

Sborník přednášek

Hutní
keramika **HK¹¹**



5. – 6. 10. 2011

Hotel Relax, Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika





SEEIF Ceramic, a.s.



KOMPONENTY VTOKOVÝCH SOUPRAV PRO ODLÉVÁNÍ ODLITKŮ
KOMPONENTY LICÍCH SOUPRAV PRO SPODNÍ LITÍ INGOTŮ
PÁLENÉ ŽÁROVZDORNÉ TVAROVKY
KOMPONENTY UZAVÍRACÍHO ÚSTROJÍ LICÍCH PÁVNÍ
TEPELNĚ IZOLAČNÍ TVAROVKY
KAMNÁŘSKÝ ŠAMOT
ŽÁROVZDORNÉ HMOTY



TECHNICKÁ KERAMIKA TŘETÍHO TISÍCILETÍ

Česká jednička v produkci
 žárovzdorných materiálů pro
 metalurgický průmysl.
 Žárovzdorné výrobky vyrábí
 a dodává v nejvyšší kvalitě
 ze čtyř výrobních závodů.



SEEIF Ceramic, a.s.

Spešovská 243
 679 02 Rájec-Jestřebí
 Czech Republic

tel/phone: +420 516 526 111
 fax: +420 516 432 241
 e-mail: info@seeifceramic.cz

www.seeifceramic.cz



MORAVSKÉ KERAMICKÉ ZÁVODY

KERAVIT

REFRAMO

VŠB - TU Ostrava, FMMI
TANGER spol. s r.o.

Sborník přednášek

HUTNÍ KERAMIKA

5. – 6. 10. 2011

Hotel RELAX, Rožnov pod Radhoštěm

Obsah

SOUČASNÁ SITUACE VE SPOTŘEBĚ ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ V ČESKÉM PRŮMYSLU VÝROBY SUROVÉHO ŽELEZA A OCELI	5
Tadeáš FRANEK, Petra VEČERKOVÁ, Milan CIESLAR, Rudolf RECH	
DVACET LET ČINNOSTI ÚSTAVU PRŮMYSLOVÉ KERAMIKY.....	12
Jozef VLČEK	
MONOLITICKÉ VYZDÍVKY PRO STŘEDNÍ TEPLoty POUŽITÍ.....	16
Vojtěch KAVAN, Milan HENEK	
OPTIMALIZÁCIA PRACOVNEJ VÝMUROVKY POJAZDNÝCH MIEŠAČOV V U. S. STEEL KOŠICE, S.R.O. II.	23
M. MIKULAJČÍK, J. PARNAHAJ, D. CHUDÍKOVÁ, S. ŠIMKO	
TEPELNĚ IZOLAČNÍ MATERIÁLY Z PRODUKCE FIRMY SEEIF CERAMIC, A.S.	32
Jiří ŠULA	
KOMPLEXNÉ RIEŠENIE PANVY ŽIARUVZDORNÝMI VÝROBKAMI SPOLOČNOSTI ŽIAROMAT V ŽELEZIARŇACH PODBREZOVÁ.....	39
Ľuboš ĎURIK, Jozef ŠVANTNER	
IZOLAČNÍ DINAS – MOŽNOSTI VÝROBY A SLEDOVÁNÍ UŽITNÝCH VLASTNOSTÍ	45
Pavel KOVÁŘ, Karel LANG, Miroslav KOTOUČEK	
NUMERICAL OPTIMIZATION OF THE CASTING OF CERAMIC MATERIAL EUCOR	52
Frantisek KAVICKA, Karel STRANSKY, Bohumil SEKANINA, Jana DOBROVSKA, Josef STETINA	
THE CHEMICAL COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF OXIDIC CERAMICS AT FILTRATION OF STEEL DEOXIDISED BY ALUMINIUM.....	59
Karel STRANSKY, Frantisek KAVICKA, Jiri BAZAN , Jana DOBROVSKA, Bohumil SEKANINA	
PROVOZNÍ ZKUŠENOSTI S NOVÝMI VYZDÍVKAMI LICÍCH PÁVNÍ V EVRAZ VÍTKOVICE STEEL a.s. ..	66
R. RECH , M. MASARIK, K. SOUKAL	
HODNOCENÍ PLASTICKÝCH SUROVIN PRO PŘÍPRAVU HLINITOKŘEMIČITÉ ŽÁROVZDORNÉ KERAMIKY	71
Filip OVČAČÍK, Jozef VLČEK, Milan KYJOVSKÝ, Libor BRAVANSKÝ	
A REFRACTORY COMPOSITE BASED ON CALCIUM ALUMINATE SILICATE (DURATEC-XP)	78
A. OPSOMMER, O. ANTON, V. KRASSELT, M. PRIBYL	
VLIV OBSAHU A PŮVODU SPINELU $Al_2O_3 \cdot MgO$ NA ODOLNOST ŽÁROBETONŮ VŮČI KOROZI OCELÁRENSKÝMI STRUSKAMI	85
J. PEŠEK, J. FIALA, L. RYBÁK, Z. KUČERA	
SEKUNDÁRNÍ METALURGIE LF/VD/VOD V PÁVNÍ S KAPACITOU 6 AŽ 12 TUN	92
Oldřich SUCHÝ, Pavel FILA, Martin BALCAR, Ludvík MARTÍNEK	
VYZDÍVKY PRO SLÉVÁNÍ NIKLU	98
David BUREŠ	
MĚŘENÍ SOUČiniteLE TEPELNÉ VODIVOSTI KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ	100
Marek VELIČKA, Jiří BURDA	
VISKOZITA OCELÁŘSKÝCH STRUSEK	104
Miroslava KLÁROVÁ, Petr TVARDEK, Dalibor JANČAR	

SOUČASNÁ SITUACE VE SPOTŘEBĚ ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ V ČESKÉM PRŮMYSLU VÝROBY SUROVÉHO ŽELEZA A OCELI

Tadeáš FRANEK ^{a)}, Petra VEČERKOVÁ ^{b)}, Milan CIESLAR ^{c)}, Rudolf RECH ^{d)}

^{a)} Refrasil, s.r.o. Třinec

^{b)} Arcelor Mittal, a.s. Ostrava

^{c)} Třinecké železářny, a.s. Třinec

^{d)} Evraz Vítkovice Steel, a.s. Ostrava

Abstrakt

Politicko-ekonomické změny, které proběhly v naší zemi v 90. letech minulého století, vedly k razantnímu snížení výroby surového železa a oceli. Privatizace hutních podniků vedla k technologickým změnám při výrobě oceli a k intenzifikaci hutních pochodů. V souvislosti s těmito změnami změnily se i požadavky na použití žárovzdorných materiálů v hutním průmyslu, změnila se i tvář českého průmyslu žáromateriálů.

1. ÚVOD

Konec minulého století je charakterizován bouřlivými změnami v metalurgickém průmyslu, který nadále zůstává rozhodujícím odběratelem žárovzdorných materiálů. Zavedení kyslíkových konvertorů a kontilitů oceli mělo dopad na významné jakostní změny žárovzdorných materiálů a podstatné snížení jejich spotřeby. Proces, kterým prošly vyspělé kapitalistické státy v 70. a 80. letech, dorazil do východní Evropy v průběhu 90. let po realizaci rozsáhlých politicko-ekonomických změn v postkomunistických zemích.

V roce 1990 bylo vyrobeno v ČR 10,1 mln t oceli, z toho 37% v tandemových pecích, 27% v kyslíkových konvertorech, 18% v SM pecích a dalších 18% v elektrických obloukových pecích. Podíl plynule odlévané oceli činil v uvedeném roce 5%. Po 20 letech bylo v roce 2010 vyrobeno v ČR jen 5,2 mln t oceli, z toho 55% v kyslíkových konvertorech, 37% v tandemových pecích a 8% v elektrických obloukových pecích. Podíl plynule odlévané oceli stoupl v roce 2010 na 90%.

Uvedené technologické změny při výrobě oceli a uvolnění dovozu žárovzdorných materiálů do ČR výrazným způsobem změnily situaci ve spotřebě žáromateriálů v českém průmyslu výroby surového železa a oceli a zároveň změnily i tvář českého průmyslu žáromateriálů.

2. OCELÁŘSKÝ PRŮMYSL V ČESKÉ REPUBLICE

I když koncem minulého století se prosazovaly výroky, že konvenční cesta přes koksové baterie, vysoké pece a kyslíkové konvertory ztrácí svou dominantní pozici a stále více získává na významu výroba oceli v elektrických obloukových pecích (ze šrotu a produktů DR procesu), nadále v českém ocelářském průmyslu je uplatňován klasický model dvoustupňového procesu od výroby surového železa ve vysokých pecích po výrobu oceli v kyslíkových konvertorech, tandemových pecích, případně elektrických obloukových pecích.

2.1 Výroba surového železa

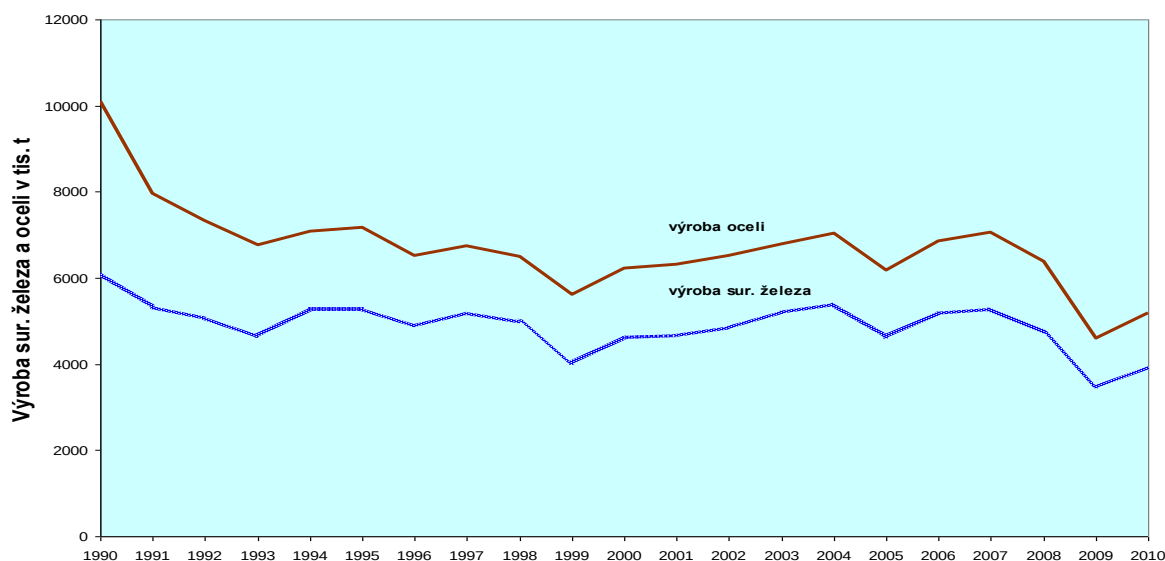
V současné době je surové železo vyráběno v ČR ve 4 vysokých pecích, a to 2 vysokých pecích společnosti Arcelor Mittal Ostrava, která zajišťuje dodávky surového železa i do společnosti Evraz Vítkovice Steel a 2 vysokých pecích společnosti Třinecké železářny v Třinci.

V roce 1996 došlo k dohodě společností Vítkovice, Nová huť a Fondu národního majetku o zastavení provozu vysokých pecí ve Vítkovických železárnách blízko centra Ostravy s tím, že vysoké pece v majetku

Nové huti budou vyčleněny do samostatné společnosti Vysoké pece Ostrava (VPO), která zajistí dodávky surového železa do obou zmiňovaných společností. V roce 2006 se 100% vlastníkem firmy VPO stala společnost Mittal Steel Ostrava, která ji ve stejném roce připojila k sobě a zařadila mezi vlastní výrobní závody. Do listopadu 2008 byly zde v provozu 3 vysoké pece, v souvislosti s celosvětovou ekonomickou krizí došlo k zastavení chodu 1 vysoké pece a od této doby jsou v provozu pouze 2 vysoké pece.

V Třineckých železárnách, které vyrábějí surové železo především pro svoji vlastní potřebu, byly do října 1991 v provozu 3 vysoké pece. S ohledem na pokles výroby oceli v ČR jsou od této doby v provozu pouze 2 vysoké pece.

Výroba surového železa úzce koresponduje s výrobou oceli. V roce 2010 bylo v ČR vyrobeno celkem 3,924 mil t surového železa. Na obr. 1 je znázorněn vývoj výroby surového železa a oceli v ČR od roku 1990, tzn. po období významných politicko-ekonomických změn v naší zemi.



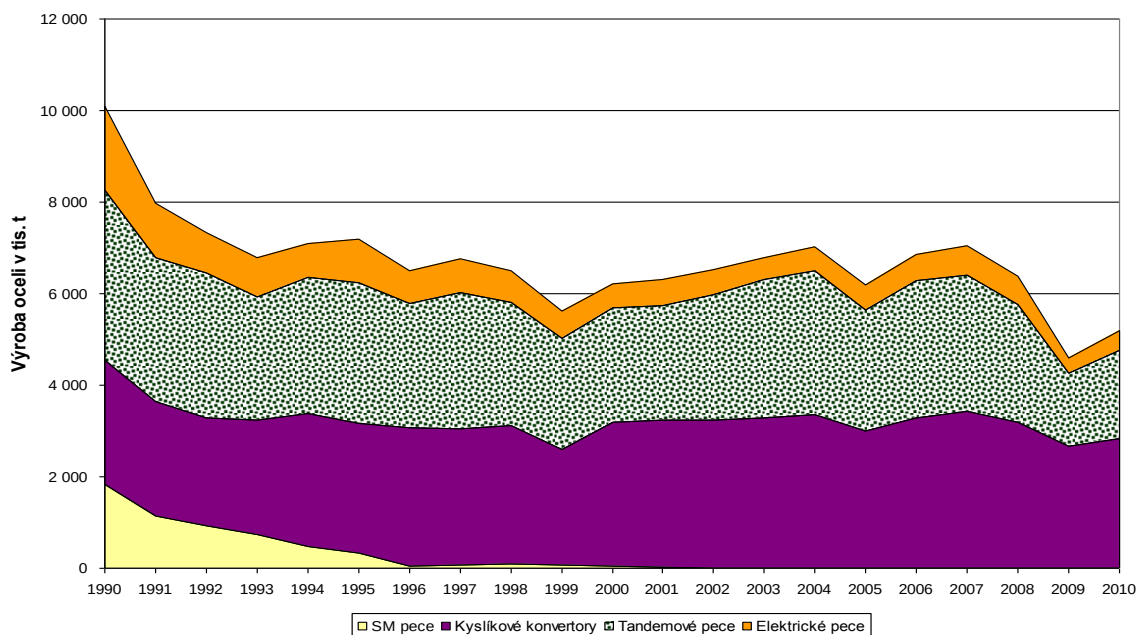
Obr. 1 Výroba surového železa a oceli v ČR od roku 1990

2.2 Výroba oceli

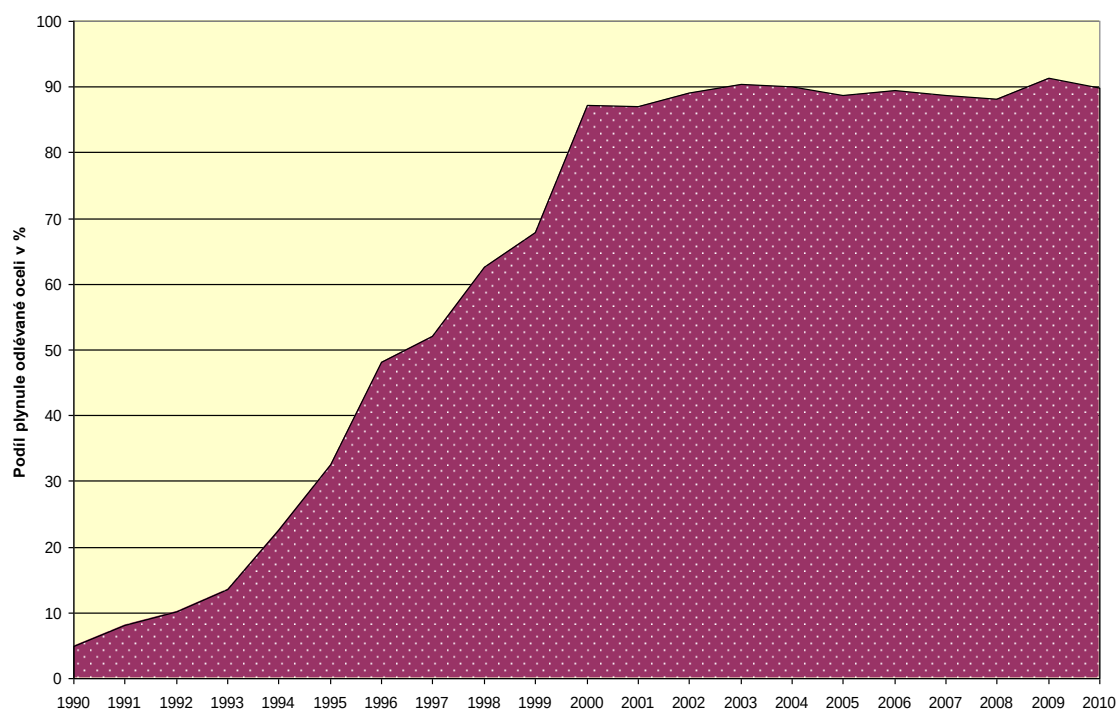
V roce 2010 bylo vyrobeno v ČR 5,180 mln t tekuté oceli, z čehož 4,946 mln t (95%) bylo vyrobeno ve 3 společnostech – Třineckých železárnách (2 kyslíkové konvertory a 3 malé EOP), Arcelor Mittalu Ostrava (2 tandemové pece) a Evrazu Vítkovicích Steel (2 kyslíkové konvertory). Zbytek oceli byl vytaven v elektrických obloukových pecích takových společností jako Vítkovice Heavy Machinery, Železářny Hrádek, Pilsen Steel, ŽDB Group, Žďas, Poldi Hütte.

55% výroby oceli činila výroba v kyslíkových konvertorech, 37% výroba v tandemových pecích a 8% výroba v elektrických obloukových pecích. Podíl plynule odlévané oceli dosáhl v roce 2010 v ČR hodnoty 90%.

Na obr. č. 2 je představen vývoj výroby oceli v ČR podle technologie výroby a na obr. č. 3 vývoj podílu plynule odlévané oceli od roku 1990.



Obr. 2 Výroba oceli v ČR podle technologie výroby



Obr. 3 Podíl plynule odlévané oceli v ČR

3. ŽÁROVZDORNÉ MATERIÁLY V ČESKÉM OCELÁŘSKÉM PRŮMYSLU

Nadále platí, že největším spotřebitelem žárovzdorných materiálů je ocelářský průmysl. Celosvětově se spotřebuje při výrobě surového železa a oceli 65-70% celkové výroby žáromateriálů, v zemích EU cca 60%. V České republice bylo v roce 2010 vyrobeno 160 kt žárovzdorných materiálů, z čehož jen 37 kt (23%) bylo využito v českém průmyslu výroby surového železa a oceli. Je to dáno tím, že český průmysl žáromateriálů je orientován především na výrobu šamotových materiálů, jejichž význam v metalurgických pochodech

značně klesl. Celková spotřeba žáromateriálů v českém ocelářském průmyslu činila v roce 2010 cca 92 kt, tzn. že 55 kt žáromateriálů (60% celkové spotřeby) bylo k nám dovezeno ze zahraničí.

V souvislosti se změnami technologie a intenzifikací vysokopecních a ocelářských procesů prosazuje se použití vysocejakostních žáromateriálů o vysoké užitné hodnotě. Prodlužují se tak životnosti hutních agregátů a klesá specifická spotřeba žáromateriálů v hutním průmyslu. Nejprogresivnější společnosti vykazují specifické spotřeby pod 10 kg na 1 t vyrobené oceli. V tabulce č. 1 je uveden historický vývoj specifické spotřeby žáromateriálů při výrobě oceli.

Tab. 1 Specifická spotřeba žárovzdorných materiálů při výrobě oceli

Rok	Specifická spotřeba kg/t
1950	50
1970	30
1990	20
2010	10

Průměrná specifická spotřeba žárovzdorných materiálů při výrobě oceli v ČR činila v roce 2010 cca 18 kg/t oceli. Je nutno podotknout, že jsou značné rozdíly ve specifické spotřebě žáromateriálů v jednotlivých hutních podnicích (od 9 – 30 kg/t oceli), které ovlivňuje především druh tavícího agregátu.

Následující tabulka ukazuje strukturu specifické spotřeby žárovzdorných materiálů podle hutních agregátů. Specifická spotřeba závisí především od technologie výroby, technologického zařízení, jeho velikosti a také od druhu použitých žáromateriálů.

Tab. 2 Specifické spotřeby žárovzdorných materiálů při výrobě surového železa a oceli

Proces	Agregát	Spec. spotř. ŽM kg/t oceli	Podíl z celkové spotřeby %
Výroba sur. železa	VP - vyzdívka	0,1 - 0,2	2
	VP - ucpávací hmota	0,3 - 0,5	5
	VP - žlabové hmoty	0,4 - 0,6	6
	ohřívač větru	0,3 - 0,4	4
Transport sur. žel.	pojízdné mísiče	0,4 - 0,6	6
	nalévací pánve	0,2 - 0,3	3
Tavení oceli	kyslíkové konvertory (elektr. obl. pece)	1,0 - 1,5 (4,5 - 6,0)	14 0
	(tandemové pece)	(12,0 - 16,0)	0
Odlévání oceli	licí pánve	2,0 - 4,0	33
	vakuovací zařízení	0,7 - 1,0	9
	mezipánve	1,2 - 2,0	18

3.1 Žárovzdorné materiály pro výrobu surového železa

3.1.1 Vyzdívky vysokých pecí

Vysokopecní proces se neustále intenzifikuje. Zvyšuje se teplota dmýchaného větru při současném obohacování kyslíkem, dochází k injektáži paliv (olej, zemní plyn, uhlí) a zvyšuje se tlak pod sazebnou. Vlivem těchto změn vzrůstají značně požadavky na žárovzdornou vyzdívku, která má umožnit patnáctiletý až dvacetiletý provoz vysoké pece.

Pro horní část šachty, která je namáhána především otěrem, se používají u nás hutné šamotové výrobky. Ve střední části šachty působí na vyzdívku plyny uvolňující se ze vsázky, a to především páry alkálií a CO. Zde se používají šamotové nebo andaluzitové tvárnice s nízkým obsahem oxidů železa. Nejvíce je tepelně a

chemicky namáhaná vyzdívka spodní části šachty, zarážky a nístěje. Pro spodní část šachty a zarážku se nejlépe osvědčily nízkocementové žárobetonové prefabrikáty na bázi elektrotaveného korundu. Nístěj je doménou uhlíkatých materiálů – grafitových a uhlíkových bloků s velmi nízkou pórovitostí.

Při středních opravách vysokých pecí se často přistupuje k dílčím opravám vyzdívky šachty, a to torkretováním nebo shotkretováním. K torkretování se používají vysocehlinité žárobetony na bázi mullitu nebo vysocehlinitých ostřiv s přísadami SiC a C.

3.1.2 Vysokopeční ucpávací hmoty

Ucpávací (ucpávkové) hmoty slouží ke spolehlivému uzavření odpichového otvoru po odpichu z vysoké pece, musí chránit vnitřní stěnu vyzdívky v okolí odpichového otvoru a musí zajistit rovnoměrný proud taveniny do soustavy žlabů. Používané hmoty musí být odolné proti působení roztavené strusky a železa, musí rychle tvrdnout a nesmějí znečišťovat ovzduší.

V současné době se používají v naší republice především bezdehtové ucpávací hmoty s pryskyřičnou vazbou na bázi bauxitu s přísadami SiC a C.

3.1.3 Žlabové hmoty

Od vyzdívek žlabů vysokých pecí se vyžaduje vysoká odolnost proti erozi a korozi proudícím kovem a struskou a také vysoká odolnost proti náhlým změnám teplot. Kromě toho se většinou požaduje rychlá instalace a uvedení do provozu.

Tyto podmínky splňují nejlépe nízkocementové žárobetony na bázi bauxitu a korundu s přísadami SiC a C.

3.1.4 Vyzdívky ohřívачů větru

Vyzdívka ohřívачů větru je při dlouhodobém provozu namáhána tepelně, mechanicky a částečně také i chemicky. Intenzifikace vysokopečního procesu je spojena i se zvyšováním teploty dmýchaného větru, která způsobuje větší tepelnou zátěž horní části spalovací šachty, kopule a teplojemné výplně.

V ohřívачích větru se používají různé druhy žárovzdorných materiálů, které se volí podle tepelného a mechanického namáhání agregátu. V horní části teplojemné výplně a pracovní vrstvě kopule, kde se požaduje vysoká únosnost v žáru, se používá dinas. Střední vrstvy teplojemné výplně tvoří většinou andaluzit a ve spodních vrstvách, kde je nejnižší teplota, se používají šamotové materiály. Nepracovní vrstvy jsou tvořeny izolačními výrobky – lehčeným dinasem, lehčeným šamotem a na plášti vláknitými materiály.

3.2 Žárovzdorné materiály pro transport surového železa

3.2.1 Vyzdívky pojízdných mísičů

Surové železo se přepravuje od vysokých pecí na ocelárny v pojízdných mísičích, které přestaly být pouze přepravní nádobou, ale obvykle se využívají i na odsíření, odfosfoření a případně i odkřemičtění surového železa. Zavedením těchto předzkujňovacích procesů se mění struskový režim v mísiči a zvyšuje se opotřebenání žárovzdorné vyzdívky.

Vyzdívka pojízdných mísičů je většinou trojvrstvá. Na ocelovém plášti jsou izolační vláknité desky, následuje trvalá šamotová vyzdívka a pracovní vyzdívka. V pracovní vyzdívkě se nejlépe osvědčily bauxitové tvárnice, případně bauxitové tvárnice s přísadou Cr₂O₃ (strusková zóna).

K významnému prodloužení životnosti pojízdných mísičů a zlepšení jejich ekonomiky provozu přispěla technologie shotcretingu. K shotkretování se používají většinou hmoty na bázi andaluzitu.

3.2.2 Vyzdívky nalévacích pánví

Agregátem, který zajišťuje transport surového železa z pojízdného mísiče do tavicí ocelářské pece, je nalévací pánve.

Pokud se neprovádí odsíření surového železa v nalévací pánvi, pracovní i nepracovní vyzdívka pánve je tvořena ze šamotových tvárníc. Zavedením odsíření a dalších předzkujňovacích procesů, klesla však významně životnost vyzdívek nalévacích pánví a bylo nutno hledat nová řešení. Pro pracovní vyzdívku se nejlépe osvědčily ASC – materiály s pryskyřičnou vazbou ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{C}$), případně kombinace ASC – materiálů s vysocehlinitými tvárnici na bázi andaluzitu a bauxitu.

3.3 Žárovzdorné materiály pro tavení oceli

3.3.1 Vyzdívky kyslíkových konvertorů

Jak už bylo zmíněno, 55% výroby oceli v ČR je vyráběno v kyslíkových konvertorech. Pro nepracovní ochrannou vyzdívku se používají pálené magnezitové tvárnice a celá pracovní vyzdívka je zhotovena z MgO-C staviv. Za účelem zrovnoměnění opotřeбенí vyzdívky, a tím zvýšení její životnosti jako celku, se zavedly pásmové vyzdívky z různých druhů MgO-C tvárníc, které zohledňují způsob a intenzitu namáhání jednotlivých pásem. Nejrozšířenějším druhem MgO-C staviv, které se v současnosti v konvertorech používají, jsou tvárnice s pryskyřičnou vazbou a obsahem uhlíku od 10-15%.

Velký posun v životnosti vyzdívek konvertorů se dosáhl úpravou struskového režimu s cílem snížení její agresivity k vyzdívice, zavedením technologie „slag splashingu“ a intenzivním používáním opravárenských hmot. Vyzdívky se udržují systematickými opravami pomocí magnezitových torkretovacích hmot, které se stříkají na horkou vyzdívku. Nejkritičtější místem je oblast čepů, kde se nevytváří stálá vrstva strusky chránící pracovní vyzdívku. Torkretování je v této části jediným účinným způsobem, jak prodloužit životnost vyzdívky. Kromě torkretovací techniky je při opravách využívána i technika shotcretingu.

3.3.2 Vyzdívky elektrických obloukových pecí

Neustálá intenzifikace elektrických obloukových pecí (EOP) se vyznačuje zvyšováním výkonů, zkracováním taveb předeřevem vsázky, použitím kyslíku, využíváním technologie napěňování strusky, zvyšováním příkonu elektrické energie a zvětšováním objemu pecí. S tím souvisí i vývoj vyzdívek, zejména po zavedení chladnic, který je charakteristický ústupem pálených magnezitových a magnezitochromových staviv a jejich náhradou MgO-C tvárnici.

