

# POUŽITÍ BEZCEMENTOVÝCH KORUNDOVÝCH ŽÁROBETONŮ SE SPINELOVOU VAZBOU V OCELÁŘSTVÍ

L. Rybák, J. Pešek  
Z. Šūs, J. Červeň

ŽÁROHMOTY, spol s r.o. Třemošná  
Železářny Hrádek

## Abstrakt

Mezi materiály, které nacházejí stále větší uplatnění v náročných podmínkách ocelářských technologií patří korundové žárobetony se spinelovou vazbou. Tento příspěvek shrnuje dosavadní výsledky vývoje dvou typů žárobetonů se spinelovou vazbou, a to žárobetonu bezcementového vibrolitního pro monolitické vyzdívky a žárobetonu samotekoucího, který je určen převážně pro opravy původních vyzdívek. Jsou uvedeny technické parametry výrobků a také základní informace o provozních aplikacích v elektroocelárnách.

Výsledky provozních aplikací potvrzují předpoklady zvýšené výdržnosti vyzdívek a snížení měrných spotřeb a výrobních nákladů u spotřebitelů.

## 1. Úvod

Metalurgický průmysl je dlouhodobě největším a nejnáročnějším odběratelem žárovzdorných materiálů. Moderní ocelářské technologie vyžadují stále kvalitnější vyzdívkové materiály, které zaručují nízké měrné spotřeby a také kvalitní ocel bez nečistot a vměstků z vyzdívek. Tyto náročné provozní podmínky staví před výrobcem žárovzdorných materiálů řadu úkolů, jejichž řešení musí směřovat ke spolehlivosti a dostatečné životnosti vyzdívek pecních agregátů a také agregátů pro mimopecní zpracování oceli v extrémních podmínkách vysokých teplot v kontaktu s roztaveným kovem a struskou, změnami teplot a v neposlední řadě také ke snižování měrných spotřeb a výrobních nákladů.

Mezi materiály, které nacházejí stále větší uplatnění v ocelářství patří korundové žárobetony se spinelovou hořečnato-hlinitou vazbou ( MA spinel ). Tyto výrobky vykazují výrazně vyšší odolnost vůči působení tavenině kovu a strusky a také vyšší odolnost ke změnám teplot než kvalitní vysocehlinité žárobetony a některé ostatní materiály. Diskutované materiály však nejsou univerzální, nelze je použít na všechny typy pecních agregátů a další navazující technologie zpracování oceli.

Poslední výzkumy a provozní praxe ukazují, že optimálním materiálem pro vybrané druhy agregátů bude s největší pravděpodobností velmi čistý bezcementový korundový žárobeton se spinelem „ in situ “ – vznikající reakcí jemně mletých MgO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> během prvního ohřevu. Přímou reakcí vzniklý MA spinel je jemně a rovnoměrně rozptýlen, tvoří jakousi síťovitou strukturu a je pevně vázán na zrna korundu.

Snižování penetrace a korozivního působení roztavené strusky a oceli je zapříčiněno snižující se pórovitostí matrixu při vyšší teplotě. Snižuje se velikost pórů, neboť dochází k prorůstání spinelových krystalů do mezizrnných prostor, což vede také k růstu objemové hmotnosti.

Všeobecně je požadována ocel co nejvyšší čistoty s co nejnižším výskytem exogenních vměstků. Nejsou proto vhodné materiály na bázi CaO, SiO<sub>2</sub>, apod. Přítomnost CaO z hydraulické vazby není žádoucí, stejně tak vyšší obsah SiO<sub>2</sub> pocházející např. z mikrosiliky. Mikrosilika snižuje pórovitost, zvyšuje pevnosti monolitu a příznivě působí na množství rozdělovací vody, na druhé straně je příčinou vzniku nízkotavitelných eutektik, které snižují teplotu použití někdy až pod úroveň požadovanou metalurgickými provozny. Musí být tedy nalezen určitý kompromis při aplikaci této komponenty do žárobetonových směsí.

