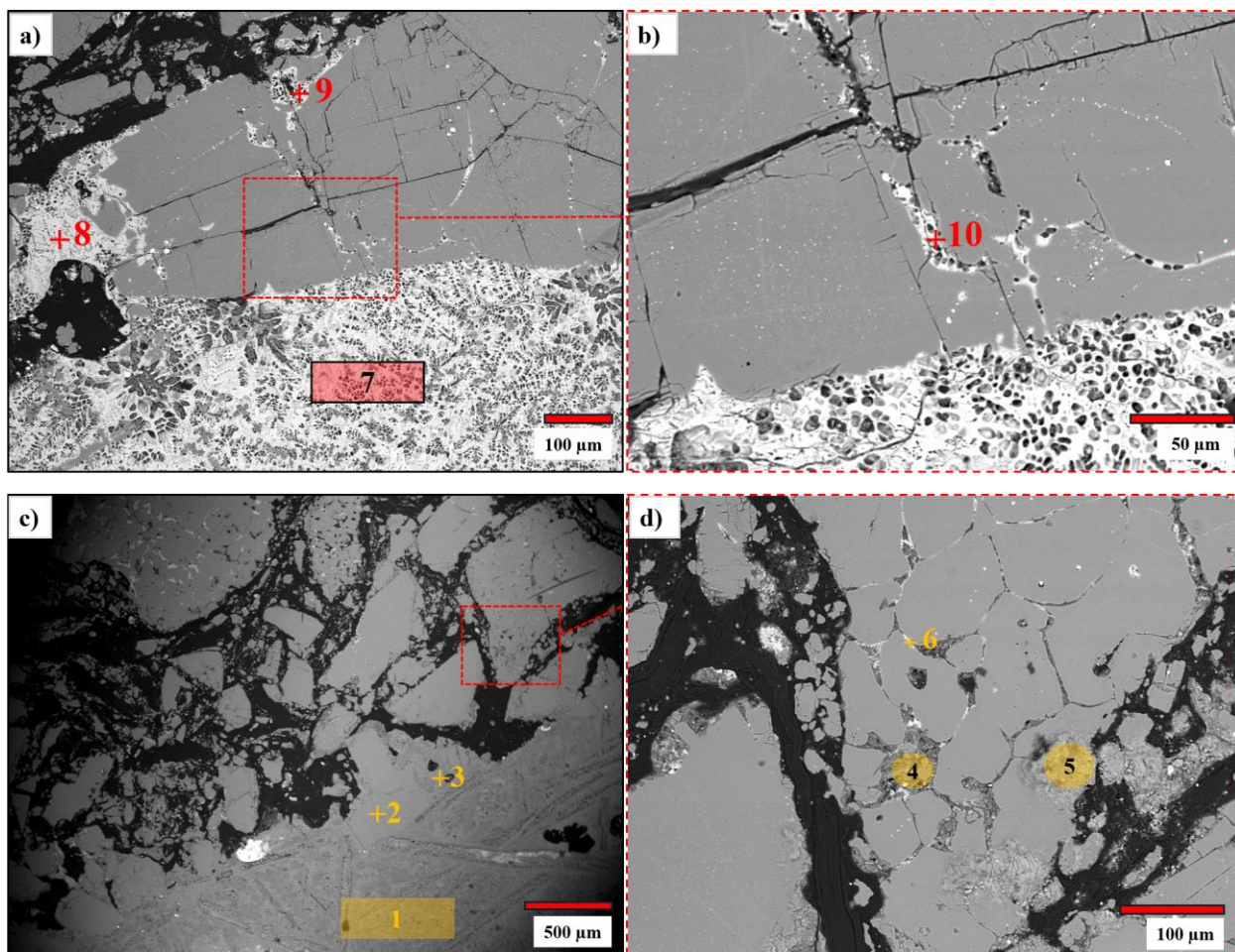
Dla pobranych materiałów MgO-C przeprowadzono także analizę SEM/EDS w celu bardziej precyzyjnej oceny mechanizmu zużycia materiałów. Fotografie SEM przedstawiono rys. 78a–d, a wyniki analizy EDS w wybranych mikroobszarach przedstawiono w tab. 33.

Na rys. 78a,b przedstawiono obszar kontaktu materiału MgO-C produkowanego w oparciu o recepturę 2 z żużlem kadziowym. Z analizy w mikroobszarach wynika, że żużel

oddziałujący na ten materiał cechował się wysoką zawartością  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (tab. 33, punkt 7: 38,77%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , punkt 10: 31,94%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oraz wysokim stosunkiem masowym  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ . W żużlu tym rozpuszczone były także znaczne ilości  $\text{MgO}$  (tab. 33, punkt 7: 11,78%  $\text{MgO}$ , punkt 10: 36,31%  $\text{MgO}$ ). Jak widać na rys. 78b ziarna  $\text{MgO}$  od strony czołowej posiadają widoczne spękania, w których obecny jest żużel. Oznacza to, że oprócz klasycznego rozpuszczania ziaren  $\text{MgO}$  w żużlu doszło do penetracji żużla przez pęknięcia w ziarnach. Pęknięcia powstały najpewniej na skutek wysokiego gradientu temperatury w obrębie materiału  $\text{MgO-C}$  w wyniku przechłodeń kadzi głównej do temperatury otoczenia (po przechłodzeniu kadzi ponownie są rozgrzewane przed rozpoczęciem docelowej eksploatacji). Infiltracja żużla poprzez takie pęknięcia finalnie prowadzi do rozpadu ziaren i intensyfikacji korozji.

W przypadku materiału opartego o recepturę 4 (rys. 78c–d) zidentyfikowano również żużel o wysokiej zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od strony czołowej materiału (tab. 33, punkt 5: 40,07%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ziarna  $\text{MgO}$  otoczone są żużlem nie tylko bezpośrednio w strefie reakcji (rys. 78c, punkty 1–3), ale także poza obszarem bezpośredniego kontaktu (rys. 78d, punkty 4–6). Na rys. 78c w punkcie 3 zidentyfikowano także fazę glinianową typu  $\text{C}_x\text{A}_y\text{O}_z$ , powstałą najpewniej na skutek krystalizacji z żużla podczas chłodzenia kadzi. Na rys. 78d widoczne jest ziarno kruszywa magnezjowego spiekane, dla którego w przestrzeniach pomiędzy kryształami  $\text{MgO}$  potwierdzono obecność żużla z rozpuszczonym w nim  $\text{MgO}$  (tab. 33, punkt 4: 35,86%  $\text{MgO}$ , punkt 5: 13,14%  $\text{MgO}$ ). Obecność żużla w ziarnie pomiędzy kryształami magnezji spiekanej finalnie prowadzi do dezintegracji ziarna i przyspieszonej korozji materiału. W przypadku materiału produkowanego w oparciu o recepturę 4 nie zaobserwowano pęknięć, które można byłoby wiązać z przechłodzeniami kadzi. Prawdopodobnie ma to związek z obecnością większej ilości granic między kryształami  $\text{MgO}$ , na których zatrzymywana jest propagacja pęknięć powstających w mikroobszarach, co było poruszane w literaturze [9, 112]. W przypadku materiałów opartych o recepturę 4, oprócz rozpuszczania ziaren kruszywa topionego (rys. 78c, punkt 2) zaobserwować można lokowanie się żużla w granicach między kryształami kruszywa spiekane co intensyfikuje procesy korozyjne.

Reasumując, w przypadku obu rozpatrywanych materiałów ogniotrwałych  $\text{MgO-C}$  w trakcie pracy pozostawały one w kontakcie z żużlem bogatym w  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cechującym się wysoką zasadowością. Żużle takie, jak podaje literatura [32,52] sprzyjają rozpuszczaniu ziaren  $\text{MgO}$ .