Ochrannou vyzdívku pecí tvoří většinou pálené magnezitové tvárnice. Pracovní vyzdívka stěn a dna je obvykle pásmová, obdobě jako u konvertorů a používají se pro její zhotovení jak klasické pálené MgO a MgO-Cr₂O₃ tvárnice, tak pryskyřičí vázané MgO-C tvárnice s obsahem uhlíku až do 30%. Vyzdívka vík EOP je zděná, monolitická nebo je kombinací obou zmíněných způsobů. Pro zděnou vyzdívku se používají většinou andaluzitové nebo bauxitové tvárnice, pro monolitickou vyzdívku nízkocementové žárobetonové prefabrikáty na bázi andaluzitu nebo bauxitu.

3.3.3 Vyzdívky tandemových pecí

Vývojem prošly i vyzdívky tandemových pecí, u kterých proces tavení byl intenzifikován použitím kyslíkové trysky. Obdobně jako u vyzdívek kyslíkových konvertorů a EOP ochrannou vrstvu vyzdívky tvoří pálené MgO tvárnice. Pracovní vyzdívka je pásmová a používají se k její zhotovení jak pálené MgO a MgO-Cr₂O₃ tvárnice, tak pryskyřičí vázané MgO-C staviva.

3.4 Žárovzdorné materiály pro odlévání oceli

3.4.1 Vyzdívky licích pánví

Ocelářské pánve nejsou ve většině případů jen transportní nádoby, ale účastní se procesů tzv. sekundární metalurgie (LF, VD, VAD, VOD apod.). Důsledkem toho je prodloužení setrvání oceli v pánvi, zvýšení teplot oceli a zvýšení agresivity prostředí, kterému jsou žáromateriály v pánvi vystaveny. Výběr optimální skladby vyzdívek pánve závisí od druhu vyráběné oceli a metalurgických procesů, které se v pánvi uskutečňují.

Vývoj vyzdívek ocelářských pánví prošel v posledním období v českém hutnictví celou řadou změn – od šamotových přes vysocehlinité až po dolomitové. Zkoušely se jak tvarové materiály, tak i monolitické vyzdívky vyrobené většinou z nízkocementových žárobetonů na bázi tabulárního korundu a spinelu. V současné době pro ochrannou nepracovní vyzdívkou pánve se používají šamotové tvárnice, pro pracovní vyzdívkou dna a stěn nepálené dolomitové tvárnice s pryskyřičnou vazbou (někteří výrobci používají tzv. AMC – materiály, tzn. pryskyřici vázané Al_2O_3 -MgO-C tvárnice, případně pálené vysocehlinité materiály na bázi syntetického mullitu nebo dalších vysocehlinitých ostřiv). Pro pracovní vyzdívkou ve struskové zóně se nejlépe osvědčily MgO-C staviva.

3.4.2 Žárovzdorné materiály pro vakuovací zařízení

K nejvíce používaným agregátům sekundární metalurgie patří RH a DH vakuovací zařízení a VOD, AOD nádoby. Žárovzdorné materiály používané k jejich vyzdívání jsou obdobné.

Vyzdívkou vakuovacích zařízení je vystavena extrémně vysokým teplotám, eroznímu a koroznímu účinku kapalných a plyných medií, a také velkým teplotním šokům. Obdobně jako u konvertorů se jedná o pásmovou vyzdívkou, pro kterou se nejlépe osvědčily MgO a $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ staviva vyráběné jak ze sintrovaných, tak i elektrotavených slínek. Násosky jsou zhotoveny z MgO- Cr_2O_3 tvárnic, na jejichž povrch se nanáší vrstva vysocehlinitého nebo korundového žárobetonu, případně speciálního bázického žárobetonu na bázi MgO nebo MgO- Cr_2O_3 .

3.4.3 Žárovzdorné materiály pro mezipánve

V současné době 90% výroby oceli v ČR je odléváno na zařízeních pro plynulé odlévání oceli (kontilit). Žárovzdorné materiály pro kontilit můžeme rozdělit do 2 základních skupin – na materiály pro vyzdívkou mezipánví a materiály pro ochranu proudu oceli během odlévání.

Trvalá vyzdívkou mezipánví se skládá z izolačního materiálu na plášti a vysocehlinitého žárobetonu na bázi andaluzitu nebo bauxitu. Pracovní vrstva se zhotovuje z izolační magnezitové nebo olivínové nástríkové hmoty, která se nanáší na základní vyzdívkou a obnovuje se po každé sekvenci odlévání.

Materiály pro ochranu proudu oceli – stínící trubice, ponorné výlevky a monoblokové zátky jsou obvykle vyrobeny izostatickým lisováním z grafitokorundových materiálů. Ke snížení koroze struskou jsou někdy ponorné výlevky pokryty z vnější strany vrstvou ZrO_2 -C materiálu.

4. ZÁVĚR

Intenzifikací technologických procesů při výrobě surového železa a oceli se změnily požadavky na použití žárovzdorných materiálů. Neustále klesá použití ménějakostních žáromateriálů (šamot, dinas, magnezit s vyšším obsahem Fe_2O_3 ...) na úkor vysocejakostní keramiky, která dosahuje vyšších užitných hodnot a přispívá ke zlepšení ekonomiky provozu jednotlivých hutních agregátů. Na významu stále více získávají netvarové materiály, jejichž technologie výroby a použití jsou méně pracné a jsou energeticky výhodnější. Objevují se nové techniky pro zhotovení vyzdívkou (shotcreting, shotgunning....), které významným způsobem prodlužují její životnost. Všechny tyto změny vedou k neustálému snižování specifické spotřeby žárovzdorných materiálů při výrobě oceli a zlepšování ekonomického efektu výroby v metalurgickém průmyslu.

LITERATURA

- [1] FRANEK T.: Žárovzdorné materiály pro výrobu oceli na prahu 21. století. Sborník z konference – Hutní keramika. Rožnov pod Radhoštěm 2001.
- [2] FRANEK T.: Czech and Slovak refractories industry in the period of economic crisis. Sborník z mezinárodní konference o žárovzdorných materiálech. Praha 2011.
- [3] TOMŠŮ F., PALČO Š.: Použití žárovzdorných materiálů v různých průmyslových odvětvích – současný stav a vývojové trendy. Sborník z konference – Žárovzdorné materiály. Praha 2009.

DVACET LET ČINNOSTI ÚSTAVU PRŮMYSLOVÉ KERAMIKY

Jozef VLČEK

*VŠB-TU Ostrava, 17. Listopadu 15, 708 33 Ostrava - Poruba, ČR,
jozef.vlcek@vsb.cz***Abstrakt**

Článek je věnován historii Ústavu průmyslové keramiky, který působí pod Katedrou tepelné techniky na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství VŠB-TU Ostrava. Je uveden přehled pedagogické činnosti, vědecko-výzkumné činnosti, pozornost je dále věnovaná spolupráci ústavu s praxí.

Klíčová slova: Ústav průmyslové keramiky

Abstract

The paper is devoted to the history of the Institute of Industrial Ceramics, which operates under the Department of Thermal Engineering at the Faculty of Metallurgy and Materials Engineering VŠB-TU Ostrava. It provides an overview of educational activities, research activities, attention is devoted to cooperation of Institute with the industrial sector.

Keyword: Institute of industrial ceramic

1. ÚVOD

Činnost katedry tepelné techniky, resp. všech pracovišť, které jejímu vzniku předcházely, ale také dalších kateder/pracovišť metalurgického zaměření Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství, je spjatá s problematikou keramických materiálů. Rozvoj výroby kovů je významně limitován dostupností keramických materiálů, které jsou schopny odolávat působení vysokých teplot. Rovněž tepelně technické výpočty pecních agregátů zpravidla souvisejí s fyzikálními vlastnostmi keramických materiálů.

Z uvedeného důvodu je keramickým materiálům na VŠB-TU Ostrava věnovaná dlouhodobá pozornost. Zpočátku byla oblast keramických materiálů řešena v rámci předmětů souvisejících s problematikou jejich uplatnění. Zajisté v předmětech jako Nauka o topeništích či Nauka o pecích, které byly přednášeny na VŠB ještě před 2. sv. válkou, nešlo opomenout keramické materiály. Později se problematice keramických materiálů začala věnovat systematická pozornost. V roce 1968 studium na katedře tepelné techniky ukončili první absolventi oboru Tepelná technika a hutní keramika. Uvedený obor bylo možno studovat až do roku 1993, kdy škola i fakulta, vlivem společenských změn a rozvoje nových průmyslových technologií, procházela procesem restrukturalizace [1].

2. ÚSTAV PRŮMYSLOVÉ KERAMIKY

V roce 1991 byl na Katedře tepelné techniky založen Ústav průmyslové keramiky. Jeho náplní je poskytovat výuku a vzdělání v celém spektru keramických materiálů – sklo a sklokeramika, porcelán, pórovina, kamenina, žáruvzdorná keramika, technická a konstrukční keramika, ale také v oblasti anorganických pojiv – sádra, vápno a cementy. Výuka se zaměřuje na celý technologický tok, tj. úprava surovin, výroba, užití, ale i oprava keramických materiálů. Není opomenuta problematika hodnocení vlastností jak surovin, tak i keramických výrobků. Kromě pedagogické činnosti se ústav úspěšně zapojuje do vědecko-výzkumných aktivit a spolupracuje při řešení odborných problémů s průmyslovou praxí. Ústav průmyslové keramiky působící na Katedře tepelné techniky je spolu s Ústavem skla a keramiky na VŠCHT Praha jediným vysokoškolským pracovištěm v ČR, které je orientováno na celé spektrum keramických materiálů. Kromě uvedených pracovišť se v ČR věnuje pozornost stavební keramice na stavebních fakultách a oblasti anorganických pojiv na Chemické fakultě VUT v Brně. Ústav průmyslové keramiky svým zaměřením plně

zapadá do koncepce rozvoje materiálových věd, jejichž garantem na VŠB-TU Ostrava je Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství.

Univerzity v Evropě se zaměřením blízkým naší škole věnují keramickým materiálům výraznou podporu. Příkladem může být v Polsku AGH Krakov, kde je na keramiku přímo orientovaná jedna z fakult (Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki), zde v daném oboru působí několik kateder, v Německu na Technische Universität Clausthal (Non-Metallic Materials), dále na RWTH Aachen University (Chair of Ceramics and Refractory Materials a také Chair of Glass and Ceramic Composites), na TU Bergakademie Freiberg (Department of Ceramic, Glass and Construction Materials), v Rakousku na Montanuniversität Leoben (Chair of Ceramics), na Slovensku Technická univerzita v Košicích (Katedra keramiky) a v Maďarsku University of Miskolc (Department of Combustion Technology and Thermal Energy) [2].

Keramickým materiálům se na katedře tepelné techniky v novodobé historii věnoval profesor P. Hašek. Právě vlivem snah P. Haška byl založen Ústav průmyslové keramiky, na jehož čele stál až do roku 2010. Mimořádné poděkování za rozvoj Ústavu průmyslové keramiky jak v oblasti pedagogické, tak i vědecko-výzkumné patří V. Tomkové, která zde působí od roku 1994. V roce 2010 vedení ústavu převzal J. Vlček. V současné době na Ústavu průmyslové keramiky působí dva docenti: V. Tomková (od 1994) a J. Vlček (od 1999), dále tři odborní asistenti s vědeckou hodností Ph.D.: D. Jančar (od 2002), M. Klárová (od 2007), F. Ovčáčík (od 2006) a odborná asistentka Ing. J. Ďulíková (od roku 2003). Z technického personálu na ústavu pracovali Ing. R. Recmanová (2001-2005), Ing. L. Drongová (2005 – 2007), v současné době je na pozici technika Ing. M. Topinková (1996-2001, dále od 2008). Dalšími pracovníky, kteří se na ústavu podíleli na výuce byli Ing. K. Veselý (na katedře do roku 2002) a Ing. B. Vařeka (do roku 2005) [1,3].

V letech 1994 až 1998 se ústav spolupodílel na výuce v inženýrském studijním oboru Tepelná technika a průmyslová keramika. Pro ústav bylo významné období 1998 až 2008, kdy probíhala výuka v samostatném studijním oboru se zaměřením na keramické materiály - Průmyslová keramika a žárovzdorné materiály. Ukončení oboru bylo spojeno s implementací Boloňské deklarace na VŠB – TU Ostrava, kdy po změně studijních plánů se začalo realizovat tzv. strukturované studium (1. cyklus bakalářské studium, dále pak ve 2. cyklu navazující magisterské a nakonec 3. cyklus doktorské studium). V současné době ústav realizuje výuku odborných předmětů z oblasti keramických materiálů v bakalářských studijních oborech: Tepelná technika a životní prostředí, Slévárenské technologie, Umělecké slévárnictví a Materiály a technologie pro automobilový průmysl. Hlavní pole působnosti ústavu v rámci magisterského studia je v oboru Tepelná technika a průmyslová keramika a ústav dále zajišťuje výuku na Stavební fakultě v oboru Stavební hmoty a diagnostika staveb.

Na Ústavu průmyslové keramiky byly za dobu jeho dvacetileté historie vyučované tyto předměty [3]: Identifikace chemického a fázového složení; Keramické a stavební materiály; Keramické materiály; Keramika; Kinetika heterogenních soustav; Kompozitní materiály; Pece v keramickém průmyslu; Speciální skelné a keramické materiály; Suroviny pro výrobu keramiky; Technická a speciální keramika; Technologie anorganických pojiv; Technologie keramických materiálů I; Technologie keramických materiálů II; Technologie skla a užitkové keramiky; Technologie žárovzdorných a tepelně izolačních materiálů; Termodynamika keramických soustav; Vlastnosti keramických materiálů; Vlastnosti keramických materiálů I; Vlastnosti keramických materiálů II; Vyzdívky pecí; Zařízení keramických závodů; Žárovzdorné a keramické materiály; Žárovzdorné materiály; Žárovzdorné stavební konstrukce.

První studenti ukončili inženýrské studium na ústavu se zaměřením na keramické materiály v roce 1997, od té doby to bylo celkem 119 absolventů. Denní studium ukončilo 106 absolventů a dálkové 13. Snahou pracovníků ústavu je připravovat studenty pro potřeby průmyslové praxe. Z uvedeného důvodu je řada diplomových prací řešena ve spolupráci s podniky z oboru. Další diplomové práce vznikají v návaznosti na řešené výzkumné úkoly. Převážná část absolventů se uplatnila v oborech spojených s keramikou. Své pracovní příležitosti studenti nacházejí po celém území ČR, ale také v zahraničí. Absolventi se uplatňují v podmínkách průmyslu ve výrobních, vývojových i řídicích pozicích. Kromě produkční sféry jsou absolventi Ústavu průmyslové keramiky zaměstnaní také ve vzdělávacích institucích a vědomostně-inovačních firmách.

Na Ústavu průmyslové keramiky je možno kromě bakalářského a magisterského stupně získat také 3. stupeň vysokoškolského vzdělání. Doktorské studium na ústavu v rámci doktorského studijního oboru Tepelná technika a paliva v průmyslu úspěšně ukončilo 9 studentů, kteří získali vědeckou hodnost doktor (Ph.D.). V současnosti je na doktorském studiu 12 posluchačů. Dizertační práce jsou směřované do odvětví žárovzdorné keramiky a alternativních anorganických pojiv.

Ústav průmyslové keramiky vykazuje vysokou úroveň vědecko-výzkumné činnosti a to jak v oblasti základního výzkumu, tak i v oblasti aplikovaného výzkumu. Pracovníci ústavu jsou buď přímo řešiteli, nebo členy řešitelských kolektivů národních projektů podporovaných Grantovou agenturou ČR, Technologickou agenturou ČR, Ministerstvem průmyslu a obchodu, Fondem rozvoje vysokých škol, projektů VŠB-TU Ostrava, ale také projektů strukturálních fondů EU. V rámci řešení odborných projektů ústav spolupracoval s řadou partnerů: ArcelorMittal Ostrava a.s.; TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s.; VÍTKOVICE HEAVY MACHINERY a.s.; KVS EKODIVIZE a.s.; ECOFER s.r.o.; Výzkumný ústav anorganické chemie, a.s.; České lupkové závody, a.s.; Ústav geoniky AV ČR, v.v.i.; Fakulta stavební a Strojní fakulta VŠB – TU Ostrava; Betotech, s.r.o. a VÚHŽ a.s.

Výzkumná činnost je orientovaná na problematiku materiálového využití velkoobjemových odpadních produktů z metalurgie pro přípravu nových typů pojiv. Z metalurgických strusek a dalších sekundárních surovin se alkalickou aktivací připravují anorganické pojivové systémy, které tvoří alternativu k běžným pojivům na bázi portlandského slínku.

Další významnou oblastí výzkumné činnosti ústavu je problematika související se žárovzdornou keramikou. Náplní těchto projektů je odborná činnost směřující k optimalizaci vyzdívek ocelářských agregátů s cílem prodloužení jejich životnosti, zvýšení jakosti vyráběné oceli a snížení tepelných ztrát vyzdívkou do okolí.

V rámci řešení grantových projektů zaměstnanci ústavu publikovali řadu prací jak v zahraničních, tak i tuzemských časopisech, sbornících konferencí a sbornících vědeckých prací. Dále jsou pracovníci spoluautory užitných vzorů (Lehčený materiál na bázi strusky a Porézní materiál s obsahem fotokatalyzátoru) a funkčního vzorku (Polosuchá lisovaná geopolymerní směs), dále se pracovníci podíleli na vývoji poloprovozní technologie (Systém ochrany lícího proudu oceli při lití do kokil na provozu Výroba železa a oceli v ocelárně Třinecké železářny).

Konkrétně na ústavu byly nebo jsou řešené tyto projekty:

- FT-TA/082 - Výzkum, vývoj a modernizace výroby oceli na tandemových pecích. (2004-2007),
- FI-IM3/165 - Komplexní snižování měrných emisí CO₂ při výrobě oceli. (2006-2009),
- FI-IM5/185 - Snižování energetické a ekologické náročnosti výroby oceli (2008-2010),
- VŠ 2212FRVS Příprava praktika pro nový studijní obor Keramika a žárovzdorné materiály (2002),
- SP/201046 - Stavební materiály na bázi metalurgických strusek s přísadou fotokatalyticky aktivních složek (2010),
- GP106/07/P301 - Vývoj lehčených materiálů na bázi metalurgických odpadních látek (2007-2009),
- GA106/05/0521 - Využití strusek po zpracování kovonosných odpadů z metalurgie železa (2005-2007),
- FT-TA/090 - Materiálové využití strusek ze sekundární metalurgie. (2004-2007, MPO/FT),
- FI-IM5/133 - Náhrada primárních surovin recyklací metalurgických odpadů (2008-2010),
- GA106/09/0588 - Vliv fázového složení a mikrostruktury na funkční vlastnosti geopolymerních systémů z technogenních pucolánů (2009-2011)
- TA01020534 - Technologie výroby lehčených ostřiv (2011-2014),

- FI-IM5/123 - Výzkum a vývoj nových možností environmentálního zpracování hutních odpadů, recyklace druhotných surovin. (2008-2010),
- ED2.1.00/03.0100 - Institut environmentálních technologií (2011-2013),
- ED0040/01/01 - Regionální materiálově technologické výzkumné centrum (2010-2013),

Činnost ústavu se orientuje na spolupráci s průmyslovou praxí. Vzhledem k poměrně výraznému zastoupení průmyslových podniků v regionu, jejichž činnost souvisí s problematikou keramických materiálů, je ze strany výrobní sféry patrný zájem o spolupráci při řešení odborných problémů. Spolupráce je uskutečňovaná formou řešení diplomových prací na tématech vycházejících z potřeb podniků nebo na základě obchodních smluv. Je možno uvést tyto podniky, se kterými ústav spolupracoval v oblastech mimo řešení grantových projektů: EVRAZ VÍTKOVICE STEEL, a.s.; SEEIF Ceramic, a.s., ArcelorMittal Ostrava, a.s.; KVS EKODIVIZE a.s.; ECOFER s.r.o.; MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o.; Porexí, s.r.o.; HELLA AUTOTECHNIK NOVA, s.r.o.; REFRASIL s.r.o.; TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a.s.; CIDEM Hranice, a.s.; LB Cemix, s.r.o.; Bosch Termotechnika s.r.o.; GGC Energy, s.r.o.; RHI Group; Teplotechna DIS s.r.o.; Hein & spol.- keramické závody, spol. s r.o.; TEPLOTECHNA Ostrava a.s.; KERAMTECH s.r.o., Betotech, s.r.o.

3. ZÁVĚR

Ústav průmyslové keramiky je již dvacet let významnou součástí Katedry tepelné techniky. Za uvedenou dobu ústav, na základě výsledků, které dosáhl jak v oblasti pedagogické, tak i v oblasti vědecko-výzkumné, prokázal svoji vysokou odbornou úroveň a tak významně přispěl ke kvalitě hodnocených výkonů celé katedry. Za výsledky, které ústav za svoji poměrně krátkou historii dosáhl, je nutno poděkovat především všem pracovníkům, kteří zde působí, resp. působili a všem těm, kteří s těmito pracovníky spolupracovali a kteří jeho činnost podporovali.

LITERATURA

- [1] PŘÍHODA, M. 45 let existence katedry tepelné techniky. In Sborník přednášek TEPELNÁ TECHNIKA V TEORII A PRAXI: 4. - 6. 10. 2006, Rožnov pod Radhoštěm. Ostrava: Tanger, 2006, s. 1 – 8. ISBN 80-86840-25-5
- [2] Ročenky Katedry tepelné techniky 1999 – 2010. Vyd. Katedra tepelné techniky VŠB-TU Ostrava
- [3] Studijní plány Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství VŠB-TU Ostrava na studijní roky 1999/2000 – 2008/2009

MONOLITICKÉ VYZDÍVKY PRO STŘEDNÍ TEPLoty POUŽITÍ

MONOLITHIC LININGS FOR MEDIUM TEMPERATURE APPLICATIONS

Vojtěch KAVAN ^{a)}, Milan HENEK ^{b)}

^{a)} DITHERM a.s. Praha

^{b)} Průmyslová keramika, spol. s r.o. Rájec-Jestřebí

Abstrakt

V tepelných zařízeních a těžkých provozech kolem nich existují místa, kde není dosahováno vysokých teplot, ale kde při poměrně nízkých teplotách (200 – 800°C) už není možno použít běžné stavební betony. Vykytují se zde požadavky na vysokou pevnost, korozní odolnost, odolnost proti abrazi apod. Těmto provozním požadavkům mohou sice mnohdy odolávat vysoce jakostní žárobetony, ale ty jsou určeny především pro vysoké pracovní teploty. Také jejich cena je poměrně vysoká a jejich použití do zmíněných míst bývá neekonomické.

Předložený příspěvek se zabývá popisem provozních podmínek v daných místech, výběrem vhodných materiálů pro zhotovení monolitických vyzdívek, hodnocením jejich vlastností a rozбором některých experimentálních zkoušek. Na závěr jsou popsány některé zajímavé aplikace.

Abstract

In heat equipments and heavy plants around them exist sites, where isn't reaching the high temperatures, but where already isn't possible use common building concretes at relatively low temperatures (200 – 800°C). They concur requirements on high strength, corrosive resistance, abrasion resistance etc. These working requirements they may though often resist high-quality castables, but they are specified first for high working temperature. Their price is also relatively high and their using on referenced sites is uneconomical. This paper is concerned with description working conditions in existing seats, by selection applicable materials for making monolithic linings, classification their qualities and analysis some of experimental tests. At the conclusion there're described some of interesting applications.

1. ÚVOD

Při vývoji a aplikaci žárovzdorných materiálů se především hledí na oblasti použití s co nejvyšším zatížením vyzdívkou, ať už teplotním, tj. vlastní výší teploty, nebo rychlým střídáním teplot, dále také namáháním mechanickým a korozním. Do těchto oblastí je především směřován výzkum a vývoj a ze strany uživatelů je zájem o výstupy z nich. Existuje

však i velký objem aplikací v oblastech tzv. středních teplot, v našem případě tak můžeme orientačně hovořit o teplotách v rozmezí od 200 do 800 °C. Příspěvek se zabývá pouze problematikou vyzdívek monolitických, což vyplývá hlavně z výrobního zaměření firem, kde působí jeho autoři.

2. POPIS PROBLEMATIKY

V charakterizované střední teplotní oblasti již není většinou možné použít běžné stavební betony, tj. hydraulické směsi na bázi běžně dostupných těžených kameniv, která jsou pojena portlandským cementem. Obvykle jsme již nuceni aplikovat tzv. žárobetony, ale přitom zde vyvstávají dvě základní hlediska:

- *Hledisko technologické*, kdy žárobetony jsou obvykle vyvíjeny do teplotních oblastí ležících v horní zóně jejich doporučené maximální teploty použití. Při nízkých a středních teplotách pak obvykle dochází ke změnám a

degradaci pojiva, ať už je na bázi hydraulické, nebo chemické. Tím se mohou výrazně měnit vlastnosti zabudovaného monolitu.

- *Hledisko ekonomické*, které spočívá v tom, že žárobetony obsahují poměrně drahé syntetické suroviny, jejichž použití ve zmíněných teplotních oblastech je mnohdy plýtváním prostředků.

Pro úvodní orientaci uvádíme některé příklady monolitických vyzdívek ve středních teplotních zónách:

- vyzdívky odtahových potrubí z tepelných zařízení
- vyzdívky předehřívacích a chladících zón pecí
- zadní vrstvy vyzdívek, které nejsou v přímém kontaktu s pecním prostředím
- preventivní ochranné vyzdívky v případě havárií tepelných zařízení a mnohé jiné.

2.1 Monolity pro zabezpečení okolí při havárii tepelného agregátu

Současné moderní projekty ocelárenských i jiných vysokoteplotních provozů již poněkud odlišně přistupují k různým ochranným vyzdívkám kolem tepelných zařízení, ale i např. materiálům podlah. Nastává odklon od běžných stavebních betonů, a jsou projektovány monolity s výrazně lepšími žárovými a mechanickými parametry. V podstatě by dané požadavky splnily stávající žárobetony, ale z ekonomického hlediska se rozšířilo používání žárobetonů na bázi přírodního kameniva – olivínu [3]. Protože se jedná o vysoce hutné a pevné nepředpalované kamenivo, je jeho cena výrazně příznivější, než u obdobně tvrdých pálených kameniv (ostřiv).

V souvislosti s výstavbou nové ocelárny projektované podle současných západoevropských standardů byl zadán úkol připravit směsi, pro vytváření monolitů s požadavky na vysokou užitnou hodnotu v těchto vlastnostech; pevnost v tlaku, odolnost proti abrazi, krátkodobá odolnost proti ostříku ocelí, výhodné reologické vlastnosti. A samozřejmě také na příznivou cenu.

Aplikace byly požadovány podle projektu především na podlahy, ochranu pánvových vozů, ochranu stínících stěn a pod.

3. HLAVNÍ NEGATIVNÍ VLIVY NA VYZDÍVKY PŘI STŘEDNÍCH TEPLOTÁCH

Jako základní vlivy ovlivňující aplikaci a životnost monolitických vyzdívek při středních teplotách lze uvést:

- teplota prostředí
- prudké změny teploty
- mechanické namáhání vyzdívek
- chemické působení prostředí.

3.1 Teplota prostředí

Teplota působí na monolitickou vyzdítku tím, že dehydratuje a rozrušuje vazbu a dále se podílí na objemových změnách monolitu, které odvisí od dehydrace vazby a objemových změn v případě použití nevhodného kameniva.

Sice se udává, že lze použít běžné přírodní kamenivo (čedič, diabas či andezit) do teplot 700°C. Nelze však použít kamenivo s podílem křemene, z důvodů objemových změn jeho krystalických modifikací, které vedou k praskání betonu. Portlandský cement je možné aplikovat do betonů až do teplot 1000°C, ale za výrazného snížení pevností. U cementového pojiva portlandského typu dochází působením vysoké teploty k následujícím změnám [1]:

- při teplotě 150°C dochází ke ztrátě gelové vody a krystalické vody sulfoaluminátu
- cca od 500°C se začíná rozkládat portlandit (narušení mikrostruktury cementového pojiva)
- betony obsahující volný křemen mění při teplotě 573°C modifikaci SiO_2 z β na α za výrazné změny objemu

- úplné rozložení cementového pojiva nastává při teplotě vyšší než 800 °C.

Řešení tohoto problému je poměrně jednoduché, spíše se odvíjí od ekonomické stránky. V pojivě fázi se jedná o aplikaci hlinitanových cementů, v oblasti kameniva pak o použití výše uvedených objemově stabilních přírodních kameniv, popřípadě žáruvzdorných, pro uvedené teploty především šamotových.

3.2 Prudké změny teploty

Zde existuje několik řešení, musí se přihlédnout k provozním podmínkám a také k ekonomii celé realizace. Lze zde zmínit dva hlavní směry:

- použití kameniva s nízkou teplotní roztažností (např. cordierit)
- zamísení tzv. rozptýlené mikrovýztuže, tj. ocelových jehliček, ať už z běžných uhlíkatých ocelí, nebo z ocelí žáropevných. Příměsi jehliček dále zlepšují mechanické, především tahové pevnosti monolitu.

