

Vliv chemického složení žárobetonů na odolnost vůči korozi taveninou hliníku a jeho slitin

Ing. Jakub Fiala, ŽÁROHMOTY spol. s r. o. Třemošná

Ing. Jiří Pešek, CSc., ŽÁROHMOTY spol. s r. o. Třemošná

Ing. Jiří Hamáček - Vysoká škola chemicko – technologická, ÚSK, Praha.

Abstrakt

V následující studii je sledována závislost fyzikálních a chemických vlastností žárobetonových směsí na odolnost vůči tavné penetraci a korozi metodou statické kelímkové zkoušky. Jako korozní medium jsou použity slitiny hliníku s rozdílným chemickým složením, lišící se především obsahem křemíku.

1. Úvod

Vyzdívky agregátů na tavení hliníku nebo jeho slitin jsou během procesu tavení a udržování podrobovány řadě negativních vlivů. Životnost a ekonomická výhodnost daného typu vyzdívky se proto řadí k nejdůležitějším parametrům, které sehrávají rozhodující roli v rozhodovacích procesech managementu.

Opotřebením vyzdívek je složitý termochemický a termofyzikální proces působící v širokém spektru a popsat podrobně dílčí vlivy je v podstatě nemožné. Pro zjednodušení je možné tento proces rozdělit na tři základní oblasti :

Reakce roztaveného kovu s vyzdívkou :

Kov o teplotě 700-900 °C atakuje povrch vyzdívky a penetruje do její textury, přičemž má vysokou redukční schopnost. Vyzdívky jsou převážně tvořeny alumosilikáty s obsahem dalších oxidů a reakční děje jsou doprovázeny značnými objemovými změnami, např. :



Tyto reakce doprovází smrštění povrchových vrstev a vznik trhlin, čímž se zvyšuje atakovaný povrch. Vznikající křemík může lokálně snižovat teplotu tavení slitin, tím snižovat její viskozitu při dané teplotě a výsledkem je snazší infiltrace. Napadená vrstva má větší roztažnost než původní materiál a následně dochází k jejímu odlupování.

Hladinová koroze :

V důsledku reakce mezi roztaveným hliníkem, žárovzdorným materiálem a atmosférou: v blízkosti hladiny penetruje roztavený kov do struktury žárovzdorného materiálu a reakcí s atmosférou je oxidován za tvorby Al_2O_3 . Nejprve se tvoří γ modifikace Al_2O_3 . S postupem času dochází k přeměně na α - Al_2O_3 (korund) vlivem působení vysoké teploty pecní atmosféry. Tato přeměna je doprovázena smrštěním a tvorbou mikrotrhlin na povrchu a následnou absorpcí dalšího kovu, což způsobuje zarůstání vyzdívky.

Reakce těkavých složek obsažených v roztaveném kovu se žárovzdorným materiálem:

Během tavicího procesu dochází k odpařování alkálií z rafinačních solí, které pronikají do povrchových vrstev vyzdívky, kde reagují s hlavními komponentami hlinito-křemičitého materiálu za tvorby nephelinu ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) a leucitu ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$). Napadené povrchové vrstvy vykazují vysokou roztažnost v důsledku tvorby těchto nových mineralogických fází, což vede k jejich odprýskávání.

Vedle korozního působení jsou vyzdívky také vystaveny mechanickému namáhání, vyšší teplotě a teplotním změnám, přičemž všechny tyto vlivy působí současně. Výsledkem je poměrně silné zatížení a vysoké požadavky na kvalitu vyzdívky. Opotřebením v důsledku provozních vlivů odolávají žárovzdorné materiály s dobrou mechanickou pevností, vysokou chemickou odolností, vysokou hutností a nízkou pórovitostí a smáčivostí. Díky vývoji a zlepšené kvalitě žárobetonů a zdokonalení instalační techniky se rozšířilo použití monolitických vyzdívek i pro tavicí a udržovací pece v průmyslu zpracování hliníku a jeho slitin.

2. Experimentální část

V následujícím příspěvku je sledována závislost fyzikálních a chemických vlastností žárobetonových směsí na odolnost vůči penetraci a korozi metodou statické kelímkové zkoušky. Surovinové a chemické složení vzorků udává tabulka 1.

Vzorky pro hodnocení fyzikálních vlastností po vysušení a výpalu na 800 a 1200°C byly připraveny dle EN 1402 - 5,6. Fyzikální vlastnosti vzorků po vysušení a výpalu udává tabulka 3.

U všech vzorků byla hodnocena statickou kelímkovou zkouškou odolnost vůči penetraci a korozi dvěma slitinami hliníku. Tvar kelímku: výška 80 mm, vnější průměr 50 mm, vnitřní průměr 30 mm. Po temperaci na 400°C/5h byly kelímky naplněny cca 15 g kovu. Po výpalu na 1000°C/48h byly kelímky podélně rozříznuty a hodnocena hloubka a charakter koroze a penetrace. Chemické složení slitin hliníku udává tabulka 2.