Rys. 78. Mikrostruktura materiałów testowych po pracy w obrazie SEM

a,b) materiał ze strefy żużla kadzi testowej KG8\_42\_REC2,

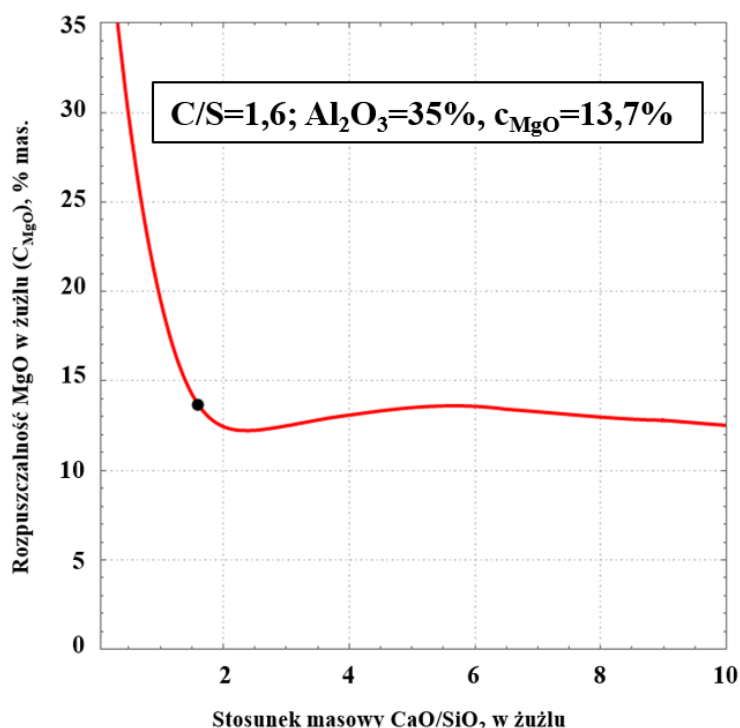
c,d) materiał z strefy żużla kadzi testowej KG8\_41\_REC4.

Tab. 33. Wyniki analizy SEM/EDS dla materiałów MgO-C po pracy w kadziach głównych.

Punkty odnoszą się do rys. 78.

Punkt	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Faza
1	0,97	39,11	56,00	2,06	–	–	1,86	żużel
2	100,00	–	–	–	–	–	–	MgO
3	–	43,76	54,79	–	–	–	1,45	Faza glinianowa typu C <sub>x</sub> A <sub>y</sub> O <sub>z</sub>
4	35,86	22,57	29,61	5,53	–	3,22	1,43	żużel
5	13,14	40,07	45,79	–	–	–	0,99	żużel
6	5,43	42,00	42,29	9,48	–	–	0,80	żużel
7	11,78	38,77	42,20	4,64	–	–	2,61	żużel
8	2,62	43,32	40,02	10,55	1,78	–	0,53	żużel
9	1,49	42,61	46,54	5,36	–	–	3,09	żużel
10	36,31	31,94	27,25	2,56	–	–	1,94	żużel

Na rys. 79 pokazano przykład obliczeń rozpuszczalności MgO w żużlu zawierającym 35% mas.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w zależności od stosunku masowego  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  żużla w temperaturze  $1650^\circ\text{C}$ . Jak opisano w [32,52] w zakresie niskich zasadowości żużla poniżej 2,0 rozpuszczalność MgO może przekraczać nawet 15%. W zakresie wyższych zasadowości żużla rozpuszczalność MgO przy zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w żużlu na poziomie ok. 35% jest wciąż wysoka i utrzymuje się na poziomie 11–14%. Pamiętać należy, że obserwacje materiałów po pracy można wykorzystać do opisu zachowania materiału tak naprawdę w kontekście ostatniego wytopu w kadzi. Nie jest możliwe bowiem odtworzenie mechanizmu zużycia na przestrzeni całej kampanii kadzi.



Rys. 79. Rozpuszczalność MgO w żużlu o zawartości 35%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w zależności od stosunku masowego  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  żużla. Obliczenia z użyciem programu *Wolfram Player 12.2*.

Skrypt do obliczeń rozpuszczalności MgO w żużlach dostępny w Centrum Badawczo-Rozwojowym Zakładów Magnezytowych „ROPCZYCE” S.A.

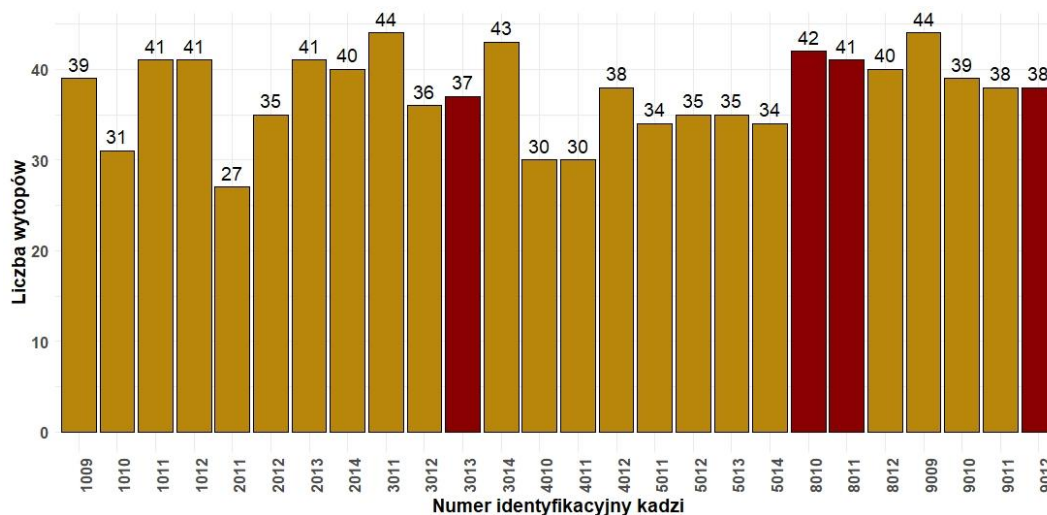
### 9.5. Podsumowanie próby przemysłowej

W ramach próby przemysłowej w kadziach głównych jednej z polskich stalowni zainstalowano materiały MgO-C opracowane w oparciu o recepturę 2 oraz 4 (tab. 8), wytypowane na podstawie wykonanych wcześniej klasyfikacji z użyciem algorytmów uczenia maszynowego PAM i SOM. Analizując parametry eksploatacyjne testowanych kadzi wykazano, że w większości przypadków kadzie pracowały w porównywalnych warunkach.

Zidentyfikowano i opisano różnice pomiędzy czterema kampaniami kadzi dla wybranych parametrów eksploatacyjnych takich jak rytmika pracy, czasy trwania pojedynczych operacji LF, VD i różnice w produkowanym asortymencie. Zarejestrowane różnice mogły mieć wpływ na zróżnicowanie uzyskanych wyników końcowych dla testowanych wyłożyń MgO-C. Z pewnością nieregularna praca kadzi KG3\_37\_REC2 mogła wpłynąć na krytyczne pęknięcie kształtki muszlowej w dniu, co doprowadziło do wycofania kadzi z eksploatacji z przyczyn innych niż trzy pozostałe kadzie testowe.

Ostatecznie należy uznać, że zarówno kadzie z materiałami MgO-C opracowanymi wg wytypowanych z użyciem uczenia maszynowego receptur 2 oraz 4 (tab. 8) osiągnęły satysfakcjonujące wyniki końcowe. Przeprowadzone testy potwierdziły, że z powodzeniem można zastąpić do ok. 27% kruszywa topionego kruszywem spiekany bez utraty jakości materiału MgO-C.

Efektym końcowym próby przemysłowej było wdrożenie na rynek materiału MgO-C produkowanego w oparciu o recepturę 2. Wyniki uzyskane podczas prób aplikacyjnych w kadziach głównych w jednej z polskich stalowni były porównywalne do wyników kadzi zamurowanych materiałem standardowo używanym w tej hucie. Wyniki kampanii standardowych oraz testowych z okresu 16.11.2023 – 13.04.2024 przedstawiono na rys. 80.



Rys. 80. Wyniki pracy kadzi eksploatowanych w okresie 16.11.2023 – 13.04.2024.

Kolorem bordowym wyróżniono kadzie testowe, a kolorem jasnobrązowym wyniki dla kadzi standardowo eksploatowanych w hucie.

Dzięki wynikom przedstawionym w niniejszej pracy, uzyskanym podczas prób przemysłowych w kadziach testowych, do oferty przemysłowej wdrożono nowy materiał MgO-

C pod nazwą handlową Carmag MWN754A, wytwarzany wg receptury 2 opisanej w tej pracy (tab. 8). W stalowni gdzie prowadzono testy materiał ten na stałe zastąpił dotychczas stosowany Carmag MPL854A oparty o wyższej klasy, droższe surowce, co przyniosło wymierny zysk ekonomiczny. Dodatkowo, gatunek Carmag MWN754A został zamówiony i sprzedany do testów w piecu elektrycznym u klienta z rynku francuskiego, jest też na bieżąco oferowany dla innych klientów Zakładów Magnezytowych „ROPCZYCE” S.A.