## 2. Experimentální část

Ve výrobním programu společnosti ŽÁROHMOTY existuje skupina materiálů MALCAST, což jsou korundové žárobetony s velmi nízkým obsahem cementu ( ULCC ) s MA spinelem pro aplikaci vibrolitím i gravitačním litím bez vibrace. Společnost zabezpečovala pro několik oceláren tyto žárobetony pro monolitické vyzdívky a opravy púd licích a rafinačních pánví. Jako prefabrikáty byly pro pánve z uvedených materiálů vyráběny výtokové a usazovací kameny a také odpichové žlaby EOP. Provozní zkušenosti ukázaly potřebu dalšího zlepšení parametrů, a proto byly nové výzkumné práce

zaměřeny na doplnění sortimentu vývojem bezcementového žárobetonu ( NCC ) s MA spinelem „in situ“ pro aplikaci vibrolitím a na zlepšení parametrů žárobetonů samotekoucích s velmi nízkým obsahem cementu ( ULCC ) s MA spinelem „in situ“ a přísadkou spinelu syntetického.

V průběhu prací museli autoři řešit mimo jiného i problematiku hydratace MgO na brucit [ Mg(OH)<sub>2</sub> ] spojenou s objemovou expanzí, která se může projevit až popraskáním díla během temperace a také reologické chování žárobetonové směsi. Díky použití vhodných jemných aditiv a dalších přísad se podařilo upravit povrch zrn MgO tak, že tvorba brucitu byla minimalizována.

## 2.1. Surovinové vstupy a příprava zkušebních vzorků

Jako základní kamenivo byl zvolen korund, jako matrix poté směs reaktivních oxidů hlinitých, mikrosiliky, jemně mletého MgO, syntetického spinelu, vysocehlinitého cementu a také dalších aditiv včetně přísadky polypropylenových vláken pro snížení nebezpečí destrukce v oblasti nízkých teplot. Pro regulaci doby tuhnutí byly použity vhodné akcelerátory, popř. retardéry.

## 2.2. Příprava vzorků a testování vibrolicího NCC s MA spinelem

U bezcementových žárobetonů připouští norma ČSN EN 1402-1 obsah max. 0,2 % hmot. CaO, což by umožnilo použít cca 0,7 % hmot. vysocehlinitého cementu, v našem případě však nebyla použita žádná standardní hydraulická vazba. Vývoj byl proto zaměřen na ověření speciálních aditiv, která zaručí vedle chemické čistoty také potřebné fyzikální vlastnosti včetně dostatečné mechanické pevnosti po vysušení.

Vzorky o rozměrech 230 x 64 x 54 mm byly připraveny standardním způsobem dle ČSN EN 1402-5, vysušeny na teplotu 110°C a poté vypáleny v laboratorní peci na teploty 1000, 1200, 1400, 1600 a 1700°C vždy s výdrží 5 h na dané teplotě. Výsledky fyzikálních parametrů byly poté porovnány s parametry původního žárobetonu s velmi nízkým obsahem cementu s „in situ“ spinelem. Tabulka č. 1 udává základní fyzikální parametry původního žárobetonu ( ULCC ) a tabulka č. 2 poté parametry testovaného žárobetonu ( NCC ).

Tabulka č.1 Základní fyzikální parametry původního ULCC s MA spinelem „in situ“

Parametr	Rozměr	110°C	1000°C	1200°C	1400°C	1600°C	1700°C
LZ	%	0	0,4	1,3	1,4	1,2	0,6
PZ	%	13,9	17,1	17,3	17,7	16,1	15,1
POH	MPa	5,9	10,3	20,0	26,5	32,6	41,3
PTL	MPa	32,6	54,2	75,8	108,5	135,1	172,9
OH	kg/m <sup>3</sup>	3,20	3,11	3,05	3,07	3,04	3,13

Tabulka č. 2 Základní fyzikální parametry testovaného NCC s MA spinelem „in situ“

Parametr	Rozměr	110°C	1000°C	1200°C	1400°C	1600°C	1700°C
LZ	%	0	-0,1	0,3	0,2	-0,2	-0,3
PZ	%	11,1	15,0	16,2	15,9	14,2	12,5
POH	MPa	8,0	10,4	18,2	26,4	29,7	37,4
PTL	MPa	81,5	93,2	99,8	142,3	171,8	200,5
OH	kg/m <sup>3</sup>	3,20	3,09	3,09	3,10	3,15	3,20

### 2.2.1. Hodnocení fyzikálních vlastností

Při hodnocení vybraných fyzikálních parametrů v závislosti na teplotě výpalu je možno konstatovat víceméně podobný průběh pro oba sledované druhy žárobetonů.

