

KORUNDO-SPINELITICKÝ ŽÁROBETON – MATERIÁL PRO METALURGIÍ

Jiří Pešek, Bohumil Korsá, Žárohmoty spol. s r.o., Třemošná
František Capůrka, Jan Kasl, Škoda Výzkum s r.o., Plzeň

Abstrakt

Progresivní ocelářské technologie, zajišťující výrobu oceli o vysoké čistotě (clean steel), vyžadují vysocejakostní žárovzdorné materiály. Jedním z nich jsou korundové hmoty s vazbou ze spinelu nebo spinel tvořícími přísadami MgO ve vazbě. Nově vyvinutý korundo-spinelitický žárobeton se vyznačuje objemovou stálostí při vysokých provozních teplotách a dobrou odolností proti ocelovým taveninám a tím se stává perspektivním materiálem v ocelářství. U tohoto materiálu byly sledovány jak fyzikální vlastnosti ve vztahu k vypalovací teplotě, tak zvláště jeho interakce s ocelí za teplot 1 600 až 1 780°C a tvorba spinelu MgO·Al₂O₃ v základní hmotě žárobetonu v závislosti na teplotě.

Úvod

Moderní metalurgická technologie ve výrobě oceli se neobejde bez keramických žárovzdorných vyzdívek nejvyšší jakosti, používaných jako vyzdívky tavicích, přepravních a jiných agregátů a zařízení. Jedním z těchto osvědčených materiálů jsou žárobetony ze skupiny ULCC nebo LCC, korundových s MgO-spinelovou vazbou, která vzniká reakcí hlavních složek – MgO a Al₂O₃ – v průběhu ohřevu vyzdívky na pracovní teplotu a to již od teploty cca 900 – 1 000°C. Jejich předností jsou:

- vysoká chemická odolnost vůči tavenině kovů, zvláště vysoce legované oceli,
- objemová stálost při teplotách lité oceli, t. j. cca 1 540°C, ale až do 1900°C,
- plně nahrazují dříve používané systémy Cr₂O₃ – Al₂O₃, v nichž Cr₂O₃ se stal nežádoucí s ohledem na jeho negativní působení na zdraví pracovníků ve výrobě i aplikaci těchto materiálů.

Příklady vhodných aplikací:

- klenba elektrické obloukové pece,
- dno a stěny pánví pro odlévání oceli,
- usazovací kameny, výlevky, tvarovky pro rafinaci kovů,
- vyzdívká pánve a mezipánve pro plynulé lití oceli,
- desky šoupátkových uzávěrů,
- kelímky indukčních pecí na tavení oceli,
- vyzdívká slinovacího pásma rotační pece na výpal cementářského slínku,
- další aplikace s kombinovaným působením chemickým a vysoké teploty.

Pro tyto účely byl vyvinut nový typ žárobetonu s velmi nízkým obsahem cementu (ULCC), korundový se spinel-korundovým pojivem, který lze aplikovat pro vyzdívký in situ, případně pro výrobu tvarovek. Materiál je určen pro zpracování jako samotekoucí.

Experimentální část

Nový materiál byl hodnocen z těchto hledisek:

- vztah mezi základními fyzikálními vlastnostmi a teplotou ohřevu,
- mineralogické změny ve stěně kelímku, připraveného ze sledovaného materiálu, v průběhu jeho ohřevu až na teplotu 1 780°C při provádění testů koroze s ocelí,
- testy koroze ocelí typu v laboratorních podmínkách.

Pro sledování fyzikálních vlastností materiálu byly připraveny standardní vzorky rozměru 230 x 64 x 54 mm dle normy ENV 1402 – 5. Vzorky byly vypalovány v laboratorní elektrické peci na teploty, uvedené v tab. 1 s prodlevou při předepsané teplotě po dobu 5 hodin.