## 10. Podsumowanie i wnioski

Jak dotąd w literaturze brak jest prac wskazujących na możliwość zastępowania kruszyw topionych kruszywami spiekanymi w materiałach MgO-C bez utraty ich odporności korozyjnej. Badania i obliczenia zrealizowane w niniejszej pracy z użyciem narzędzi uczenia maszynowego pozwoliły na konkretne wskazania rodzaju i ilości kruszyw topionych, które pod określonymi warunkami mogą być z powodzeniem zastąpione kruszywami spiekanymi w recepturach materiałów MgO-C bez utraty odporności korozyjnej materiałów.

W toku badań opracowano 20 wariantów materiałów MgO-C o istotnie zróżnicowanych parametrach fizykochemicznych. Na drodze 20 przeprowadzonych testów korozyjnych w różnych warunkach eksploatacyjnych oszacowano wskaźnik korozyjnego zużycia materiałów testowych. Parametry fizykochemiczne materiałów wraz ze zmierzoną odpornością korozyjną posłużyły do wytypowania korzystnych wariantów receptur o potencjalnie zbliżonej odporności korozyjnej. W tym celu wykorzystano algorytmy nienadzorowanego uczenia maszynowego. Dwa wytypowane warianty materiałów zostały wykorzystane do przeprowadzenia próby przemysłowej w linii żużla kadzi głównych w jednej z hut stali w Polsce. Próby przemysłowe potwierdziły słuszność wskazań algorytmów uczenia maszynowego.

Najważniejsze wnioski płynące z przeprowadzonych badań:

- możliwe jest zastosowanie narzędzi uczenia maszynowego do prawidłowej selekcji różnych wariantów materiałów MgO-C o zbliżonej odporności korozyjnej, spełniających wymogi jakościowe stawiane materiałom ogniotrwałym instalowanym w strefach żużla kadzi głównych,
- klasyfikacja materiałów MgO-C z wykorzystaniem algorytmu PAM, bazując na ich właściwościach fizykochemicznych pozwala na skuteczne wskazanie wariantów materiałów MgO-C o porównywalnej odporności korozyjnej,

- w zależności od parametrów testów korozyjnych można wykorzystać również algorytm SOM do klasyfikacji materiałów MgO-C ze względu na ich właściwości fizykochemiczne oraz odporność korozyjną,
- na drodze prowadzonych obliczeń jako porównywalne pod względem właściwości fizykochemicznych, w tym odporności korozyjnej wskazano materiały opracowywane wg receptur 2–5, co pozwala technologowi na wybór różnych kompozycji surowcowych w recepturach materiałów MgO-C w zależności od potrzeb ekonomicznych oraz warunków eksploatacyjnych, w szczególności obniżenie udziału drogich surowców topionych,
- zidentyfikowano możliwość obniżenia ciśnienia formowania wybranych materiałów (istotne z punktu widzenia technologicznego i ekonomicznego skrócenia czasu cyklu formowania, zmniejszenia ilości zużytej energii) bez utraty ich jakości. Przykład stanowią materiały produkowane w oparciu o recepturę 5 planowane do zastosowań w warunkach zbliżonych do testów korozyjnych Bloku III (temperatura 1650°C, masowy stosunek CaO/SiO<sub>2</sub> żużła równy 1,6),
- zastosowanie algorytmów uczenia maszynowego pozwala także na identyfikację materiałów, które nie powinny być stosowane w praktyce przemysłowej, np. receptury 9 oraz 10 niezależnie od ciśnienia formowania,
- wykazano możliwość zastąpienia kruszyw topionych kruszywami spiekanymi w recepturach materiałów MgO-C. Wskazanie to pozytywnie zweryfikowano w testach przemysłowych uzyskując zbliżone wyniki końcowe kampanii kadzi głównych zabudowanych w strefie żużła materiałami opartymi o receptury 2 oraz 4.

Wyniki przeprowadzonych badań i obliczeń są dowodem na praktyczne zastosowanie algorytmów uczenia maszynowego do selekcji materiałów MgO-C z szerszego zakresu produktów. W obliczeniach bowiem wykorzystano podstawowe parametry fizykochemiczne materiałów MgO-C, które są również oznaczane standardowo dla wszystkich partii produkcyjnych z bieżącej produkcji w Zakładach Magnezytowych „ROPCZYCE” S.A. Zaprezentowane w niniejszej pracy podejście do selekcji materiałów MgO-C będących w aktualnej ofercie Zakładów Magnezytowych „ROPCZYCE” S.A. może w sposób istotny usprawnić i zwiększyć efektywność (również ekonomiczną) doboru materiałów MgO-C na wyłożenia urządzeń cieplnych klientów Zakładu.

## Literatura

- [1] A. Ghosh, "Secondary Steelmaking Principles and Applications", CRC Press, Boca Raton, Londyn, Nowy Jork, Waszyngton D.C., 2001.
- [2] T. Lis, "Współczesne metody otrzymywania stali", Skrypty uczelniane nr 2227, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.
- [3] J. Jowša, "Inżynieria procesów kadziowych w metalurgii stali", Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2008.
- [4] T. Vert, J. D. Smith, „Refractory Material Selection for Steelmaking”, 1 edycja, Wiley–American Ceramic Society, Maj 2016.
- [5] L. Horckmans, P. Nielsen, P. Dierckx, A. Ducastel, "Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review," *Resour. Conserv. Recyc.*, vol. 140, s. 297–304, 2019.
- [6] "2023 World Steel in Figures", Raport World Steel Association 2023, [https://unesid.org/descargas\\_files/World-Steel-in-Figures-2023.pdf](https://unesid.org/descargas_files/World-Steel-in-Figures-2023.pdf), dostęp online 01.05.2024.
- [7] R. Sarkar, „Refractory Technology Fundamentals and Applications”, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, USA, 2016, s. 80–84.
- [8] S. Nanda, A. Choudhury, K. S. Chandra, D. Sarkar, "Raw materials, microstructure, and properties of MgO-C refractories: Directions for refractory recipe development", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 43, nr 1, s. 14–36, 2023.
- [9] R. Kundu, R. Sarkar, "MgO-C Refractories: A Detailed Review of These irreplaceable Refractories in Steelmaking", *Interceram – Int. Ceram. Rev.*, vol. 70, s. 46–55, 2021.
- [10] G. Routschka, H. Wuthnow, "Handbook of Refractory Materials Design, Properties, Testings," 4 Edycja, Vulkan – Verlag GmbH, Essen, Germany, 2012, s. 199–206
- [11] M. Skalska, M. Darłak, E. Śnieżek, D. Madej, M. Turek, J. Szczerba, "Surowce magnezjowe z alternatywnych źródeł", *Materiały Ceramiczne*, t. 68, nr. 4, s. 346–354, 2016.
- [12] M. Skalska, M. Darłak, E. Śnieżek, D. Madej, J. Szczerba, "Materiały magnezjowo-węglowe z zastosowaniem surowców magnezjowych z alternatywnych źródeł-właściwości i zastosowanie", *Materiały Ceramiczne*, t. 68, nr 4, s. 355–361, 2016.