3.3 Mechanické namáhání vyzdívky

Mechanickým namáháním se myslí především působení tlakových, tahových, ohybových a torzních sil, dále pak zatížení abrazí. Životnost takto namáhaných vyzdívek pak úzce souvisí

s mechanickými vlastnostmi monolitu (pevnostmi) a jeho otěruvzdorností.

Mechanické vlastnosti ovlivňuje jednak vlastní pevnost použitého kameniva a dále zvolený vazebný systém. Jaké jsou možnosti požití pojiv.

- hydraulická, především s hlinitanovým, ale i s portlandským cementem
- chemická, ať už kyselá (kyselina fosforečná, fosfáty hlinité aj.), nebo bazická (alkalické křemičitany)
- nelze uvažovat o keramických pojivech (jíly), protože k jejich zpevnění (slinutí) dochází až při vysokých teplotách.

3.4 Korozní a chemické působení prostředí

Na vyzdívku mohou působit okolní látky, které se vyskytují v pevné, kapalně i plynné formě. V oblasti středních teplot převažuje koroze kyselými plyny a parami, např. sloučenin chloru, fluoru, síry aj. Právě vazba z portlandského cementu je velmi náchylná k působení kyselých složek, hlavně při nižších teplotách a vlhkosti. K tomu může třeba napomáhat časté odstavování agregátu, možnost kondenzace par na vyzdíve apod. Za studena jsou uváděny následující korozní reakce kyselých látek, které se běžně vyskytují v pecním prostředí:

- anorganické kyseliny reagují s CaO v cementu a tvoří rozpustné sloučeniny, které se mohou postupně vyluhovat
- H_2SO_4 reaguje s hydroxidem vápenatým, vzniká sádra a v dalším procesu Candlotova sůl, obdobně působí i SO_2 a SO_3
- HCl s hydroxidem vápenatým tvoří dobře rozpustný $CaCl_2$, podobně jak o HNO_3 rozpustný $Ca(NO_3)_2$
- organické kyseliny octová, mravenčí opět vytváří rozpustné sloučeniny s $Ca(OH)_2$, uvedené kyseliny např. vznikají při zplyňování dřeva a kotlích spalujících dřevoplyn aj.

Kyselé plyny samozřejmě reagují se složkami monolitické vyzdívky i za vyšších teplot,

především jsou popisovány reakce se sloučeninami Ca, které jsou přítomny v termicky rozkládající se hydraulické vazbě[2].

Dále se uvádí se, že betonům na bázi portlandského slinku více škodí látky kyselé a betonům na bázi hlinitanového slinku zase škodí látky alkalické.

Volba vyzdívký pak vychází ze vzájemného posouzení všech faktorů, tj. účelu použití, provozních podmínek, požadavku na životnost a následně ekonomiky celé aplikace. Protože zde existuje spousta možností složení monolitů pro užití při středních teplotách, byla provedena vyhodnocení některých typů, lišících se především zvoleným vazebným systémem.

4. POSOUZENÍ MONOLITŮ S RŮZNÝMI VAZEBNÝMI SYSTÉMY

Byla připravena zkušební tělesa následujícího složení:

Kamenivo: *olivín*

Uvedené kamenivo bylo zvoleno z několika důvodů

- jedná se o přírodní, relativně levné kamenivo
- kamenivo objemově stabilní v námi uvažovaném teplotním rozmezí
- kamenivo hutné a velmi pevné
- dále jsou požadovány monolity z uvedeného kameniva pro ochranné vyzdívký kolem pecních agregátů, jak bylo uvedeno v kap. 2.1.

Vazby:

- *DC-P*...hydraulická běžná s portlandským cementem
- *DC-A*... hydraulická běžná s hlinitanovým cementem
- *MC*...hydraulická ztekucená s hlinitanovým cementem typu MCC
- *LC*...hydraulická ztekucená s hlinitanovým cementem typu LCC
- *CH-P*...chemická fosfátová
- *CH-S*...chemická silikátová

Hmotnostní skladba zkušebních směsí je uvedena v následující tabulce.

Tab. 1 Receptury a označení směsí

Směs		OL DC-P	OL DC-A	OL MC	OL LC	OL CH-P	OL CH-S
Olivín 0-6mm	hmot.díl	80	80	80	80	95	95
Portlandský cement 52,5 R	hmot.díl	20	-	-	-	-	-
Hlinitanový cement 40 % Al ₂ O ₃	hmot.díl	-	20	13	-	-	-
Hlinitanový cement 50 % Al ₂ O ₃	hmot.díl	-	-	-	6	-	-
Komplexní ztekucující přísada	hmot.díl	-	-	3	6	-	-
Mikropřísady	hmot.díl	-	-	4	8	-	-
Urychlovač tuhnutí	hmot.díl	-	-	-	-	5	5
Metoda zhotovení těles		vibrování	vibrování	vibrování	vibrování	vibrování	vibrování
Voda	hmot.díl	9,4	8,5	6,4	6,2		-
Kyselý fosfát hlinitý	hmot.díl	-	-	-	-	16	-
Draselné vodní sklo	hmot.díl	-	-	-	-	-	18

U všech připravených směsí byly stanoveny následující parametry:

Objemová hmotnost (po 110, 400, 800, 1000°C)

Pevnost v tlaku za studena (po 110, 400, 800, 1000°C)

Zdánlivá pórovitost (po 800, 1000°C)

Trvalé délkové změny (po 400, 800, 1000 °C)

Otěruvzdornost dle ČSN EN ISO 16282 (po 110, 800 °C)

Kyselinovzdornost dle ČSN EN 993-16 (po 110, 800°C)

Pozn.: U všech směsí byla příprava vzorků včetně dob zrání provedena podle ČSN-EN 1402-5, výjimkou byla směs s portlandským cementem, kde bylo voleno delší vlhké uložení po

dobu 7 dnů.

Všechny stanovené a naměřené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce č.2.

Tab. 2 Stanovené hodnoty na zkušebních tělesech

Směs	Teplota výpalu °C		OL DC-P	OL DC-A	OL MC	OL LC	OL CH-P	OL CH-S
Objemová hmotnost	110	kg.m ⁻³	2470	2590	2680	2650	2220	2280
(OH)	400	kg.m ⁻³	2420	2500	2610	2630	2210	2270
	800	kg.m ⁻³	2390	2490	2600	2600	2170	2200
	1000	kg.m ⁻³	2390	2470	2590	2580	2200	2250
Pevnost v tlaku	110	MPa	56,3	63,5	97,8	89,4	14,3	22,2
(PT)	400	MPa	64,9	46,9	83,3	99,4	8,4	28,4
	800	MPa	31,0	49,6	76,7	88,4	8,2	26,5
	1000	MPa	10,8	40,0	44,5	54,5	9,8	29,0
Zdánlivá pórovitost	800	%	25,5	25,4	19,0	17,8	28,5	26,3
(ZP)	1000	%	25,0	26,2	19,5	17,5	27,5	29,0
Trvalé délkové změny	400	%	-0,24	-0,20	-0,22	-0,16	-0,34	0,00
(TDZ)	800	%	-0,42	-0,01	-0,26	-0,22	-0,23	+0,35
	1000	%	-0,48	-0,02	-0,08	-0,17	-0,54	+0,19
Otěruvzdornost	110	cm ³	11,7	16,3	12,1	13,9	48,7	24,9
	800	cm ³	55,5	35,2	21,9	16,1	88,5	35,6
Kyselinovzdornost	110	%	77,8	86,7	72,6	68,2	73,0	51,9
	800	%	34,9	47,3	47,8	46,7	47,8	38,3

5. ZHODNOCENÍ A KOMENTÁŘ VÝSLEDKŮ

U zjištěných kritérií hutnosti, kterými jsou OH a ZP je výrazně patrný příznivý účinek ztekucení směsi u vzorků MC a LC. Porovnáme-li mezi sebou běžné hutné hydraulické směsi, tak lepší hutnosti poskytují směsi vázané hlinitanovým cementem DC-A, než portlandským DC-P. Nejmenšího zhutnění bylo dosaženo s chemickými pojivy, důvodem je především vysoká viskozita těchto pojiv, která vede k nutnosti jejich vyššího přídatku, aby se dosáhla zpracovatelnost směsi vhodná k vibrování. U směsí s chemickými pojivy by byla vhodnější instalační metoda dusání, za výrazně nižší potřeby pojiva.

Při hodnocení mechanických vlastností (pevnosti v tlaku) je opět vidět příznivý účinek ztekucení směsi. Potvrzuje se známá skutečnost, že u směsí se středním obsahem cementu MC dochází k poklesu pevností již při nižších teplotách než u směsí nízkocementových LC. Pokles pevností u těles vypálených na 1000°C u všech směsí je již přisuzován změnám struktury vlastního kameniva, olivínu. Dále se prokázal výše zmiňovaný velký pokles pevností s rostoucí teplotou výpalu u směsí s portlandským slínkem. S nízkou hutností souvisí stanovené nízké pevnosti směsí s chemickými pojivy.

Při hodnocení otěruvzdornosti se výrazně projevil kladný účinek ztekucení směsi. Překvapující je dobrá otěruvzdornost směsi s portlandským cementem u tělesa po vysušení. Výpal na 800°C a s tím spojený

rozklad vazby vede u většiny těles k prudkému poklesu ořezuvzdornosti. Výjimkou jsou vazby se sníženými obsahy cementu. Použitá metodika hodnocení kyselinovzdornosti spočívá ve působení kyseliny sírové za varu na rozmělněný vzorek. Po zhlednutí získaných hodnot platí, že žádná směs nesplňuje normové hodnoty, aby mohla být charakterizovaná jako kyselinovzdorná vyzdívka. Projevuje se zlepšení odolnosti proti působení kyselin u těles předpálených na vyšší teplotu, ale i tak jsou zjištěné hodnoty nedostatečné. Vliv na nižší odolnost proti kyselinám může mít i použité kamenivo, olivín, který jako proměnný křemičitan hořečnato-železnatý je částečně rozrušován kyselinami. V návaznosti na získané poznatky, byly připraveny konečné receptury směsí, které byly dále optimalizovány receptury směsí se zaměřením na popsanou aplikaci zhotovení ochranných vyzdívek v ocelářském provozu, to značí, že důraz byl kladem především na mechanické vlastnosti. Konečné garantované parametry vyráběných směsí jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 3 Průmyslově vyráběné monolity pro střední teploty použití

	<i>Teplota výpalu</i>		TermBet OL-12 (6)	TermBet OL-12 (20)	TermBet OL-12-T
Klasifikační teplota		°C	1200	1200	
Materiálová báze			olivín	olivín	olivín
Instalace			vibrování	vibrování	torkretování
Rozdělávací voda		litry /100 kg	5,4-6,2	5,2-6,0	tryskou
Al ₂ O ₃		%	7	7	14
SiO ₂		%	40	40	33
Fe ₂ O ₃		%	8,5	8,5	9,5
CaO		%	5,5	5,5	11,5
MgO		%	35	35	28
Objemová hmotnost	110	kg.m ⁻³	2680	2700	2450
	200	kg.m ⁻³	2650	2680	
	800	kg.m ⁻³	2620	2650	2330
	1200	kg.m ⁻³	2600	2610	2310
Pevnost v tlaku	110	MPa	95	105	80
	200	MPa	100	100	
	800	MPa	80	80	55
	1200	MPa	35	35	30
Zdánlivá pórovitost	800	%	18	17	27
	1200	%	18	18	26
Trvalé délkové změny	200	%			
	800	%	-0,3	-0,3	-0,3
	1200	%	+0,4	+0,4	-0,3
Ořezuvzdornost	110	cm ³		8,2	
	200	cm ³		8,8	
	800	cm ³		11,2	
Únosnost v žáru T _{0,5}	1200	°C		1220	
T _{2,0}	1200	°C		1242	

Z hodnot v tabulce plyne, že bylo dosaženo především zvýšení hutnosti směsí, což se projevilo na vysokých hodnotách mechanické pevnosti a otěruvzdornosti. Kromě licího (vibračního) betonu, byla připravena i směs pro torketování. Vzhledem ke skutečnosti, že torkretovací směs není ztekucená, vykazuje logicky menší zhutnění.

6. PŘÍKLADY PROVOZNÍCH APLIKACÍ

Jak již bylo řečeno tyto žárobetony na bázi olivínu byly prozatím především aplikovány hlavně v ochranné části ocelárny. Byla provedena montáž vibrací a torkretováním. V průběhu příprav bylo uvažováno i o aplikaci shotcretem, což však nebylo vzhledem ke klimatickým podmínkám (zima – viz dále) a celkové nepřipravenosti staveniště možné.

6.1 Podlahy

Podlahy ocelárny byly realizovány o průměrné tloušťce 200 mm, s ocelovou výztuží. Jako podpěra zespoda byl namontován trapézový plech. Beton byl aplikován vibrací. Původně bylo uvažováno s maximální velikostí segmentů 4m x 4m. Ale vzhledem k tomu, že se termín realizace přesunul z léta do zimy, byli jsme nuceni segmenty zmenšit. Bylo totiž nutno před realizací podlahy dotýčný úsek vyhřát elektrickými topidly zespoda, ihned po realizaci vybetonovaný segment zakrýt a stále po dobu 48 hodin ho zahřívat. Zde končila povinnost montážní firmy a dále měl realizovaný úsek udržovat při teplotě nad nulou zákazník. Několikrát se stalo, že beton zamrzl ještě před tím, než byl dopraven na místo montáže (až -15°C). Bohužel nebylo vzhledem k termínu uvedení ocelárny do chodu a termínům montáží technologie betonáž zastavit a počkat do jara na teploty nad nulou. Takové počasí trvalo od poloviny prosince do konce února. Dá se říci, že i přes tyto problémy dopadla betonáž plošin celkem uspokojivě. Samozřejmě nebylo možno udržet celou plochu vybetonovaných podlah při teplotě nad nulou po dobu dvou měsíců. Z výše uvedeného je vidět, že byla vyloučena možnost aplikace shotcretem. Vzhledem k zimní aplikaci je ještě třeba zmínit výhodnost použití směsí se středním obsahem cementu oproti nízkocementovým směsím, především z důvodů rychlého počátku tuhnutí. Výhodou je i použití hlinitanového cementu, která má oproti portlandskému mnohonásobně kratší dobu hydratace a tím vyšší krátkodobý vývin hydratačního tepla, což ve svém důsledku vede k rychlému dosažení konečných pevností.

6.2 Ostatní aplikace

Pro ochranné stěny a pánvové vozy byl tento beton aplikován torkretem a jako fixační prvky byly použity kotvy a tahokov. Při vlastním nástřiku vykazoval tento beton trochu větší odskok od povrchu než běžné torkretační betony. Možná to bylo dáno i nezkoušeností pracovníků s tímto betonem. Použití tohoto betonu na výše uvedený účel se osvědčilo. I při drsných podmínkách aplikace se podařilo beton nainstalovat. Beton i za těchto podmínek se vytvrdil, i když ocelová výztuž podlah měla při aplikaci teplotu kolem nuly. Vzhledem k parametrům betonové směsi je možno provádět i aplikaci shotcretem, což zvláště při velkých množstvích materiálu přináší úsporu nákladů a času, a vzhledem k ceně tohoto materiálu i úsporu oproti ostatním žárobetonům se srovnatelnými užitnými vlastnostmi.

7. ZÁVĚR

Z přírodního kameniva olivín lze připravit směsi pro monolity s velmi vysokými mechanickými vlastnostmi. Dané směsi lze s úspěchem aplikovat do oblastí vystavených středním teplotám. Nejsou však vhodné do míst s vysokými koncentracemi anorganických kyselin a podobných látek.

LITERATURA

- [1] Beton – vztah mezi strukturou a vlastnostmi, studijní opory ČVUT v Praze, fakulta stavební, 2010
- [2] Petzolt, A.; Ulbricht, J.: Feuerbeton, 1. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1994
- [3] Routschka, G.; Wuthnow, H.: Feuerfeste Werkstoffe, 4. Auflage, Vulkan Verlag, Essen 2007

OPTIMALIZÁCIA PRACOVNEJ VÝMUROVKY POJAZDNÝCH MIEŠAČOV V U. S. STEEL KOŠICE, S.R.O. II.

M. MIKULAJČÍK¹, J. PARNAHAJ², D. CHUDÍKOVÁ², S. ŠIMKO²

¹ U. S. Steel Košice, s.r.o., ² Refrako s.r.o.

1. ÚVOD

Preprava tekutého surového železa od vysokých pecí do oceliarni v U. S. Steel Košice je základným prvkom celého zásobovacieho systému prevádzky oceliarne 1 a 2. Spoľahlivá funkcia pojazdných miešačov (PM) je východným predpokladom pre udržanie výrobného rytmu oceliarne a dosiahnutie vysokej technologickej úrovne výroby ocele.

Prepravné zariadenie tekutého surového železa nadobúda čoraz väčšiu dôležitosť, čomu odpovedajú aj požiadavky kladené na pojazdný miešač. V súčasnosti si vyžaduje žiaruvzdorná výmurovka PM používanie vysokokvalitných žiaruvzdorných materiálov odolávajúcich zvýšenému chemickému, mechanickému a tepelnému namáhaniu prepravovaného surového železa a trosky.

Spoľahlivosť výmurovky PM závisí v značnej miere od konštrukčného riešenia a kvality použitého žiaromateriálu na výmurovku [1].

2. MECHANIZMY OPOTREBENIA POJAZDNÉHO MIEŠAČA

Na výmurovku PM pôsobí niekoľko faktorov súčasne. Mechanické namáhanie – napätia vzniknú vplyvom tiaže surového železa, spôsobuje ich nalievanie a vylievanie surového železa a vznikajú pri transporte. Nemaľý podiel má aj opotrebenie spôsobené pohybom trosky na hladine surového železa v tzv. troskovej zóne. Tepelné namáhanie – teplota surového železa sa pohybuje v rozmedzí 1460-1520°C a za každú prevezenú minútu teplota klesne o 1°C, po vyliatí sa PM vracia na vysoké pece chladnejší o cca 200°C, vznikajú rôzne pnutia, vzhľadom na nevratné zmeny v stavive dochádza k postupnému olupovaniu výmurovky. Opotrebenie taveninou - interakcie tekutého kovu a trosky na výmurovku prebieha v časovom rozmedzí tak pobytu kovu ako aj po vyliatí. Po vyliatí výmurovka chladne a zároveň tuhne fázy, ktoré vznikli v interakcii s tekutým kovom a troskou. Pojazdný miešač je zároveň zaťažovaný pohybom surového železa pri zrýchľovaní alebo spomaľovaní pri prevoze. Dochádza k postupnému obmývaniu stien.

3. PRÍPADY OPOTREBENIA POJAZDNÉHO MIEŠAČA

Pre štúdium opotrebenia výmurovky pojazdných miešačov boli vybrané 3 PM, kde boli identifikované mechanizmy opotrebenia. Vo všetkých prípadoch tvorí pracovnú výmurovku pálené stavivo ALKO 60 A na báze andaluzitu. Hrdlo je vymurované žiarobetónom KOFOND F6A1 s hydraulickou väzbou na andaluzitovej báze a pri bežnej oprave sa používal torkrétovací žiarobetón KOTOR PM-H na báze lupku [2,3].

Prvý skúmaný pojazdný miešač bol odstavený po 673 naliatiach pre opravu troskovej čiary. Ostatná časť výmurovky prevádzkovala a spolu bolo uskutočnených 4669 naliatí. Ako je vidieť na obrázku č. 1 pojazdný miešač bol opotrebený v mieste 10. a 2. hodiny na minimálnu zostatkovú pracovnú výmurovku. Zostatková hrúbka dna bola 330 mm čo predstavuje 5% úbytok staviva. Po vybratí technologického zliatku boli odstránené aj časti pracovnej výmurovky z dna PM, obr. č. 2.



Obr. 1 Opotrebenie troskovej čiary na 10. a 2. hodina.



Obr. 2 Opotrebenie PM po 673 naliatiach.



Obr. 3 Opotrebenie trvalej výmurovky 10. a 2. hodina

Druhý skúmaný pojazdný miešač vykazoval rovnaké známky opotrebenia. Bol odstavený po 704 naliatiach a následne bola vykonaná bežná oprava. PM spolu uskutočnil 2181 naliatí. V mieste 10. a 2. hodiny bolo pozorované miestne opotrebenie až na trvalú výmurovku, obr. č. 3. Zostatková hrúbka dna bola 310 – 280 mm, čo predstavuje 10-20% úbytok staviva [4].

4. KORÓZNE TESTY – POPIS

Alternatívou pre zvýšenie životnosti PM bolo použitie kvalitnejších stavív na báze taveného korundu a bauxitu s obsahom uhlíka viazaných živcou.

Stavivo ALKO ASC je stavivo na báze korundu s obsahom uhlíka, ktoré je viazané živčnou väzbou. Stavivo ALKO BSC je stavivo na báze bauxitu s obsahom uhlíka viazané živčnou väzbou. Obe stavivá sú vhodné pre použitie v nalievacích panvách a pojazdných miešačoch. Vyznačujú sa vynikajúcou odolnosťou voči surovému železu a vysokopecnej troske. Technické parametre skúšaných stavív sú uvedené v tabuľke č.1.

Tab. 1 Charakteristiky testovaných stavív

Technické parametre	ALKO ASC	ALKO BSC	ALKO 60A	ALKO 72M
Obsah Al_2O_3 (%)	min. 70	min. 65	min. 60	min. 72
Obsah Fe_2O_3 (%)	typ.0,7	typ. 1,2	max. 1,2	max. 1,5
Obsah C (%)	min. 9	min. 10	-	-
Objemová hmotnosť (kg.m^{-3})	min. 3000	min. 2840	min. 2440	min.2450
Zdanlivá pórovitosť (%)	max. 8	max. 8	max. 17	max. 20
Pevnosť v tlaku (MPa)	-	typ. 30	min. 55	min. 40

Jedným z cieľov práce bolo porovnať koróznú odolnosť rôznych vybraných stavív pre použitie v pojazdnom miešači.

Koróznym médiom bolo surové železo a vysokopecná troska s bazicitou v rozmedzí 0,95 – 1,05 %. Pripravené skúšobné telieska s rozmermi 100x60mm a s otvorom $\varnothing 55 \times 30$ mm spolu s koróznym médiom boli vložené do laboratórnej piecky a zažali sa nahrievať na požadovanú teplotu.

Teplota v laboratórnej piecke bola 5 hodín udržiavaná na úrovni 1500°C. Korózia žiaruvzdorného materiálu a infiltrácia taveniny do črepu sa posudzovala na priečnom reze vzorkou. Táto skúška prebiehala v statických podmienkach bez vplyvu konvekcie. Korózne médium, troska sa postupne nasycovala produktmi reakcie so žiaruvzdorným materiálom.

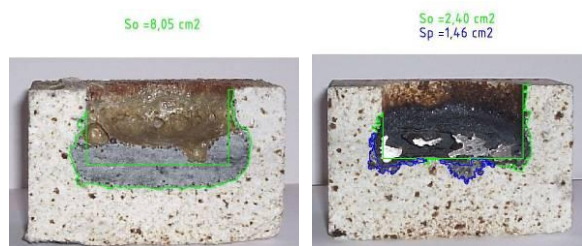
4.1 Korózne testy – vyhodnotenie

Jednotlivé téglíky po koróznom teste boli vyhodnotené a to meraním penetračnej plochy a plochy opotrebenej eróziou s použitím programu Autocad. Symbol So charakterizuje plochu opotrebenú eróziou a symbol Sp plochu napenetrovanú taveninou. Namerané plochy penetrácie a erózie sú uvedené v tabuľke č. 2 a pri obrázkoch jednotlivých korózných testov.

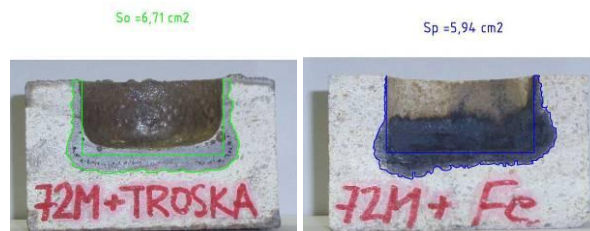
Tab. 2 Plocha penetrácia a plocha erózie, cm²

Kvalita	Typ korózneho média	So (plocha erózie) cm ²	Sp (plocha penetrácie) cm ²
ALKO 60A	Troska	8,05	0
	Surové železo	2,4	1,46
ALKO 72 M	Troska	6,71	0
	Surové železo	0	5,94
ALKO BCS	Troska	5,16	0
	Surové železo	1,85	0
ALKO ASC	Troska	1,12	0
	Surové železo	1,94	0

Z výsledkov uvedených v tabuľke č.2 vyplýva, že najvyššiu hodnotu plochy erózie vykazuje jednoznačne pálené stavivo ALKO 60 A (obr. č. 4), na báze andaluzitu, ktoré je korodované troskou. Najvyššiu hodnotu plochy penetrácie vykazuje pálené stavivo ALKO 72 M (obr. č. 5) na báze mullitu, korodované surovým železom.

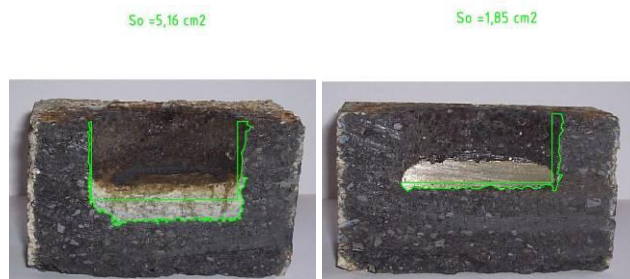


Obr. 4 ALKO 60 A, korózia vysokopecnou troskou a surovým železom

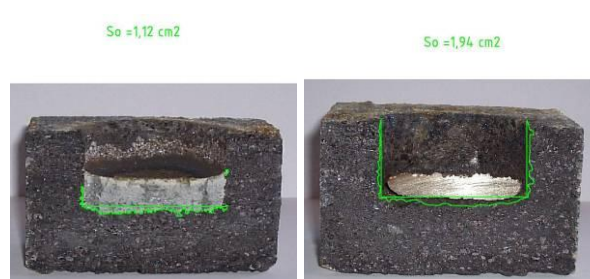


Obr. 5 ALKO 72 M, korózia vysokopecnou troskou a surovým železom

Stavivá viazané živičnou väzbou vykazovali takmer porovnateľné hodnoty plochy erózie spôsobenej surovým železom a nevykazovali žiadnu penetráciu (obr. č.6 a 7) . Stavivo ALKO BSC však vykazovalo vyššie hodnoty erózie troskou.



Obr. 6 ALKO BSC, korózia vysokopecnou troskou a surovým železom



Obr. 7 ALKO ASC, korózia vysokopecnou troskou a surovým železom

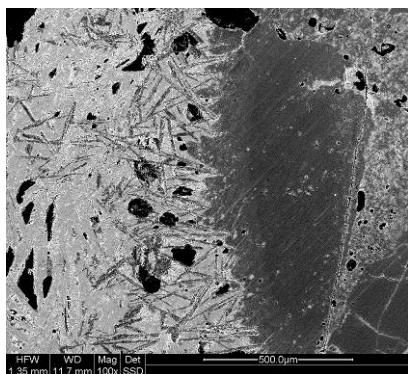
Z téglíkov po koróznom teste boli pripravené vzorky s rozmermi 2x3 cm a analyzované pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu a analyzátoru EDX, bola vykonaná prvková analýza, plošná a líniová analýza rozloženia prvkov. Obrázok povrchu vzoriek bol zosnímaný s použitím detektora sekundárnych elektrónov SE a detektora späťne odrazených elektrónov BSE.

Na obrázkoch č. 8 a, b bolo zobrazené rozhranie staviva ALKO 60 A korodované vysokopecnou troskou a železom. Na obrázku č.8a vidieť kryštalizovanú trosku, pomerne vysoko bolo zastúpené CaO a SiO₂. Fázové rozhranie je silne pórovité. Penetrácia trosky sa zastavila na andaluzitovom zrne. Stavivo ALKO 60 A sa v troske „rozpúšťalo“. Na obr. č.8 b je zobrazené rozhranie staviva ALKO 60 A korodované surovým železom, FeO bolo pozorované v celom priereze zobrazovaného poľa. Pričom nedochádzalo k enormnej erózii.

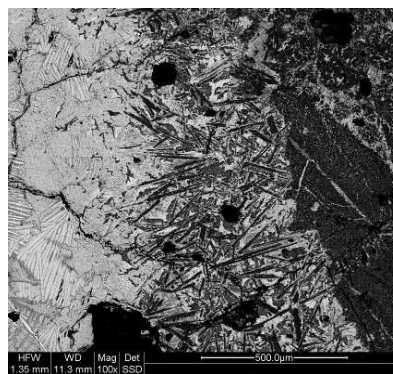
Stavivo ALKO 72 M najmenej odolávalo korózií vysokopecnou troskou a surovým železom. Na obr. č.9a bolo vidieť oblasť výskytu trosky ako aj mulitické zrno značne pórovité. Tavenina infiltrovala do objemu staviva, prvková analýza potvrdila výskyt CaO, difúzia CaO bola pozorovaná aj v medzizrných priestoroch mulitickej štruktúry.

