

## VLIV OBSAHU A PŮVODU SPINELU $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ NA ODOLNOST ŽÁROBETONŮ VŮČI KOROZI OCELÁRENSKÝMI STRUSKAMI

J.Pešek, J.Fiala, L.Rybák, Z.Kučera.

ŽÁROHMOTY, spol. s r.o.

J. Hamáček, J. Kutzendörfer

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav skla a keramiky

Autoři se zabývali přípravou a hodnocením vzorků žárobetonů s odstupňovaným obsahem spinelu v rozmezí 20 – 30 hmot. % , a to spinelu syntetického a spinelu „in situ“, tvořeného ve vzorcích v průběhu ohřevu na pracovní teplotu. Všechny vzorky byly připraveny souběžně z vibrolících a samotekoucích žárobetonů. Hodnoceny byly dosažené fyzikální vlastnosti po vysušení a výpalu, pevnosti v ohybu v žáru při 1500°C, byly provedeny testy koroze struskami při teplotě 1400 °C s výdrží 7 hod. Bylo prokázáno, že žárobetony obsahující spinel „in situ“ vykazují příznivější fyzikální vlastnosti ve všech sledovaných parametrech, testy koroze však tento poznatek nepotvrdily. Obsah spinelu neměl na odolnost vůči korozi struskami ve sledovaném rozsahu významnější vliv.

### 1. Úvod

Problematika vyzdívek ocelářských pánví je stále středem pozornosti jak výzkumu, tak uživatelů s ohledem na jejich strategický význam. Vyzdívky pánví musí současně odolávat poměrně extrémním provozním podmínkám, přičemž mezi základní se řadí odolnost vůči penetraci a korozi roztavenou ocelí a struskou, extrémně vysoká teplota, eroze kovem a struskou, odolnost vůči prudkým změnám teploty, apod. Názory na materiály vyzdívek se ustálily ve dvou směrech : klasické vyzdívky, provedené z tvarovek ze sintrovaného nebo taveného MgO v kombinaci s uhlíkem – MgO.C a poté vyzdívky žárobetonové, obsahujícího korund a spinel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$  jako hlavní složky. Spinel zde působí jako složka, která zajišťuje vysokou odolnost vyzdívky vůči všem jmenovaným vlivům. Rovněž se kombinují materiály MgO.C do struskové čáry a žárobeton ve zbývajících částech vyzdívky, případně stěny z materiálu MgO.C a dno ze žárobetonů na bázi spinel-korundu.

Pokud se týká složení a druhu vyzdívky na bázi spinel-korundu, lze říci, že v tomto směru je mezi odborníky zcela jasno. Diskuze je vedena o tom, zda je výhodnější používat spinel synteticky připravený, či spinel „in situ“, připravený metodou přidávky MgO do matrixu směsi. Spinel se pak vytváří v průběhu ohřevu na pracovní teplotu. Obě metody mají své příznivce i odpůrce. Jako hlavní výhody aplikace spinelu syntetického se uvádí vynikající odolnost vůči korozi ocelářskou struskou, vysoká odolnost vůči teplotním šokům a objemová stabilita v průběhu ohřevu vyzdívky až na pracovní teplotu.

Zastánci metody „in situ“ [1] vychází jak z ekonomických předností (aplikace syntetického spinelu je podstatně nákladnější), tak i z tvrzení, že odolnost těchto žárobetonů vůči korozi je vyšší při dodržení velmi dobré úrovně ostatních požadovaných parametrů. Je nesporné, že v průběhu ohřevu vyzdívky, kdy dochází při teplotě v oblasti 1200 °C k chemické reakci MgO a reaktivního  $\text{Al}_2\text{O}_3$  k tvorbě

spinelu, dochází rovněž ke zvětšování objemu, které je doprovázeno zvýšením lineárních změn vyzdívky až o 1%. V této souvislosti byla zveřejněna řada prací, jakým způsobem eliminovat tento nárůst [2,3,4,5], stejně tak jako práce, hodnotící pozitivně odolnost spinelu „in situ“ jak v laboratorních, tak i provozních podmínkách [6]. Pozornost výzkumu je zaměřena např. na druh a velikost zrn MgO, vliv přísady mikrosiliky, aplikace nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apod. Velikost zrn a jakost MgO má významný vliv na nárůst vyzdívky v průběhu ohřevu, na intenzitu probíhající reakce mezi MgO a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  již při relativně nízké teplotě. Přítomnost mikrosiliky údajně tento proces usnadňuje, má však negativní dopad na chování vyzdívky v žáru.

Tato studie je zaměřena na ověření vlivu obsahu spinelu, a to jak spinelu syntetického, tak i spinelu „in situ“ v rozmezí 20 – 25 – 30 hm. %, způsobu přípravy vzorků vibrolitím a litím bez vibrace na dosažení požadovaných hodnot technických parametrů po vysušení a výpalu na teploty 1200 °C a 1600 °C. Další měření se týkalo hodnot HMOR při teplotě 1500 °C a jsou také prezentovány výsledky odolnosti i vůči korozi ocelárenskými struskami statickou kelímkovou metodou.