Jak je patrné z hodnot lineárních změn, tvorba spinelu z původních složek  $Al_2O_3$  a  $MgO$  probíhá převážně v rozmezí teplot 900 – 1200°C, doznívá patrně kolem teploty 1400°C, tedy při teplotách, které jsou pod uvažovanou teplotou použití. Nad teplotou 1400°C dochází ke snižování pórovitosti a určité sintraci materiálu, přičemž tyto hodnoty v oblasti vysokých teplot jsou víceméně neměnné a konečné. Nedochozí tedy k nadměrné tvorbě skelné fáze, což by se projevilo vysokou sintrací, lineárními změnami a také deformací těles.

U žárobetonu NCC je možno sledovat nižší změny OH, LZ a PZ než u ULCC. Na druhou stranu dochází ke strmějšímu růstu PTL, přičemž POH jsou víceméně srovnatelné od teploty 1000 °C. Mechanické pevnosti plynule stoupají s teplotou, relativně strmé křivky svědčí o rychlém vývinu spinelu a pravděpodobně optimálním množství skelné fáze, kterou je struktura zpevňována. Oba vzorky byly vzhledově bez vady, bez vytavenin a návarů.

Důležitým parametrem je PTL po vysušení, která je u NCC ve srovnání s ULCC cca trojnásobná a která dovoluje např. snazší manipulaci žárobetonových prefabrikátů o větší hmotnosti bez nebezpečí jejich poškození.

### 2.3. Příprava vzorků a testování samotekoucího ULCC s MA spinelem

U žárobetonů ULCC připouští norma ČSN EN 1402-1 max. 1 % hmot  $CaO$ , což umožňuje použít do 3 % hmot. vysocehlinitého cementu. Vývoj upraveného typu tohoto žárobetonu byl zaměřen na zlepšení konzistence a přilnavosti, neboť uvedené typy se převážně používají jako materiály opravárenské, kdy systémem „nekonečné vyzdívky“ jsou aplikovány na poškozené místo v síle cca 5 - 15 cm bez možnosti uložení vibrolitím.

Problematiku lepší konzistence, kterou lze stanovit jako míru roztékání dle ČSN EN 1402-4, nelze řešit pouze přidávkou rozdělovací vody, neboť by došlo ke zhoršení ostatních fyzikálních parametrů. Musel být tedy nalezen způsob, jak při stejném, nebo dokonce nižším množství rozdělovací vody zvýšit roztékání a současně zachovat ostatní fyzikální parametry. Tabulka č. 3 udává dosažené základní hodnoty původního typu (ULCC - P) a upraveného žárobetonu (ULCC - U)

Tabulka č. 3 Základní hodnoty původního (ULCC - P) a upraveného (ULCC - U) žárobetonu

Parametr	Rozměr	ULCC - P	ULCC - U	Poznámka
Roztékavost	%	105	120	forma 2, v = 80 mm
Rozdělovací voda	l/100 kg	5,5 – 6,5	5,5 – 6,5	6,3 l/100 kg u obou
Doba tuhnutí	minuty	90	120	

Vzorky pro stanovení fyzikálních vlastností rozměru 230 x 64 x 54 mm byly připraveny standardním způsobem dle ČSN EN 1402-5, vysušeny na teplotu 110 °C a poté vypáleny na teploty 1000, 1200, 1400, 1600 a 1700 °C s výdrží 5 h na dané teplotě. V tabulce č. 4 jsou uvedeny základní fyzikální parametry původního žárobetonu (ULCC – P) a v tabulce č. 5 poté upraveného žárobetonu (ULCC – U)

Tabulka č. 4 Základní fyzikální parametry původního žárobetonu (ULCC – P)