Hodnocení dosažených fyzikálních vlastností:

-
- průběh lineárních změn s teplotou výpalu naznačuje, že již v rozmezí teplot 900 – 1 000°C dochází k reakci MgO a Al₂O₃, provázené změnou objemu, která dosahuje maxima již při teplotě 1 200°C. Zde je již přeměna výchozích složek na MgO.Al₂O₃ dokončena, materiál je až do teploty 1 600°C bez objemových změn. V rozmezí teplot 1 600 – 1 700°C dochází k mírné kontrakci vlivem sintrace materiálu,
 - tyto změny jsou doprovázeny odpovídajícími změnami objemové hmotnosti a zdánlivé pórovitosti. Její hodnota leží v počátečním stadiu (po vysušení) na velmi nízké úrovni kolem 14 %, načež v okolí teploty 800°C stoupne na 17 %. Tato velmi přijatelná úroveň zůstává konstantní až do 1 600°C, načež klesá na hodnotu 15 %,
 - mechanické pevnosti – v ohybu a tlaku za pokojové teploty – mají očekávaný průběh, t. j. z výchozích hodnot po vysušení na 110°C klesají s teplotou ohřevu do 800°C vlivem rozpadu hydraulické vazby, která je od 900°C nahražována vazbou keramickou, zvláště postupně se tvořícího MgO-Al₂O₃ spinelu. Vzestup mechanické pevnosti je zvláště progresivní v rozmezí teplot 900 – 1 200°C, kdy pevnost v tlaku dosahuje hodnoty 80 MPa, tedy cca 4x vyšší. Tento proces pokračuje zvláště výrazně do 1 500°C (pevnost v tlaku činí 130 MPa), načež se ustálí a k dalšímu zvýšení pevnosti dochází až po výpalu na 1 700°C. Vzorky po výpalu na 1700°C jsou vzhledově bez vady, bez vytavenin a jakýchkoliv náznaků sintrace event. reakce s materiálem podložky.

Opakovaným výpalem vzorků na teplotu 1 600°C bylo prokázáno, že nedochází k dalším objemovým změnám a že proces tvorby spinelu MgO.Al₂O₃

Tab.1: fyzikální vlastnosti korundo-spinelového žárobetonu (ULCC) v závislosti na teplotě výpalu.

Teplota	°C	110	800	1 000	1 200	1 400	1 500	1 600	1 700
Fyzikální vlastnosti:									
LZ	%	0,0	- 0,1	+ 0,4	+ 1,3	+ 1,4	+ 1,3	+ 1,2	+ 0,6
OH	g/cm ³	3,22	3,15	3,16	3,05	3,07	3,05	3,04	3,13
PZ	%	13,9	17,1	17,1	-	17,7	17,9	16,1	15,1
POH	MPa	5,9	2,9	10,3	24,4	26,5	29,3	32,6	41,3
PTL	MPa	32,6	22,7	58,5	81,5	112,5	129,8	143,7	180,1

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

Záměsová voda: 4,7 %

Doba tuhnutí: 80 minut

Konzistence materiálu při zpracování: jako samotekoucí.

Pozn.: vložit grafy:

Graf č. 1 – průběh mechanické pevnosti spinel-korundového samotekoucího žárobetonu dle teploty výpalu.

Graf č. 2 – průběh lineárních změn a zdánlivé pórovitosti spinel-korundového samotekoucího žárobetonu dle teploty výpalu.

Pokračování textu:

je skutečně ukončen, aniž by docházelo k jiným reakcím mezi složkami materiálu, jež by nežádoucím způsobem ovlivnily objemovou stálost žárobetonu. Průběh hodnot fyzikálních vlastností dle vypalovací teploty viz v grafech č.1 a č. 2.

Pokračuje ing. Capůrka včetně závěru.

Seznam literatury:

1. Andreas Buhr. Dr.:
Refractories for Steel Secondary Metallurgy.
Alcoa Industrial Chemicals Europe,
Frankfurt, Germany.
2. P. Reisinger, H. Preslinger, E. Pissenberger, W. Posh:
Evaluation of the Interaction of Different Ladle Slage with two Different Alumina Castables.
Veitsch-Radex Rundschau, 1/1998, S. 3 – 19.