- [13] J. Szczerba, M. Turek, „Sposób otrzymywania wodorotlenku magnezu z wód zasolonych 2014”, patent nr 240337, Akademia Górniczo–Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Zakłady Magnezytowe ROPCZYCE S.A., Politechnika Śląska w Gliwicach, 2014.
- [14] I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, V. M. Ust’yantsev, S. A. Pomortsev, “Study of the Structure and Properties of Graphites for Refractory Production. Part 1. Physicochemical Study of Graphites from Different Deposits”, *Refract. Ind. Ceram*, vol. 56, nr 6, s. 577–582, 2016.
- [15] B. Hashemi, Z. A. Nemati i M. A. Faghihi–Sani, “Effects of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-C refractory bricks”, *Ceram. Int.* vol. 32, nr 3, s. 313–319, 2006.
- [16] S. Mukherjee, S. Pramanik, S. Mukherjee, “A Comprehensive Review of Recent Advances in Magnesia Carbon Refractories”, *Interceram – Int. Ceram. Rev.*, vol. 63, s. 90–98, 2014.
- [17] J–G. Wang, Q–G. Guo, L. Liu, J–R. Song, “Study on the microstructural evolution of high temperature adhesives for graphite bonding”, *Ceram. Int.*, vol. 40, nr 13, s. 2447–2452, 2002.
- [18] K. S. Campos, G. F. B. Lenz E Silva, E. H. M. Nunes, W. L. Vasconcelos, “The influence of B<sub>4</sub>C and MgB<sub>2</sub> additions on the behavior of MgO-C bricks”, *Ceram. Int.*, vol. 38, nr 7, s. 5661–5667, 2012.
- [19] Y. Chen, J. Ding, C. Deng, C. Yu, “Improved thermal shock stability and oxidation resistance of low–carbon MgO-C refractories with introduction of SiC whiskers”, *Ceram. Int.*, vol. 49, nr 16, s. 26871–26878, 2023.
- [20] A. S. Gokce, C. Gurcan, S. Ozgen, S. Aydin, “The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia–carbon refractory bricks”, *Ceram. Int.*, vol. 34, nr 2, s. 323–330, 2008.
- [21] A. P. Luz, T. M. Souza, C. Pagliosa, M. A. M. Brito, V. C. Pandolfelli, “In situ hot elastic modulus evolution of MgO-C refractories containing Al, Si or Al–Mg antioxidants”, *Ceram. Int.*, vol. 42, nr 8, s. 9836–9843, 2016.
- [22] J. Shang, B. Liu, K. Shi, X. Han, Y. Xia, Y. Liu, “Evolution of iron–based raw materials and their effect on the properties of MgO–Al–C slide plate materials”, *J. Mater. Sci.*, vol. 57, nr 36, pp. 17172–17187, 2022.
- [23] J. Xiao, J. Chen, Y. Wei, Y. Zhang, S. Zhang, N. Li, “Oxidation behaviors of MgO-C refractories with different Si/SiC ratio in the 1100–1500 °C range,” *Ceram Int.*, vol. 45, nr 17, s. 21099–21107, 2019.

- [24] C. Atzenhofer, H. Harmuth, "Phase formation in MgO-C refractories with different antioxidants," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, nr 14, s. 7330–7338, 2021.
- [25] Z. Liu, J. Yu, S. Yue, D. Jia, E. Jin, B. Ma, L. Yuan, "Effect of carbon content on the oxidation resistance and kinetics of MgO-C refractory with the addition of Al powder", *Ceram. Int.*, vol. 46, nr 3, s. 3091–3098, 2020.
- [26] S. Zhang, N. J. Marriott, W. E. Lee, "Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, nr 8, s. 1037–1047, 2001.
- [27] S. K. Sadrnezhad, N. Bagheri, S. Mahshid, "Effect of Si antioxidant on the rate of oxidation of carbon in MgO-C refractory", *I Int. J. Eng. Trans. B.*, vol. 24, nr 4, s. 357–366, 2011.
- [28] S. Gao, L. Xu, M. Chen, N. Wang, "Effect of Fe addition on the microstructure and oxidation behavior of MgO-C refractory", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 238, 121935, 2019.
- [29] Y. Yang, J. Yu, H. Zhao, H. Zhang, P. Zhao, Y. Li, X. Wang, G. Li, "Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>: A potential antioxidant for low carbon MgO-C refractories," *Ceram. Int.*, vol. 46, nr 12, s. 19743–19751, 2020.
- [30] M. Heidari Bagherabadi, R. Naghizadeh, H. R. Rezaie, M. Fallah Vostakola, "The effects of aluminum and aluminum borate addition on the properties of MgO-C refractories," *J. Aust. Ceram. Soc.*, vol. 55, nr 1, s. 281–288, 2019.
- [31] J. Szczerba, "Klasyfikacja materiałów ogniotrwałych według zunifikowanych norm europejskich", *Materiały Ceramiczne*, R. 58, nr 1, s. 6–16, 2006.
- [32] F. Nadachowski, A. Kloska, „Refractory wear processes”, Wydawnictwa AGH: Kraków, Polska, 1997; s. 17–27, 38–39.
- [33] L. I. Rongti, M. Sano, "Kinetics and Mechanism of Carbothermic Reduction of Magnesia", *Metall. Mater. Trans. B.*, vol. 34, s. 433–437, 2003.
- [34] J. Lee, J. Myung, Y. Chung, "Degradation Kinetics of MgO-C Refractory at High Temperature", *Metall. Mater. Trans. B.*, vol. 52, nr 3, s. 1179–1185, 2021.
- [35] M.–A. Faghihi–Sani, A. Yamaguchi, "Oxidation kinetics of MgO-C refractory bricks", *Ceram. Int.*, vol. 28, nr 8, s. 835–839, 2002.

- [36] X. Li, M. Rigaud, S. Palco, "Oxidation Kinetics of Graphite Phase in Magnesia–Carbon Refractories", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, nr 4, s. 965–971, 1995.
- [37] O. Volkova, P. R. Scheller, B. Lychatz, "Kinetics and Thermodynamics of Carbon Isothermal and Non–isothermal Oxidation in MgO-C Refractory with Different Air Flow", *Metall. Mater. Trans. B.*, vol. 45, nr 5, s. 1782–1792, 2014.
- [38] S. Jansson, V. Brabie, P. Jonsson, „Corrosion Mechanism of Commercial MgO-C Refractories in contact with different gas atmospheres”, *ISIJ Int.*, vol. 48, nr 6 s. 760–767, 2008.
- [39] M. Ahmadi, A. Najafabadi, M. Hirasawa, M. Sano, "Deoxidation of Iron Melt with Immersed MgO-C Porous Tube", *ISIJ Int.*, vol. 36, nr 11, s. 1366–1372, 1996.
- [40] M. Nusheh, H. Yoozbashizadeh, M. Askari, N. Kuwata, J. Kawamura, J. Kano, F. Saito, H. Kobatake, H. Fukuyama, "Effect of Mechanical Milling on Carbothermic Reduction of Magnesia", *ISIJ Int.*, vol. 50, nr 5, s. 668–672, 2010.
- [41] F. Kerber, T. Zienert, K. Kerber, S. Dudczig, T. Shemmel, H. Jansen, Ch. Aneziris, "In situ layer formation on MgO-C refractories with different MgO grade by static and dynamic contact with liquid steel," *Open Ceram.*, vol. 15, 100424, 2023.
- [42] C. G. Aneziris, S. Dudczig, M. Emmel, H. Berek, G. Schmidt, J. Hubalkova, "Reactive filters for steel melt filtration", *Adv. Eng. Mater.*, vol. 15, nr 1–2, s. 46–59, 2013.
- [43] J. Potschke, „Why is MgO-C refractory material applicable in steel metallurgy”, *Refractories WorldForum*, vol.5, 2013.
- [44] H. Um, K. Lee, J. Choi, Y. Chung, "Corrosion Behavior of MgO-C Refractory in Ferromanganese Slags," *ISIJ Int.*, vol.52, nr 1, s. 62–67, 2012.
- [45] B. Han, Ch. Ke, Y. Wei, W. Yan, Ch. Wang, F. Chen, N. Li, "Degradation of MgO-C refractories corroded by  $\text{SiO}_2$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{V}_2\text{O}_5$ – $\text{TiO}_2$ – $\text{MnO}$ – $\text{MgO}$  slag," *Ceram Int.*, vol. 41, nr 9, s. 10966–10973, 2015.
- [46] L. Zhu, Ch. Liu, Ch. Du, F. Huang, Y. Sun, Y. Jia, Y. Wang, B. Ma, "Dissolution behavior of spent MgO-C refractory in the CaO– $\text{SiO}_2$ –FeO slag system as a steelmaking flux", *Ceram. Int.*, vol. 49, nr 15, s. 24931–24940, 2023.
- [47] M. Holtzer, „Procesy metalurgiczne i odlewnicze stopów żelaza. Podstawy fizykochemiczne”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013.