Parametr	Rozměr	110°C	1000°C	1200°C	1400°C	1600°C	1700°C
LZ	%	0	0,2	0,8	0,9	0,5	0,4
PZ	%	17,1	19,4	19,8	20,2	18,1	17,3
POH	MPa	4,2	12,5	15,6	17,6	22,3	31,6
PTL	MPa	30,3	47,0	64,1	96,5	127,8	162,3
OH	kg/m <sup>3</sup>	3,00	2,98	2,93	2,94	2,96	2,99

Tabulka č. 5 Základní fyzikální parametry upraveného žárobetonu (ULCC- U)

Parametr	Rozměr	110°C	1000°C	1200°C	1400°C	1600°C	1700°C
LZ	%	0	0,3	0,5	0,4	-0,1	-0,5

PZ	%	15,5	18,9	19,6	19,5	17,9	16,9
POH	MPa	4,8	10,5	13,6	16,8	20,1	28,7
PTL	MPa	55,2	71,5	82,6	97,5	118,6	141,9
OH	kg/m <sup>3</sup>	3,01	2,99	2,95	2,93	2,95	3,0

Přilnavost byla hodnocena nestandardním testem jako pevnost v ohybu, kdy zlomený vzorek vybraného korundového žárobetonu rozměru cca 115 x 64 x 54 mm byl doplněn původním a upraveným žárobetonem na rozměr 230 x 64 x 54 mm. Po vysušení na 110 °C a po výpalech na 800, 1200, 1400 a 1600°C s výdrží 5 h na dané teplotě byl poté sledován průběh pevnosti v ohybu v místě styku obou žárobetonů. Metodika je možná diskutabilní, protože pro toto stanovení by mohla být s jistými výhradami využita norma ČSN 73 25 77, kterou se stanovuje přilnavost malty. Zjištěná data jsou uvedena v tabulce č. 6.

Tabulka č. 6 Přilnavost stanovená jako pevnost v ohybu

Druh	Rozeř	110	1000	1200	1400	1600
ULCC - P	MPa	1,9	2,9	3,7	1,2	1,0
ULCC - U	MPa	3,5	3,9	3,9	1,6	1,2

### 2.3.1. Hodnocení fyzikálních vlastností

Úpravami se podařilo zvýšit roztékavost a prodloužit dobu tuhnutí, což může mít jistě vliv na dokonalejší zaplnění daného prostoru a také lepší napojování jednotlivých vrstev.

Základní fyzikální parametry nejsou zásadně odlišné, kromě LZ, kde u upraveného typu jsou při vysokých teplotách záporné hodnoty, což svědčí o vzniku skelné fáze. Došlo také ke snížení zdánlivé pórovitosti spojené s mírným objemovým nárůstem, podobný průběh je zaznamenán i u původního materiálu. Pevnosti v ohybu jsou víceméně totožné, pevnost v tlaku po vysušení je u upraveného typu cca dvojnásobná, od teploty 1600°C je však nižší než u druhu původního, ale stále dostatečná.

Z hodnot přilnavosti, stanovené jako pevnost v ohybu, vyplývá, že upravený typ má cca dvojnásobnou pevnost v ohybu při teplotě 110°C, při dalších teplotách se hodnoty postupně vyrovnávají a klesají. Toto lze vysvětlit poněkud rozdílnou hodnotou délkových změn, které působí v místě styku určité odtržení vrstev, a proto ohybové pevnosti nekopírují standardní průběh. Jak již bylo řečeno, test je nestandardní a je možno ho podrobit diskusi, nicméně svým způsobem prokázal vyšší přilnavost upraveného typu žárobetonu ULCC.

### 2.4. Testování odolnosti nově vyvinutých žárobetonů vůči tavenině kovu a strusek

Úvodem je nutno říci, že pro stanovení odolnosti vůči působení tavenině kovu a strusek neexistuje žádná platná česká, evropská ani mezinárodní norma. Byla proto vybrána statická kelímková zkouška, přičemž pro oba testy byly použity předem zhotovené kelímky připravené z testovaných materiálů, a to z upraveného žárobetonu s velmi nízkým obsahem cementu (ULCC – U) a nově vyvinutého bezcementového žárobetonu (NCC).