Štruktúra oblasti staviva ALKO BSC (obr. č.10a) po koróznom teste troskou nevykazovala štruktúrne zmeny v stavive, dokonca oblasť trosky obchádza v hornej časti zobrazovaného poľa matrix obsahujúci SiC a MgO, čo možno označiť za fázové rozhranie. Pri koróznom teste surovým železom do štruktúry staviva (obr. č.10b) zistila sa len minimálna oblasť výskytu surového železa (biela plôška pri ľavom okraji).

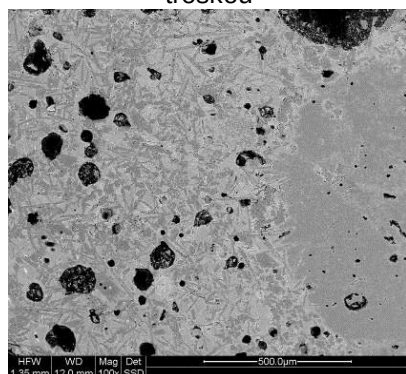
Štruktúrna mapa staviva ALKO ASC (obr. č.11a) mala jasne viditeľné fázové rozhranie medzi troskou a korundovým zrnom (pás nespojitosti v strede obrázka). Z prvkovej mapy možno konštatovať, fázové rozhranie tvorilo MgO a SiC, pričom MgO difundovalo z objemu trosky na povrch korundového zrna a SiC z objemu staviva k fázovému rozhraniu. Vykonaním prvkovej analýzy na stavive ALKO ASC (obr. č.11b), ktoré bolo korodované surovým železom nezistila sa žiadna infiltrácia surového železa, MgO bolo rovnomerne rozptýlené v objeme zobrazovaného poľa, SiC bolo rovnomerne rozložené v okolí korundových zrn.



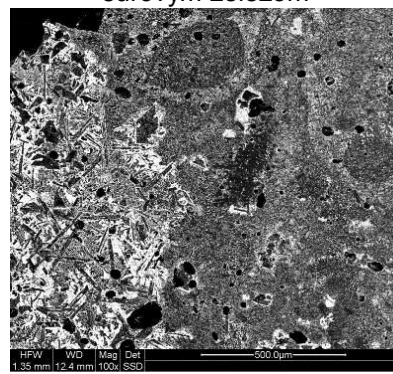
Obr. 8 a ALKO 60A, vzhľad rozhrania , korózia troskou



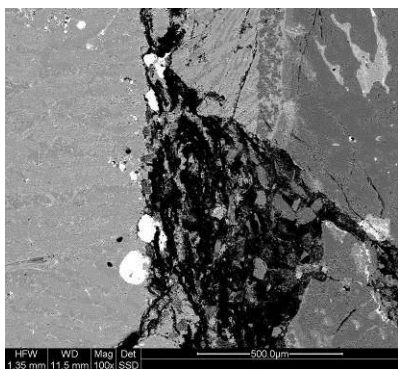
Obr. 8 b ALKO 60 A, vzhľad rozhrania, korózia surovým železom



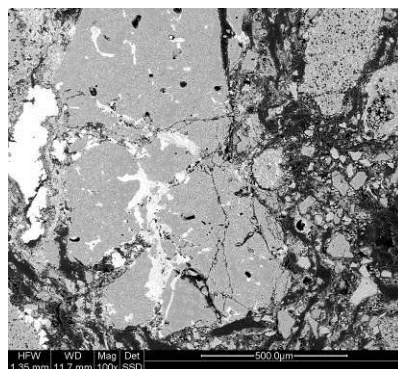
Obr. 9 a ALKO 72 M, vzhľad rozhrania , korózia troskou



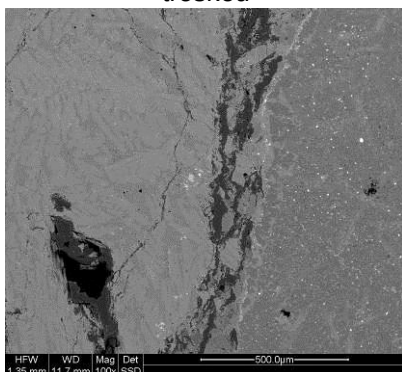
Obr. 9 b ALKO 72 M vzhľad rozhrania, korózia surovým železom



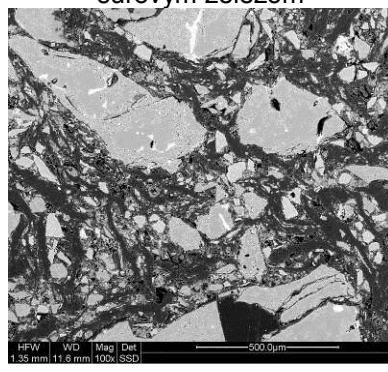
Obr. 10 a ALKO BSC, vzhľad rozhrania, korózia troskou



Obr. 10 b ALKO BSC, vzhľad rozhrania, korózia surovým železom



Obr. 11 a ALKO ASC, vzhľad rozhrania, korózia troskou

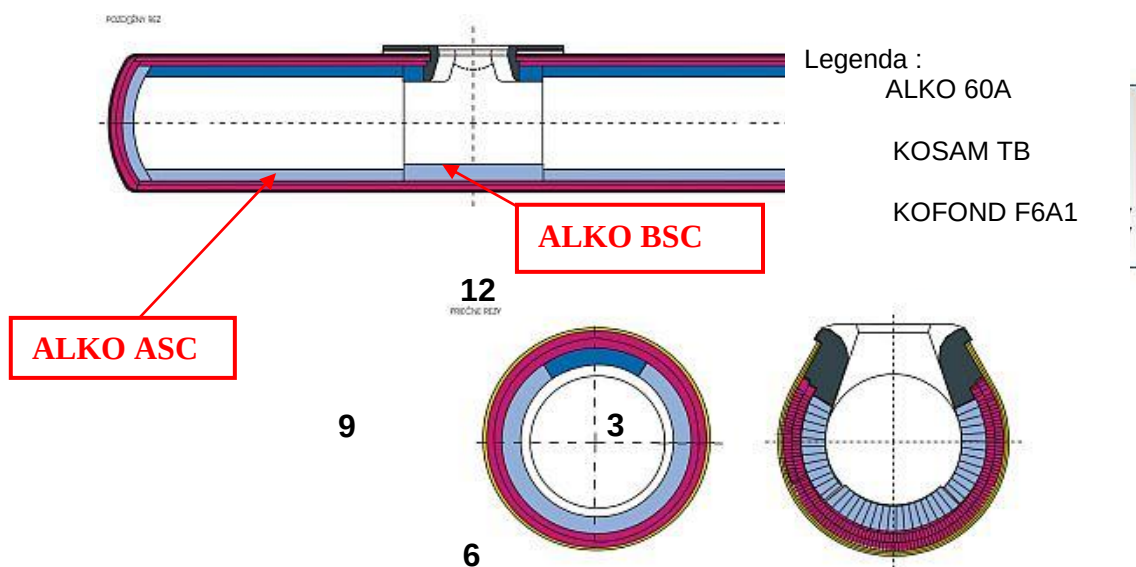


Obr.11 b ALKO ASC, vzhľad rozhrania, korózia surovým železom

5. MUROVANIE SKÚŠOBNÉHO POJAZDNÉHO MIEŠAČA PM

Na základe vyhodnotenia korózných testov sa rozhodlo o zamurovaní nových akosti do pracovnej výmurovky PM, tak ako to dokumentuje obr. č. 11.

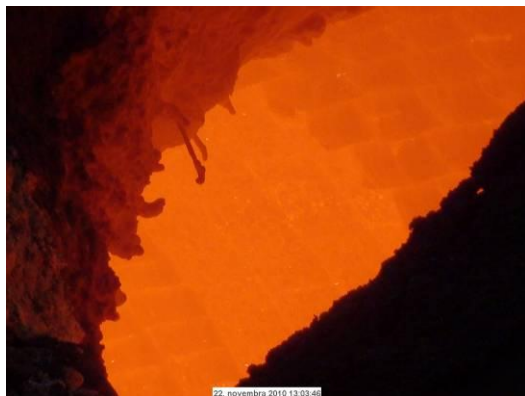
V pojazdnom miešači č. PM 81 boli aplikované vo valcovej časti po 4 prstence akosti ALKO ASC a ALKO BSC od zosilnenej pracovnej výmurovky. Medzi jednotlivé vrstvy ALKO 60 A bol ako spojivo použitý KOTMEL 170 T a pri spájaní tvaroviek ALKO ASC a ALKO BSC bol použitý KOTMEL S 150 T. Povolená špára pri murovaní je 2 mm. Na hubičke pojazdného miešača bol použitý žiarobetón KOFOND F6A1.



Obr. 12 Schéma výmurovky pojazdného miešača vo vertikálnom reze s vyznačením orientácie PM podľa tvaru hodín

6. APLIKÁCIA LABORATÓRNYCH VÝSLEDKOV

Z výsledkov korózných testov vyplýva, že stavivá ALKO ASC a ALKO BSC sú jednoznačne odolnejšie voči korózii vysokopecnou troskou a surovým železom. Je ideálne ak spojovací materiál má rovnaké chemické charakteristiky ako materiál použitých stavív. KOTMEL BSC viac odoláva vysokopecnej troske ako bežné žiaruvzdorné tmely. Neumožňuje troske zatekať do špár medzi stavivá a tým chráni materiál voči nadmernému opotrebeniu a je možné domnievať sa, že čiastočne zamedzí tvorbe tzv. „zubov“ na výmurovke pojazdného miešača. Na obrázkoch č. 13 a 14 je vidieť rozdiel medzi výmurovkou pôvodnej skladby a vrstvami nového staviva. Je vidieť hladké plochy bez „tzv. zubovania“ [4].

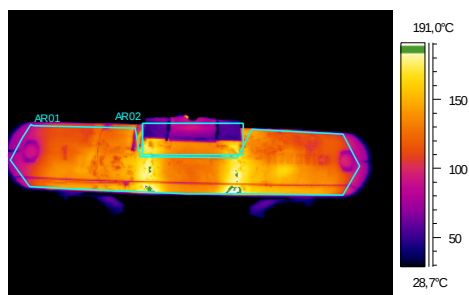


Obr. 13 ALKO ASC spojené KOTMELOM S 150 T po 160 naliatiach.

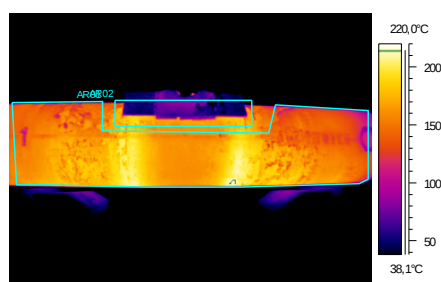


Obr. 14 ALKO BSC spojené KOTMELOM S 150 T po 160 naliatiach.

Pojazdný miešač bol z pohľadu bezpečnosti zmeraný termovíznou kamerou a vykazoval zvýšené teploty na plášti v oblasti vymurovaných prstencov, čo je v zhode s povahou materiálu a teda vyššou tepelnou vodivosťou. Termovízny záznam z pojazdného miešača po 12 naliatiach je uvedený na obrázku č.15 a po 221 naliatiach na obr. č. 16 [4].

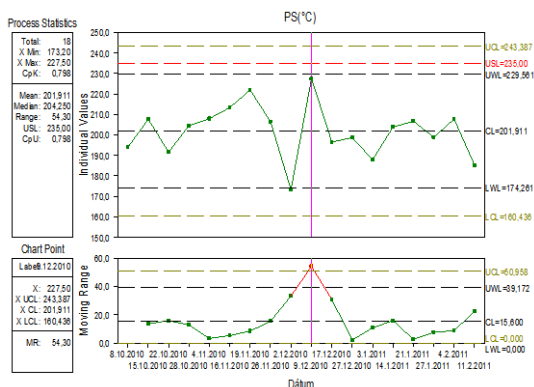


Obr. 15 Termovízny záznam PM po 12 naliatiach, teplota PM je 194°C.

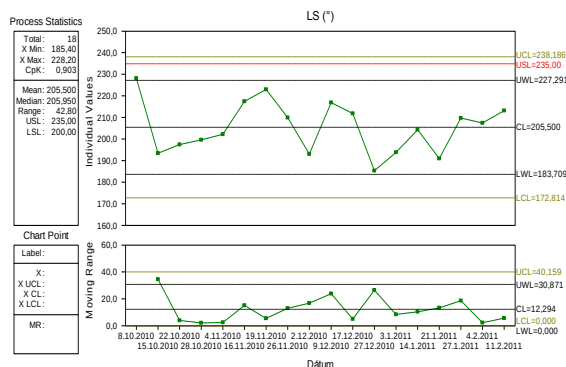


Obr. 16 Termovízny záznam PM po 221 naliatiach, teplota PM je 217°C.

Teploty plášťa pojazdného miešača boli analyzované štatistický programom QI Analyst. Na obr. č. 17 a 18 sú zaznamenané teploty v časovej osi, pričom maximálna zaznamenaná teplota je 227°C pri 221 naliatiach na pravej strane pojazdného miešača [4].



Obr.17 Graf priebehu teplôt meraných na pravej strane PM



Obr. 18 Graf priebehu teplôt meraných na ľavej strane PM

Z prevádzkových skúseností na vysokých peciach vyplynulo, že PM delíme do troch skupín (kódov) pri vyhodnotení termovízných záznamov. Kód 1 do 200°C – PM vyhovuje, kód 2 od 200 do 235°C – PM vyhovuje s obmedzením a kód 3 nad 235°C – PM nevyhovuje. Pri nameraní kritickej teploty nad 235°C, PM odstavíme z prevádzky. Táto teplota nebola nameraná ani pri vyššej tepelnej vodivosti stavív ALKO ASC a BSC.

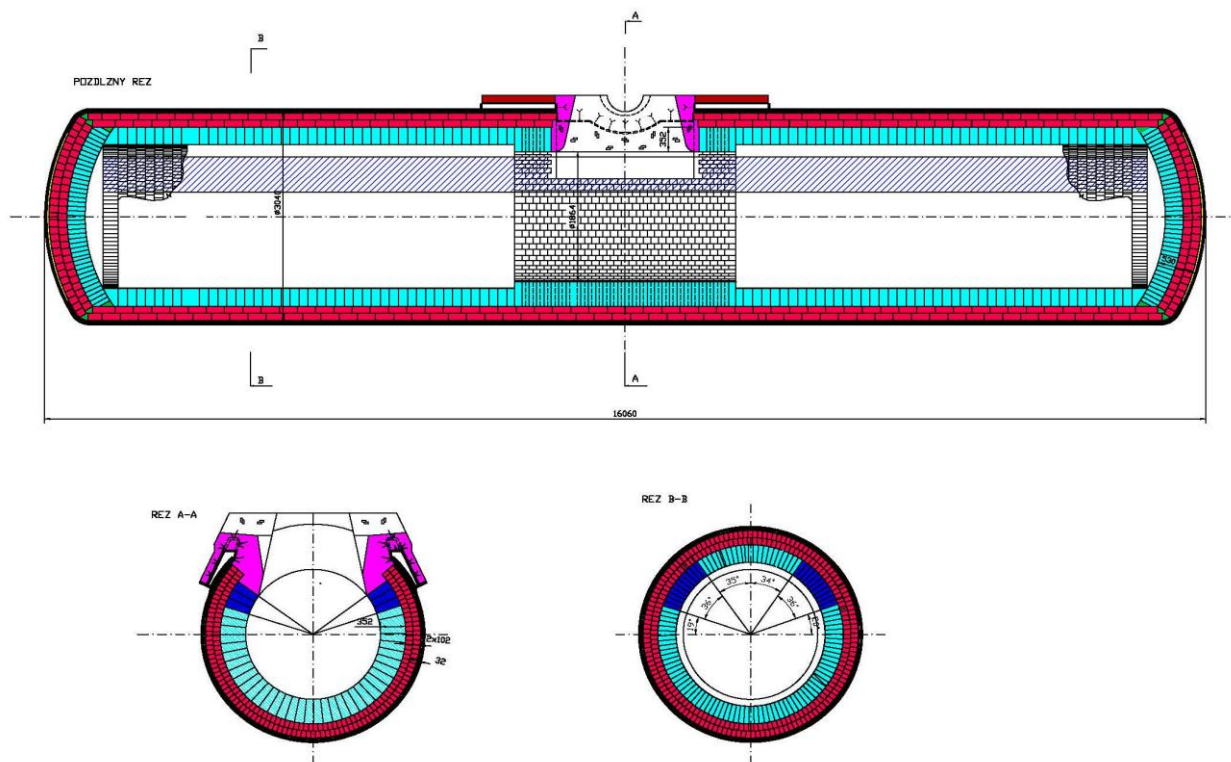
7. NOVÝ NÁVRH VÝMUROVKY

Aplikácia stavív ALKO BSC a ALKO ASC v PM na prevoz surového železa sa ukázala ako vhodná, hlavne na miestach, ktoré sú najviac opotrebované tekutým surovým železom a troskou. Pre trvalé používanie takto navrhutej výmurovky je však potrebné ešte vyriešiť zvýšený odvod tepla cez plášť PM a to úpravou izolácie. Na základe týchto informácií sa vypracovala nová projektová dokumentácia vyhotovenia výmuroviek PM.

Pracovná výmurovka je navrhnutá z materiálu ALKO 60 A a ALKO ASC v oblasti troskovej čiary o šírke cca 600 mm. Trvalá výmurovka je zo šamotových stavív 2x 100 mm a izolácia z dvoch vrstiev vláknitých izolačných dosiek a jednej vrstvy mikroporéznych dosiek. Hrdlo pojazdného miešača je vymurované žiarobetónom na báze andaluzitu pod komerčným názvom KOFOND F6A2 s vysokými pevnosťami v tlaku pri vysokých teplotách a jeho technické parametre sú uvedené v tabuľke č. 3.

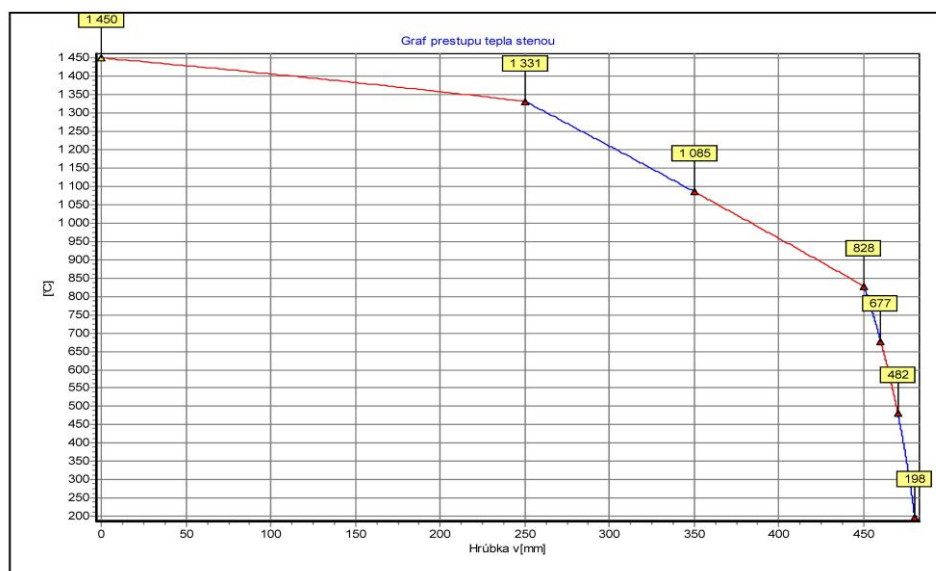
Tab. 3 Technické parametre žiarobetónu KOFOND F6A2

Fyzikálne parametre	Namerané hodnoty
OH _{110°C} (kg.m ⁻³)	2610
OH _{1550°C} (kg.m ⁻³)	2400
PTL _{110°C} (MPa)	93
PTL _{1550°C} (MPa)	82
TDZ _{1400°C/5h} (%)	1,5
ZP _{110°C} (%)	8
ZP _{1550°C} (%)	20
Spotreba zámesovej vody (%)	6,5

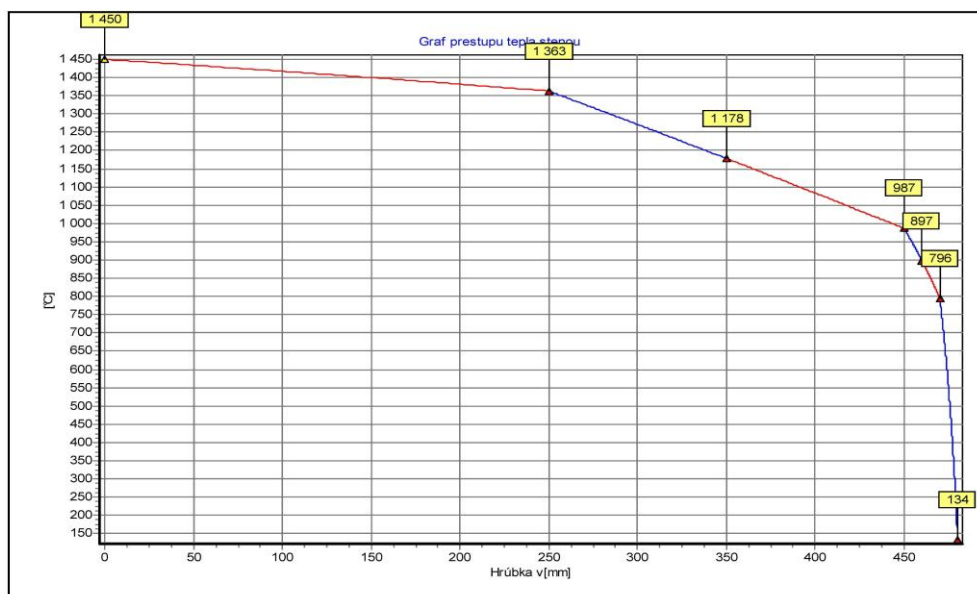


Obr. 19 Nový návrh výmurovky PM s troskovou čiarou zo staviva ALKO ASC.

Vytvorením vrstvy z mikroporéznych dosiek sa zníži teplota na plášti z nameraných cca 220°C, ako je to uvedené v grafe na obrázku č. 20 , na cca 130°C tak ako to dokumentuje obrázok č.21.



Obr. 20 Graf priebehu teplôt meraných na ľavej strane PM



Obr. 21 Graf prebiehu teplôt meraných na ľavej strane PM

8. ZÁVER

Aplikácia stavív ALKO BSC a ALKO ASC v PM na prevoz surového železa sa ukázala ako vhodná , hlavne na miestach, ktoré sú najviac opotrebované tekutým surovým železom a troskou. Pre trvalé používanie takto navrhutej výmurovky je však potrebné ešte znížiť teplotu PM na plášti. V súčasnosti má PM 401 prevozov po jednom torkrétovaní.

LITERATÚRA

- [1] M. Tatič, J. Pisák, A. Mašlejová, M. Mikulajčík,: Opravy pojazdných miešačov v U. S. Steel Košice technológiou shotcretingu, In: Sborník XIV. Konferencie o žiaruvzdorných materiáloch, 05/2003, Praha, p.164 - 170
- [2] M. Mikulajčík, M. Tatič, L. Lukáč : Zvyšovanie životnosti výmurovky 350 ton a 500 ton pojazdných miešačov v U. S. Steel Košice, s.r.o. In: Žiaromateriály, pece a tepelné izolácie: Zborník referátov z medzinárodnej konferencie 06/2004, Podbanské – Vysoké Tatry, p. 203 – 208
- [3] Parnahaj, J.: Použitie inovovaných žiaruvzdorných výrobkov spoločnosti Refrako v hutníckych zariadeniach, In: Sborník žiaruvzdorné materiály, září 2009, Praha, p. 92 – 95
- [4] M. Mikulajčík, J. Parnahaj, D. Chudíková, A. Mašlejová, S. Štulrajter, A. Karičková: Optimalizácia pracovnej výmurovky pojazdných miešačov v U. S. Steel Košice, s.r.o. .
- [5] U. S. Steel Košice, s.r.o.: Technické podklady, fotodokumentácia a termovízne merania

TEPELNĚ IZOLAČNÍ MATERIÁLY Z PRODUKCE FIRMY SEEIF CERAMIC, A.S.

Jiří ŠULA

SEEIF Ceramic, a.s., Rájec-Jestřebí, Česká republika

Abstrakt

Cílem přednášky je představit současnou produkci firmy SEEIF Ceramic, a.s. v sortimentu tepelně izolačních a lehčených konstrukčních šamotů.

Výroba lehčených šamotů, určených pro izolaci nálitků ve slévárnách, má v závodech patřících do SEEIF Ceramic, a.s. dlouholetou tradici, vždy se však jednalo o produkci objemově i finančně spíše minoritní. Moravské keramické závody, a.s. ve svém provozu ve Svitavách, již dlouhá léta vyrábí izolační tvarovky pod označením IZOSPAR. Společnost KERAVIT, a.s. vyráběla až do roku 2010 obdobný materiál IZONAL. Po fúzi byla v rámci restrukturalizace výroba veškerého pilinami vylehčovaného izolačního šamotu převedena do Svitav a to pod názvem IZOSPAR. Momentálně probíhá vývoj sendvičových tvarovek, které kombinují izolační a vysoce žáruvzdorné materiály.

Nabídka lehčených konstrukčních šamotů je zastoupena materiály IZ 13 a IZ 15 z produkce KERAVITU a právě na trh uváděnou řadou materiálů IZOLAN (C,CL,BC) vyráběnou prozatím ve Svitavách.

1. TEPELNĚ IZOLAČNÍ ŠAMOT

IZOSPAR – materiál vyráběný plastickou technologií z jílu, kaolínu a dřevěných pilin, určený pro izolaci nálitků ve slévárnách oceli, litiny a barevných kovů a také jako žárotepelná izolace v průmyslových zařízeních. Tento materiál se vyznačuje velmi dobrými izolačními vlastnostmi, dostatečnou pevností a snadným odstraňováním z nálitků. Jeho pozitivem jsou i vcelku nízké výrobní náklady a tím i koncová cena.

Výroba: Plastická směs je připravována na pomaloběžných horizontálních dvouhřídelových mísičích. Po důkladném promísení se vzniklá hmota přetáhne na cihlovce, kde je buď nasazeno ústí pro finální výrobek a výchozí pásma je jen drátem řezáno na patřičné délky nebo jsou tímto způsobem připraveny předtažky, které jsou poté na lisech přelísávány do požadovaného rozměru a tvaru. Sušení tvarovek probíhá, hlavně s ohledem na vysoký obsah pilin, relativně pomalu, aby probíhalo rovnoměrně a nedocházelo k deformacím a praskání. Výpal je realizován v komorových pecích při maximální teplotě v intervalu 950-1100°C.

Vlastnosti:

Objemová hmotnost: 700 – 800 kg/m³

Pevnost v tlaku: minimálně 1,0 MPa

Žáruvzdornost: 1730°C

Chemické složení: SiO₂-59%, Al₂O₃-35%, Fe₂O₃-2%, TiO₂-1%, CaO-0,4%, MgO-0,6%.

Koeficienty tepelné vodivosti v závislosti na teplotě:	200°C - 0,17 W/mK
(změřeno TZÚS Praha, pobočka Plzeň)	400°C - 0,19 W/mK
	600°C - 0,21 W/mK
	800°C - 0,24 W/mK
	1000°C - 0,28 W/mK
	1200°C - 0,33 W/mK
	1400°C - 0,42 W/mK

Druhy vyráběných tvarovek: pravoúhlé normálky, klíny, zámkové tvarovky (knihy), kroužky o různém průměru a výšce.

SENDVIČOVÉ TVAROVKY – nově vyvíjené tvarovky kombinující izolační a žáruvzdorné materiály. Základ tvarovky je tvořen lehkým izolačním materiálem na bázi Izosparu, pracovní plocha tvarovky je tvořena tenkou vrstvou vysoce hlinitého šamotu. Podmínkou je shodná teplotní roztažnost obou materiálů.



Obr. 1 Sendvičové tvarovky

2. LEHČENÉ KONSTRUKČNÍ ŠAMOTY

IZ 13, IZ 15 – materiály vyráběné jako klasický šamot, kde hutný lupek je nahrazen lupkem lehčeným. Tvarovky jsou nejčastěji používány jako vyzdívka kalcinačních pásem cementářských rotačních pecí (Hranice, Ladce, Rohožník), šachtových pecí pro výpal vápna (Štramberk, Vitošov), dále pak k vyzdívání tepelných zařízení, jako jsou průmyslové kotle (Kopřivnice, DALKIA Ostrava), pece a pánve (EVRAZ Vítkovice Steel). Zpravidla se jedná o 1. izolační vrstvu za pracovní vyzdívkou.