Tabulka 1: Surovinové a chemické složení vzorků.

Surovinové složení	AV71	AV80	AV90	AV94	AV97
Korund	-	-	+	+	+
Bauxit	+	+	-	-	-
Al ₂ O ₃	+	+	+	+	+
CAC	+	+	+	+	+
Mikrosilika	+	-	+	-	-
Antismáčecí přísada	+	+	+	-	-
Aditiva	+	+	+	+	+
Chemické složení	hm. % (vyžíhaný stav)				
Al ₂ O ₃	71,0	79,0	90,0	94,2	97,3
SiO ₂	14,0	6,8	3,1	0,7	0,1
Fe ₂ O ₃	1,3	1,2	0,2	0,1	0,05
CaO	1,0	2,2	0,6	2,2	2,2
BaO	7,0	5,2	3,5	-	-

V první skupině vzorků (AV71 a AV80) jsou materiály na bázi bauxitu. V druhé skupině vzorků (AV90, AV94 a AV97) poté materiály na bázi korundů. V celé řadě postupně klesá obsah oxidu barnatého (použit je síran barnatý jako antismáčecí přísada). V důsledku použitých surovin (bauxit, korundy) vyplývá i postupný nárůst obsahu oxidu hlinitého.

Tabulka 2: Průměrné chemické složení slitin hliníku

	hm. %					
Označení slitiny	Al	Si	Mn	Mg	Fe	Cu
MT	89	4,29	0,6	3,8	2,18	0,13
KM	94,1	1,75	0,71	1,77	1,29	0,19

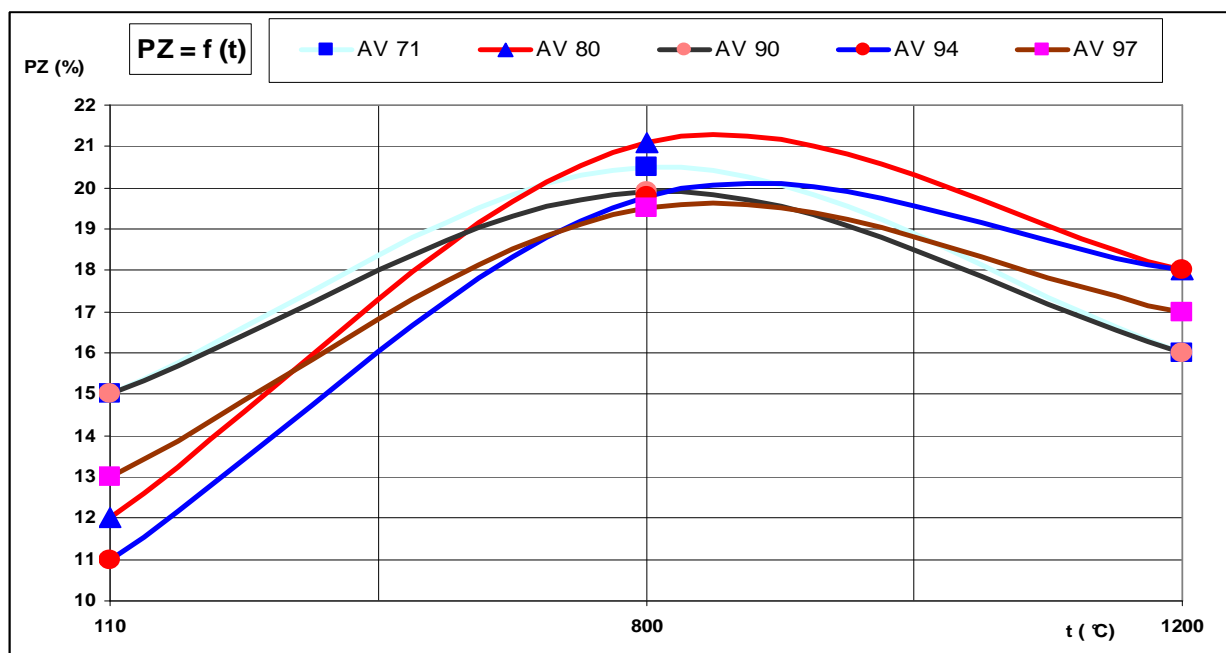
3. Hodnocení naměřených výsledků

Tabulka 3: Fyzikální vlastnosti vzorků po vysušení a výpalu.

