

## Spinel-korundové vyzdívky hutnických agregátů – efektivní řešení.

Pešek J., Korsa B., Rybák L., Fajfr P., ŽÁROHMOTY, spol. s r.o., Třemošná.

### Úvod

Aplikace žárovzdorných materiálů, včetně žárobetonů v metalurgických provozech patří mezi nejnáročnější co do požadavků na jakost. Vysoká objemová stálost, odolnost vůči korozi a erozi kovem a struskou při teplotách 1650 – 1680°C, odolnost vůči náhlým změnám teplot při nalévání a vylévání kovu v tavících agregátech a pánvích jsou samozřejmými požadavky, jimž musí být materiál vyzdívek přizpůsoben. Těmto požadavkům do nedávné doby vyhověl materiál na bázi chrom-korundu nebo v méně náročných podmínkách chrom-bauxitu. Používání materiálů s přísadou Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bylo postupně opuštěno s ohledem na problémy ekologické, které vznikají zvláště při likvidaci použitého materiálu. Pozornost odborníků byla zaměřena na využívání materiálů spinel-korundových ( MA ), jež vynikají vyšší odolností vůči korozi kovem a struskou, ale i vyšší odolností k náhlým teplotním změnám.

Problematika výroby a aplikace těchto MA materiálů je však stále předmětem zájmu výzkumu a výroby. Předmětem diskuse jsou zvláště:

- nejvhodnější způsob tvorby MA spinelu, t. j. aplikace spinelu syntetického, tvorba spinelu v matrixu hmot z výchozích složek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a MgO, příp. kombinace obou způsobů,
- optimální druh žárobetonu s ohledem na obsah CaO. Diskuse se zužuje na výběr žárobetonů mezi materiály s nízkým nebo velmi nízkým obsahem cementu ( LCC nebo ULCC ), hledá se optimum mezi přijatelně vysokou mechanickou pevností materiálů v žáru při použití a jejich chemickým složením, zvláště obsahem CaO,
- vliv mikrosiliky fyzikální a žárové vlastnosti materiálu.

Řadou prací ( 1, 5 ) byl prokázán příznivý proces vzniku MA spinelu v matrixu přímou reakcí složek MgO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, provázený vznikem velmi pevné vazby matrixu a hrubších zrn materiálu, mírný objemový nárůst, který vede ke snížení pórovitost jemné fáze a snížení velikosti pórů, jež je vedle chemického složení rozhodující pro průběh koroze a penetrace strusky do vyzdívky.

Chemická čistota materiálu je žádoucí, proto snižování obsahu všech nečistot, včetně CaO je žádoucí. Zde zůstává rezerva pro využívání materiálů bezcementových, které jsou určitě materiály blízké budoucnosti.

Zvláště diskutován je vliv mikrosiliky na fyzikální vlastnosti materiálů v žáru při použití. Její příznivý vliv na snížení pórovitosti, zvýšení pevnosti při nízkém až velmi nízkém obsahu cementu jsou známé. Přísada mikrosiliky do systému Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> vyvolává zřejmě problémy, souvisící s tvorbou nežádoucích nízkoteplotních tavenin a snížení praktické max. teploty použití pod úroveň, požadovanou podmínkami metalurgických provozů.

Sandberg a Myhre ( 5 ) naznačili možnost přípravy bezcementových žárobetonů v systému  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ , bez přítomnosti  $\text{SiO}_2$ . Složení těchto materiálů se nachází ve vysokoteplotní oblasti tohoto třífázového systému, ku zpevnování dochází hydratací  $\text{MgO}$ . V průběhu ohřevu vznikají především fáze:

$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  – MA spinel

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  – mullit

$\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  – kordierit

$4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  – saphirin.

Eutektické taveniny vznikají při teplotách  $1453^\circ\text{C}$ , event.  $1367^\circ\text{C}$ , zatímco v systému  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  vznikají eutektika již při teplotách  $1260\text{-}1270^\circ\text{C}$ . Autoři tohoto sdělení navázali na toto téma a rozpracovali je pro aplikaci bezcementového MA žárobetonu – „in situ“ pro aplikace do teplot  $1650\text{--}1670^\circ\text{C}$ .

### Experimentální část

Vzorky žárobetonu pro další výzkum byly připraveny se záměrem, že se jedná o žárobeton bezcementový, MA spinel-korundový, ve kterém se MA spinel bude vytvářet až v průběhu výpalu. Smyslem této práce bylo prověřit možnost dosažení přijatelných fyzikálních vlastností až do teploty  $1700^\circ\text{C}$ , průběh reakce  $\text{MgO}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na MA spinel, fázové změny v průběhu výpalu a odolnost materiálu proti působení roztavené oceli a strusky.

Výchozími surovinami jsou elektrotavený korund, reaktivní  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , syntrovaný  $\text{MgO}$  o čistotě 99 % a mikrosilika ELKEM 971. Vzorky rozměru  $230 \times 64 \times 54$  mm byly připraveny standardním způsobem dle ENV 1402 – 5 jako vibrolicí, Obsah záměsové vody činil 4,0 %.