#### 2.4.1 Odolnost vůči tavenině strusek

Ze suchých směsí byly připraveny kelímky o průměru 45 a výšce 70 mm s otvorem hloubky 50 mm a průměru 25, resp. 20 mm postupem dle ENV 1402 – 5. Zkušební kelímky byly temperovány na 800 °C/5 h a po naplnění cca 15 g strusky byly vypáleny na teplotu 1500°C/5h. Po zchlazení a rozříznutí kelímku byla stanovena penetrace a korozivní působení strusek (mm). Pro test byly použity dvě ocelárenské strusky označené písmeny A a B a struska z výroby minerálního vlákna označena písmenem C. Průměrné chemické složení a typ strusek uvádí tabulka č. 7 a zjištěné parametry poté tabulka č. 8.

Tabulka č. 7 Průměrné chemické složení strusek (hmot. %)

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Alkálie	C/S	Struska
9,2	19,1	36,7	18,8	5,0	6,6	1,4	0,5	0,2	1,9	<b>A</b>
4,9	15,2	27,2	32,6	6,9	6,3	1,4	0,9	0,1	1,8	<b>B</b>
13,3	42,4	23,7	4,2	9,7	1,3	-	-	4,4	0,6	<b>C</b>

## 2.4.2. Odolnost vůči tavenině kovu

Kelímky o průměru 86 a výšce 120 mm a s otvorem průměru 58 a výšce 100 mm byly připraveny dle ČSN EN 1402-5, temperovány na 800°C/ 5 h a poté naplněny 1,4 kg ocelovým odpadem, který se svým složením blížil klasicky používané vsázce do EOP. Teplota roztaveného kovu ve zkušební peci „Heraeus“ se pohybovala v rozmezí 1620 – 1640 °C , doba expozice 2 h. Po ukončení testu byl kov odlit do kokilky a vychladlý kelímek podélně rozříznut a na řezu hodnocen stupeň penetrace a korozivní působení roztaveného kovu ( mm ) . Zjištěné hodnoty uvedeny v tabulce č. 8

Tabulka č. 8 Penetrace a působení taveniny kovu a strusek ( mm ) u nově vyvinutých žárobetonů

Typ žárobetonu	Penetrace ( mm )				Korozivní působení ( mm )			
	A	B	C	Ocel	A	B	C	Ocel
ULCC - U	2	7	10	2	0	0	3	0
NCC	1	3	3	1	0	0	1	0

## 2.4.3. Hodnocení odolnosti vůči tavenině kovu a strusek

Oba testované materiály vykazaly dobrou odolnost vůči působení taveniny ocelářských strusek. Přestože se bazicita strusek téměř neliší, lze zaznamenat u strusky B vyšší stupeň penetrace než u strusky A díky nižší viskozitě a tím snazšímu průniku do struktury materiálu, přičemž korozivní působení taveniny strusek nebylo zaznamenáno.

Tavenina kyselých strusky C s bazicitou pod 1 atakovala oba materiály podstatně agresivněji, je zaznamenána relativně vysoká penetrace a také korozivní působení. Materiály na bázi spinelu „in situ“ a také spinelu syntetického působení kyselých strusek víceméně neodolávají.

Působením roztaveného kovu na oba žárobetonu byla prokázána minimální penetrace a podobně jako u ocelářských strusek nebyl diagnostikován korozivní vliv.

Celkově byla zaznamenána v uvedeném testu vyšší odolnost NCC než upraveného ULCC vůči tavenině kovu a strusek.

## 3. Provozní aplikace

Nově vyvinuté žárobetonu nahradily původně používané materiály v plném rozsahu a v současné době jsou využívány v elektroocelárnách pro následující aplikace:

### 3.1. Monolitická vyzdívka dna pánve

Stěny licí pánve o obsahu cca 45 t kovu jsou vyzděny klasickými MgO-C stavivou. Pro vyzdívku dna se používá NCC jako monolit. Po očištění bezpečnostní vyzdívky, osazení výtokových a usazovacích kamenů a příp. instalaci kovových kotev se žárobeton aplikuje tak, aby dokonale zaplnil celý prostor. Materiál se zhutňuje pomocí ponorného vibrátoru a po zatuhnutí se monolit opatrně temperuje dle zadané křivky. Výdržnost monolitického dna pánve se průměrně pohybuje kolem 55 taveb, což představuje cca 2 700 t odlité oceli.