Vlastnosti vypálených tvarovek:

Klasifikační teplota: 1400°C (klasifikační označení: EN 1094-2 – 140 – 1,6)

Trvalé lineární změny 1400 °C/5 hod : max. -0,5%

Pevnost v tlaku: min. 10 MPa

Objemová hmotnost: 1600 kg/m³

Únosnost v žáru T_{0,5}: 1280°C

Obsah Al₂O₃: min. 45%

Koeficienty tepelné vodivosti v závislosti na teplotě: 400°C - 0,83 W/mK

(změřeno TZÚS Praha, pobočka Plzeň)

600°C - 0,80 W/mK

800°C - 0,95 W/mK

1000°C - 1,10 W/mK

1200°C - 1,25 W/mK

IZOLAN C – materiál vyráběný na bázi jílu, kaolínu a mikrosfér. Tvarovky lze použít jako primární vyzdívkou do tepelných zařízení s provozní teplotou až 1350°C, snesou i přímý oheň. Nejsou vhodné do míst, kde dochází k prudkým (šokovým) změnám teplot, při pozvolném nárůstu nebo poklesu teplot vykazují životnost velmi dobrou. Velkou výhodou je vysoká rozměrová přesnost a hladkost povrchu, díky tomu lze tyto tvarovky použít i na sucho nebo jen s velmi nepatrným množstvím lepidla. Materiál se velmi dobře řeže.

Výroba: Směs ve formě vlhké drolenky je připravována v pomaloběžných dvouhřídelových mísičích. Po důkladném promísení a dovlhčení je sypká směs dopravena v bednách k lisu, kde si lisař odváží přesné množství předepsané pro příslušnou tvarovku. Po odlisování jsou tvarovky opatrně uloženy do regálu a plný regál převezen do volnoprostorové sušárny s teplotou v rozmezí 40-50°C. Velmi porézní materiál, i při této sušící teplotě, dosáhne zbytkové vlhkosti pod 1% do týdne a lze zahájit výpal. Ten probíhá v komorových pecích při teplotě 1250°C.

Vlastnosti vypálených tvarovek:

Klasifikační teplota: 1350°C

Pevnost v tlaku: 10-15 MPa

Objemová hmotnost: 650 – 750 kg/m³

Únosnost v žáru T_{0,5}: 1280°C

Chemické složení: SiO₂-56,6%, Al₂O₃-37,5%, Fe₂O₃-2,0%, TiO₂-1,1%, CaO-1,0%, MgO-0,5%

Koeficienty tepelné vodivosti v závislosti na teplotě: 20°C - 0,24 W/mK

(změřeno TZÚS Praha, pobočka Plzeň)

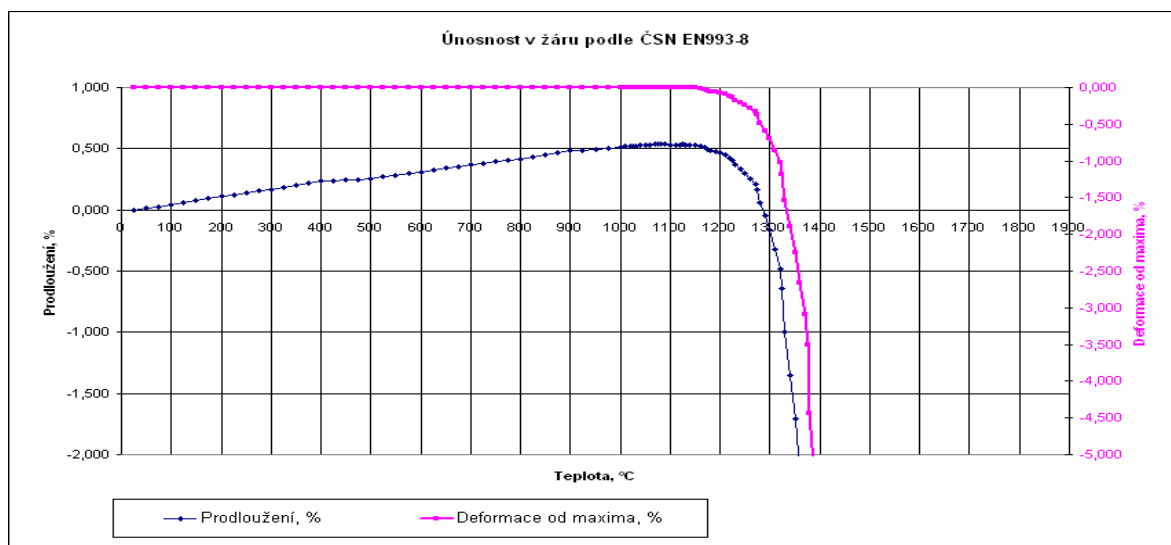
200°C - 0,40 W/mK

400°C - 0,41 W/mK

600°C - 0,44 W/mK

800°C - 0,48 W/mK

1000°C - 0,61 W/mK



Graf 1 IZOLAN C – únosnost v žáru

IZOLAN CL – materiál vyráběný na bázi jílu, kaolínu, lehčeného lupku a mikrosfér. Jedná se o levnější variantu IZOLANU C, kde část mikrosfér je nahrazena lehčeným lupkem. Použití je obdobné jako u IZOLANU C, musí se jen počítat s o málo vyšší objemovou hmotností a tím i tepelnou vodivostí.

Výroba je zcela shodná s IZOLANEM C.

Vlastnosti vypálených tvarovek:

Klasifikační teplota: 1350°C

Pevnost v tlaku: 12-20 MPa

Objemová hmotnost: 850 – 950 kg/m³

Únosnost v žáru T_{0,5}: 1275°C

Chemické složení: SiO₂-56,6%, Al₂O₃-37,5%, Fe₂O₃-2%, TiO₂-1,1%, CaO-1,0%, MgO-0,5%, K₂O-0,9%, Na₂O-0,3%.

Koeficienty tepelné vodivosti v závislosti na teplotě: 20°C - 0,29 W/mK

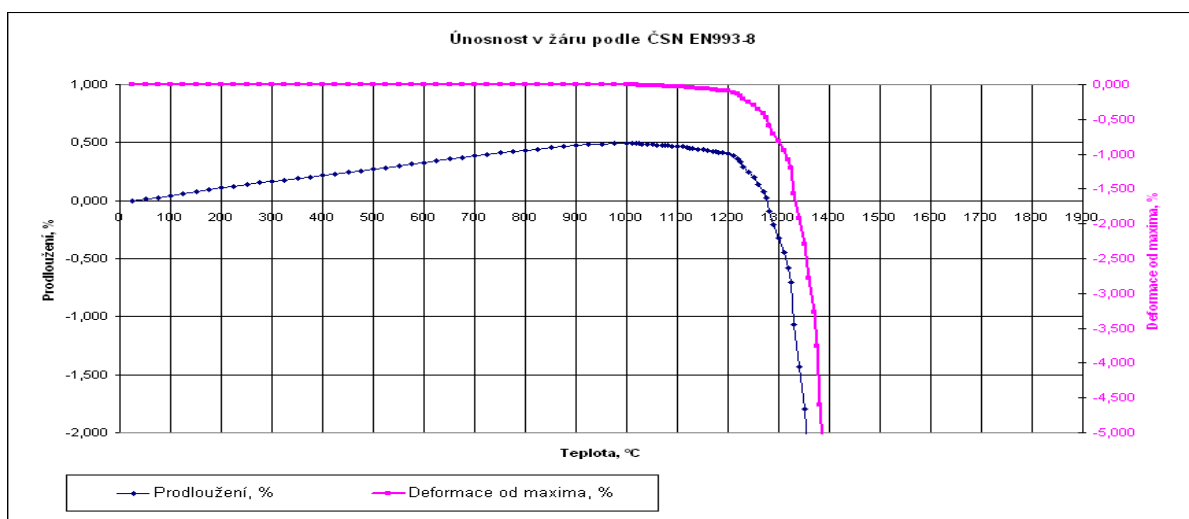
(změřeno TZÚS Praha, pobočka Plzeň) 200°C - 0,49 W/mK

400°C - 0,50 W/mK

600°C - 0,52 W/mK

800°C - 0,58 W/mK

1000°C - 0,67 W/mK



Graf. 2 IZOLAN CL – únosnost v žáru



Obr. 2 Komorová pec zavezená Izolanem C



Obr. 3 Sušící regál zaplněný tvarovkami NF2

IZOLAN BC – materiál vyráběný na bázi jílu, kaolínu, mikrosfér a kuličkového korundu. Tvarovky lze použít jako primární vyzdívkou do tepelných zařízení s provozní teplotou až 1500°C, dobře odolává i přímému ohni. Ve srovnání s materiálem IZOLAN C a CL snáší lépe prudké změny teplot, při pozvolném nárůstu nebo poklesu teplot je jeho životnost velmi dlouhá, při některých aplikacích prakticky neomezená. Velkou výhodou je vysoká rozměrová přesnost a hladkost povrchu, díky tomu lze tyto tvarovky použít i na sucho nebo jen s velmi nepatrným množstvím lepidla. Materiál se dobře řeže.

Výroba: Shodná s ostatními IZOLANY.

Vlastnosti vypálených tvarovek:

Klasifikační teplota: 1500°C (klasifikační označení: EN 1094-2 – 150 – 0,95 –L)

Trvalé lineární změny 1400 °C/12 hod : max. -0,40%, 1500 °C/12 hod : max. -1,45%

Pevnost v tlaku: 7-15 MPa

Objemová hmotnost: 900 – 950 kg/m³

Únosnost v žáru T_{0,5}: 1260-1450°C (dle teploty výpalu)

Chemické složení: SiO₂-27,16%, Al₂O₃-66,58%, Fe₂O₃-0,91%, TiO₂-0,44%, CaO-0,49%, MgO-0,3%, K₂O-0,63%, Na₂O-0,28%.

Koeficienty tepelné vodivosti v závislosti na teplotě: 200°C - 0,645 W/mK

(změřeno TZÚS Praha, pobočka Plzeň)

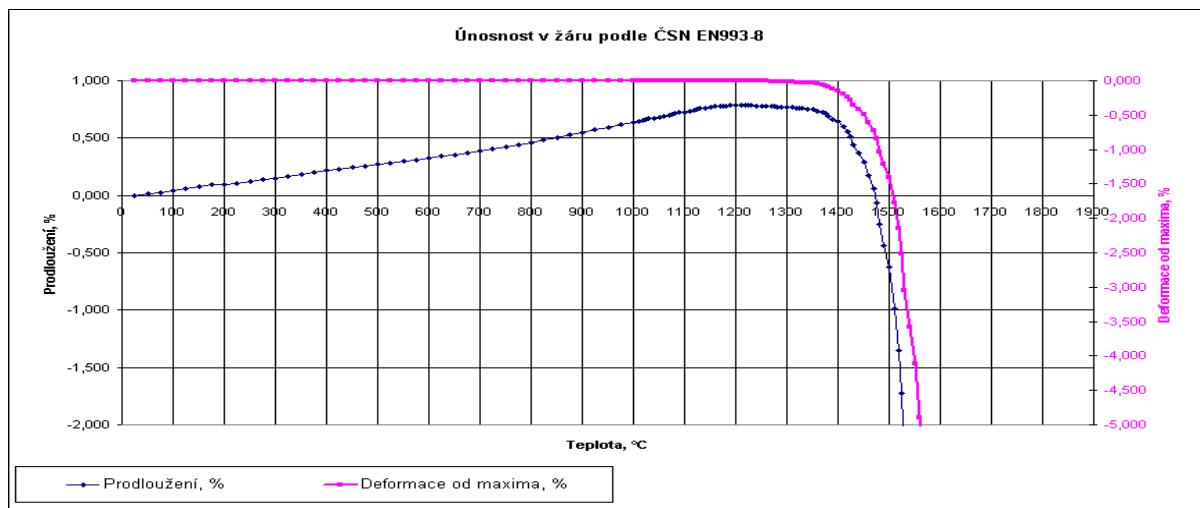
400°C - 0,625 W/mK

600°C - 0,651 W/mK

800°C - 0,710 W/mK

1000°C - 0,923 W/mK

1100°C - 1,031 W/mK



Graf 3 IZOLAN BC – únosnost v žáru

Výrobky z materiálu IZOLAN a jejich praktické ověřování

Ze všech variant materiálu IZOLAN v současné době lisujeme tvarovky NF1 (230x114x64) a NF2 (250x123x64 mm), výšku lze volit v rozsahu od 30 do 80 mm, dle přání zákazníka. Po dohodě lze vyrobit i klíny a radiálky.

Použití: Tvarovky IZOLAN všech modifikací lze použít do tepelně izolačních konstrukčních vyzdívek tepelných agregátů, jako jsou pece a pecní vozy, ohříváče vzduchu, horkovzdušné potrubí, atd. a to do výše jejich klasifikační teploty. Prozatím byly použity jako vyzdívka několika laboratorních pecí. V podmínkách SEEIF Ceramic, a.s. byly tvarovky ze všech druhů IZOLANŮ úspěšně ověřeny na ložných plochách pecních vozů, určených pro tunelovou pec (pálící teplota 1330°C) a do konstrukce vozů pro vozokomorové pece (maximální teploty až 1400°C). Dále byly zabudovány do primární vyzdívky komorové pece ve Svitavách (max. teplota 1250°C). Nejdelší trvanlivosti logicky dosahují tvarovky vyrobené z IZOLANU BC s nejvyšším obsahem Al_2O_3 .



Obr. 4 Šestiúhelníková tvarovka z IZOLANU C



Obr. 5 Vyzdívka komorové pece IZOLANEM C

Přínosy aplikace tvarovek IZOLAN v pecních vozech na Z01-Šamotka:

- ✓ Odpadl nákup drahých tvarovek s dlouhou dodací lhůtou.
- ✓ Nový výrobní program pro provoz Svitavy.

- ✓ Tvarovky IZOLAN mají lepší izolační vlastnosti, což by mělo snížit tepelné ztráty prostupem skrz pecní vozy, navíc se šetří jejich ocelová konstrukce.
- ✓ Snížení spotřeby zemního plynu - vylehčení konstrukce jednoho vozu TP o cca. 200 kg oproti stávajícím.
- ✓ Tvarovky IZOLAN vykazují delší životnost, navíc je lze díky dostatečné pevnosti použít i na horní ložnou plochu, kde jsou v současnosti používány drahší, hutné žárovzdorné materiály s vysokou objemovou hmotností.



Obr. 6 Vůz vozokomorové pece z tv. IZOLAN CL

Obr. 7 Vůz tunelové pece s tvarovkami IZOLAN BC

ZÁVĚR

Tvarovky IZOLAN C, IZOLAN CL a IZOLAN BC prošly v letech 2009-2011 kompletní certifikací v TZÚS Praha, pobočka Plzeň a vše je připraveno pro sériovou výrobu.

KOMPLEXNÉ RIEŠENIE PANVY ŽIARUVZDORNÝMI VÝROBKAMI SPOLOČNOSTI ŽIAROMAT V ŽELEZIARŇACH PODBREZOVÁ

Ľuboš ĎURIK^a, Jozef ŠVANTNER^b

^{a)} ŽIAROMAT a.s., Továrenská 1, 985 01 Kalinovo, SR, ldurik@ziaromat.sk

^{b)} ŽP a.s., Kolkáreň 35, 976 81 Podbrezová, SR, svantner.jozef@zelpo.sk

Abstrakt

Príspevok je zameraný na komplexné riešenie panvy žiaruvzdornými výrobkami z produkcie ŽIAROMAT, a.s. v spoločnosti Železiarne Podbrezová. Uvedené komplexné riešenie panvy bolo vyvolané a následne iniciované prebratím vlastníckych práv do rúk ŽELEZIARNÍ PODBREZOVÁ, a.s. v roku 2004. Na základe uvedenej skutočnosti sa začalo s inováciou a vývojom nových žiaruvzdorných výrobkov pre jednotlivé výmurovky panvy a jej uzly. Od obdobia roku 2004 prešlo riešenie výmuroviek panvy určitými etapami, ktoré vyústilo až do súčasnej komplexnej podoby. Trvalá výmurovka používa šamotové tvarovky, pracovná výmurovka na stenách a dne je tvorená monolitickou výmurovkou a trosková čiara je vymurovaná magnéziovouhlíkovými stavivami. Panva ďalej používa vrchnú a spodnú výlevku zo žiarobetónu a rýchlo tuhúci tmel pre spájanie žiaruvzdorných materiálov. Opotrebenie výmurovky panvy je dané aj troskovým režimom. Preto pre optimálny troskový režim sa začala používať troska so stabilným a presne definovaných obsahom jednotlivých oxidov.

1. ÚVOD

Problematika využívania žiaruvzdorných materiálov v technológii výrobnej prevádzky oceliarni ŽP Podbrezová je veľmi rozsiahla a vychádza z požiadaviek metalurgických a technologických pochodov prevádzky oceliarne.

Výskum a vývoj žiaruvzdorných materiálov v oblasti výmuroviek panví a ostatných žiaruvzdorných komponentov sa stal významným zavedením plynulého odlievania a rozšírením sekundárnej výroby, kedy panva prestala byť len prostriedkom na dopravu ocele od elektrickej oblúkovej pece na odlievacie pole. Stala sa nádobou, v ktorej pokračuje hutnícky proces postupmi vedúcimi k oceliam so špeciálnymi vlastnosťami. Panva sa zúčastňuje procesov tzv. sekundárnej metalurgie v rôznych zariadeniach, ako napríklad LF používajúci sa v ŽP Podbrezová. Surová oceľ je odpichnutá do panvy, ktorá je predhriata na 1150 °C. Počas alebo po odpichu sú pridávané troskotvorné prísady, dezoxidačné a legujúce prísady. Po odpichu je panva presunutá na LF, kde prebieha:

- odsírenie a z časti odfosforenie
- ohrev na požadovanú teplotu pre danú značku ocele
- dolegovanie a dezoxidácia
- modifikovanie nekovových vtrúsenín.

Počas celého spracovania na LF je oceľ prebublávaná argónom. Proces prebublávania je realizovaný cez argónovaciú tvárnicu, ktorá je umiestnená na dne panvy. Dôsledkom zavedenia uvedeného procesu je predĺženie doby jednotlivých ťavieb, zvýšenie teplôt a celkové zvýšenie agresívnosti prostredia a podmienok, ktorým sú žiaruvzdorné materiály vystavené počas prevádzky.

Spotreba žiaruvzdorných materiálov na vymurovanie panví tvorí významné percento celkovej spotreby žiaruvzdorných materiálov vo výrobe ocele. Táto skutočnosť si preto vyžaduje zvýšenú pozornosť z pohľadu výrobcu ocele aj žiaruvzdorných materiálov. Výber optimálneho žiaruvzdorného materiálu závisí od metalurgických procesov, ktoré sa v danej panve uskutočňujú. Dodržiavanie technologickej disciplíny výrobcu ocele, ako aj technický stav samotného výrobného zariadenia, je mnohokrát hlavným faktorom

ovplyvňujúcim opotrebenie žiaruvzdorných materiálov v panve, a často rozhodujúcim spôsobom ovplyvní aj výber použitých materiálov.

2. VÝMUROVKY OCELIARENSKÝCH PANVÍ

Panva sa rozdelila do oblastí dna (pôda), stien a pásma troskovej čiary. V zásade sa na vymurovanie panví používajú dva typy výmuroviek:

1. Celomurované
2. Kombinované.

V ŽP Podbrezová sa používa druhý spôsob, tj. kombinácia stavív a žiarobetónu. Pri navrhovaní skladby výmurovky sa vychádzalo z nasledujúcich faktorov:

- bazicita trosky v panve
- zásady vyplývajúce z výpočtov pre ustálený prestup tepla trojzložkovou vrstvou výmurovky
- teploty spracovania ocele v panve
- priemerná dĺžka pobytu ocele v panve od odpichu až po odlatie
- parametre fúkania inertného plynu počas spracovania ocele na LF.

2.1 Trvalá výmurovka

Na vyhotovenie trvalej výmurovky panvy sa používajú hutné šamotové tvarovky kvality STB – tvrdý šamot (tabuľka 1) a nízkocementový žiarobetón v kvalite ŽN 1750 SP.

Tab. 1 Vlastnosti tvrdého šamotu STB

Al_2O_3 [%]	Fe_2O_3 [%]	Objemová hmotnosť [g.cm ⁻³]	Zdanlivá pórovitosť [%]	Pevnosť v tlaku [MPa]
40,1	1,9	2,15	17,0	40

V oblasti dna a stien sa používajú tvarovky C25 s hrúbkou výmurovky 65 mm, v prechodovej časti medzi troskovou čiarou a zónou ocele sa používajú tvarovky P4 v jednom rade s hrúbkou výmurovky 40 mm.

Trvalá výmurovka v oblasti troskovej čiary je tvorená monolitickou výmurovkou – ŽN 1750 SP (tabuľka 2), ktorá sa zhotovuje odlievaním žiaruvzdornej hmoty do formy. Hrúbka výmurovky je 45 mm.

2.2 Pracovná výmurovka dna a stien

V priebehu niekoľko desaťročí prebehli výrazné vývojové zmeny v oblasti žiaromateriálov používaných na pracovné výmurovky dna a stien panví. Prvou fázou boli stavivá šamotové s obsahom Al_2O_3 na úrovni 38 %, ďalšou fázou bol vysokokremičitý netvarový materiál, potom hlinité stavivá s obsahom cca 60 % Al_2O_3 a v súčasnosti sú to MgO-C stavivá a netvarové materiály na báze korundov s prídavkom MA spinelu, ktoré tvoria novú generáciu vo výmurovkách panví – monolitická výmurovka panvy. Nekonečná výmurovka oceliarskych panví sa nazýva aj ELS (Endless-Lining-system) – nahradzuje výmurovku z tehál, zhotovuje sa odlievaním žiaruvzdornej hmoty do formy pre získanie monolitickej pracovnej výmurovky. Po skončení kampane panvy sa odstráni z povrchu monolitickej výmurovky len opotrebovaná časť a na nepoškodenú vrstvu pôvodného materiálu sa pomocou formy doplní chýbajúca časť čerstvým žiarobetónom. Na tzv. doliatie je pri tom potrebné už len 30–50 % z pôvodného množstva materiálu pre novú inštaláciu výmurovky. Takto vzniká nekonečná výmurovka, pričom opravy (dolievania alebo reliningy) je možné robiť do nekonečna, pokiaľ sú zachované bezpečnostné a ekonomické ukazovatele. V porovnaní s klasicky murovanými panvami uvedená výmurovka panvy nemá spoje, do ktorých by mohla infiltrovať oceľ. Okrem

iného tvorí dno zo stenami jednoliaty celok. Prechod na monolitické výmurovky panvy prináša so sebou celý rad výhod, ale je potrebné spomenúť aj negatíva s ktorými je potrebné sa vyrovnáť.

Výhody monolitické výmurovky:

- Radikálne zníženie mernej spotreby žiaruvzdorných materiálov pre výmurovku panvy.
- Podstatné zvýšenie životnosti výmuroviek panví.
- Podstatné zníženie počtu pracovných síl, aj napriek ručnému čisteniu monolitické výmurovky.
- Podstatné zníženie vyprodukovaného odpadu z výmuroviek panví.
- Zvýšenie bezpečnosti prevádzkovania panví.
- Možnosť úplného vyradenia výtokového kameňa.
- Podstatné zníženie obsahu nekovových vtrúsenín v oceli z výmuroviek panví.
- Zvýšenie tepelnej a chemickej homogenity ocele.

Nevýhody monolitické výmurovky:

- K aplikácii monolitických výmuroviek je potrebné určité strojné vybavenie: mixér alebo miešačka s núteným obehom, šablóny s príslušenstvom – vibrátory, skriňa frekvenčných meničov pre vibrátory.
- Podstatne vyššia kontrolná činnosť pri aplikácii monolitické výmurovky (posúdenie stavu zostatkovej výmurovky pred samotným reliningom, dodržiavanie optimálneho množstva zámesovej vody).
- Zaistenie podmienok pri reliningu v zimnom období (teplota zmesi a okolitého vzduchu by mala byť nad 10 °C).

Bežné betóny sa vyrábajú s vysokým obsahom cementu ako spojiva. Pre pracovnú výmurovku panví sa používajú betóny s nízkym obsahom cementu, ktoré používajú nízke množstvo vody. V zmysle uvedených skutočností bol vyvinutý nízkocementový betón v kvalite ŽN 1750 SP na báze korundu s prídavkom MA spinelu a oceľových vlákien – vlastnosti v tabuľke 2. Použitím nízkocementového betónu sa dosahujú hlavne vyššie pevnostné vlastnosti pri prevádzkovej teplote a nižšie pórovitosti.

Tab. 2 Vlastnosti betónu ŽN 1750 SP

Al_2O_3 [%]	MgO [%]	Objemová hmotnosť po 110 °C [g.cm ⁻³]	Pevnosť v tlaku po 110 °C [MPa]	Pevnosť v tlaku po 1400 °C [MPa]
92,2	5,4	3,05	65	115

Do žiaruvzdornej zmesi sa používajú prídavky hlavne za účelom ich vysokej koróznej odolnosti voči roztavenej oceli a zvýšenej odolnosti proti náhlym zmenám teploty. Spinel je pri vysokých teplotách vlastne tuhým roztokom a je vysoko žiaruvzdorný. Výsledkom jeho pôsobenia je, že významne spomaľuje priebeh korózie monolitické výmurovky panvy.

V podmienkach ŽELEZIARNÍ PODBREZOVÁ sa žiarobetónová zmes o hmotnosti 1 t mieša v miešačke PNEUMIX PX 800 za prídavku vody (5,2 %) 3 minúty a následne sa pneumatically prepravuje cez hadicu do formy, pričom počas betónovania sú zapnuté plošné vibrátory formy. Na novú žiarobetónovú výmurovku je potrebných 10 t zmesi a pri opravách sa použije 3,5 až 5,0 t, celková hrúbka výmurovky je 160 mm. Po ukončení betónovania dochádza k hydratovaniu (tuhnutiu, tvrdnutiu) žiarobetónovej výmurovky. Po 24 hodinách je možné odformovanie a následné sušenie žiarobetónovej výmurovky. Vybetónovaná panva sa vyhreje na 400 °C za 48 hod – používa sa systém MAPEKO – sušenie teplým vzduchom, a následne regulované postupné chladenie na teplotu okolia. Sušenie žiarobetónovej výmurovky je veľmi dôležité z pohľadu odstránenia fyzikálnej a chemickej viazanej vody. Ak by viazaná voda nebola odstránená, tak pri následnom ohreve na prevádzkovú teplotu by došlo k porušeniu žiarobetónovej výmurovky v dôsledku

rýchleho odvodu vody z vnútra výmurovky k jej povrchu. Po vysušení dna a stien žiarobetónovej výmurovky sa pristupuje k murovaniu troskovej čiary.

2.3 Pracovná výmurovka troskovej čiary

V troskovej čiare je žiaruvzdorný materiál dlhodobo vystavený účinku roztavených trosiek a preto hlavnou požiadavkou je vysoká odolnosť proti rozpúšťaniu v troskách. Túto požiadavku najlepšie spĺňajú materiály na báze magnézie. Preto v súčasnom období a pravdepodobne ani v blízkej budúcnosti sú nenahraditeľným materiálom pre troskovú čiaru panví stavivá magnéziovouhlíkové (MgO-C). Panvy v ŽP Podbrezová používajú kvalitu KIUBX10 (tabuľka 3) z produkcie ŽIAROMAT a.s..

Tab. 3 Vlastnosti magnéziovouhlíkového staviva KIUBX10 po vytvrdení

Objemová hmotnosť [g.cm ⁻³]	Zdanlivá pórovitosť [%]	Pevnosť v tlaku [MPa]
3,03	3,8	55

Uvedená kvalita sa vyznačuje použitím tavennej magnézie s nasledovnými parametrami:

- MgO min. 96 %
- Pomer C/S >2 – vznik C₂S alebo C₃S bez tvorby CMS
- Veľkosť kryštálov min. 400 μm
- Objemová hmotnosť typická 3,50 g.cm⁻³
- Pórovitosť typická 1,5 %.

Ako prídavok sa používa 10 % šupinkového kryštalického grafitu s minimálnym obsahom uhlíka 94 %. Použitím uvedeného grafitu sa dosahujú nízke pórovitosti výliskov v porovnaní s použitím iných druhov uhlíka (elektrografit, sadze) – preto je pre výrobu magnéziovouhlíkových stavív nenahraditeľný. Jeho bazálna rovina sa nezmáča kvapalinami ani taveninami oxidov.

