

# Bezcementové žárobetony s vazbou sol – gel, jejich výhody a nevýhody

Ing. Jiří Pešek, CSc., Ing. Jakub Fiala, Ing. Bohuslav Korsa, CSc., Ing. Luboš Rybák.,  
Ing. Pavel Fajfr - ŽÁROHMOTY, spol. s r. o. Třemošná  
Ing. Jiří Hamáček - Vysoká škola chemicko – technologická, ÚSK, Praha.

## 1. Úvod

70. a 80. léta minulého století přinesla zásadní zvrát ve vývoji a výrobě žárobetonů díky uplatnění mikrosiliky jako mikroplniva o velikosti částic pod 1  $\mu\text{m}$ , což mělo významný vliv na zrnitost a fyzikální vlastnosti žárobetonů. Tímto mikroplnivem bylo možno vytvořit mikroporézní materiál, snížit podstatně obsah záměsové vody a zvýšit hustotu žárobetonů na úroveň, jaké bylo do té doby dosahováno výlučně u vypalovaných žárovzdorných tvarovek.<sup>[1,2]</sup> Současně s rozvojem sortimentu žárobetonů, obsahujících v matrixu mikrosiliky, rozšiřovala se i nabídka dispergačních činidel a nových druhů kalcinovaných a reaktivních oxidů hlinitých. Tak vznikaly nové druhy žárobetonů, označované jako LCC a ULCC, s nízkým a velmi nízkým obsahem cementu ( méně než 7 % u typu LCC a méně než 3 % u typu ULCC ). Fyzikální vlastnosti těchto žárobetonů tak dostihly, případně i překročily úroveň vypalovaných tvarovek v mechanické pevnosti, pórovitosti, odolnosti vůči abrazi při velmi dobré objemové stabilitě po výpalu na teplotu použití. I přes tento výrazný pokrok v jejich jakosti projevují se ve srovnání s vypalovanými tvarovkami stále některé problémy :

- řešení průběhu vysoušení a ohřevu na pracovní teplotu - je třeba rozložit hydratovaný kalciumaluminát  $\text{C}_3\text{AH}_6$  ( teplota rozkladu cca 320°C  $\rightarrow$  vysoká tenze par a s ní spojené nebezpečí destrukce vyzdívky ).
- i přes nízký obsah CaO ve směsi žárobetonu se vytváří ohřevem nad 900°C sloučeniny v soustavě CaO –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{SiO}_2$  s eutetikem při teplotě cca 1220°C.

Další výzkum byl tedy směřován k materiálům bezcementovým ( NCC ). Hlinitanový cement byl nahrazen hydratovaným oxidem hlinitým v kombinaci s reaktivními oxidy hlinitými.<sup>[3]</sup> Tento postup je ovšem vhodný pro materiály vyšší jakosti s ohledem na zvýšené surovinové náklady. V 90. létech začala se rozvíjet aplikace pojiva sol-gel, známého dříve z použití ve slévárenství. Jedná se o sol  $\text{SiO}_2$ . Přednost aplikace tohoto pojiva spočívá opět v odstranění cementu a tedy CaO ze složení žárobetonu, které se tak vrací do dvoufázového systému  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{SiO}_2$ . Vzhledem k tomu, že toto pojivo nereaguje chemicky se složkami žárobetonu, nevytváří se hydráty, které by bylo nutno při ohřevu rozložit. Voda, obsažená ve směsi, pojené vazbou sol – gel, se uvolňuje při teplotě do 120°C. Další ohřev takovéto vyzdívky není ohrožen destrukcí vodní parou. Permeabilita vyzdívky je vyšší, což umožňuje rychlý ohřev na pracovní teplotu bez nebezpečí destrukce, přičemž dosahovaná pórovitost a ostatní fyzikální vlastnosti jsou srovnatelné s materiály LCC a ULCC.