### 3.2. Oprava monolitického dna

Místa, která vykazují známky opotřebení nebo poškození se odstraní a prostor se očistí od zbytků strusky a kovu. Podle potřeby se vymění výtokové a usazovací kameny a profil dna se doplní samotekoucím ULCC systémem nekonečné vyzdívky. Používané žárobetonu se vyznačují zvýšenou roztékavostí a vykazují také dostatečnou adhezi k původní vyzdívce dna. Ke zhutnění dojde vlivem gravitace, přesto lze povrch srovnat pomocí lopaty nebo latě.

Výdržnosti opraveného dna dosahují průměrně 2 500 t odlité oceli , ale vzhledem k použití podstatně menšího množství materiálu pro opravu ( cca 20-30 % původní hmotnosti ), je možné vykazat nižší měrnou spotřebu a tím i nižší provozní náklady než při kompletní opravě dna z MgO-C tvarovek.

### 3.3. Výroba usazovacích a výtokových kamenů

Pro výrobu těchto kamenů se používá vibrolící NCC. Příprava směsi, její ukládání a následné ošetřování díla se provádí dle obecně platných předpisů pro žárobetonu. Temperace na 600°C je realizována dle křivky v elektrické peci tak, aby nebezpečí poškození bylo minimalizováno. Výdržnosti kamenů na pánvích 60 t dosahují cca 1 800 t odlité oceli.

### 3.4. Výroba odpichových žlabů EOP

Odpichové žlaby EOP prošly určitým vývojem, alespoň co se týče druhu materiálu. Nejprve byl testován bauxitový ULCC s přídavkem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Výdržnosti těchto žlabů dosahovaly cca 7 400 t odlité oceli, nicméně požadavek ocelárny byl na zvýšení životnosti. Pro výrobu byl tedy použit korundový NCC. Příprava směsi, její ukládání a ošetřování díla se opět provádělo dle obecně platných předpisů pro žárobetony, stejně tak opatrná temperace na  $600^\circ\text{C}$ . Použití tohoto korundového žárobetonu s MA spinelem přineslo zvýšení výdržnosti na cca 13 500 t odlité oceli, tj. cca o 80 %, přičemž cena žlabů byla zvýšena pouze o 20 %.

### 4. Závěr

Vývoj nových typů žárobetonů pro ocelářství se podařilo po úspěšných provozních aplikacích završit zavedením do pravidelné výroby. Z laboratorních, ale především z provozních výsledků plyne, že záměr poskytnout odběratelům kvalitnější materiály byl splněn. Nové druhy žárobetonů přispěly ke zvýšení výdržnosti vybraných agregátů, ke snížení měrných nákladů a také k nižším nákladům na opravy v náročných podmínkách ocelářských provozů.

Další laboratorní a poté provozní testování nových materiálů bude zaměřeno na nalezení možnosti rozšíření aplikací jak v ocelářství, tak i v jiných oblastech průmyslu.

### 5. Literatura

- [1] MUKHOPADHYAY, S., DAS PODDAR, P.K. Effect of preformed and in situ spinels on microstructure and properties of a low cement refractory castable. *Ceramics International* 30 2004
- [2] YAMAMURA, T., KANESHIGE, T., MIYAWAKI, M., NAMBA, M. Development of self flow type alumina spinel castable refractories. *Shinagawa technical report* 1994
- [3] ATKINSON, P., ETIENNE, F. Development of monolithic refractories in steel ladles. *Sheffield Congress* 1994
- [4] PEŠEK, J., RYBÁK, L., KORSA, B., FAJFR, P., GREŇÁR, A. Spinel korundové vyzdívky hutnických agregátů. *Konference Hutní keramika Rožnov* 2003
- [5] MOLIN, J., MOLIN, A., JOSIEK, B. Studie odolnosti proti korozi žárobetonů s in situ spinelem. Mezinárodní konference *Žáromateriály, pece a tepelné izolace Podbánské* 2004