Trosková čiar je murovaná tvarovkami K18/30 a K18/8 v pomere 3:2, pričom hrúbka výmurovky je 180 mm. Na vymurovanie jednej troskovej čiary je potrebných cca 630 ks tvaroviek. Trosková čiar používa 12 radov o jednotkovej výške 100 mm, tj. celková výška troskovej čiary je 1200 mm o hmotnosti 5,0 t. Po vymurovaní sa panva ohrieva na 1150 °C za 20 hod vo vertikálnej polohe, následne ide na dohriatie na 1150 °C po dobu 4 hod v horizontálnej polohe, tu dochádza k dostrojeniu panvy o posúvadlový uzáver s keramikou a založeniu argónovacej tvárnice. Takto je panva pripravená pre zaradenie do prevádzky. Limitujúcim miestom pre odstavenie panvy do opravy je trosková čiar, presnejšie miesto na tretej hodine medzi štvrtým a šiestym radom výmurovky – počítajúc odspodu. Uvedené miesto je vystavené agresívnym útokom trosky v spojitosti s fúkaním inertného plynu cez dno panvy. Životnosť troskovej čiary sa pohybuje na úrovni 90 taviieb, kedy miera bezpečnosti je na úrovni 35 % (zostatková hrúbka 60 mm) z pôvodnej hrúbky výmurovky na tretej hodine, pričom ostatné miesta vykazujú zostatkovú hrúbku 100 až 150 mm, čo predstavuje 55 až 85 % z pôvodnej výmurovky. Typická štatistika panvy je uvedená v tabuľke 4.

Tab. 4 Typická štatistika panvy

Proces	LF
Priemerná hmotnosť tavby [t]	53
Priemerná životnosť troskovej čiary [tavba]	90
Vyrobené množstvo ocele [t]	4 770
Celková doba pobytu ocele v panve za kampaň [hod]	188
Priemerná doba pobytu ocele v panve na tavbu (odpich-odliatie)	125
Merná spotreba KIUBX10 [kg/t] ocele	1,00
Merná spotreba ŽN 1750 SP [kg/t] ocele	0,98

3. VÝLEVKY A TMEL

Zavedením zasúvadlových uzáverov stratil na význame tradičný uzáver výlevka-zátka, ktorý neumožňoval zavedenie procesov panvovej metalurgie. Nebol možný predohrev panví na vysoké teploty pre nebezpečie deformácie zátkovej tyče. Zasúvadlový uzáver oceliarských panví predstavuje hydraulicky ovládaný posuvný mechanizmus pripevnený ku dnu panvy, do ktorého sa vkladajú špeciálne žiaruvzdorné tvarovky – posúvadlové dosky a výlevky.

Výlevky do oceliarní pre panvy vyrábame v kvalite ŽN 1800V. Jedná sa o nízkocementové žiarobetóny na báze tabulárnych korundov. Napriek náročným podmienkam pri použití môžu sa výlevky pre zasúvadlový uzáver použiť aj na odliatie viacerých taviieb. Ich životnosť nie je závislá len od ich kvality, ale aj od podmienok odlievania (druh a teplota odlievanej ocele), doby odlievania, presnosti zostavenia zasúvadlového uzáveru a počtu jeho uzatvárania počas odlievania.

Pre dokonalý spoj medzi posúvadlovou doskou a výlevkou bol vyvinutý plastický tmel KT 1750 CR na báze tabulárneho korundu s maximálnym zrnom 0,3 mm a s prídavkom oxidu chromitého. KT 1750 CR je rýchlo tuhnúci tmel určený na lepenie a spájanie žiaruvzdorných tvaroviek. Vyznačuje sa výbornou priľnavosťou ku žiaruvzdorným materiálom, vysokou pevnosťou a krátkou dobou potrebnou k zatuhnutiu spoja. Dokonalosť pevného spoja bola dosiahnutá fosfátovou väzbou, ktorá počas aplikácie pri vysokých teplotách sa mení na väzbu keramickú. Chemické zloženie tmelu KT 1750 CR je uvedené v tabuľke 5.

Tab. 5 Chemické zloženie tmelu KT 1750 CR

Al_2O_3 [%]	SiO_2 [%]	Cr_2O_3 [%]	Fe_2O_3 [%]
84,8	3,7	3,2	0,28

4. TROSKA

Na voľbe optimálneho troskového režimu závisí nielen úspech metalurgického pochodu, ale tiež náklady výroby. Spracovávanie kovov je termodynamický proces, ktorý sa odohráva v systéme tavenina-troska-atmosféra. Tieto zložky sa vzájomne ovplyvňujú a dochádza tu k výmene iónov na fázových rozhraniach. Ku splneniu týchto účelov musí troska vykazovať určité a pre každý metalurgický pochod špecifické vlastnosti. Najdôležitejšia je dobrá taviteľnosť za používaných teplôt, chemická aktivita, schopnosť absorbovať nežiadúce látky z taveniny atď. Konečná troska musí zabezpečiť odstránenie nekovových prímiesí tj. rafináciu kovu. Preto trosky obvykle obsahujú CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 a CaF_2 . Uvedené zložky zabezpečia troske nasledujúce vlastnosti:

- Nižšiu teplotu tavenia ako je teplota nemodifikovanej trosky.
- Požadované chemické reakcie.
- Vhodnú viskozitu – viskozita je nižšia v porovnaní s nemodifikovanou troskou.

Syntetická troska sa používa pred odpichom do panvy a počas odpichu alebo počas LF spracovania. Syntetická troska môže byť dodávaná predmiešaná ($\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3$) alebo ako samostatná zmes na báze Al_2O_3 . Do ŽP Podbrezová sa dodáva korundová zmes pod označením Corundum AK, Corundum ŽP a Corundum AKK. Chemické zloženie syntetických trosiek je uvedené v tabuľke 6.

Tab. 6 Chemické zloženie trosiek

Kvalita		Corundum		
		AK	ŽP	AKK
Al ₂ O ₃	[%]	79,3	68,8	81,1
CaO		2,2	6,4	0,5
MgO		9,1	12,6	0,3
SiO ₂		0,8	0,9	13,2
Fe ₂ O ₃		0,3	0,5	0,6

5. ZÁVER

Panvové hospodárstvo na oceliarni v ŽP Podbrezová sa od obdobia prebratia vlastníckych práv ŽIAROMAT a.s. do rúk ŽP Podbrezová v druhej polovici roku 2004 stalo významným strediskom výskumu a vývoja žiaruvzdorných materiálov. Vo vzájomnej spolupráci boli zahájené práce na systéme vývoja výmuroviek panví a ďalších potrebných žiaruvzdorných komponentov. Výsledkom prác je nasledovné komplexné riešenie panvy:

- Trvalá výmurovka – kombinácia šamotových tvaroviek v kvalite STB s nízkocementovým žiarobetónom ŽN 1750 SP.
- Pracovná výmurovka dna a stien – nízkocementový žiarobetón v kvalite ŽN 1750 SP.
- Pracovná výmurovka troskovej čiary – magnéziovouhlíkové stavivá v kvalite KIUBX10.
- Výlevky v kvalite ŽN 1800 V s tmelom KT 1750CR.
- Syntetické trosky v kvalitách Corundum AK, Corundum ŽP a Corundum AKK.
- A v súčasnom období vyvíjané zásypové piesky.

LITERATÚRA

- [1] STAROŇ, J., TOMŠŮ, F. Žiaruvzdorné materiály, výroba, vlastnosti a použitie. MEDIA, Banská Bystrica 2000
- [2] BUHR, A. Refractories for steel secondary metallurgy. In CN-Refractories, 1999, Vol. 6, No. 3, s.19-30
- [3] YOSHINO, S. et al. Wear of high-graphite MgO-C bricks. In Taikabutsu Overeas, Vol. 3, No.4, s.21-23
- [4] Švantner, J. Výmurovky liacich panví v Železiarňach Podbrezová, a.s.. In. Záverečná práca PGŠ, Podbrezová 2004

IZOLAČNÍ DINAS – MOŽNOSTI VÝROBY A SLEDOVÁNÍ UŽITNÝCH VLASTNOSTÍ

Pavel KOVÁŘ, Karel LANG, Miroslav KOTOUČEK

P-D Refractories CZ a.s. Velké Opatovice, Czech Republic

Abstrakt

Díky rozměrové stálosti v žáru až do 1600 °C je jak hutný, tak i izolační dinas stále nenahraditelný žáromateriál pro konstrukci samonosných vyzdívek pecních agregátů. U technologie výroby izolačního dinasu, který má stejný režim výpalu stejný jako hutný dinas, používáme pro vytvoření pórové struktury pevné vyhořívající přísady - mletý koks.

Nově zkoušenou možností je přidání lehčených ostriv s nízkým obsahem Al_2O_3 a úprava technologie výroby pro dosažení požadované objemové hmotnosti při stejném obsahu SiO_2 , který je v případě použití koksu také ponížen obsahem nespalitelných látek v koksu. Hlavní vlastnosti izolačního dinasu jsou popsány na jednotlivých materiálech s porovnáním s vysocehlinitými tepelně izolačními žáromateriály.

Insulating Silica - Possibilities of Production and Studding of Usable Properties

Silica bricks are replaceable hardly in same applications of furnace due your crash-resistant in heat to temperature 1600 °C. Porous structure is achieved by burn out raw materials, for example using of coke.

New testing possibilities are using light-weight raw materials with low content of Al_2O_3 and set-up of technologies productions for achieve required bulk density in the same content SiO_2 , which is lower by content burn out rest of coke. Main useable properties are described on single materials with comparing high alumina fireclay insulating bricks.

1. TECHNOLOGIE VÝROBY IZOLAČNÍHO DINASU

Základní vstupní surovinou pro výrobu izolačního dinasu jsou sklářské písky a křemence s vysokým obsahem SiO_2 . Pro dosažení nižší objemové hmotnosti přidáváme koks, který je v požadovaném granulometrickém složení. Další důležitou součástí dinasových kamenů jsou mineralizátory, které urychlují přeměnu křemene na tridymit. Běžně se používá vápenný hydrát a oxidy železa. Pro stmelení zrn písku a křemence se nejčastěji používá vápenný hydrát, který zaručuje manipulační pevnosti výlisku před výpalem. Vytváření je na hydraulických lisech s poměrně vysokým měrným lisovacím tlakem nad 30 MPa. Výpal izolačního dinasu probíhá v tunelových pecích společně s hutným dinasem při teplotě do 1430 °C, celková doba výpalu je cca 14 dnů. Kapacita výpalu izolačních dinasů je částečně omezená díky používanému koksu, který v tunelových pecích s protiproudým ohřevem zboží tepla z pálícího pásma nekontrolovatelně vyhořívá a dochází k rozšíření pálícího pásma. Touto technologií vyrábí P-D Refractories CZ čtyři kvality izolačního dinasu s objemovou hmotností 650 až 1250 kg.m^{-3} (tab. 1).

Tab. 1 Vlastnosti izolačních dinasů vyráběných v P-D Refractories CZ, divize Svitavy

Jakostní známka		DLS 12-160	DLS 10-160	DLS 8-155	DLS 6-150
SiO_2	[%]	93	93	92	90
Al_2O_3	[%]	1,1	1,4	2,2	3,0
CaO	[%]	3,6	4,0	3,8	4,0
Fe_2O_3	[%]	0,6	0,7	0,9	1
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	[%]	0,3	0,3	0,3	0,3
Objemová hmotnost	$[\text{kg.m}^{-3}]$	1250	1050	850	650
Pevnost v tlaku	[MPa]	6,0	3,0	1,8	0,7
Zbytkový křemen	[%]	0,9	0,9	0,9	0,9
Klasifikační teplota	[°C]	1600	1600	1550	1500

2. ZKUŠENOSTI S VÝROBOU IZOLAČNÍHO DINASU PŘI ZRYCHLENÉM REŽIMU VÝPALU

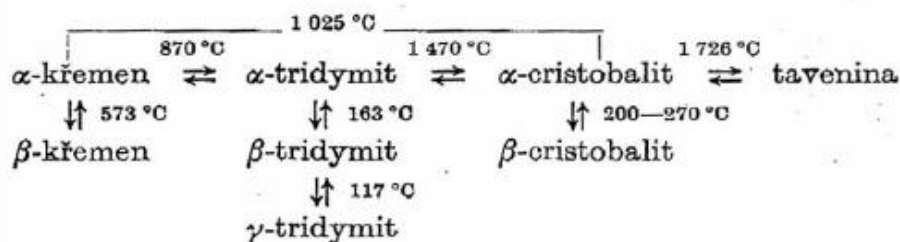
V rámci zvýšení kapacity výroby izolačního dinasu byly odzkoušeny výpaly izolačních dinasů s hlinitokřemičitými výrobky ve výrobní divizi Nová šamotka ve Velkých Opatovicích. Prvním krokem bylo ověření stávajících receptur na bázi vyhořívajících přísad, které byly vypálené při různých teplotách výpalů, který je více jak 2,5x rychlejší než v případě dinasu. Výsledné parametry jsou uvedené v tab. 2. Na rozdíl od výpalu s dinasem vykazují materiály vypálené společně s hlinitokřemičitými materiály opačný poměr tridymitu a cristobalitu, více jak poloviční pevnosti v tlaku. Z pohledu klasifikační teploty trvalé délkové změny jsou do 2 %. Velkou nevýhodou je nedostatečné vyhoření spalitelných látek, které byly nejen patrné v podobě černých jader, ale i ztrátou žháním do 3 % a byly přítomné vnitřní vady tvarovek.

Tab. 2 Vlastnosti DLS10-160 vypálené rychlým režimem výpalu s šamotem a s dinasem

Teplota výpalu [°C]	1450	1500	1550	1430
Celková doba výpalu [dny]	5	5	5	14
β - křemen [%]	4,0	1,2	0,6	0,2
β - cristobalit [%]	53	57	55	28
γ - tridymit [%]	21	22	25	52
Ztráta žháním [%]	-1,64	-2,93	-2,01	-0,02
Objemová hmotnost [kg.m ⁻³]	1054	1020	1042	1030
Pevnost v tlaku [MPa]	2	1,8	1,9	4,6
Technologický nárůst [%]	3,9	4,3	4,6	4
Trvalé délkové změny 1600 °C / 12 hodin [%]	1,15	0,50	0,40	-0,36

Další zkoušky výpalu izolačních dinasů s šamotovými a vysocehlinitými žáromateriály už byly bez použití vyhořívajících přísad a byly odzkoušeny možnosti použití lehčených plniv (ostřiv) s nízkým obsahem Al₂O₃, mezi něž patří čisté křemeliny, synteticky vyráběná lehčená ostřiva na bázi skla, případně expandované přírodní suroviny.

V rámci úpravy technologie výroby byly ověřené poznatky o modifikačních přeměnách křemene, které jsou uvedené v následující části v závislosti na chemickém složení a režimu výpalu. SiO₂ existuje v několika krystalických a jedné amorfní modifikaci, které jsou uvedené na obr. 1. Modifikační přeměny ve vertikálním směru probíhají poměrně rychle a náleží k typu displacivním přeměnám, při nichž vznikají pouze strukturní změny menšího rozsahu. Přeměny naznačené vodorovnými šipkami jsou poměrně pomalé a náleží k typu tzv. přeměn rekonstrukčních, při nichž nastává přerušování vazeb v sekundární koordinační sféře a úplná změna uspořádání tetraedrů SiO₄. Tyto přeměny jsou nevratné, vyznačují se velmi vysokými hodnotami aktivační energie a vysokoteplotní formy lze přechladit pod teplotu přeměny. Pro výrobu dinasů jsou důležité právě nevratné modifikační přeměny křemene na cristobalit a tridymit, jež jsou ovlivněny obsahem dalších oxidů, mineralizátorů, umožňujících vznik tridymitu. V případě velmi čistých křemenců α-křemen je stabilní až do cca 1025 °C a pak přechází na cristobalit. Modifikační přeměny SiO₂ jsou doprovázené objemovými změnami, jež se projevují nepříznivě jak v samotné technologii výroby, tak i v parametrech.



Obr. 1 Polymorfnní přeměny SiO₂

3. MODIFIKAČNÍ PŘEMĚNY KŘEMENE V ZÁVISLOSTI NA SLOŽENÍ A TEPLITĚ VÝPALU

Pro ověření surovinových možností výroby izolačního dinasu při rychlejšímu režimu výpalu s hlinitokřemičitými žáromateriály byla vyrobena řada vzorků, u kterých byly na pracovní hmotu kladené následující požadavky:

- dosažení objemové hmotnosti pod 1200 kg.m^{-3} bez vyhořívajících přísad.
- obsah SiO_2 nad 90 % při použití lehčených surovin. V tomto případě lze hovořit pouze o přídavku, protože tyto suroviny vykazují vyšší obsah Al_2O_3 .
- použití pouze jemných sklářských písků s frakcí do 0,1 mm, u kterých lze předpokládat rychlejší modifikační přeměnu na cristobalit a tridymit díky homogenní jemnozrnné směsi, která nebude tolik vyžadovat difúzi mineralizátorů, jako v případě použití hrubších frakcí křemene.
- snížení měrného lisovacího tlaku z 30 MPa, která je používána při použití koksu, na 5 - 10 MPa a přidání speciálních přísad zajišťující lepší manipulovatelnost a zvyšující odpor proti zhutnění při lisování.

Při prvních zkouškách vzorky vykazovaly větší nárůst výpalem, minimální obsah tridymitu, vyšší podíl zbytkového křemene a praskliny, které byly hlavně způsobené modifikačními přeměnami. Pozitivním zjištěním bylo, že i když směs obsahuje vyšší podíl alkálií, nedochází při použití jemných hmot k tavení a smršťení vzorků, což bylo také následně ověřeno laboratorním výpalem na 1600°C s výdrží 12 hodin.

Původně jsme předpokládali, že mineralizátory nebudou nutné, protože již byly částečně obsaženy v přidávaných lehčených surovinách. Avšak zvýšený obsah CaO a Fe_2O_3 , které jsou osvědčené při výrobě hutného dinasu, je nutný pro vznik tridymitu, zvýšení pevnostních charakteristik a minimalizace vzniku trhlin při použití stejné křivky chlazení jako u hlinitokřemičitých výrobků. Pozitivním zjištěním byly nárůsty výpalu, kterou jsou poloviční než u lehčeného dinasu vyráběného za použití vyhořívajících přísad koksu. Pro ověření rozměrové stálosti tvarovek byly vzorky také vypálené s hutným dinasem a rozdíl v nárůstech byl minimální.

Tab. 3 Vliv složení surovinových směsí na modifikační přeměny, výpal při 1450°C , 5 dnů

Vzorek		č. 1	č. 2	č. 3	č. 4	č. 5	č. 6	č. 7
SiO_2	[%]	97,29	95,80	95,52	94,76	94,26	93,29	92,08
Al_2O_3	[%]	0,71	0,70	0,70	0,70	0,92	1,37	1,97
$\text{CaO} + \text{MgO}$	[%]	1,23	2,72	2,73	3,22	3,24	3,05	3,03
Fe_2O_3	[%]	0,11	0,11	0,37	0,61	0,91	0,95	1,02
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	[%]	0,39	0,40	0,41	0,43	0,62	1,28	1,81
Objemová hmotnost	$[\text{kg.m}^{-3}]$	1188	1118	1127	1172	998	831	594
Pevnost v tlaku	[MPa]	8,8	10,0	10,3	16,6	8,4	4,6	1,9
β - křemen	[%]	4,0	0,3	0,7	0,3	0,5	0,2	0,4
β - cristobalit	[%]	76	73	70	48	39	33	30
γ - tridymit	[%]	4	7	10	31	40	43	45
Technologický nárůst	[%]	3,2	3,1	2,6	2,1	2,3	2,4	2,4
Trvalé délkové změny $1600^\circ\text{C} / 12 \text{ hodin}$	[%]	0,49	0,48	0,45	0,38	0,16	0,04	roztavení

Na vznik tridymitu má kromě zastoupení oxidů železa, vápna a částečně i alkálií, také délka výdrže při výpalu nad 1400°C , která je zapotřebí i pro vznik taveniny urychlující modifikační přeměny. Navržené receptury pro provozní zkoušku vypálené společně s dinasem vykazovali až 72 % tridymitu. Výše teploty výpalu při 1400 až 1560°C se již výrazně neprojevovala na poměru cristobalitu a tridymitu.

Tab. 4 Vliv teploty výpalu na výsledné parametry a mineralogické složení

Chemické složení [%]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO + MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O + K ₂ O
Vzorek	Č. 1	Č. 2	Č. 3	Č. 4	Č. 5
Teplota výpalu [°C]	1380	1450	1500	1550	1430
Celková doba výpalu [dny]	5	5	5	5	14
β - křemen [%]	5,0	0,5	0,6	0,3	0,2
β - cristobalit [%]	39	39	41	38	8
γ - tridymit [%]	35	40	38	41	72
Objemová hmotnost [kg.m ⁻³]	1011	998	1005	993	986
Pevnost v tlaku [MPa]	7,5	8,4	10,4	9,5	16,5
Technologický nárůst [%]	1,9	2,3	2,3	2,3	2,4
Trvalé délkové změny 1600 °C / 12 hodin [%]	0,54	0,16	-0,05	0,08	0,10

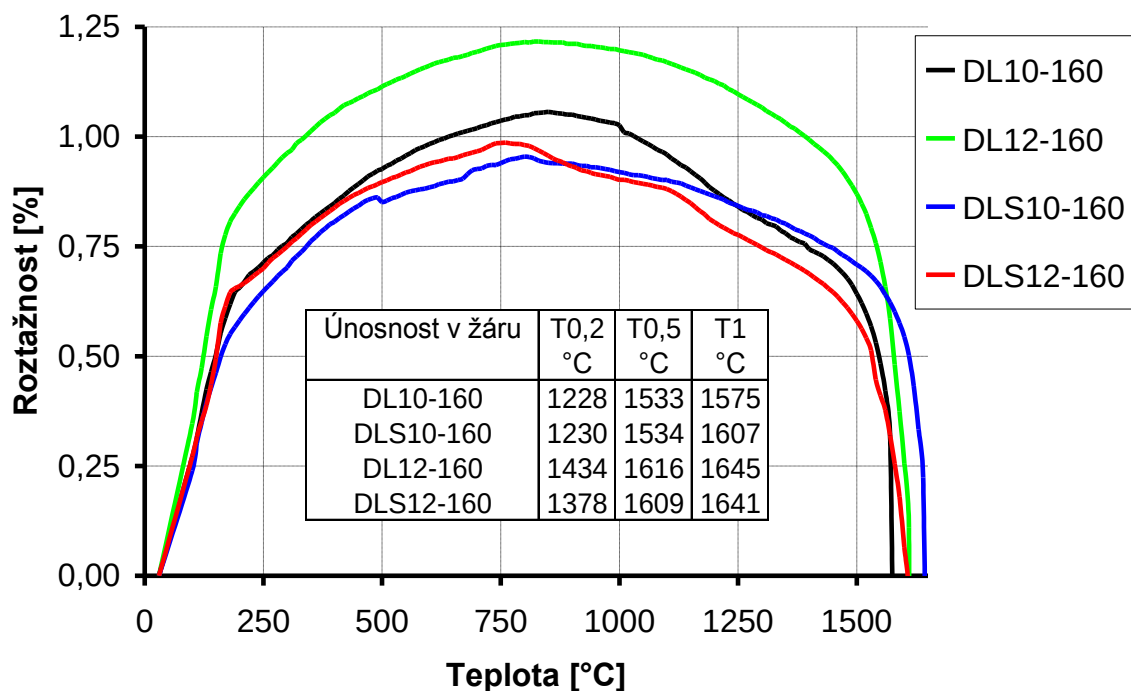
4. PROVOZNÍ OVĚŘENÍ VYROBITELNOST A POROVNÁNÍ PARAMETRŮ IZOLAČNÍHO DINASU

Provozně byla ověřena výroba izolačního dinasu bez vyhořívajících přísad v objemových hmotnostech 1000 kg.m⁻³ a 1200 kg.m⁻³. Při výrobě se ukázalo, že nebude možné použít stejnou délku výpalu jako v případě šamotových kamenů, ale že bude nutné prodloužit teplotu výdrže a režim chlazení. Celková doba výpalu je cca 7 dnů oproti šamotovým materiálům 5 dnů a je poloviční než při výpalu hutného dinasu. V tabulce 5 jsou uvedené zjištěné parametry izolačních dinasů vyráběných ve Svitavách vylehčené koksem (jakostní známky DLS10-160 a DLS12-160) a vlastnosti u izolačních dinasů vyráběných ve Velkých Opatovicích bez použití koksu (jakostní známky DL10-160 a DL12-160).

Tab. 5 Srovnání izolačních dinasů vyráběných ve Svitavách a ve Velkých Opatovicích

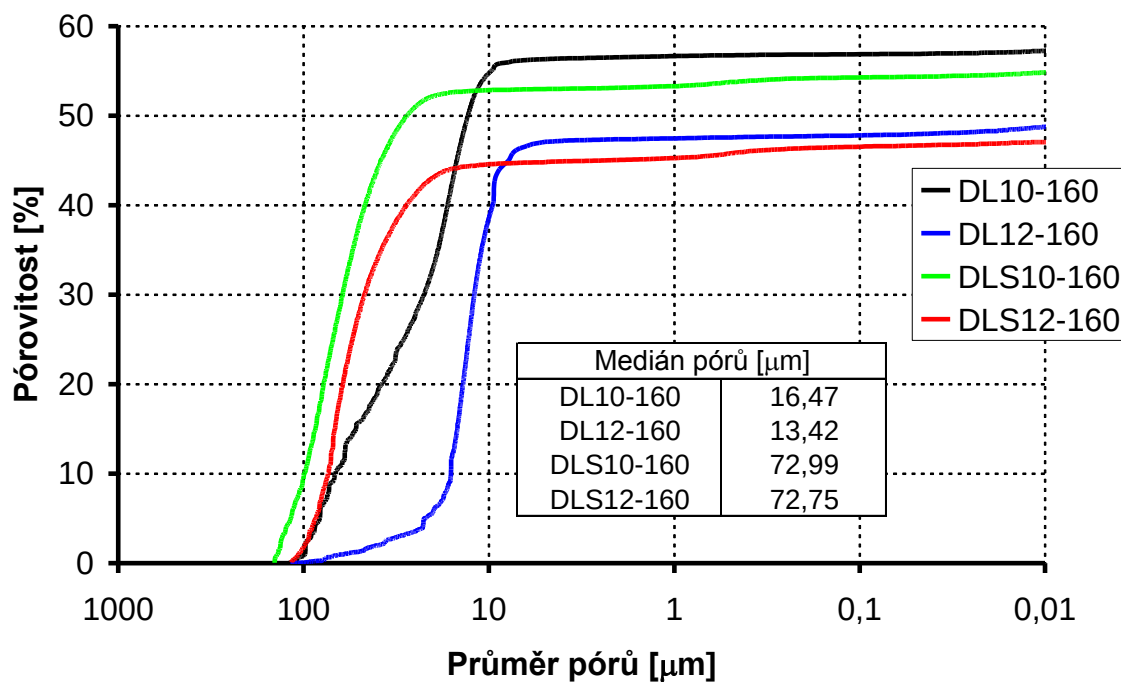
Jakostní známka Provoz	DL10-160 V. Opatovice	DLS10-160 Svitavy	DL12-160 V. Opatovice	DLS12-160 Svitavy
SiO ₂ [%]	92,85	93,05	94,26	93,94
Al ₂ O ₃ [%]	1,70	1,44	0,92	0,77
CaO + MgO [%]	3,44	4,17	3,24	3,89
Fe ₂ O ₃ [%]	0,87	0,56	0,91	0,42
Na ₂ O+K ₂ O [%]	0,79	0,27	0,62	0,24
β - křemen [%]	1,2	0,2	1,5	0,2
β - cristobalit [%]	27	28	36	35
γ - tridymit [%]	54	52	42	45
Objemová hmotnost [kg.m ⁻³]	980	1030	1144	1210
Pevnost v tlaku [MPa]	9,9	4,6	13,2	7,8
Klasifikační teplota [°C]	1600	1600	1600	1600
Trvalé délkové změny 1600 °C / 12 hodin [%]	0,20	-0,36	0,38	0,35

Izolační dinas vyráběný ve Svitavách za použití vyhořívajících přísad je dlouhodobě ověřen v pecních agregátech. Při posouzení izolačního dinasu vypáleným polovičním režimem výpalu jsme zadali u materiálů doplňující zkoušky, které se standardně u izolačních dinasů nestanovují. Důležité pro pochopení žáromateriálu jsou termomechanické zkoušky, mezi něž patří únosnosti v žáru dle ČSN EN 993-8 a stanovení tečení dle ČSN EN 993-9. Oproti předepsanému zatížení 0,05 MPa dle norem jsme pro porovnání materiálů použili zatížení 0,1 MPa. Na obr. 2 jsou vyneseny grafy únosností v žáru. Nové izolační dinasys vykazují podobné hodnoty únosností T0,5 a T1.