## 2. Experimentální část.

Vzorky pro hodnocení fyzikálních vlastností byly připraveny v souladu s normou EN-1402. Hodnocení fyzikálních vlastností vzorků bylo prováděno na trámečcích o rozměru 230 x 64 x 54 mm, které byly po 24 hodinách vyjmuty z formy, následně uloženy do klimatizované komory na dalších 24 hod. Fyzikální vlastnosti vzorků byly měřeny po vysušení na 110 °C/24 hod, výpalu na 1200 °C a 1600 °C s výdrží 5 hod. při max. teplotě, rychlost ohřevu 300 °C/hod. Složení vzorků je uvedeno v tabulce č. 1, hodnoty dosažených fyzikálních vlastností a hodnot HMOR, měřených při teplotě 1500 °C, jsou uvedeny v tabulkách č.2a a 2b.

Tabulka č.1 Složení testovaných žárobetonů

složení	V 20 SP	V 20 Mg	S 20 SP	S 20 Mg	V 25 SP	V 25 Mg	S 25 SP	S 25 Mg	V 30 Mg
Elektrotavený korund	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Spinel	+	+	+	+	+	+	+	+	-
MgO	-	+	-	+	-	+	+	+	+
Reaktivní $\text{Al}_2\text{O}_3$	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CAC	+	+	+	+	+	+	+	+	-
MS	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Vlákna	+	+	-	-	+	-	-	-	+

Z tabulky č. 1 vyplývá, že byly připraveny vzorky se stupňujícím se obsahem spinelu vždy ze směsi samotekoucí (S) a ze směsi vibrolící (V), a to s variantou aplikace syntetického spinelu (SP) a spinelu vznikající reakcí MgO a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Mg). Jako pojivo byla použita hydraulická vazba, reaktivní  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s obsahem spinelu, dále pak aditiva a umělohmotná, popř. celulósová vlákna. Všechny vzorky byly připraveny až na jeden bez přísady mikrosiliky. V některých případech bylo nutno s ohledem na dodržení optimální zrnitostní křivky doplnit vzorek označený Mg syntetickým spinelem.

Tabulka č.2a Fyzikální hodnoty testovaných žárobetonů

Parametr	rozměr	V 20 SP	S 20 SP	V 25 SP	S 25 SP
<b>110 °C/24 h</b>					
OH	kg/m <sup>3</sup>	3,1	3,03	3,06	2,93
PZ	%	13	13	13	15
PTL	MPa	100	70	100	70
<b>1200 °C/5 h</b>					
OH	kg/m <sup>3</sup>	2,99	2,93	2,94	2,83
PZ	%	24	23	24	24
LZ	%	0,1	0,1	0,1	0,3
PTL	MPa	100	100	70	70
<b>1600 °C/5 h</b>					
OH	kg/m <sup>3</sup>	2,99	2,97	2,95	2,86
PZ	%			21	19
LZ	%	0,1	-0,2	-0,2	0,1
PTL	MPa	140	180	150	150
HMOR 1500 °C	MPa	6,8	7,7	7,0	6,8

Tabulka č.2b Fyzikální hodnoty testovaných žárobetonů

Parametr	rozměr	V 20 Mg	S 20 Mg	V 25 Mg	S 25 Mg	V 30 Mg
<b>110 °C/24 h</b>						
OH	kg/m <sup>3</sup>	3,23	3,04	3,1	3,12	3,15
PZ	%	13	15	13	13	11
PTL	MPa	110	90	110	100	100
<b>1200 °C/5 h</b>						
OH	kg/m <sup>3</sup>	3,12	2,94	2,98	3,0	3,1
PZ	%	24	24		21	19
LZ	%	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3
PTL	MPa	110	100	100	100	130
<b>1600 °C/5 h</b>						
OH	kg/m <sup>3</sup>	3,04	2,94	3,0	2,97	3,15
PZ	%			24	16	13
LZ	%	0,8	1,2	0,3	0,5	-0,3
PTL	MPa	120	130	120	150	180
HMOR 1500 °C	MPa	5,7	5,9	6,2	6,1	1,1

Z naměřených fyzikálních vlastností v tabulkách 2a a 2b vyplývá, že vzorky s přídavkem MgO dosahují převážně příznivějších hodnot, zřetelně v pórovitosti a pevnosti v tlaku po vysušení a po výpalu na 1200 °C a 1600 °C. Rozdíl v pevnostech v tlaku není zásadní, všechny hodnoty jsou poměrně velmi vysoké. Značný rozdíl mezi vzorky na bázi syntetického spinelu a spinelu „in situ“ spočívá v objemové stabilitě po výpalu. Vzorky se spinalem „in situ“ vykazují zřetelný nárůst již po výpalu na 1200 °C, po výpalu na 1600 °C dosahují již hodnoty v rozmezí 0,8 až 1,2 %, u vzorků s 25 % spinelu byl tento nárůst redukován na úroveň kolem 0,5 %.