Zrnitost hmoty:

max. zrno                      6 mm

koef. zrnitosti               $q = 0,28$

chemické složení:

$\text{Al}_2\text{O}_3$                       89,5 %

$\text{MgO}$                         8,0 %

$\text{SiO}_2$                         2,0 %

$\text{Fe}_2\text{O}_3$                      0,05 %

Vzorky pro hodnocení fyzikálních vlastností a fázového složení byly postupně vysušeny a páleny v laboratorní elektrické peci na teploty:

$110^\circ\text{C}/24$  hodin,  $1000\text{--}1200\text{--}1400\text{--}1600\text{--}1700^\circ\text{C}/5$  hodin,

rychlost ohřevu:  $100^\circ\text{C}/\text{hodinu}$ .

Výsledky hodnocení fyzikálních vlastností viz v tab. č. 1.

Tab. 1: fyzikální vlastnosti bezcementového hutného žárobetonu MA spinel-korundového v závislosti na teplotě výpalu.

Teplota °C		110	1000	1200	1400	1600	1700
LZ	%	-	- 0,1	+ 1,4	+ 1,2	- 0,1	- 0,1
OH	g/cm <sup>3</sup>	3,31	3,24	3,19	3,20	3,19	3,19
PZ	%	8,7	17,5	20,0	17,6	13,5	13,5
POH	MPa	8,1	8,3	17,1	24,6	26,2	29,2
PTL	MPa	63,9	61,6	74,5	104,8	101,0	105,1

Vysvětlivky: LZ = lineární změny, OH = objemová hmotnost,  
 PZ = pórovitost zdánlivá, POH = pevnost v ohybu,  
 PTL = pevnost v tlaku.

### Hodnocení fyzikálních vlastností

Jak je zřejmé z dat v tab. 1 je možno bez použití vysocehlinitého cementu docílit u tohoto typu materiálu velmi příznivých hodnot fyzikálních vlastností. Z dat lineárních změn výpalem vyplývá, že reakce mezi MgO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> probíhá velmi intenzivně v poměrně úzkém rozmezí teplot 1000 – 1200°C, t. j. hluboko pod uvažovanou teplotou použití materiálu. Proces probíhá patrně až do 1400°C za současné syntrace materiálu, což vede postupně ku snižování pórovitosti, která stejně jako lineární změny a ostatní parametry dosáhne konečné hodnoty po výpalu na 1600°C a tuto hodnotu si podrží i po expozici na teplotu 1700°C ( viz též grafy č.1 a č.2 ). Tyto údaje potvrzují, že při těchto extrémních teplotách nedochází k nadměrné tvorbě taveniny, která by se jinak projevila nadměrnou syntrací, lineárními změnami a deformací.

Hodnoty pevnosti v ohybu a tlaku jsou pro daný účel dostatečně vysoké již po vysušení a s teplotou narůstají až do 1400°C, kdy dosahují úrovně, která se již s další teplotou výpalu nemění a leží nad 100 MPa.

### Mineralogický rozbor

Je třeba doplnit grafy č.1 a č. 2, hodnocení mineralogie včetně popisu postupu a dále test koroze ocelí a struskou, včetně snímků  
Konečně udělat závěrečné hodnocení.

## Literatura:

1. Y. – C. Ko:  
Properties and Production of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Spinel and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Castables for Steel Ladles.  
Ceramic News, Volume , No. 1, 2002.
2. Henri, Francis W.; Stendera, James W. :  
Experience with Alumina-MgO ( Spinel Forming ) Precast Shapes in Steelplant Applications.  
Martin Marietta Magnesia Specialities Inc., USA.  
UNITECR' 99 Proceedings.
3. GAUCHE, Jean-Piere, LAFARGE REFRACTAIRES MONOLITHIQUES MEUNIER, Pierre – LAFARGE REFRACTAIRES MONOLITHIQUES, Research Center:  
Comparison of High Alumina Castables Containing Chrome Oxide or Spinel For the Foundry Industry.  
UNITECR' 99 Proceedings.
4. Björn Sandberg, Björn Myhre and Jan L. Holm:  
Castables in the systém MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.  
UNITECR'95 Proceedings.
5. Jakub Molin, Adam Molin, Bogdan Josiek, Refrasil s r.o., Třinec, The Czech Republic:  
Odolnost proti korozi tekutou struskou u žárobetonů s „in situ“spinelem.  
XIV. konference o žárovzdorných materiálech, Praha, 20.-21. 5.2003.
6. Ko, Yung-Chao – China Steel Corporation, Taiwan, R.O.C.:  
Influence of Microsilika Addition on the Properties of Alumina-Spinel Castables.  
UNITECR'99 Proceedings.
7. Pešek J., Korsa B., Žárohmoty spol., s r.o., Třemošná  
Capůrka F., Kasl J., Škoda Výzkum s r.o., Plzeň:  
Nový korundo-spinelitický velmi hutný žárobeton pro ocelářskou metalurgii.  
Konference Hutní Keramika, Rožnov pod Radhoštěm, 2. – 3. 10.2001.
8. Parr, Christopher; Bier, Thomas A.; Vialle, Michel; Revais, Catherine –  
Lafarge Aluminates, France:  
An Approach to formulate Spinel Forming Castables.  
UNITECR'99 Proceedings.
9. P. Nandi, A. Grag, B. D. Chatteraj, M. S. Mukhopadhyay:  
Effect of Silica and Temperature on Spinel-Based High-Alumina Castables.  
The American Ceramic Society Bulletin, December 2000.