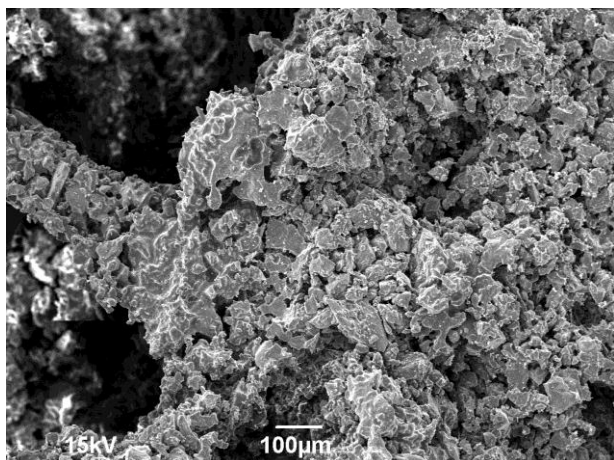
Obr. 2 Křivky únosnosti (zatížení 0,1 MPa) izolačních dinasů

Technologie výroby se projevila i na mikrostruktuře materiálů. Nahrazení koksu lehčenými surovinami a úpravou technologie výroby se projevil na mediánu pórů, který je 15 μm . U izolačních dinasů vyráběných za použití koksu vychází medián pórů 70 μm (obr. 3).

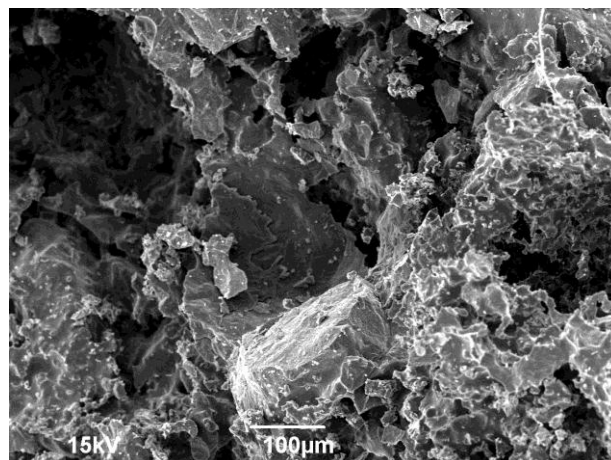


Obr. 3 Distribuce pórů izolačních dinasů stanovená vysokotlakovou rtuťovou pórozimetrií

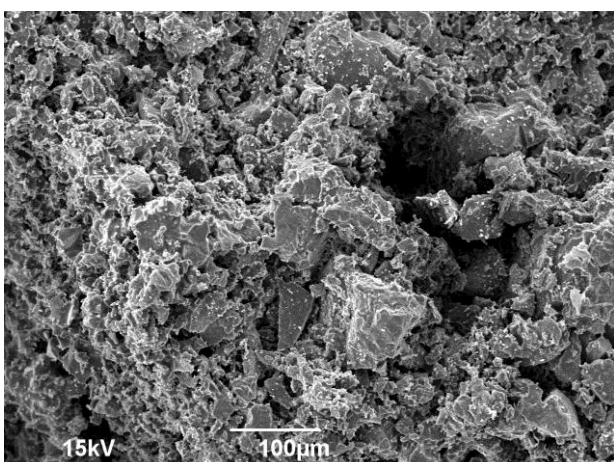
Změna mikrostruktury je patrná i na snímcích z elektronové rastrovací mikroskopie, kde lze u jakostí DL10-160 a DL12-160 pozorovat mikroporézní pórovou strukturu.



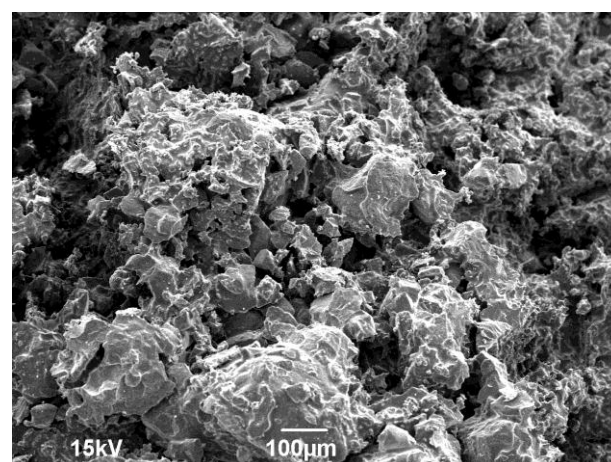
DL10-160 (Velké Opatovice)



DLS10-160 (Svitavy)



DL12-160 (Velké Opatovice)



DLS12160 (Svitavy)

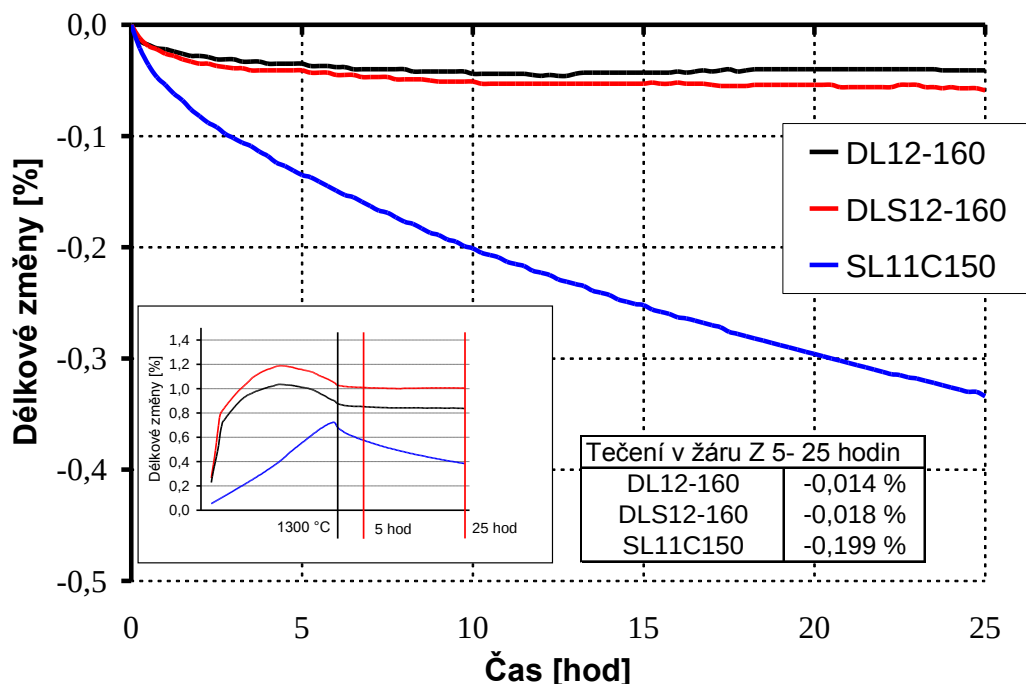
Obr. 4 Snímky z elektronové rastrovací mikroskopie u izolačních dinasů

5. APLIKACE IZOLAČNÍHO DINASU V HUTNICTVÍ

Díky minimální teplotní roztažnosti nad 600 °C zajišťující objemovou stálost v žáru se používá jak hutný, tak i izolační dinas v ohřívacích větru vysokých pecí, kde teplota vysokopečního větru je od 1000 °C do 1300 °C v závislosti na uspořádání ohříváče a místa. Pracovní vyzdívka kopule ohříváče větru a horního výplňového včetně obvodového zdíva je tvořená hutným dinasem. Izolace je řešená buď izolačním dinasem nebo vysocehlinitými izolačními žáromateriály. Volba druhu izolační vyzdívky je závislá na samotném konstrukčním řešení a výsledném kombinovaném namáhání teploty a tlaku.

Pro ověření vhodnosti materiálu je vhodné použít tečení v žáru při určité teplotě a tlaku. Na obr. 5 jsou uvedené křivky tečení v žáru u izolačních dinasů DLS12-160 a DL12-160 společně s vysocehlinitým žáromateriálem SL11C150 (objemová hmotnost 1150 kg.m⁻³, pevnost v tlaku 12 MPa, Al₂O₃ 67 %), který se používá pro izolaci podlah sklářských van.

Jak je patrné z grafu, hodnoty tečení u izolačních dinasů jsou minimální a izolační dinas v objemových hmotnostech 1000 až 1200 kg.m⁻³ je i používán pro samonosnou izolační vyzdívku. U vysocehlinitých žáromateriálů vlivem žáru je náznak slinování a dochází k výraznějšímu tečení v žáru.



Obr. 5 Křivky tečení v žáru dle ČSN EN 993-9 při zatížení 0,1 MPa a teplotě 1300 °C.

6. ZÁVĚR

Dinasové tvarovky, jak hutné, tak i izolační vykazují v žáru nad 600 °C minimální objemové změny a je vhodným materiálem v pecích s kolísáním teplot nad 800 °C (ohříváče větru, koksárenské pece) a díky vysoké objemové stálosti v žáru až do 1600 °C a minimálnímu tečení v žáru je nenahraditelným materiálem pro klenby sklářských pecí.

Pro své užité vlastnosti je izolační dinas stále požadován pro konstrukce pecních agregátů, proto je i naší snahou výrobu izolačních dinasů zefektivnit a hlavně zvýšit naši kapacitu výroby. Nové jakostní známky jsou již vyráběné bez vyhořívajících přísad, umožnily zkrátit režim výpalu na poloviční dobu a zároveň i zlevnit samotnou výrobu. Nespornou výhodou nové technologie je i snížení množství CO₂ na tunu pálené výroby.

U nových žáromateriálů byly ověřené nejen základní vlastnosti, které jsou běžně uváděné výrobci žáromateriálů, ale i doplňující vlastnosti, mezi něž patří hlavně termomechanické vlastnosti. Naší snahou bude tyto žáromateriály dále testovat a zefektivnit výrobu izolačních dinasů i u nižších objemových hmotností 800 kg.m⁻³ a 600 kg.m⁻³.

LITERATURA

- [1] Lach, V. *Keramika*. VUT v Brně, Brno 1992
- [2] Hanykýř, V. Kutzendorfer J. *Technologie keramiky*. Vega, Praha 2000
- [3] Staroň, J. Tomšů, F. *Žárovzdorné materiály, výroba, vlastnosti a použití*. Alfa, Bratislava 1992
- [4] Lach, V., Daňková, M. *Mikrostruktura stavebních látek*. VUT v Brně, Brno 1990.
- [5] L Proto výpal izolačních dinasů je pouze na vršcích tunelových vozů, kde se dokládá na hutný dinas. ang, K. *Tvarové isolační materiály z pohledu norem ASTM a EN*. Sborník XIII. mezinárodní konference o žárovzdorných materiálech, Praha 2000. ; str. 22-28
- [6] Lang, K. *Deset let výroby dinasů v MŠLZ*; SILIKA č. 1/96; str. 36-39

NUMERICAL OPTIMIZATION OF THE CASTING OF CERAMIC MATERIAL EUCOR

Frantisek KAVICKA^a, Karel STRANSKY^a, Bohumil SEKANINA^a, Jana DOBROVSKA^b,
Josef STETINA^a

^{a)} Brno University of Technology, Technická 2, 616 69 Brno, CR, kavicka@fme.vutbr.cz

^{b)} VSB TU Ostrava, 17.listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava, CR

Abstrakt

Corundo-baddeleyit material (CBM) – EUCOR – is a heat- and wear-resistant material even at extreme temperatures. This article introduces an original numerical model of solidification and cooling of this material in a non-metallic mold. The second, cooperating model of chemical heterogeneity and its application on EUCOR samples prove that the applied method of measuring the chemical heterogeneity provides the detailed quantitative information on the material structure and makes it possible to analyze the solidification process. The verification of both numerical models was conducted on a real cast 350 x 200 x 400 mm block.

1. INTRODUCTION

The corundo-baddeleyit material (CBM) belongs to the not too well known system of the Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 oxide ceramics. Throughout the world, it is produced only in several plants, in the Czech Republic under the name of EUCOR – Prospectus EUCOR [1]. This production process entails solely the utilisation of waste material from relined furnaces from glass-manufacturing plants. EUCOR is heat resistant, wear resistant even at extreme temperatures and it is also resistant to corrosion. It was shown by Ticha at al. [2] that from the foundry property viewpoint, EUCOR has certain characteristics that are similar to the behavior of cast metal materials, especially steel for castings – Khvorinov [3]. The information relating to the properties of EUCOR is covered in publication Stransky at al. [4] and Kavicka at al. [5]. EUCOR castings can also be made with a riser – to a certain extent in a similar way as pouring steel for castings. In order to ensure their correct functioning, it is necessary to perforate the crust several times during solidification because the surface layer of the melt solidifies quickly and thus prevents further flow of the melt from the riser to the actual casting.

2. THE ASSIGNMENT AND PREPARATION

The assignment focussed on the investigation of the transient 3D temperature field of a system comprising a casting-and-riser, the mold and ambient, using a numerical model. The dimensions of the casting — the so-called ‘stone’ — were 400 x 350 x 200 mm (Fig. 1).

The initial temperature of the mold was 20°C. The pouring temperature of the melt was 1800°C. That was approximately 300°C higher, when compared with, for example, the steel pouring temperature. The temperature of the liquidus was 1775°C and the solidus 1765°C. The temperature field was symmetrical along the axes, i.e. it was sufficient for the investigation of the temperature field of a single quadrant only. Fig. 2a shows the network for the original casting, riser and mold.

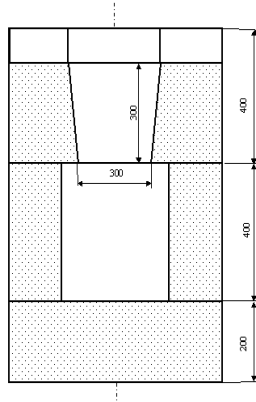
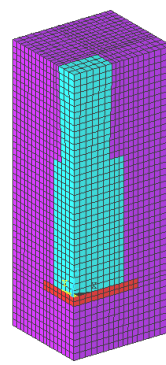
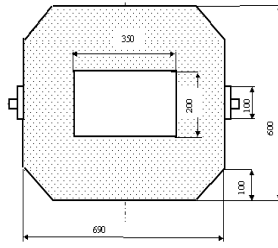


Fig. 1 The casting-riser-mold system



2a)

2b)

Fig. 2 The 3D network of the system with the original riser and the new riser

Solidification—crystallization—and cooling belong to the most important technological processes. They are the cases of 3D (three-dimensional) heat and mass transfer. In systems, comprising the casting, the mold and ambient, all three kinds of heat transfer take place. As these problems cannot be solved analytically — even with the second-order partial differential Fourier equation (1) (where the mass transfer is neglected and conduction is considered as the most important of the three kinds of heat transfer) — it is necessary to engage numerical methods. The equation (1) describes the transient temperature field in a mold. Its properties k , c , and ρ are considered as constant.

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{k}{\rho \cdot c} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

The Fourier equation for a casting must be adapted in such a way that it would describe the temperature field of a casting in its all three phases: in the melt, in the mushy zone and in the solid phase. Here, it is necessary to introduce the specific volume enthalpy $h_v = c \cdot \rho \cdot T$, which is temperature dependent. The thermodynamic enthalpy function includes also latent heat of the phase or structural changes. The equation then takes the following form:

$$\frac{\partial h_v}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (2)$$

The specific heat capacity c , density ρ and heat conductivity k are also temperature functions. The enthalpy function must be known for EUCOR.

The explicit difference method had been chosen for the solution of both equations. The program also considers the non-linearity of the task, the dependence of the EUCOR thermo-physical properties on the temperature, and the dependence of the heat-transfer coefficients (on all boundaries of the system) on the surface temperature – of the casting and the mold. Software ANSYS integrates an original mesh generator.

3. MEASUREMENTS AND COMPUTATION RESULTS (THE ORIGINAL RISER)

The results attained from the numerical analysis of the temperature field of a solidifying casting and the heating of the mold represent only one quadrant of the system in question. Fig. 3 shows the 3D temperature field of the casting with the original riser and the mold at two times after pouring. The riser-mold interface is an interesting place for monitoring. Once this point solidifies, the riser can no longer affect the process inside the casting. Out of the two charts in Fig. 4, only the first one shows the temperature field at a moment when the original riser was still functional (3600 s). The numerical model of the temperature field of the casting was confronted with the experimental measurements and corrected.

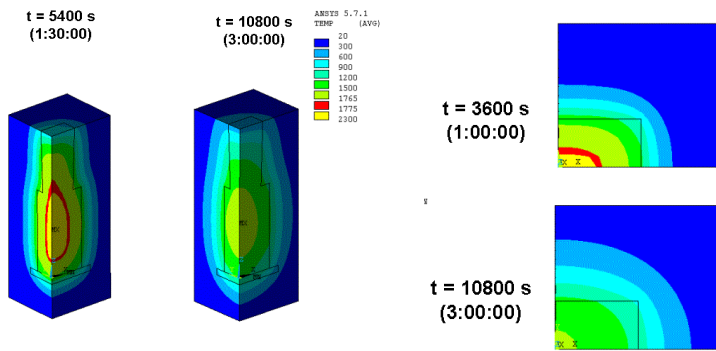


Fig. 3 The 3D temperature field of one quadrant of the casting with riser-mold

Fig. 4 The 2D temperature field on the riser-mold and riser-casting interface

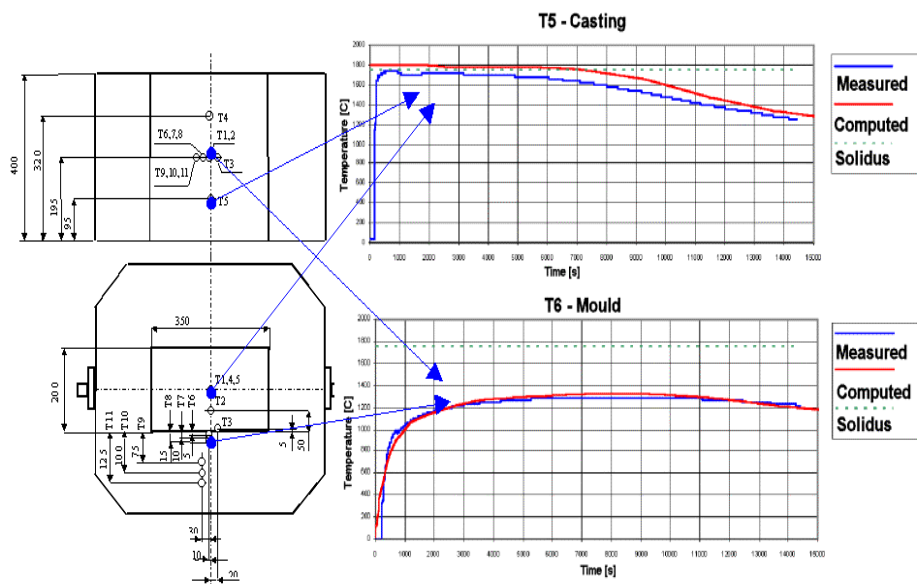


Fig. 5 The measurement points and the measured and computed temperature history of the

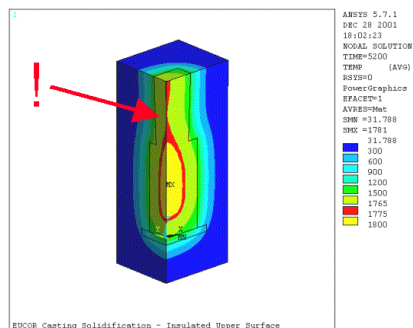


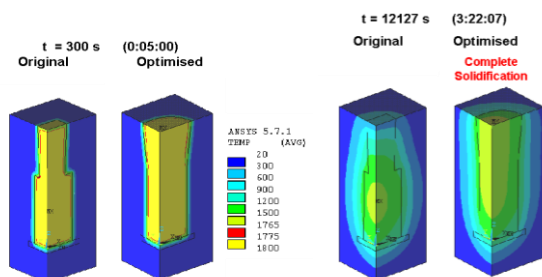
Fig. 6 The temperature field of the system comprising the casting, the original riser and mold at 5200s

The temperatures were measured in the actual casting and also in the mold. Special tungsten-rhenium thermocouples had to be used for the measurements made within the actual casting in order to withstand the high pouring temperature. The measured and computed temperature history of, for example, point T5 in the casting and T6 in the mold is presented in Fig. 5. In both graphs, the blue lines represent the measured and the red lines represents the computed values.

The comparison has been satisfactory, however, using the original riser, the directed solidification (which was the primary condition for a “healthy” casting) was not achieved because the riser was ‘frozen’ (i.e. the ‘refilling’ of the casting from the riser was cut off) at 5200 s after pouring (Fig. 6).

4. OPTIMIZATION OF THE RISER

The new shape of the riser was selected according to the latest findings. After several modifications, the application with an optimized riser ensured the directed solidification. The network of the system with the new riser is presented in Fig. 2b.



Figures 7 compare the temperature fields of the casting and riser inside the mold at 2 points in time — from the pouring into the mold to the total solidification. The left-hand figure of each pair represents the original riser and the right one represents the optimized riser. The casting with the new riser has the directed solidification — the casting was still being refilled from the riser.

Fig. 7 The temperature fields before and after optimization (300 s and 12127 s after pouring)

5. THE MODEL OF THE CHEMICAL HETEROGENEITY AND ITS APPLICATION

The concentration distribution of individual oxides, making up the composition of the ceramic material EUCOR, was determined using an original method developed by Dobrovska et al. [6] and applied in the process of measuring the macro- and micro-heterogeneity of elements within ferrous alloys. This method was initially modified with respect to the differences occurring during solidification of the ceramic material, when compared to ferrous alloys. It was presumed that within EUCOR, the elements had been already distributed, together with oxygen, at the stoichiometric ratio (i.e. the chemical equation), which characterized the resulting composition of the oxides of individual elements after solidification. The preconditions for the application of the model of chemical heterogeneity on the EUCOR material are as follows:

If the analytically expressed distribution of micro-heterogeneity of the oxides of the ceramic material is available, if their effective distribution coefficient is known, and if it is assumed that it is possible to describe the solidification of the ceramic material via analogical models as with the solidification of metal alloys, then it is possible to conduct the experiment on the mutual combination of the calculation of the temperature field of a solidifying ceramic casting with the model describing the chemical heterogeneity of the oxides.

If the Brody-Flemings Model [7] is applied for the description of the segregation of oxides of the solidifying ceramic material and if an analogy with metal alloys is assumed, then it is possible to express the relationship between the heterogeneity index I_H of the relevant oxide, its effective distribution coefficient k_{ef} and the dimensionless parameter α using the equation

$$[\ln(2\alpha k_{ef})]/(1 - 2\alpha k_{ef}) = \{ \ln[(1 + n I_H^{(m)})/k_{ef}] \} / (k_{ef} - 1) \quad (3)$$

the right-hand side of which $\{ \ln[(1 + n I_H^{(m)})/k_{ef}] \} / (k_{ef} - 1)$, based on the measurement of micro-heterogeneity, is already known and through whose solution it is possible to determine the parameter α , which is also on the right-hand side of the equation in $2\alpha k_{ef} = X$. The quantity n has a statistical nature and expresses what percentage of the measured values could be found within the interval $x_s \pm ns_x$ (where x_s is the arithmetic mean and s_x is the standard deviation of the set of values of the measured quantity). If $n = 2$, then 95% of all measured values can be found within this interval.

If the dimensionless parameter α is known for each oxide, then a key to the clarification of the relationship exists between the local EUCOR solidification time θ , the diffusion coefficient D of the relevant oxide within the solidifying phase and the structure parameter L , which characterizes the distances between individual dendrites (in steels) or cells (in ceramics). The equation of the dimensionless parameter α is

$$\alpha = D\theta/L^2. \quad (4)$$

It is possible to take the dimension of a structure cell as the structure parameter for the EUCOR material. The verification of the possibility of combining both methods was conducted on samples taken from the EUCOR blocks – from the edge (sample B) – and from the centre underneath the riser (sample C). Both the measured and the computed parameters of chemical micro-heterogeneity and the computed parameters of the local solidification time θ (according to the temperature-field model) were calculated. The local solidification time of the sample B was $\theta_B = 112.18$ s and of the sample C was $\theta_C = 283.30$ s. The computed values of parameter α and the local solidification time θ determine, via their ratio, the quotient of the diffusion coefficient D and the square of the structure parameter L , which means that the following relation applies:

$$\alpha/\theta = D/L^2 \text{ [1/s]} \quad (5)$$

It comes as a surprise that the values of the parameter $\alpha/\theta = D/L^2$ of the oxides of elements-Na, Al, Si, K, Ca, Ti, and Fe differed by as much as an order from the value of the same parameter of the oxide of zirconium and hafnium. This could be explained by the fact that zirconium contains hafnium as an additive and, therefore, they segregate together and the forming oxides of zirconium and hafnium show the highest melting temperatures. From the melt, both oxides segregated first, already in their solid states.

Further redistribution of the oxides of both elements ran on the interface of the remaining melt and the successive segregation of other oxides only to a very limited extent. It was therefore possible to count on the fact that the real diffusion coefficients of zirconium and hafnium in the successively forming crystallites were very small (i.e. $D_{Zr} \rightarrow 0$ and $D_{Hf} \rightarrow 0$). On the other hand, the very close values of the parameters $\alpha/\theta = D/L^2$ of the remaining seven analyzed oxides:

$$D/L_B^2 = (6.51 \pm 0.25) \cdot 10^{-4} \text{ and } D/L_C^2 = (2.45 \pm 0.12) \cdot 10^{-4} \text{ [1/s]}$$

indicated that the redistribution of these oxides between the melt and the solid state ran in a way, similar to that within metal alloys, namely steels.

It would be possible to count – in the first approximation – the diffusion coefficients of the oxides in the slag having the temperatures of 1765°C (solidus) and 1775°C (liquidus), the average value of $D = (2.07 \pm 0.11) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (the data referred to the diffusion of aluminum in the slag of a composition of 39% CaO-20% Al_2O_3 -41% SiO_2). For these cases, and using Eq. (5), it was possible to get the magnitude of the structure parameters that governed the chemical heterogeneity of the values:

$$L_B = \sqrt{[(2.07 \times 10^{-6})/(6.51 \times 10^{-4})]} = 0.05639 \text{ cm and}$$

$$L_C = \sqrt{[(2.07 \times 10^{-6})/(2.45 \times 10^{-4})]} = 0.09192 \text{ cm}$$

which corresponded to 564 μm in the sample B (which was taken from the edge of the casting block) and 919 μm in the sample C (which was taken from underneath the riser of the same casting block).

The comparison of the micro-structures of the analyses samples B and C (Fig. 8 and 9) has clearly shown that the sample B micro-structure (L_B) was significantly finer than the micro-structure of the sample C (L_C), which semi-quantitatively corresponded to the qualified estimate of the structure parameters L , conducted on the basis of calculations using the data obtained from both models.

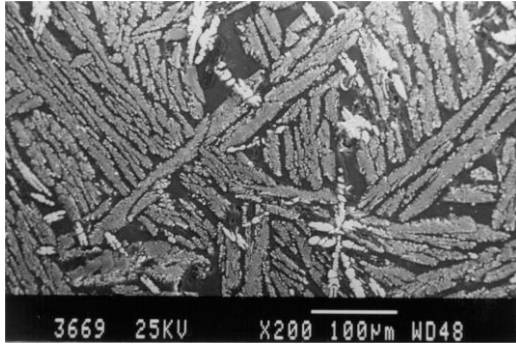


Fig. 8 The structure of the sample B
($L_b = 564 \mu\text{m}$)

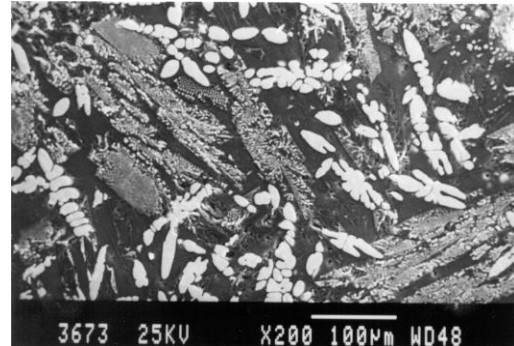


Fig. 9 The structure of the sample C
($L_c = 919 \mu\text{m}$)

6. CONSEQUENCES OF THE CHEMICAL HETEROGENEITY MODEL

The sample B structure in Fig. 8 characterizes higher cooling velocity of the EUCOR material from the solidus temperature, when compared with the structure C in Fig. 9. These two figures show that the higher diameter of the structure parameter L corresponds to the lower cooling velocity of the same material. Both structure parameters, L_B and L_C , were calculated using the combination of two models (the numerical model of the temperature field and the model of the chemical heterogeneity). The numerical model of the temperature field of the casting block solidification provides the information about the local solidification time at any point of the casting, it also means at any critical point of the casting, which has the tendency to crack or to fracture. The model of the chemical heterogeneity creates the chance to estimate the structures parameters in this critical point of castings.