Všem těmto vzorkům se do jisté míry vymyká směs s 30% spinelu „in situ“, která je založena na složení bezcementovém, kde úlohu cementu sehrává kombinace mikrosiliky a MgO. Touto skladbou bylo možno dosáhnout velmi vysokých

hodnot fyzikálních parametrů, jako je pevnost v tlaku, objemová hmotnost a celková pórovitost.

### 3. Testy koroze ocelárenskými struskami

Všechny připravené vzorky byly testovány na odolnost vůči korozi dvěmi ocelárenskými struskami, jejichž průměrné chemické složení udává tab. č. 3.

Tab.č. 3 Průměrné chemické složení ocelárenských strusek

struska	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
A	9,2	19,1	36,7	18,8	5,0	6,6	1,4	0,5	0,2	1,9
B	14,1	16,2	30,0	22,1	8,0	6,1	1,3	0,6	0,4	2,1

Testy byly provedeny klasickým způsobem statickou kelímkovou metodou. Kelímky byly po vysušení na 110 °C/24 hod kalcinovány na 1200 °C/5 hod, po vychladnutí byla dávkována struska a proveden výpal na 1400 °C/7 hod. Kelímky byly rozříznuty a subjektivně vyhodnocen stupeň penetrace a koroze.

### 4. Hodnocení výsledků odolnosti vůči korozi

Z testů nevyplývá zcela jednoznačně vliv obsahu spinelu na korozi struskami. Nejnižší stupeň koroze, resp. penetrace, lze nalézt v případě strusky A u vzorku V 20 SP. Struska B se jeví jako méně agresivní. Příznivějších výsledků je v případě této strusky dosaženo u materiálů SP. Velmi dobře se jeví výsledek testu vzorku V 30 Mg, u kterého není zřejmá ani penetrace, ani koroze. Z toho by bylo možno odvodit, že tento vzorek, který obsahuje 30 % spinelu, potvrzuje příznivý vliv vysokého obsahu spinelu na průběh koroze struskou. Rovněž původ spinelu nemá dle těchto výsledků zásadní vliv na průběh koroze, stupeň napadení struskou je velmi podobný a nelze jednoznačně potvrdit, který způsob, zda příprava spinelu metodou „in situ“ nebo aplikace syntetického spinelu je výhodnější. Vzorek V 30 Mg, který se svým složením do jisté míry vymyká obvyklým postupům, potvrzuje minimálně shodný účinek obou typů spinelu, tj. „in situ“ a spinelu syntetického. Způsob přípravy vzorků se jeví výhodnější aplikací litím bez vibrace, i když např. vzorek V 20 SP by svědčil o opaku.

### 5. Závěr

Celkové hodnocení jak dosažených fyzikálních vlastností prezentovaných vzorků, tak i výsledky korozivních testů svědčí o dobré odolnosti prakticky všech testovaných materiálů vůči korozi ocelárenskými struskami uvedeného složení. Je nutno dodat, že v případě strusky A se jednalo o strusku svým složením velmi agresivní, nikoliv provozně zcela běžnou. Použitá kelímková zkouška sice přesně nepostihuje všechny provozní vlivy, jde však o test relativně rychlý a levný, který je schopen dát základní směr pro další vývoj.

### 6. Použitá literatura

1. M. Schnabel, A. Buhr, R. Exenberger, C. Rampitsch: Spinel: In-situ versus Preformed Clearing the Myth. Refractories Worldforum, 2, 04.2010.
2. M.A.L.Braulio, L.R.M.Bittencourt, S.R. van der Laan, V.C.Pandolfelli: Novel Engineered Routes for Advanced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Refractory Castables. Refractories Worldforum, 1, 01.2010.

3. M.A.L. Braulio, L.R.M.Bittencourt, V.C. Pandolfelli : Magnesia Grain Size Effect on „in situ“ Spinel Refractory Castables. Journal of the European Ceramic Society 28, 2008.
4. M. Bavand-Vandchali, A. Nasiri, M.Naderpoure, H.Sarpoolaky: The Influence of MgO Grain Size on Properties and Corrosion Resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Castables. Eurogress Aachen, 15-16 October 2008.
5. M.A.L.Braulio, V.C.Pandolfelli: Does Microsilica always Counterbalance the „in situ“ Spinel Expansion ? 51<sup>st</sup> International Colloquium on Refractories – Refractories for Metallurgy, Aachen, 15 – 16 October 2008.
6. F. Melcher, V. Reiter, H. Harmuth, R. Rössler, M. Egger, T. Molinari: Investigations of Corrosion of Different Alumina Spinel Castables by Ladle Slags. UNITECR '07, Dresden, Germany, September 18–21, 2007.