- [48] J. Pogorzałek, P. Różański, “Wytwarzanie ciekłej stali spełniającej wymagania współczesnych odlewów”, *Prace IMŻ*, 1, 2010.
- [49] Q. Wen, F. Shen, H. Zheng, J. Yu, X. Jiang, Q. Gao, „Activity of CaO in CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO Slags”, *ISIJ Int.*, vol. 58, nr 5, s. 792–798, 2018.
- [50] L. Jacob, „Ladle Furnace Slag: Synthesis, Properties, and Applications”, *ChemBioEng Rev.* 2024, vol.1, nr 1, s. 60–78, 2024.
- [51] S. A. Suvorov, V. V Kozlov, “Experimental measurement of the solubility of MgO in metallurgical slags to control the slag–induced corrosion of periclase–carbon refractories”, *Refract. Ind. Ceram.*, vol. 55, nr 2, s. 114-116, 2014.
- [52] S. A. Nightingale, G. A. Brooks, B. J. Monaghan, “Degradation of MgO Refractory in CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–FeO<sub>x</sub> and CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–FeO<sub>x</sub> Slags Under Forced Convection”, *Metall. Mater. Trans. B.*, vol. 36B, s. 453–461, 2005.
- [53] J.H. Park, I.H. Jung, H.G. Lee, „Dissolution Behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO inclusions in the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> Slags: Formation of ring–like structure of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> around MgO inclusions”, *ISIJ Int.*, vol. 46, nr 11, s. 1626–1634, 2006.
- [54] M. Allibert, H. Gaye, J. Geiseler, “Slag Atlas”, 2 edycja. Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, Germany, 1995.
- [55] M. A. Tayeb, A. N. Assis, S. Sridhar, R. J. Fruehan, “MgO Solubility in Steelmaking Slags,” *Metall. Mater. Trans. B.*, vol. 46, nr 3, s. 1112–1114, 2015.
- [56] L. Řeháčková, S. Rosypalová, R. Dudek, J. Kukutschová, J. Dobrovská, “Effect of CaO/SiO<sub>2</sub> ratio on viscosity and structure of slag”, *Metabk*, vol. 54, nr 3, pp. 455–458, 2015.
- [57] Y. Chen, G. A. Brooks, S. A. Nightingale, “Slag line dissolution of MgO refractory”, *Can. Metall. Q.*, vol. 44, nr 3, s. 323-330, 2005.
- [58] S. E. Gass, P. G. Galliano, A. G. Tomba Martinez, “Impact of preheating on the mechanical performance of different MgO-C bricks—Intermediate temperature range”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, nr 6, s. 3769–3781, 2021.
- [59] O. Volkova, B. Sahebkar, J. Hubalkova, C. G. Aneziris, P. R. Scheller, “Ladle heating procedure and its influence on the MgO-C–oxidation”, *Mater. Manuf. Processes.*, vol. 23, nr 8, s. 758–763, 2008.

- [60] S. Samadi, S. Jin, D. Gruber, H. Harmuth, “Thermomechanical finite element modeling of steel ladle containing alumina spinel refractory lining”, *Finite Elem. Anal. Des.*, vol. 206, 103762, 2022.
- [61] A. S. Grigoriev, S. V. Danilchenko, A. V. Zabolotsky, A. Migashkin, M. Turchin, V. Khadyev, “Features of the Fracture of Refractory Linings Depending on the Equipment Size”, *Refract. Ind. Ceram.*, vol. 63, nr 6, s. 585–592, 2023.
- [62] E. R. Benavidez, E. Brandaleze, Y. S. Lagorio, S. Gass, A. Martinez, “Thermal and mechanical properties of commercial MgO-C bricks”, *Rev.Mater.*, vol. 20, nr 3, s. 571–579, 2015.
- [63] W. Da Silveira, G. Falk, “Functionalized cellular carbon–MgO composites: From interface processing to thermal shock resistant low–carbon MgO-C refractories”, *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, nr 3, s. 301–308, 2014.
- [64] T. Zhu, Y. Li, S. Sang, “Heightening mechanical properties and thermal shock resistance of low–carbon magnesia–graphite refractories through the catalytic formation of nanocarbons and ceramic bonding phases”, *J. Alloys Compd*, vol. 783, s. 990–1000, 2019.
- [65] Q. Chen, Y. Li, T. Zhu, Y. Xu, Y. Li, X. Wang, “Improved thermal shock resistance of MgO-C refractories with addition of calcium magnesium aluminate (CMA) aggregates”, *Ceram. Int.*, vol. 48, nr 2, s. 2500–2509, 2022.
- [66] W. Li, Q. Zhen, R. Li, S. Zhang, “Impact of in–situ SiC whisker growth on MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–C unfired refractories,” *Ceram. Int.*, vol. 50, nr 5, s. 7682-7690, 2024.
- [67] L. Li, G. S. Tang, Z. Y. He, K. Liu, X. Peng, “Influences of Black Carbon Addition on Mechanical Performance of Low–Carbon MgO-C Composite”, *J. Iron. Steel Res. Int.*, vol. 17, nr 12, s. 75–78, 2010.
- [68] T. Zhu, Y. Li, S. Sang, Z. Xie, “Mechanical behavior and thermal shock resistance of MgO-C refractories: Influence of graphite content,” *Ceram. Int.*, vol. 43, nr 9, s. 7177–7183, 2017.
- [69] M. Bag, S. Adak, R. Sarkar, “Study on low carbon containing MgO-C refractory: Use of nano carbon,” *Ceram Int.*, vol. 38, nr 3, s. 2339–2346, 2012.
- [70] T. Zhu, Y. Li, S. Sang, Z. Xie, “Improved thermal shock resistance of magnesia–graphite refractories by the addition of MgO-C pellets”, *Mater. Des.*, vol. 124, s. 16–23, 2017.

- [71] D. P. H. Hasselman, “Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, nr 11, s. 600–604, 1969.
- [72] T. Volkov–Husovic, R. Jancic, K. Raic, “Relationship between mechanical characteristics and relationship between mechanical characteristics and thermal shock stability of refractories”, *Materiały Konferencyjne: 3rd BMC Ohrd, Macedonia*, 2003.
- [73] W. D. Kingery, “Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramic Materials.” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 38, nr 1, s. 3–15, 1955.
- [74] E. Brochen, S. Clasen, E. Dahlem, Chr. Dannert, “Determination of the thermal Shcock Resistance of Refractories”, *Refarctories WorldForum: Manuf. Perform. High. Temp. Mater.*, vol.8, nr 1, 2015.
- [75] L. Teng, “Refractory Corrosion During Steelmaking Operations”, *Treatise on Process Metallurgy*, vol. 2, s. 283–303, 2013.
- [76] S. Bharati, S. Bharati, R. Kishore, S. Biswas, A. R. Pal, “Effect of refractory quality on glaze formation mechanism in steel ladle metal zone”, *Materiały Konferencyjne: IREFCON – International Refractories Congress*, styczeń 2014, Kolkata, Indie. Dostęp online 05.05.2024: <https://www.researchgate.net/publication/282664930>
- [77] P. Tassot, A. Pavony, T. Schemmel, P. Sobarzo, “Evolution of the steel ladle refractories lining in last decade”, *Materiały Konferencyjne: 47th Seminario de Aciara – International, ABM Week*, Wrzesień 2016, Rio de Janeiro, Brazylia.
- [78] T. Matsui, N. Taki, “Refractory Technology of Ladle”, *Nippon Steel Technical Report*, nr 125, 2020.
- [79] M.F. Santos, M. Henrique Moreira, M.G.G. Campos, P. Ivo Batistel Galiote Brossi Pelissari, R. Afonso Angélico, E.Y. Sako, V. C. Pandolfelli, “Steel ladle energy savings by refractory lining design”, *Materiały Konferencyjne: UNITECR 2017*, Santiago, Chile, 26–29 Września, 2017.
- [80] G. Snigdha, B. N. Bharath, N. N. Viswanathan, “BOF process dynamics”, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Trans. Inst. Mining Metall.*, vol. 128, nr 1–2. s. 17–33, 2019.
- [81] H. Jansen, “MgO-C bricks for BOF linings,” *Ironmaking and Steelmaking*, vol. 34, s. 384–388, 2007.