3. G. W. Kriechbaum, E. Schafer, S. Munding, V. Gnauck, N. Cross:
New Sinter Spinel for Castables in Steel Application.
Alcoa Industrial Chemicals Europe,
Bad Homburg, Germany.
4. A. Buhr, J. O. Laurich, I. Stinnessen:
Synthetic Alumina Raw Materials – Key Elements for Refractory Innovations.
Alcoa World Chemicals
Frankfurt, Germany.

Dále doplňit.

VLIV OBSAHU ZÁMĚSOVÉ VODY NA FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI VELMI HUTNÝCH ŽÁROBETONŮ TYPU NCC, ULCC, LCC A MCC.

Jiří Pešek, Bohumil Korsá, Luboš Rybák, Pavel Fajfr.
Žárohmoty spol. s r.o., Třemošná.

Abstrakt

Vliv obsahu záměsové vody na fyzikální vlastnosti žárobetonů je obecně znám a výrobci žárobetonů často zdůrazňován. Pro velmi hutné žárobetony typu NCC, ULCC, LCC a MCC, kde se obsah záměsové vody obvykle pohybuje v mezích 4 – 6 % s povolenou diferencí cca 0,5 % absolutních má dodržení předepsaného rozpětí zvláště velký význam. Obecná tendence k převlhčování hmot je nebezpečná, vede ku zvyšování pórovitosti a radikální změně všech fyzikálních vlastností jak za syrova po vysušení, tak v žáru při použití. Konkretní údaje se však v literatuře vyskytují jen zřídka.

Autoři zdokumentovali závislost fyzikálních vlastností žárobetonů NCC, ULCC, LCC a MCC bauxitového typu na obsahu záměsové vody za syrova po vysušení na 110°C/ 24 hodin a po výpalu na 1 500°C/5 hodin. Jsou uvedeny tabulky hodnot, grafy, vyhodnoceny optimální hodnoty a meze. Výsledky jsou určeny zvláště uživatelské sféře.

Úvod

Pórovitost žárobetonů je rozhodujícím způsobem určena několika faktory:

- výběrem surovin,
- pórovitostí kameniva,
- rozdělením velikosti částic,
- obsahem záměsové vody a některými dalšími technologickými parametry.

Pórovitost je s hlediska posuzování jakosti všech druhů žárovzdorných výrobků včetně hutných žárobetonů vlastností rozhodující. Od ní se odvozují ostatní fyzikální parametry, jako na př. objemová hmotnost, pevnost v tlaku a pevnost v ohybu. Ovlivňuje značnou měrou i vlastnosti po výpalu na pracovní teplotu, včetně trvalých lineárních změn (1).

Shora uvedené faktory jsou určeny předem výrobcem, jejich úroveň je odrazem celkové technické úrovně výroby (odborná úroveň managementu, vybavení výroby, kontroly jakosti a p.). Uživatel tedy nemůže ovlivnit jakost materiálu, může však značně ovlivnit jakost hotového díla způsobem zpracování a uvádění do provozu (zrání, vysoušení, výpal). Sem patří důkladné promísení a optimální ovlhčení materiálu předepsaným množstvím záměsové vody. Optimální množství záměsové vody bylo výrobcem samozřejmě ověřeno na každý předpokládaný způsob zpracování – vibrační, samotekoucí, dusáním – a to s ohledem na dosažení pokud možno co nejnižší hodnoty pórovitosti, s přihlédnutím k bezproblémovému postupu při vlastním zpracování.

Vliv obsahu záměsové vody je velmi významný, nároky na pečlivost dávkování vody se zvyšují zvláště u materiálů s velmi nízkým obsahem cementu, t. j. 7 % a méně. Doporučený obsah vody se v těchto případech pohybuje obvykle v mezích 3,5 – 4,5 % pro zpracování za vibrace, s přípustnými tolerancemi, jež se pohybují v desetinách procenta. Výsledkem je pak např. hodnota zdánlivé pórovitosti díla na úrovni 15 % a méně, což se v tomto sortimentu hmot považuje za standardní úroveň.