## 2. Experimentální část

Práce navazuje a rozvíjí poznatky z přednášky uvedené na mezinárodní konferenci - Žiaromateriály, pece a tepelné izolácie<sup>[5]</sup>. Záměrem této studie je experimentálně dokladovat vztah fyzikálních vlastností žárobetonů typu LCC, ULCC a NCC a to nejen po vysušení a výpalu (tento vztah je obecně známý), ale především v žáru, jako např. HMOR. Byl dokumentován rozdíl v chování vzorků s hydraulickou a sol – gel vazbou v průběhu sušení a ohřevu do teploty 400°C měřením DTA<sup>[6]</sup> a doby tuhnutí ( ST ) v závislosti na teplotě. K tomu byli připraveny vzorky stejného mineralogického a chemického složení s 50 a 60 hmot. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  typu NCC, ULCC, LCC, lišících se pouze druhem pojiva. Složení vzorků udává tabulka č. 1.

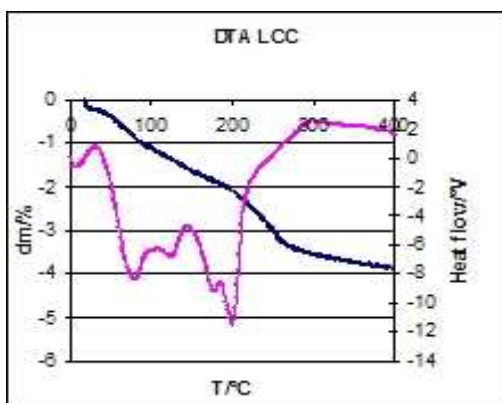


Cílem práce bylo též zkoumání fyzikálních vlastností LCC a ULCC po vysušení a výpalu, tyto vztahy jsou obecně známé a jsou uvedeny jako doplňující k dalšímu sdělení.

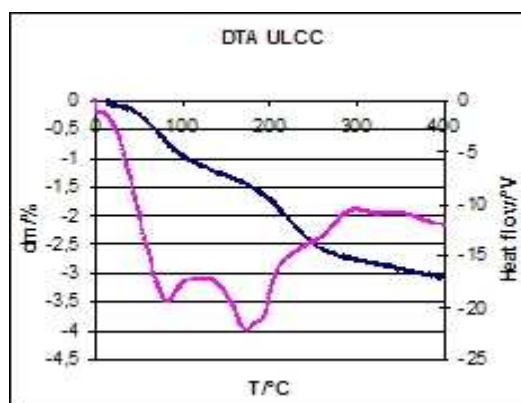
Vhodným zrnitostním složením matrixu lze dosáhnout zdánlivé pórovitosti ( PZ ) pod 12%. Výsledkem je zvýšení odolnosti proti korozi a vyšší pevnost v tlaku ( PTL ). Na druhou stranu nízká pórovitost klade vyšší nároky na proces vysoušení a ohřevu vyzdívky na pracovní teplotu v případě LCC a ULCC. Tyto nevýhody, jak bude dále prokázáno, odstraňuje použití NCC s vazbou sol-gel.

Záměrem této práce bylo zaměřit se spíše na vlastnosti uvedených druhů žárobetonů v žáru, odolnost proti korozi a na dobu tuhnutí ( ST ) při různých teplotách okolí.

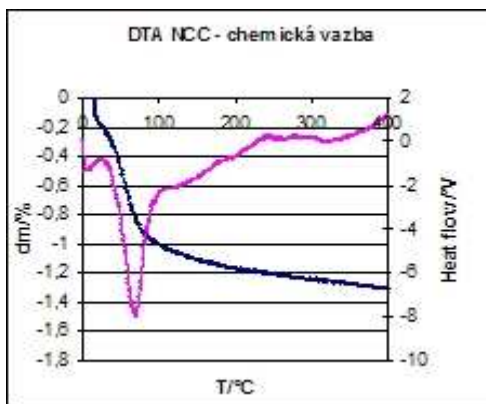
Ve skupině žárobetonů s obsahem  $Al_2O_3$  cca 50% je patrný pozitivní dopad klesajícího obsahu CAC ( CaO ) na HMOR, hodnota HMOR u žárobetonu s chemickou vazbou je cca 3x vyšší než u klasického LCC. U žárobetonů s obsahem oxidu hlinitého 60% není efekt tak výrazný. Rozdíl je pravděpodobně způsobený použitím kvalitnějšího ostřiva a reaktivního  $Al_2O_3$  v matrixu.