Parametr	AV71	AV80	AV90	AV94	AV97
PZ 110°C (%)	15	12	15	11	13
PTL 110°C (MPa)	60	90	40	100	120
LZ 800°C (%)	-0,2	0	-0,4	-0,1	-0,1
PZ 800°C (%)	20,5	21,1	19,9	19,8	19,5
PTL 800°C (MPa)	90	134,5	110	118,3	110
LZ 1200°C (%)	-0,3	-0,5	-0,3	0,2	0
PZ 1200°C (%)	16	18	16	18	17
PTL 1200°C (MPa)	110	90	130	100	120

S ohledem na teplotu tavení hliníku a jeho slitin byly hodnoceny fyzikální parametry po výpalu na

800 a 1200°C. Z tabulky 3 je patrný u všech materiálů nárůst zdánlivé pórovitosti při výpalu na 800°C a následný pokles po výpalu na 1200°C, což svědčí o degradaci hydraulické vazby a postupném vzniku vazby keramické. Průběh udává graf 1



Graf 1: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu.

4. Hodnocení odolnosti vůči penetraci a korozi

4.1. Bauxitové materiály

U vzorků na bázi bauxitu nebyla prokázána penetrace ani koroze. Stěny jsou čisté, kov na nich neulpívá. Obě slitiny se chovají takřka shodně. Střep kelímku kompaktní a neporušený.

4.2. Korundové materiály

Je patrný rozdíl v působení slitin na korundové materiály. Slitina KM působí méně agresivně, vzorky nejsou atakovány penetrací ani korozi, střep kelímku neporušen.

Slitina MT je agresivnější, vzorky AV 90 a AV 97 vykazují známky penetrace do střepu, koroze však nebyla prokázána. Je to zvláště patrné u vzorku AV 97, který neobsahuje antismáčecí přísadu, vzorek AV 90 sice tuto přísadu obsahuje, ale množství se zdá jako nedostatečné. Vysoký obsah oxidu hlinitého je přínosem. Vzorek AV 94, který antismáčecí přísadu neobsahuje, vykazuje vyšší míru odolnosti vůči slitinám než AV 97. U vzorku AV 94 byl však použit poněkud odlišný matrix.

Z výše uvedených korozních zkoušek, chemického složení žárobetonů a slitin hliníku lze vyvodit následující závěry :

- s vyšším obsahem oxidu barnatého (síran barnatý – „antismáčecí“ přísada) roste odolnost materiálů vůči penetraci a korozi. Dokladem jsou řady AV71, AV80, AV90 pro slitinu KM
- u vzorků AV90, AV94 hraje pravděpodobně, i přes nepřítomnost antismáčecí přísady, důležitou roli vysoký obsah oxidu hlinitého, který je dostatečně chemicky inertní vůči působení tavenině kovu.
- z pohledu chemického složení se ukázala jako agresivnější slitina s vyšším obsahem křemíku a dalších kovů.

5. Závěr

Cílem této práce bylo prokázat vliv surovinového a chemického složení žárobetonů na jejich odolnost vůči korozi roztaveným hliníkem a jeho slitinami. Z hlediska obsahu oxidu hlinitého vyhověly materiály AV94 a AV97 obsahující více než 94 % oxidu hlinitého. Druhou perspektivní skupinou jsou materiály na bázi bauxitu s vysokým obsahem síranu barnatého (až 10%), který snižuje smáčivost a potlačuje účinky koroze. Dalším z klíčových faktorů je pravděpodobně vyšší obsah křemíku a dalších kovů ve slitině MT. U vzorků AV90 a AV97 způsobilo 2,5 násobné zvýšení koncentrace křemíku patrnou penetraci roztavené slitiny do materiálu.

Použitá kelímková zkouška není sice dynamickým testem, je však rychlá, relativně levná a může poskytnout řadu základních poznatků o chování žárovzdorných materiálů v kontaktu s taveninami kovů, strusek, skel, popelů, apod.

6. Odkazy na literaturu

1. Gabis V., Exner I.: Improvement of High Alumina Castable Resistance to Corrosion by Aluminium Alloys. UNITECR'99, Berlin, Germany, 1999, 380-383.
2. Beelen, C.M.; Bol, L.C.G.M.: Observations on the Wear of Refractory Linings in Aluminium Remelting Furnaces. Proc. 38., International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 1995, 113-117.
3. Hogenboom, M.; Frank, M.; Boosma, D.: Optimisation of the refractory lining of aluminium melting furnaces: Proc. 45., International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2002, 113-116.
4. Afshar S., Allaire C.: The Corrosion of Refractories by Molten Aluminium. JOM, 48[5], 1996, 23 – 27.
5. Allahverdi M., Allaire C., Afshar S.: Effect of BaSO₄, CaF₂ and AlF₃ as well as Na₂O on the Aluminasilicates having a mulite like composition. JOCCS, 66[3], 1997, 223-230.
6. Standage A. E., Gani M. S.: Reaction between vitreous silica and molten aluminium. JACS, 50[2], 1967, 101 – 105.
7. Brondyke K. J.: Effect of molten aluminium on aluminasilica refractories, JACS, 36[5], 1953, 171 – 175.