- [82] B. Deo, “Wear and Dissolution of MgO-C Refractory Lining in Belly and Top Cone Regions of BOF Vessel”, *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 70, nr 8, s. 1965–1971, 2017.
- [83] J. Demeter, B. Buľko, P. Demeter, M. Hrubovcakova, “Evaluation of Factors Affecting the MgO-C Refractory Lining Degradation in a Basic Oxygen Furnace”, *Appl. Sci.*, vol. 13, s. 22, 12473, 2023.
- [84] Y. Dai, J. Li, W. Yan, C. Shi, “Corrosion mechanism and protection of BOF refractory for high silicon hot metal steelmaking process,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, nr 3, s. 4292–4308, 2020.
- [85] C. Pagliosa, C. Resende, A. P. D. Luz, V.C. Pandolfelli, “Designing stronger and tougher MgO-C bricks for basic oxygen furnace (BOF)”, *Refractories Worldforum*, vol. 9, nr 1, 2017.
- [86] P. Quirnbach, A. Sax, “Laboratory Testing Methods up to 1600 °C”, w: *Corrosion of Refractories: Testing and Characterization Methods*, Baden–Baden: Goller–Verlag s. 1–22, 2019.
- [87] C. Reynaert, E. Śniezek, J. Szczerba, “Corrosion tests for refractory materials intended for the steel industry – A review”, *Ceram. – Silik.*, vol. 64, nr 3, s. 278–288, 2020.
- [88] V. Muñoz, P. G. Galliano, E. Brandaleze, A. T. Martinez, “Chemical wear of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO-C bricks by air and basic slag”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, nr 5, s. 1621–1635, 2015.
- [89] T. Bahtli, D. Y. Hopa, V. M. Bostanci, N. Ulvan, S. Yasti, “Corrosion behaviours of MgO-C refractories: Incorporation of graphite or pyrolytic carbon black as a carbon source”, *Ceram. Int.*, vol. 44, nr 6, s. 6780–6785, 2018.
- [90] E. Benavidez, E. Brandaleze, L. Musante, P. Galliano, “Corrosion Study of MgO-C Bricks in Contact with a Steelmaking Slag”, *Procedia Mater. Sci.*, vol. 8, s. 228–235, 2015.
- [91] B. Han, Ch. Wang, Q. Yang, K. Changmin, F. Chen, N. Li, “Corrosive Interaction Between MgO-C Refractories and Vanadium Recovery Slag”, *Interceram - Int. Ceram. Rev.*, vol. 63, s. 99–103, 2014.
- [92] M. Chen, S. Gao, L. Xu, N. Wang, “High temperature mechanical and corrosion resistance of Fe-containing MgO-C refractory in oxidizing atmosphere”, *Ceram. Int.*, vol. 45, nr 16, s. 21023–21028, 2019.

- [93] V. Muñoz, S. Camelli, A. G. Tomba Martinez, “Slag corrosion of alumina–magnesia–carbon refractory bricks: Experimental data and thermodynamic simulation”, *Ceram. Int.*, vol. 43, nr 5, s. 4562–4569, 2017.
- [94] R. Telle, T. Tonnesen, L. Loison, W. Reichert, F. Baas, F. Firsbach, J. Rezende, D. Senk, “Comparison of Refractory Microstructures after Finger Tests Performed in Blast Furnace” *Materiały Konferencyjne: 60. International Colloquium on Refractories, Aachen, 2017*. Dostęp online 06.06.2024: <https://www.researchgate.net/publication/322887658>
- [95] S. Jansson, V. Brabie, P. Jönsson, “Corrosion mechanism of commercial doloma refractories in contact with CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–MgO slag,” *Ironmaking and Steelmaking*, vol. 35, nr 2, s. 99–107, 2008.
- [96] A. Yehorov, G. Ma, O. Volkova, “Interaction between MgO–C–bricks and ladle slag with a 1:1 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio and varying SiO<sub>2</sub> content,” *Ceram. Int.*, vol. 47, nr 8, s. 11677–11686, 2021.
- [97] M. Guo, K.C. Mills, K. Bain, “Interaction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–rich slag with MgO–C refractories during VOD refining–MgO and spinel layer formation at the slag/refractory interface”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, nr 6, s. 1053–1060, 2009.
- [98] J. Goriupp, A. Rief, and J. Schenk, “Quantifying of a dynamic refractory wear test setup for MgO–C products,” *BHM Berg– und Hüttenmännische Monatshefte*, vol. 157, nr 8–9, s. 340–344, 2012.
- [99] C. W. Andrés, M. N. Moliné, S. Camelli, A. G. Martinez, “Slag corrosion of alumina–magnesia–carbon refractory bricks by different approaches”, *Ceram. Int.*, vol. 46, nr 15, s. 24495–24503, 2020.
- [100] Z. Yan, Z. Deng, M. Zhu, “Degradation Behavior of MgO Refractory by BOF Slags Containing Calcium Chloride”, *Metall. Mater. Trans. B.*, vol. 53, s. 3115–3123, 2022.
- [101] J. Heo, J. H. Park, “Effect of temperature on the slag/refractory interfacial reaction with directed reduced iron (DRI) addition in an electric arc furnace (EAF) process: Diffusional growth of magnesiowüstite layer by Boltzmann–Matano analysis”, *Ceram. Int.*, vol. 48, nr 12, s. 17217–17224, 2022.
- [102] J. S. Han, J. G. Kang, J. H. Shin, Y. Chung, J. H. Park, “Influence of CaF<sub>2</sub> in calcium aluminate–based slag on the degradation of magnesia refractory”, *Ceram. Int.*, vol. 44, nr 11, s. 13197–13204, 2018.

- [103] J. S. Han, J. H. Heo, J. H. Park, “Interfacial reaction between magnesia refractory and FeO–rich slag: Formation of magnesiowüstite layer” *Ceram. Int.*, vol. 45, nr 8, s. 10481–10491, 2019.
- [104] Y. Liu, Q. Wang, G. Li, J. Zhang, W. Yan, A. Huang, “Role of graphite on the corrosion resistance improvement of MgO–C bricks to MnO–rich slag”, *Ceram. Int.*, vol. 46, nr 6, s. 7517–7522, 2020.
- [105] A. P. Luz, F. C. Leite, M. A. M. Brito, V.C. Pandolfelli, “Slag conditioning effects on MgO–C refractory corrosion performance”, *Ceram. Int.*, vol. 39, nr 7, s. 7507–7515, Sep. 2013.
- [106] Y.–C. Ko, “Role of spinel composition in the slag resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–spinel and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO castables”, *Ceram. Int.*, vol. 28, nr 7, s. 805–810, 2002.
- [107] A. N. Smirnov, G. G. Nemsadze, K. N. Sharandin, A. F. Tonkushin, D. V. Ryabyi, A. Y. Lizun, “Rotary Furnace for Comparative Evaluation of Heating Unit Refractory Object Erosion Resistance”, *Refract. Ind. Ceram.*, vol. 59, nr 2, s. 227–230, 2018.
- [108] W. Guo, T. Zhu, X. Zhao, Y. Li, Q. Chen, X. Fu, Y. Xu, Y. Dai, W. Yan, “Improved slag corrosion resistance of MgO–C refractories with calcium magnesium aluminate aggregate and silicon carbide: Corrosion behavior and thermodynamic simulation,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 44, nr 1, s. 496–509, 2024.
- [109] C. Wöhrmeyer, S. Gao, Z. Ping, Ch. Parr, Ch. Aneziris, P. Gehre, “Corrosion Mechanism of MgO–CMA–C Ladle Brick with High Service Life,” *Steel Res. Int.*, vol. 91, nr 2, 1900436, 2020.
- [110] J. Myung, Y. Chung, “Degradation Behavior of MgO–C in Contact With Liquid Steel Without/With Ar Blowing,” *Metall. Mater. Trans. B.*, vol. 55, nr 1, s. 83–91, 2023.
- [111] S. H. Heo, K. Lee, Y. Chung, “Reactive wetting phenomena of MgO–C refractories in contact with CaO–SiO<sub>2</sub> slag”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, vol. 22, nr 3, s. 870–875, 2012.
- [112] Y. Lao, G. Li, Y. Gao, Ch. Yuan, “Wetting and corrosion behavior of MgO substrates by CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–(MgO) molten slags”, *Ceram. Int.*, vol. 48, nr 10, s. 14799–14812, 2022.
- [113] Z. Liu, L. Yuan, E. Jin, X. Yang, J. Yu, “Wetting, spreading and corrosion behavior of molten slag on dense MgO and MgO–C refractory”, *Ceram. Int.*, vol. 45, nr 1, s. 718–724, 2019.