Graf č. 1 DTA, GTA LCC



Graf č. 2 DTA, GTA ULCC



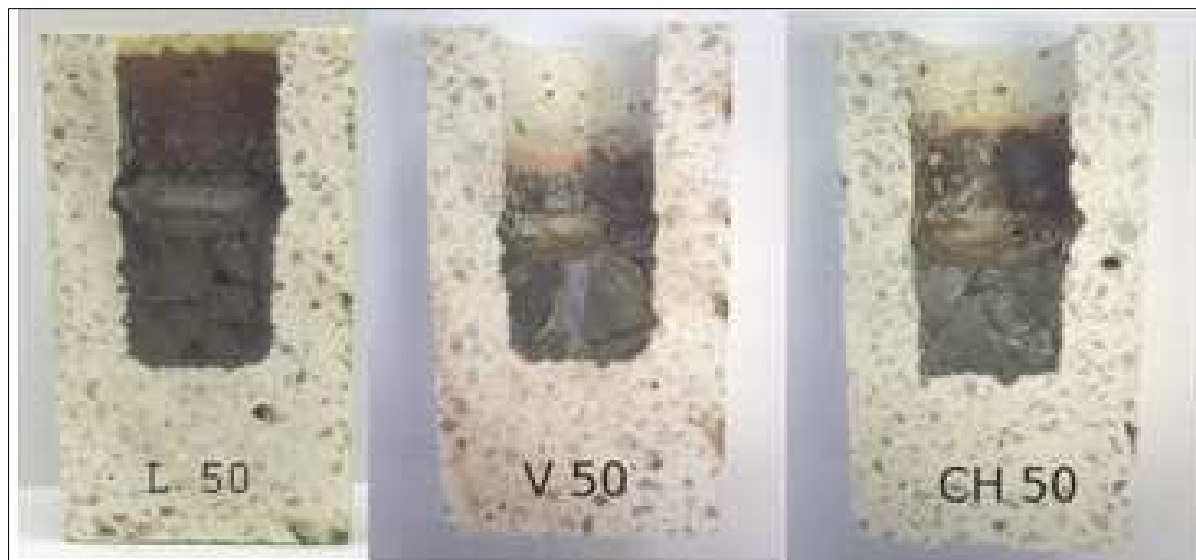
Graf č. 3 - DTA, GTA NCC

V grafech DTA - č. 1,2, - je zřejmá výrazná endotermní reakce v rozmezí teplot 200 – 400°C, jež souvisí s rozpadem hydrátu hlinitého  $AH_3$  a následně hydratovaného kalciumaluminátu  $C_3AH_6$ . V grafu č. 3 je patrný endotermní efekt v rozmezí teplot 20 - 100°C, což souvisí s uvolňováním volně vázané vody obsažené v gelové struktuře NCC. Grafy 1 – 3 prokazují výhody materiálu s pojivem sol – gel, které je možné uvádět na provozní teplotu podstatně rychleji než materiály hydraulicky vázané.

Tabulka č. 4 Závislost doby tuhnutí LCC, ULCC a NCC na teplotě.

Druh	ST 20°C (min)	ST 10°C (min)	ST 5°C (min)	ST 5°C - ST 20°C (min)
LCC - L50	200	760	1200	1000
ULCC - V50	120	660	960	840
NCC - CH50	100	460	510	410

Získané údaje z tabulky č. 4 také zvýhodňují NCC oproti LCC a ULCC. Rozdíl mezi dobou tuhnutí při 5°C a 20°C svědčí ve prospěch materiálu s chemickou vazbou (sol-gel), přičemž tuto dobu lze samozřejmě ovlivňovat přidavkem želatinačního činidla, u materiálů s hydraulickou vazbou lze dobu tuhnutí také ovlivňovat použitím vhodných akceleratorů nebo retarderů.



Obr. č. 1 Výsledky testu koroze struskou u vzorků L50, V50, CH50.



Obr. č. 2 Výsledky testu koroze struskou u vzorků L 60, V60, CH60.