Experimentální část.

Pokusy byly prováděny se žárobetony na bázi bauxitu jako hlavní složky, obdobného složení, t. j. obsah Al_2O_3 cca 85 %, s příměsí mikrosiliky, oxidu hlinitého, ztekucené. Obsah vysocehlinitého cementu se měnil dle druhu vzorků v rozmezí 0 – 15 %. Vzorky ve tvaru trámečků o rozměrech 230x64x54 mm byly připraveny v souladu s normou EN V 1402 – 5. Fyzikální vlastnosti vzorků byly hodnoceny:

- po vysušení na 110°C/24 hodin,
- po výpalu v laboratorní elektrické peci na 1 500°C/5 hodin.

Obsah záměsové vody se při přípravě vzorků měnil v rozmezí 4,0 – 7,0 % pro materiály NCC, ULCC a LCC, v mezích 7,5 – 10,5 % pro materiál MCC. Byl hodnocen optimální obsah záměsové vody pro zpracování za vibrace a litím (jako samotekoucí), optimální množství vody bylo posuzováno dle tekutosti za vibrace při amplitudě 0,5 mm po dobu 1 minuty, event. dle roztékavosti vzorků samotekoucích v rozmezí 100 – 150 %. Konzistence směsí se měnila od vlhkého prášku, obtížně zpracovatelného za vibrace přes plastickou směs k volně tekoucímu a následně až převlhčenému materiálu. Naměřené hodnoty viz v tab. 1 – 4.

Vysvětlivky symbolů:

OH	=	objemová hmotnost	g/cm ³
PZ	=	pórovitost zdánlivá	%
P	=	pórovitost celková	%
POH	=	pevnost v ohybu	MPa
PTL	=	pevnost v tlaku	MPa

Hodnocení naměřených hodnot:

V tab. č. 1 jsou uvedeny hodnoty, naměřené na vzorcích žárobetonu NCC. Z nich vyplývají následující poznatky:

- nejpříznivějších výsledků bylo dosaženo na vzorku s nejnižším obsahem záměsové vody, který byl velmi obtížně zpracovatelný i za vibrace. Při vibraci se neroztékal, spíše setřásal, byl vhodný max. pro zpracování dusáním. Povrch vzorků byl nedokonalý, plný nerovností a vzduchových bublin. Přesto výsledky měření jasně svědčí o nejpříznivějších dosažených fyzikálních vlastnostech ve všech parametrech, s výjimkou objemové hmotnosti. Vyhodno-

cená optima záměsové vody pro zpracování vibrací a jako samotekoucí vychází z hodnocení tekutosti vzorků při daném způsobu zpracování – jako kompromis mezi možnostmi dosažení optimálních (resp. přijatelných) fyzikálních vlastností a úspěšné aplikace. Všechny měřené parametry dosahují velmi příznivých hodnot, závěr je zcela evidentní: chceme-li dosáhnout maximálního možného úspěchu při použití tohoto typu hmot, pečlivě udržujeme množství záměsové vody na co nejnižší možné úrovni s ohledem na zpracovatelnost hmot.

Tab. 1: Vliv obsahu záměsové vody na fyzikální vlastnosti bauxitového žárobetonu typu NCC po vysušení a výpalu na 1 500°C/5 hodin.

Záměs. voda	%	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5
Fyzikální vlastn. 1 110°C/24 hodin							
OH	g/cm ³	2,98	3,04	2,99	2,91	2,89	2,86
PZ	%	8,8	12,7	13,0	13,9	14,3	15,6
P	%	18,1	16,5	17,9	20,1	20,6	21,4
POH	MPa	11,9	10,3	8,1	7,7	8,0	6,5
PTL	MPa	74,1	60,5	48,6	40,6	37,0	31,3
Fyzikální vlastn. 1 500°C/5 hodin							
OH	g/cm ³	3,06	3,12	3,06	2,99	2,94	2,91
PZ	%	12,3	13,7	14,5	16,3	17,9	18,7
P	%	15,9	14,3	15,9	17,9	19,2	20,1
POH	MPa	36,2	38,2	42,1	37,1	32,8	27,0
PTL	MPa	245	244	210	214	180	130

Optima: pro vibraci – 4,8 % záměsové vody
samotekoucí – 5,5 % záměsové vody

Uvedená optima se rozumí pro tento konkrétní případ.