- [114] J. Liu, H. Sheng, X. Yang, Z. He, X. Hou, “Research on the Wetting and Corrosion Behavior Between Converter Slag with Different Alkalinity and MgO-C Refractories”, *Oxid. Met.*, vol. 97, nr 1–2, s. 157–166, 2022.
- [115] R. qiang Bai, S. yang Liu, F. xiong Mao, Yuan-yuan Zhang, X. Yang, Zhi-yun He, “Wetting and corrosion behavior between magnesia–carbon refractory and converter slags with different MgO contents”, *J. Iron. Steel Res. Int.*, vol. 29, nr 7, s. 1073–1079, 2022.
- [116] I. Hwang, Y. Chung, “Physical and Chemical Wetting Behavior Between MgO-C and Liquid Slag With Varying Slag Composition”, *Metall. Mater. Trans. B.*, vol. 54, nr 6, s. 2881–2888, 2023.
- [117] S. Jeon, J. Myung, Y. Chung, “Initial Wetting Phenomena of MgO–SiO<sub>2</sub> Liquid Slag on MgO-C Refractories”, *Metall. Mater. Trans. B.*, vol. 54, nr 1, s. 34–42, 2023.
- [118] S. Lee, Y. Chung, “The effect of C content in MgO-C on dissolution behavior in CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag”, *Ceram. Int.*, vol. 48, nr 18, s. 26984–26991, 2022.
- [119] Z. Liu, J. Yu, L. Yuan, “The effect of applied voltage on the corrosion resistance of MgO-C refractories”, *J. Mater. Sci.*, vol. 54, nr 1, s. 265–273, 2019.
- [120] Z. Liu, J. Yu, X. Yang, X. Hou, W. Dai, “Synthesis of yttria precursor nano–powders using a symmetrical alternating current assisted precipitation method”, *Ceram. Int.*, vol. 43, nr 11, s. 8531–8533, 2017.
- [121] S. Riaz, K. C. Mills, K. Bain, “Experimental examination of slag/refractory interface,” *Ironmaking and Steelmaking*, vol. 29, nr 2, s. 107–113, 2002.
- [122] R. Steiner, G. Lammer, C. Spiel, Ch. Jandl, “Refractories 4.0,” *BHM Berg– und Hüttenmännische Monatshefte*, vol. 162, nr 11, s. 514–520, 2017.
- [123] B. Ślusarczyk, “Industry 4.0 – Are we ready?”, *Pol. J. Manag. Stud.*, vol. 17, nr 1, s. 232–248, 2018.
- [124] P. Rajendra, A. Girisha, T. Gunavardhana Naidu, “Advancement of machine learning in materials science,” *Mater. Today Proc.*, vol. 62, s. 5503–5507, 2022.
- [125] D.R.–J.G Rydning, J. Reinsel, J. Gantz, „The Digitization of the World from Edge to Core”; International Data Corporation: Framingham, MA, USA, 2018.

- [126] T. A. Branca, B. Fornai, V. Colla, M. Murri, E. Streppa, A. Schroder, “The challenge of digitalization in the steel sector”, *Metals*, vol. 10, nr 2, 288, 2020.
- [127] B. Gajdzik, R. Wolniak, “Transitioning of steel producers to the steelworks 4.0 – literature review with case studies,” *Energies*, vol. 14, nr 14, 4109, 2021.
- [128] G. Pilia, “Machine learning in materials science: From explainable predictions to autonomous design”, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 193, 110360, 2021.
- [129] Tanya Tiwari, Tanuj Tiwari, S. Tiwari, “How Artificial Intelligence, Machine Learning and Deep Learning are Radically Different?”, *Int. J. Adv. Res. Comput. Sci. Soft. Eng.*, vol. 8, nr 2, 2018.
- [130] D. Wankhede, “Artificial Intelligence and its Subsets: Machine Learning and its Algorithms, Deep Learning, and their Future Trends”, *J. emerg. technol. innov. Res.*, vol. 9, nr 5, s. 112–117, 2022.
- [131] I. H. Sarker, “Machine Learning: Algorithms, Real–World Applications and Research Directions”, *SN Comput. Sci.*, vol. 2, nr 3, 2021.
- [132] R. Pugliese, S. Regondi, R. Marini, “Machine learning–based approach: Global trends, research directions, and regulatory standpoints”, *Data Sci. Manage.*, vol. 4, s. 19–29. 2021.
- [133] N. Jain, R. Kumar, “A Review on Machine Learning & It’s Algorithms”, *IJSCE*, vol. 12, nr 5, s. 1–5, 2022.
- [134] J. F. Rodrigues, L. Florea, M. C. F. de Oliveira i inne, “Big data and machine learning for materials science”, *Discov. Mater.*, vol. 1, nr 12, 2021.
- [135] S. Tufail, H. Riggs, M. Tariq, A. Sarwat, “Advancements and Challenges in Machine Learning: A Comprehensive Review of Models, Libraries, Applications, and Algorithms”, *Electronics*, vol. 12, nr 8, 1789, 2023.
- [136] R. J. Woodman, A. A. Mangoni, “A comprehensive review of machine learning algorithms and their application in geriatric medicine: present and future”, *Aging Clin. Exp. Res.*, vol. 35, nr 11, s. 2363–2397, 2023.
- [137] R. H. Jhaveri, A. Revathi, K. Ramana, R. Raut, R. Dhanaraj, “A Review on Machine Learning Strategies for Real–World Engineering Applications”, *Mobile Inf. Syst.*, 2022.

- [138] Z. Ali Nemati, P. Moetakef, “Investigation of graphite oxidation kinetics in MgO-C composite via artificial neural network approach”, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 39, nr 4, s. 723–728, 2007.
- [139] A. Nemati, E. Nemati, “Oxygen diffusion mechanism in MgO-C composites: An artificial neural network approach”, *Model Simul. Mat. Sci. Eng.*, vol. 20, nr 1, 2012.
- [140] M. Mazloom, H. Sarpoolaky, H. R. Savabieh, “Use of neural networks to optimize graphite content in magnesia–graphite refractories”, *Refract. Ind. Ceram.*, vol. 53, s. 193–198, 2012.
- [141] S. Akkurt, “Prediction of the slag corrosion of MgO-C ladle refractories by the use of artificial neural networks”, *Key Eng. Mater.*, s. 1727–1730, 2004.
- [142] A. Hou, S. Jin, H. Harmuth, D. Gruber, “Thermal and Thermomechanical Responses Prediction of a Steel Ladle Using a Back–Propagation Artificial Neural Network Combining Multiple Orthogonal Arrays”, *Steel Res. Int.*, vol. 90, nr 7, 1900116, 2019.
- [143] A. Hou, S. Jin, D. Gruber, H. Harmuth, “Influence of variation/response space complexity and variable completeness on BP–ANN model establishment: Case study of steel ladle lining”, *Appl. Sci.*, vol. 9, nr 14, 2835, 2019.
- [144] A. Hou, S. Jin, D. Gruber, H. Harmuth, “Modelling of a steel ladle and prediction of its thermomechanical behavior by finite element simulation together with artificial neural network approaches”, dostęp online 04.06.2024: <https://www.researchgate.net/publication/334304593>
- [145] R. A. A. Borges, N. P. Antoniassi, L. E. Klotz, C. Carneiro, G. Lenz e Silva, “A Statistical and Self–Organizing Maps (SOM) Comparative Study on the Wear and Performance of MgO-C Resin Bonded Refractories Used on the Slag Line of Ladles of a Basic Oxygen Steelmaking Plant”, *Metall. Mater. Trans. B.*, vol. 53, nr 5, s. 2852–2866, 2022.
- [146] D. Jančar, M. Machů, M. Velička, P. Tvardek, L. Kocian, J. Vicek, “Use of Neural Networks for Lifetime Analysis of Teeming Ladles”, *Materials*, vol. 15, nr 22, 8234, 2022.
- [147] V. A. Yemelyanov, N. Y. Yemelyanova, A. A. Nedelkin, M. V. Zarudnaya, “Neural network to diagnose lining condition”, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 327, nr 2, 2018.
- [148] W. Zelik, R. Lech, S. Sado, A. Labuz, A. Lasota, S. Lis, “Modelling the Wear of MC 98/15 Refractory Material in the Slag Spout Zone of an Oxygen Converter with the Use of Artificial Neural Networks”, *J. Ceram. Sci. Technol.*, vol. 11, nr 2, s. 81–90, 2020.