U všech materiálů s výjimkou V 60 ( viz obr č.1 a 2 ) je patrná mírná hladinová koroze. U žádného z materiálů nedošlo k penetraci taveniny do struktury žárobetonu. Lze konstatovat, že PZ ( viz tabulka č. 3 ) a rovněž klesající obsah CAC (CaO) nemá pro daný typ strusky na korozi ani penetraci výraznější vliv.

#### 4. Závěr

Výsledné hodnoty svědčí ve prospěch NCC s pojivem sol – gel ve srovnání s LCC a ULCC, výhody lze stručně charakterizovat takto :

- dosažení stejných nebo příznivějších fyzikálních vlastností po vysušení a výpalu
- příznivějších hodnot HMOR měřených při 1400 °C
- příznivější průběh doby tuhnutí při 5, 10, 20 °C
- možnost rychlejšího ohřevu na pracovní teplotu
- takřka neomezená doba skladovatelnosti (suchá směs neobsahuje hydraulickou vazbu )

Určitá nevýhoda spočívá v použití dvousložkového systému suché směsi kameniva a speciální záměsové kapaliny, kterou je nutno skladovat odděleně v temperovaném skladu.

Na základě získaných zkušeností byla v průběhu výzkumu vyvinuta řada žárobetonů CHEMOCAST CS s aplikační teplotou 1400 – 1700 °C, jejichž základní parametry jsou uvedeny v tabulce č. 5.

Tabulka č. 5 Parametry bezcementových žárobetonů CHEMOCAST.

Materiál	TP	Hlavní složka	Chemické složení				Zrnitost	PTL		DZ
			%					MPa		
Bezcementový žárobeton	°C						mm	110°C	TP	TP
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiC	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
CHEMOCAST S 32 CS	1400	lupek	33	62	-	2,1	0 - 5	40	45	0,7
CHEMOCAST V 35 CS	1400	lupek	33	62	-	2,1	0 - 5	70	80	0,4
CHEMOCAST S 50 CS	1550	kaolin	53	43	-	1,0	0 - 5	40	80	0,4
CHEMOCAST V 50 CS	1550	kaolin	49	47	-	1,0	0 - 5	50	90	0,4
CHEMOCAST V 70 CS	1600	bauxit,kaolin	72	24	-	1,1	0 - 6	40	110	1,1
CHEMOCAST V 80 CS	1650	bauxit	81	15	-	1,3	0 - 6	55	150	0,2
CHEMOCAST V 90 CS	1650	korund	90	9,5	-	0,1	0 - 6	70	150	0,4
CHEMOCAST V 98 CS	1700	korund	97	2,9		0,1	0 - 6	60	140	-0,7
CHEMOCAST V SiC 30 CS	1500	lupek, SiC	30	35	30	0,7	0 - 5	50	70	1,0

TP maximální teplota použití

PTL pevnost v tlaku

DZ trvalá délková změna v žáru

#### 5. Odkazy na literaturu

1. Monolithic Refractories – a Comprehensive Handbook. Banerjee S. World Scientific/The American Society, Singapur, 1998.
2. Optimization of the Particle Size Distribution of Colloidal Silica Containing Refractory Castables. M. R. Ismael, R. Salomeo and V. C. Pandolfelli. Federal University of Sao Carlos, Brazil.
3. A novel high performance binder for refractories. Dr. Thomas Ebbrecht, Dr. Bernd Weyershausen, Dr. Tadeusz von Rymon Lipinski, Dr. Holger Strohm, Germany. UNITECR 2007.
4. Versatility of gel-bond castable/pumpable refractories. Banerjee S. Reffr. Appl. and News 6, 2001.
5. Žárobetony na bázi SiC s vazbou sol – gel, jejich odolnost vůči korozi struskou z komunálního odpadu. J. Pešek, J. Fiala, L- Rybák, B. Korsa, P. Fajfr, Slovensko. Žiaromateriály, pece a tepelné izolácie 2008.
6. Nové druhy samotekoucích žárobetonů. Kutzendörfer J. Výzkumná zpráva VŠCHT Praha, 2007.