V tabulce č. 2 jsou uvedeny hodnoty fyzikálních vlastností, naměřených na vzorcích žárobetonu typu ULCC. Průběh závislosti fyzikálních vlastností na obsahu záměsové vody je naproto obdobný, jako v případě žárobetonu NCC. Vzorek s nejnižším obsahem záměsové vody, který by byl pro praxi sotva použitelný pro jeho obtížnou zpracovatelnost, vykazuje nejpříznivější hodnoty měřených parametrů. Vliv obsahu záměsové vody např. na zdánlivou pórovitost, pevnost v tlaku, ale i ostatní parametry je naprosto průkazný. Závěr opět zní: nejnižší možný obsah záměsové vody je nejlepší řešení, máme-li na mysli dosažení co nejpříznivějších hodnot fyzikálních vlastností.

V tabulce č. 3 jsou uvedeny hodnoty fyzikálních vlastností, naměřených na vzorcích materiálu LCC. Výsledky pouze potvrzují předcházející závěry v tom smyslu, že nejpříznivějších výsledků bylo dosaženo s nejnižším obsahem záměsové vody. Po výpalu došlo u tohoto materiálu k intenzivnější sintraci a prudkému zvýšení pevnosti a hustoty, rozdíly mezi jednotlivými vzorky jsou téměř smazány.

Tab. č. 4: Vliv obsahu záměsové vody na fyzikální vlastnosti bauxitového žárobetonu typu MCC po vysušení na 110°C/24 hodin

Záměsová voda	%	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,5
OH	g/cm ³	2,95	2,89	2,90	2,90	2,88	2,81
PZ	%	13,5	15,2	15,7	18,3	17,7	18,3
P	%	19,8	21,5	21,2	21,2	21,7	23,6
POH	MPa	13,3	11,0	9,7	9,4	9,1	9,3
PTL	MPa	73	62	70	66	64	57

Optimální hodnota záměsové vody pro vibraci = cca 8,5 %.

Sledováním vlivu obsahu záměsové vody na jakost žárobetonu MCC ukazuje, že se stoupajícím obsahem cementu se rozšiřuje oblast, ve které změna obsahu vody již nevyvolává tak zásadní změny hodnot fyzikálních vlastností materiálu, jako je tomu u žárobetonů s velmi nízkým obsahem hydraulické složky. I zde je ovšem možno vystopovat jistou závislost, která varuje před lehkovážným dávkováním záměsové vody.

Závěr.

Shora uvedené výsledky testů vlivu obsahu záměsové vody na výslednou jakost žárobetonů zcela jasně prokazuje důležitost opatrného sledování způsobu přípravy žárobetonových směsí včetně dávkování vody. Optimální množství vody je výrobcem žárobetonových směsí zpravidla předem ověřeno a stanoveny rovněž max. přípustné meze.

Tato opatrnost je zvláště na místě u materiálů bezcementových, respektive s velmi nízkým a nízkým obsahem cementu. Nízký obsah cementu sám o sobě vyvolává nižší potřebu záměsové vody, tato závislost je patrná i u sledovaných materiálů ve směru NCC – ULCC – LCC, i když není výrazná. Materiály s obsahem cementu se ve vztahu k obsahu záměsové vody chovají poněkud inertně, dovolený obsah vody se pohybuje v širším rozmezí. I zde je ovšem nutno se držet raději spodní hodnoty dovoleného rozmezí. Platí tedy pravidlo, že nejmenší možné množství záměsové vody poskytuje nejlepší výsledky.

Použitá literatura:

Subrata Banerjee:

Monolithic Refractories. A Comprehensive Handbook.

The American Ceramic Society.

Westerville, USA.