- [149] S. Sado, W. Zelik, R. Lech, “Use of Machine Learning for modelling the wear of MgO-C refractories in Basic Oxygen Furnace,” *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 23, nr 4, s. 421–429, 2022.
- [150] S. Sado, I. Jastrzębska, W. Zelik, J. Szczerba, “Current State of Application of Machine Learning for Investigation of MgO-C Refractories: A Review”, *Materials*, vol. 16, nr 23, 2023.
- [151] S. Sado, “Method of raw materials selection for production of the MgO-C bricks of comparable properties using PCA and K-medoids”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol.21, nr 2, s.1242–1258, 2023.
- [152] S. Sado, I. Jastrzębska, W. Zelik, J. Szczerba, „Self-Organizing Maps as a tool to assess possible substitution of fused by sintered MgO aggregates in MgO-C refractories”, *Ceram. Int.*, vol 50, nr 9 Part A, s. 14996–15012, 2024.
- [153] K. Moritz, N. Brachhold, F. Küster, S. Dudczig, T. Schemmel, Ch. Aneziris, “Studies on the use of two different magnesia-carbon recyclates as secondary raw material for MgO-C refractories”, *Open Ceram.*, vol. 15, 100426, 2023.
- [154] M. Ludwig, E. Śnieżek, I. Jastrzębska, R. Prorok, M. Sułkowski, Cz. Goławski, C. Fisher, K. Wojteczko, J. Szczerba, “Recycled magnesia-carbon aggregate as the component of new type of MgO-C refractories”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 272, 121912, 2021.
- [155] K. Moritz, F. Kerber, S. Dudczig, G. Schmidt, T. Schemmel, M. Schwartz, H. Jansen, Ch. Aneziris, “Recyclate-containing magnesia-carbon refractories – Influence on the non-metallic inclusions in steel”, *Open Ceram.*, vol. 16, 100450, 2023.
- [156] T. M. J. Stadtmüller, E. Storti, N. Brachhold, A. Lauermannova, O. Jankovsky, T. Schemmel, J. Hubalkova, P. Gehre, Ch. Aneziris, “MgO-C refractories based on refractory recyclates and environmentally friendly binders,” *Open Ceram.*, vol. 16, 100469 2023.
- [157] K.-S. Kwong, J. P. Bennett, “Recycling practices of spent MgO-C refractories,” *JMMCE*, vol. 1, nr 2, s. 69–78, 2002.
- [158] L. Zhao, H. Dong, J. Tang, J. Cai, “Cold energy utilization of liquefied natural gas for capturing carbon dioxide in the flue gas from the magnesite processing industry”, *Energy*, vol. 105, s. 45–56, 2016.
- [159] J. An, Y. Li, R. S. Middleton, “Reducing energy consumption and carbon emissions of magnesia refractory products: A life-cycle perspective”, *J. Clean. Prod.*, vol. 182, s. 363–371, 2018.

- [160] J. An, X. Xue, “Life–cycle carbon footprint analysis of magnesia products,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 119, s. 4–11, 2017.
- [161] J. E. Funk, D. R. Dinger, „*Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions*”, Springer US, 1994.
- [162] J. Szczerba, Z. Pedzich, M. Nikiel, D. Kapuścińska, “Influence of raw materials morphology on properties of magnesia–spinel refractories”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, nr 2–3, s. 1683–1689, 2007.
- [163] C. Fasching, D. Gruber, H. Harmuth, “Simulation of micro–crack formation in a magnesia spinel refractory during the production process”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, nr 16, s. 4593–4601, 2015.
- [164] S. S. Shapiro, M. B. Wilk, „An analysis of variance test for normality (complete samples)”, *Biometrika*, vol. 52, nr 2–3, s. 491–611, 1965.
- [165] R. L. Mason, R. F. Gunst, J. L. Hess, „Statistical Design and analysis of experiments with applications to engineering and science”, 2 edycja, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA 2003, s. 630–634, 717.
- [166] M. Walesiak, „Analiza regresji wielorakiej”, w: Statystyczna analiza danych z wykorzystaniem programu R, M. Walesiak, M. E. Gatnar, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012, s. 128–155.
- [167] W. H. Kruskal, W. A. Wallis, „Use of Ranks in One–Criterion Variance Analysis”, *J. Am. Stat. Assoc.*, vol. 470, nr 260, s. 583 – 621, 1952.
- [168] J. L. Devore, „Probability and statistics for engineering and the sciences”, 7 edycja, Thompson Brooks/Cole, Duxbury 2004, s. 618–620.
- [169] A. Łomnicki, „Wprowadzenie do statystyki dla przyrodników”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012, s. 166–169.
- [170] G.W. Brown, A. M. Mood, „On median tests for linear hypotheses”, *Proceedings of the Second Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*”, University of California Press, Berkeley, California 1951, s. 159–166.
- [171] A. M. „Introduction to the theory of statistics”, McGraw–Hill Inc., New York, USA 1974, s. 504–526.

- [172] J. H. Klotz, „A computational Approach to Statistics”, Department of Statistics, University of Wisconsin at Madison, USA 2004, s. 287–338.
- [173] I.T. Jolliffe, “Principal Component Analysis”, 2 edycja, Springer Series in Statistics, Springer–Verlag, 2002, New York, USA.
- [174] M. Leśkiewicz, M. Kaliszewski, Z. Mierczyk, M. Włodarski, “Porównanie liniowych metod PCA (Principal Component Analysis) i LDA (Linear Discriminant Analysis) zastosowanych do klasyfikacji matryc wzbudzeniowo – emisyjnych wybranych grup substancji biologicznych”, *Biuletyn WAT*, tom. LXV, nr 1, s. 15–31, 2016.
- [175] A. Tharwat, “Principal Component Analysis – A Tutorial”, *Int. J. Appl. Pattern Recognit.*, vol.3, nr 3, s. 197–240.
- [176] T. Hastie, R. Tibshirani, J. Friedman, “The Elements of Statistical Learning. Data Mining, Inference, and Prediction”, 2 edycja, Springer Series in Statistics, New York, 2001.
- [177] A. Król–Nowak, K. Kotarba, “Podstawy uczenia maszynowego”, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2022.
- [178] W. Roman, “Wykorzystanie algorytmu PAM do grupowania najważniejszych gospodarek światowych ze względu na zużycie energii”, *Roczniki Kolegium Analiz Ekonomicznych, Szkoła Główna Handlowa*, s.151–163, 2015.
- [179] M. Maechler, “Methods for cluster analysis”, dostęp online 10.06.2024: <https://svn.r-project.org/R-packages/trunk/cluster/>
- [180] A. Izenman, “Modern Multivariate Statistical Techniques. Regression, Classification, and Manifold Learning”, Springer Texts in Statistics, New York, 2006.
- [181] A. Kassambra, “Practical Guide to Cluster Analysis in R. Unsupervised Machine Learning”, STHDA, publikacja online, 2017.
- [182] T. Kohonen, “Self–Organizing Maps”, 3 edycja, Springer–Verlag, Berlin–Heidelberg, Niemcy, 2001.
- [183] R. Domaradzki, “Zastosowanie sieci neuronowych do generowania strategii decyzyjnych (inwestycyjnych) na przykładzie Giełdy Papierów Wartościowych”, *Rozprawa Doktorska, AGH WEIAiE*, Kraków, 2007.

- [184] M. Lasek, A. Myzik, “Sieci Neuronowe Kohonena w przeprowadzaniu analiz danych: próba wykorzystania w eksploracji danych dotyczących jednostek terytorialnych”, *Problemy Zarządzania*, t. 10, nr 3, s. 124–147, 2012.
- [185] P. A. Estevez, J.C. Principe, P. Zegers, “Advances in Self-Organizing Maps”, *Proceedings of 9<sup>th</sup> International Workshop, WSOM 2012*, Santiago Chile, 2012.
- [186] R. Zhang, Y. Wang, X. Zhao, J. Jia, Ch. Liu, Y. Min, “Structure and Viscosity of Molten CaO–SiO<sub>2</sub>–Fe<sub>x</sub>O Slag During the Early Period of Basic Oxygen Steelmaking”, *Metall. Mater. Trans. B.*, vol. 51, nr 5, s. 2021–2029, 2020.
- [187] X. Xing, Z. Pang, C. Mo, S. Wang, and J. Ju, “Effect of MgO and BaO on viscosity and structure of blast furnace slag,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 530, nr 15, 2020.