After fracture mechanics, it was possible, in the first approximation, to write the equation

$$K_{IC} \geq \sigma_B \sqrt{\pi L_B} = \sigma_C \sqrt{\pi L_C}, \quad (6)$$

where K_{IC} is the fracture toughness [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$], σ_B , σ_C are the strains on the structure defects' tips [MPa] and L_B , L_C are the diameters the structure parameters (cells) in the samples B and C [m]. The occurrence of primary technological defects on the casting grains is highly probable (the micro-shrinkage porosity, micro-shrinkage cavity, and so on). The Eq. 6 implies the following

$$\left(\frac{\sigma_B}{\sigma_C}\right)^2 = \frac{L_C}{L_B} = \frac{919.2}{563.9} = 1.63 \quad (7)$$

It means that the relation between the structure parameters L_C and L_B makes (gives) the relation between of quarter of σ_B and the σ_C strain on the tips of potential structure defects of the samples B and C. At the same fracture toughness, the strain on the sample B can be 1.27 times higher, when compared with the strain on the sample C.

7. CONCLUSIONS

The investigation of the temperature field had two goals: The directed solidification as the primary condition for a healthy casting and the optimization of the casting technology, together with the preservation of optimal utility properties of the product.

The achievement of these two goals depended on the ability to analyze and, successively, to control the effect of the main factors which characterize the solidification process or accompany it. The results of the investigation of the quantities should reveal the causes of heterogeneities in castings with respect to the

phase and structural changes. It should also focused on the thermo-kinetics of the creation of shrinkage porosities and cavities and on the prediction of their creation and, therefore, on the controlling the optimization of the shape and sizes of the risers, the method of insulation, the treatment of the level, etc. This paper discusses also the numerical model of the transient temperature field and the numerical model of the chemical heterogeneity, their application and combination. The combination of both models makes it possible to estimate the structure parameter, which expresses the size of the crystallites of the resultant material structure. The combination of both models creates a tool for the estimation of the tendency to the cracks and fractures in critical points of the casting from EUCOR material.

ACKNOWLEDGMENTS

This analysis was conducted using a program devised within the framework of the GA CR projects No. 106/08/0606, 106/09/0940, 106/09/0969 and 107/11/1566.

LITERATURE

- [1] Prospectus: EUCOR, 2000. A heat and wear resistant corundo-baddeleyit material. EUTIT, s. r. o., Stara Voda 196, 353 Mariánské Lázně, Czech Republic, January .
- [2] TICHÁ, J, SPOUSTA, V and MOTYČKA, P. 2000. Heat and volume relationships during the casting and solidification of the corundo-baddeleyit material P- EUCOR. *Proceedings of the international metallurgical symposium Metal 2000*, Ostrava, Czech Republic, May, Lecture No. 542, p. 45.
- [3] KHVORINOV, N.1954. *Crystallization and heterogeneity of steels*. NCSAV, Prague, Czech Republic.
- [4] STRANSKY, K, BAZAN, Z, BUZEK, Z, DOBROVSKA, J, AND KAVICKA, F. 2001. Heat and wear resistant corundo-baddeleyit ceramics, its properties and utilization. *Proceedings of the conference Foundry Ceramics*, Rožnov pod Radhoštěm, Czech Republic April, p. 39-45.
- [5] KAVICKA, F, BUCHAL, A, BUZEK, Z, DOBROVSKA, J, DOBROVSKA, V, and STRANSKY K. 2001. Castings from corundo-baddeleyit ceramics – their properties and utilization for wear resistant materials, piping, etc. *Slevarenství* 49, No. 9, p. 524-529.
- [6] DOBROVSKA, J, DOBROVSKA, V, REK A, and STRANSKY, K. 1998. Possible ways of prediction of the distribution curves of dendritic segregation of alloying elements in steels. *Scripta Materialia*, vol. 18, No. 10, pp. 1583-1598.
- [7] BRODY, H. D. and FLEMINGS, M.C. 1966. *Trans. AIME*, vol. 236, pp. 615-624

THE CHEMICAL COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF OXIDIC CERAMICS AT FILTRATION OF STEEL DEOXIDISED BY ALUMINIUM

Karel STRANSKY^a, Frantisek KAVICKA^a, Jiri BAZAN^b, Jana DOBROVSKA^b, Bohumil SEKANINA^a

^{a)} Brno University of Technology, Technická 2, 616 69 Brno, CR, kavicka@fme.vutbr.cz

^{b)} VSB TU Ostrava, 17.listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava, CR

Abstrakt

Composition and morphology of filter ceramics was investigated during filtration of steel deoxidised by aluminium. Filtration was realised with use of filters based on oxidic ceramics Cr_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ and $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. It was established that change of interphase (coating) occurs during filtration of steel on the surface of capillaries of ceramics, where content of basic oxidic component decreases. Loss of oxidic component in the coating is replaced by increase of oxides of manganese and iron and it is great extent inversely proportional to the value of Gibbs' energy of oxide, which forms this initial basis of ceramics.

1. INTRODUCTION

On the boundary of any two phases a transition region is formed, designated as *interphase*, the composition of which is not identical with composition of the internal part of any of two phases. This transition region – *interphase* – is formed by effect of surface forces, given by the character and composition of both contacting phases, and its thickness is usually of the order of molecular dimension. If this interphase is being enriched as a result of influence of surface forces by certain substance due to its concentration inside the phase (for example solid phase), such accumulation of the given substance at the contact of two phases is called *adsorption*.

Among the physical forces that cause adsorption in solutions particularly the *capillary* forces take their effect, whereas the filtered molten steel can be regarded as multi-component liquid solution. Ceramic filter is characterised always by certain porosity. If we take into account the fact that relative surface of solid phase increases with its porosity, then the higher is porosity of ceramic filter, the more distinct is manifestation of phenomena related to adsorption at flow of molten steel through ceramic filter. In this case we distinguish *physical* adsorption, which takes place predominantly at lower temperatures, and *chemical* adsorption, which manifests itself intensively at high temperatures.

When the melt enters the ceramic filter, the temperature of which is in the first phase close to the temperature of surrounding atmosphere, it is possible to expect effect of *physical* adsorption, and gradually with increasing temperature of ceramic filter up to the value of the steel flowing through the filter, i.e. 1600 °C, it is possible to expect effect of *chemical adsorption*. Adsorption at these conditions is already connected with physical-chemical reactions between the molten steel flowing through the filter, non-metallic particles, i.e. inclusions in steel and oxidic ceramics of the relevant filter. Adsorption effects can take place at the boundary of solid porous surface of ceramics, which is in contact with molten steel flowing through the filter capillary thanks to characteristic distribution of flow rate of molten steel through the capillary hole [1-4]. The reason is that at laminar and turbulent flow through the filter capillary the flow rate w of molten steel on the interphase boundary of the type (solid phase / molten metal) is approaching the zero value, which means that molten steel can here penetrate the porous surface of ceramics, which gradually melts and mixes with melt of filtered steel. Highly viscous coating is formed on the surface of capillaries. Its composition is determined by intensity and extent of physical-chemical reactions between the melt of filtered steel contaminated by non-metallic inclusions and surface of filter capillaries.

Consequences of reactions between the melt of filtered steel and surface of ceramic filter capillaries were experimentally investigated altogether in eight types of ceramic filters with direct holes with different ceramic

basis. In this case low-carbon unalloyed steel was filtered that was molten in an induction furnace, which was first deoxidised by aluminium with addition of calcium.

Special series of ceramic filters with direct holes was manufactured by the company KERAMTECH Žacléř, s.r.o. The company produced altogether seven filters of the type 0220 made of oxidic ceramics – Cr_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. To this series of filters another filter was added, namely filter RK5 on mullitic basis, produced also by the company KERAMTECH Žacléř, s.r.o., which was designated for filtration of steel [5]. Filters had the following basic parameters: filter diameter 60 mm, hole (capillary) diameter 5.5 mm, number of holes 37 and height of the filter 7 mm. Layout of location of individual ceramic filters into the feeder system during filtration of steel was described and illustrated in detail in the work [6].

After filtration of steel with use of individual types of filters and after solidification of steel in the feeder system the ceramic filters were cut in direction from capillary axes, and metallographic polished specimens were prepared on surfaces of sections. These specimens were used for detailed analysis of chemical composition of slag coating formed during filtration on the surface of individual filter capillaries, as well as basic chemical composition of ceramic mass of the used filters at the points, which were not in contact with molten steel during filtration.

2. CHANGES OF CHEMICAL COMPOSITION IN THE SURFACE LAYER OF CAPILLARIES AT FILTRATION OF MOLTEN STEEL

Changes of chemical composition of filter capillaries (channels), through which flowed molten steel were experimentally investigated in detail in relation to the final deoxidation by aluminium with addition of calcium. Low thermo-dynamic activity and low content of oxygen corresponds to deoxidation by aluminium and calcium after accomplished final deoxidation.

Results of measurement of chemical composition of changes in composition of surface layers of capillaries of ceramic filters after flow of molten steel was related to the original chemical composition of ceramics of filters, which was not in contact with the filtered melt. These results are summarised in the Table 1. A working term *coating* was used for designation of different composition of ceramic surface after filtration, i.e. for so called *interphase*. The table 1 shows the *difference* in chemical composition of *ceramics/coating* (i.e. the difference between the initial composition of ceramics and chemical composition of the coating), where symbol (–) means decrease and symbol (+) means increase of oxidic component of ceramics in the coating on its surface in wt. %. Bases of the used ceramics are printed in the Table 1a,b in bold characters.

Tab. 1a Changes of composition of ceramics on the surface of walls in the coating of filter capillaries: symbol (–) means decrease, symbol (+) means increase of oxidic component of coating ceramics on the surface.

Al₂O₃ 1	MgO	Al₂O₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	K ₂ O
ceramics	1.15	75.02	13.66	0.00	0.07	0.21
coating	1.24	72.44	10.18	0.00	0.01	0.07
difference	+0.09	-2.58	-3.48	0.00	-0.06	-0.14
Cr₂O₃ 2	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	K ₂ O
ceramics	0.33	3.49	7.59	0.00	0.01	0.12
coating	1.52	19.83	34.28	0.00	0.08	0.12
difference	+1.19	+16.34	+26.69	0.00	+0.07	0.00
TiO₂ 3	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	K ₂ O
ceramics	0.33	12.66	12.78	0.00	0.00	0.28
coating	0.81	13.25	23.87	0.00	0.03	0.21
difference	+0.41	+0.59	+11.09	0.00	+0.03	-0.07
ZrO₂ 4	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	K ₂ O	CaO
ceramics	0.98	13.84	15.46	0.00	0.35	0.88
coating	0.75	8.39	9.44	0.00	0.12	0.09
difference	-0.23	-5.45	-6.02	0.00	-0.23	-0.79
SiO₂ 5	MgO	Al ₂ O ₃	SiO₂	P ₂ O ₅	S	K ₂ O
ceramics	0.32	9.35	84.19	0.00	0.09	0.80
coating	0.39	7.17	82.92	0.00	0.02	0.49
difference	+0.07	-2.18	-1.27	0.00	-0.07	-0.31
Filter 6	MgO	Al₂O₃	SiO₂	P ₂ O ₅	S	K ₂ O
ceramics	1.07	69.12	27.12	0.00	0.03	0.72
coating	1.33	52.15	28.53	0.00	0.04	0.48
difference	+0.26	-16.97	+1.41	0.00	+0.01	-0.24
Filter 7	MgO	Al₂O₃	SiO₂	P ₂ O ₅	S	K ₂ O
ceramics	0.88	65.58	32.01	0.00	0.03	0.14
coating	0.97	60.43	26.00	0.00	0.03	0.21
difference	+0.09	-5.15	-6.01	0.00	0.00	+0.07
Filter 8	MgO	Al₂O₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	K ₂ O
ceramics	25.11	63.25	9.93	0.00	0.00	0.23
coating	20.87	32.44	14.22	0.00	0.00	0.02
difference	-4.24	-30.81	+4.29	0.00	0.00	-0.21

Notes: Filter 6 = (RK5) – Filter manufactured industrially at the company KERAMTECH Žacléř, s.r.o. on mullitic basis, designated for filtration of steel; Filter 7 – (3 Al₂O₃·2 SiO₂); Filter 8 – (MgO·Al₂O₃); initial basis of oxidic ceramics is highlighted in the table by bold characters.

Tab. 1b Changes of composition of ceramics on the surface of walls in the coating of filter capillaries: symbol (–) means decrease, symbol (+) means increase of oxidic component of coating ceramics on the surface.

Al₂O₃ 1	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
ceramics	0.12	2.21	0.03	5.19	2.31
coating	0.11	3.41	0.10	7.88	2.09
difference	-0.01	+1.21	+0.07	+2.69	+0.22
Cr₂O₃ 2	CaO	TiO ₂	Cr₂O₃	MnO	Fe ₂ O ₃
ceramics	0.17	0.19	84.04	0.00	1.13
coating	0.32	11.62	11.28	18.17	2.83
difference	0.15	+11.43	-72.76	+18.17	+1.70
TiO₂ 3	CaO	TiO₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
ceramics	0.10	73.20	0.02	0.04	0.62
coating	0.11	31.13	0.06	6.89	19.68
difference	+0.01	-42.07	+0.04	+6.85	+19.06
ZrO₂ 4	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO₂
ceramics	2.26	0.02	7.02	1.25	58.69
coating	3.78	0.00	7.36	1.82	68.27
difference	1.52	-0.02	+0.34	+0.57	+9.58
SiO₂ 5	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
ceramics	0.17	0.34	0.11	0.00	4.64
coating	0.05	0.72	0.04	6.54	1.64
difference	-0.12	+0.38	-0.07	+6.54	-3.00
Filter 6	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
ceramics	0.18	0.34	0.00	0.02	1.43
coating	0.15	3.54	0.06	10.70	3.06
difference	-0.03	+3.20	+0.06	10.68	1.63
Filter 7	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
ceramics	0.09	0.30	0.09	0.00	0.90
coating	0.16	1.29	0.04	8.99	1.90
difference	+0.07	+0.99	-0.05	+8.99	+1.00
Filter 8	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
ceramics	0.05	0.33	0.03	0.00	1.11
coating	0.31	0.31	0.02	1.97	30.11
difference	+0.26	-0.02	-0.01	1.97	29.00

Notes: Filter 6 = (RK5) – Filter manufactured industrially at the company KERAMTECH Žacléř, s.r.o. on mullitic basis, designated for filtration of steel; Filter 7 – (3 Al₂O₃·2 SiO₂); Filter 8 – (MgO·Al₂O₃); initial basis of oxidic ceramics is highlighted in the table by bold characters.

The following main conclusions follow from comparison of the initial chemical composition of filter ceramics and coatings:

- Characteristic feature of the steel deoxidised in the final stage by aluminium is the fact, that during its filtration the initial chemical composition of the basic oxidic ceramics on the surface of capillaries distinctively changes in the whole series of eight filters.
- On the surface of capillaries an *interphase* is formed, i.e. coating, layer of oxides, in composition of which during filtration the content of the component that formed the basis of original oxidic ceramics of the filter decreases.

- Loss of oxidic component, which formed basis of initial ceramics is in the coating replaced in the whole series of eight filters particularly by increases of oxides of manganese and also iron.
- It is remarkable that percentage decreases of the oxide forming the basis of initial ceramics are nevertheless in the coating in great extent inversely proportional to the absolute value of the Gibbs' energy of the oxide, which forms this initial basis of ceramics. In other words, the more thermo-dynamically stable is the oxide forming the initial basis of filter ceramics, the smaller are its relative decreases in the coating, but also the smaller relative increases of the oxide of manganese and iron in the coating on the filter capillaries surface after filtration of molten steel.

Morphology of oxidic coating, formed during filtration on the surface of capillaries of filters made from individual oxidic ceramics, is illustrated by the series of photos of cross section of capillaries shown in the Figures 1 and 2. Graphical representation of decreases of basic ceramic basis of filters is shown in the form of diagram in the Figure 3.

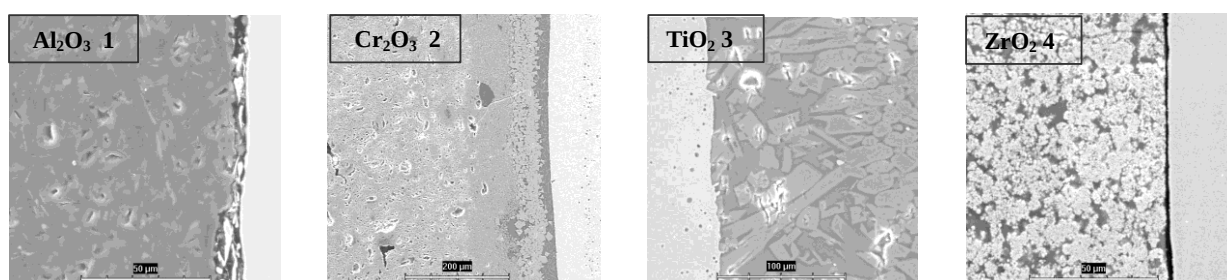


Fig. 1 Cross sections of capillaries of filters Nos. 1, 2, 3 and 4 (non-etched)

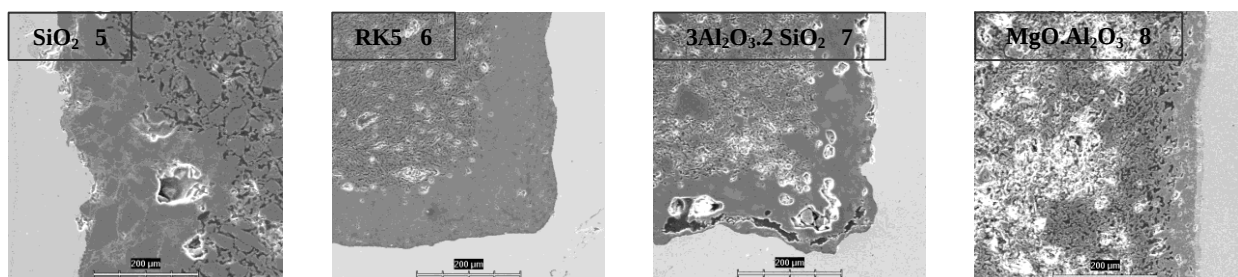


Fig. 2 Cross sections of capillaries of filters Nos. 5, 6, 7 and 8 (non-etched)

It follows from the diagram in the Figure 3, that losses of initial ceramic basis in coating during filtration increase. Only in case of the filter based on ZrO_2 relative increase of portion of this initial basis in coating was detected. In the sequence of filters with ceramic basis $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, SiO_2 and Al_2O_3 the decreases of initial basis are small (low percentage) and mutually comparable. In case of the filter RK5 the loss of the initial basis is higher by an order (more than 10 wt. %), but losses increase substantially in filters based on $MgO \cdot Al_2O_3$ and TiO_2 , and the biggest decreases were observed in the filter Cr_2O_3 , the basic oxide of which has the smallest thermo-dynamic stability (i.e. the lowest value of Gibbs' energy). Estimate of Gibbs' energy (free enthalpy) of oxides of initial ceramic basis made with use of literature [7] is given in the Table 2.

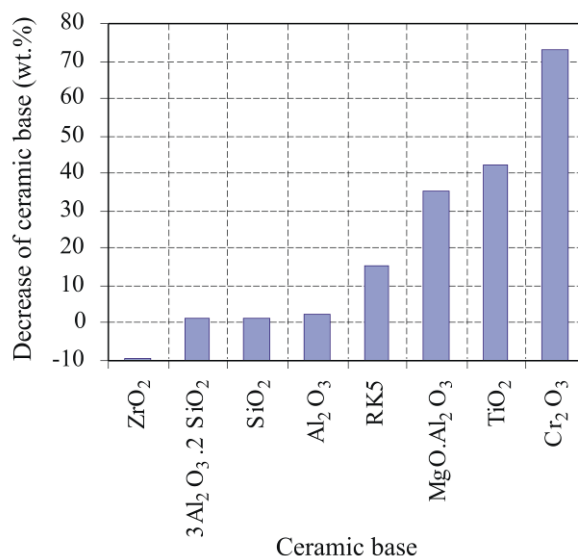


Fig. 3 Decreases of ceramic basis of filters in coating during filtration of molten steel

Tab. 2 Estimate of Gibbs' energy (free enthalpy) of initial basis of oxidic ceramics of filters - according to the literature [7]

Filter No.	Type of filter	$-\Delta G_{MxOy}$ (kcal/mol $MxOy$)	$-\Delta G_{Mx/yO \cdot (MxOy)_{wt. fraction-initial}}$ [kcal/(mol O). (wt. fraction)]	$(MxOy)_{wt. \% - loss}$ [wt. %]
1	Al ₂ O ₃	273.1 (91.03) ¹⁾	68.29	2.58
2	Cr ₂ O ₃	174.6 (58.20) ¹⁾	48.91	72.76
3	TiO ₂	155.9 (77.95) ¹⁾	57.06	42.07
4	ZrO ₂	191.9 (95.95) ¹⁾	56.32	-9.58
5	SiO ₂	153.3 (76.65) ¹⁾	64.53	1.27
6	RK5	by composition ²⁾	83.72	15.56
7	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	by composition ³⁾	84.23	1.16
8	MgO.Al ₂ O ₃	by composition ⁴⁾	84.16	35.05

3. CONCLUSION

If we compare thermo-dynamic stability of initial oxidic ceramic basis according to the table 2, we can see that it decreases in the sequence of the filters 3Al₂O₃.2SiO₂, MgO.Al₂O₃, RK5, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ and Cr₂O₃, whereas losses of this basis in coating of capillaries are in the sequence ZrO₂ (increase), 3Al₂O₃.2SiO₂, SiO₂, Al₂O₃, RK5, MgO.Al₂O₃, TiO₂, and Cr₂O₃. It is obvious that apart from influence of overall lower thermo-dynamic stability of oxidic ceramics also other factors participate in changes of chemical composition of coating of capillaries, i.e. on the increase of portion of oxides of manganese and iron in the coating (Table 1). These factors comprise softening and melting temperature of the given oxidic ceramic basis of the filter, its porosity and also reactivity in relation to the melt of filtered steel flowing through the capillaries. From practical viewpoint it is possible to consider the first five filters in the Figure 3 as the filters, the oxidic basis of which has acceptable filtration stability, while remaining three filters, i.e. MgO.Al₂O₃, TiO₂, and Cr₂O₃ appear to be unsuitable for filtration of steel.

ACKNOWLEDGMENTS

The work was solved within the frame of the grant projects of GAČR reg. No. 106/08/0606, 106/08/1243, 106/08/0789, 106/09/0940, 106/09/0969, 107/11/1566 and project EUREKA OE08009.

LITERATURE

- [1] HORÁK, Z, KRUPKA, F., ŠINDELÁŘ, V. Technická fyzika. Teoretická knižnice inženýra. [Technical physics. Theoretical library for engineers]. Praha: SNTL, 1961
- [2] JONÁŠ, P. O turbulenci. [On turbulation]. Inženýrská mechanika 5, (1998) 2, 89-106.
- [3] LEV, P. Problematika filtrace litin a ocelí, vývoj keramických materiálů filtrů – aplikace [Issues of filtration of cast iron and steel, development of ceramic, mats for filters - application] Dissertation thesis, VŠB-TU Ostrava, 2004
- [4] ROUČKA, J. Příručka o filtraci. [Filtration handbook] Brno, 2000
- [5] Company flyer. KERAMTECH, s.r.o. Žacléř, 2001
- [6] BAŽAN, J, STRÁNSKÝ, K, DOBROVSKÁ, J, KAVIČKA, F, REK, A. Stability of chemical composition of the main oxidic component of ceramic filters with direct holes at filtration of steel. In Teorie a praxe výroby a zpracování oceli. 2008, Rožnov pod Radhoštěm, Czech Republic, 61-67.
- [7] ELLIOTT, J.F., GLEISER, M, RAMAKRISHNA, V. Thermochemistry for steelmaking. Reading, Massachusetts, U.S.A., London, England, (1963) 252. (utilised from Russian translation "Termochimija staleplavilnykh processov", Metallurgija (1969).

PROVOZNÍ ZKUŠENOSTI S NOVÝMI VYZDÍVKAMI LICÍCH PÁNVÍ V EVRAZ VÍTKOVICE STEEL A.S

R. RECH¹, M. MASARIK¹, K. SOUKAL¹

¹EVRAZ VÍTKOVICE STEEL a.s., Štramberská 287/47, 706 020 Ostrava – Vítkovice.

Abstrakt

Příspěvek je založen na prezentaci zkušeností s novými vyzdívkami licích pánví a souhrnem období, kdy byly prováděny zkoušky nových žáruvzdorných materiálů v přímé souvislosti s oblastí mimopecního zpracování oceli. Toto období ukazuje zahájení provozu na kontilitě a následně nové technologie na zařízení ISSM v ocelárně EVRAZ VÍTKOVICE STEEL a.s až po současnost.

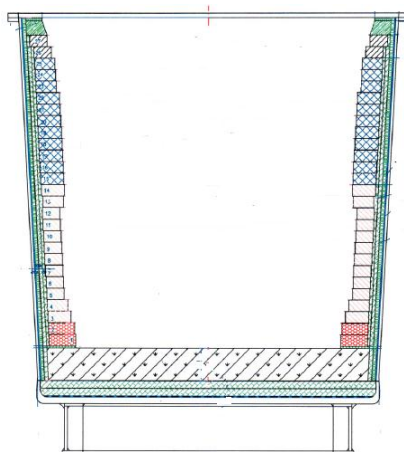
1. ÚVOD

Problematika využívání žáruvzdorných materiálů v technologii výrobního provozu ocelárny EVRAZ VÍTKOVICE STEEL a.s. je velice rozsáhlá a vychází z požadavků metalurgických a technologických pochodů provozu ocelárny. Jsou to způsoby neustálého hledání ekonomicky nejvýhodnějších technologicko – metalurgických postupů přípravy a zpracování jednotlivých druhů žáruvzdorných materiálů.

2. ZMĚNY SKLADEB VYZDÍVEK V OBLASTI PÁNOVÉHO HOSPODÁŘSTVÍ

Vývoj žáruvzdorných keramických materiálů v oblasti vyzdívek licích pánví se podstatně změnil od období uvedení do provozu zařízení plynulého odlévání v dnešní Ocelárně EVRAZ VÍTKOVICE STEEL a.s. v roce 1995. Bylo nutno zvýšit nároky na vyzdívky licích pánví. Postupně, tak jako na konvertorech byl *zahájen výzkum a vývoj pásmových vyzdívek i na licích pánvích*.

Licí pánve byly rozděleny do oblastí půdní, vyzdívky stěn a pásma struskových „čar“. Pro zajištění metalurgických potřeb a zvýšené životnosti licích pánvích byl používán pro vyzdívkou stěny (oblast kovu) *dolomitický* materiál. Oblasti struskových „čar“, které jsou extrémně namáhány jednak chemickou aktivitou strusek v LP a také vysokými teplotami oceli a strusky, byly vyzdívány z MgO-C materiálů – **obr.1**.

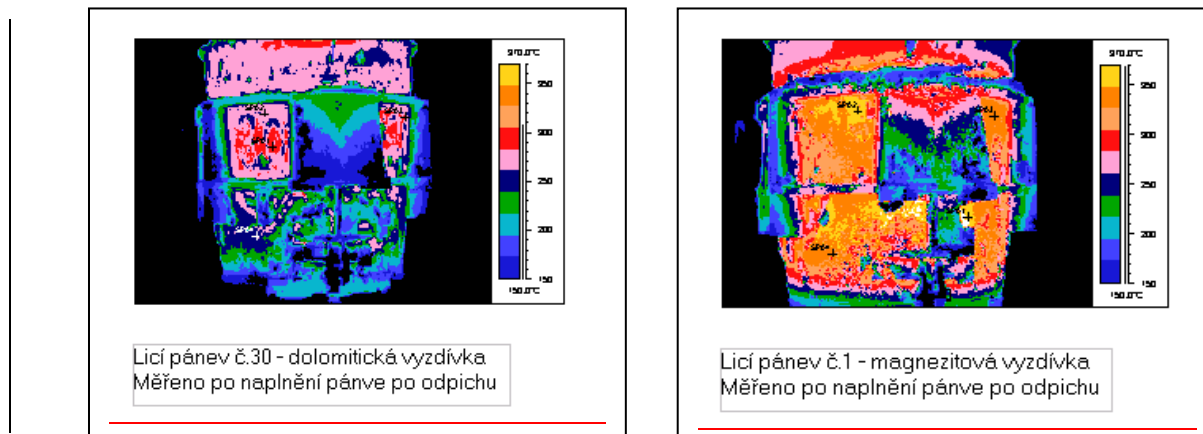


Obr. 1 Skladba pásmových vyzdívek v licích pánvích

Použití dolomitických materiálů stěn licích pánví bylo v období 1995 – 2006.

Výstavbou integrovaného systému sekundární metalurgie (ISSM) se vzhledem k výrobním podmínkám kleslo muselo ustoupit od dolomitických vyzdívek stěny licí pánve, které se nahradily rovněž MgO-C

materiálem. MgO-C vyzdívky mají ovšem vyšší tepelnou vodivost než dolomitický materiál a tím docházelo k většímu prostupu tepla přes trvalou pracovní vyzdívku a plášť lící pánve – viz. Termoměření **obr č.2**.



Obr. 2 Měření povrchu pláště lící pánve s dolomitickou a MgO-C skladbou vyzdívky

LP nové konstrukce byly uvedeny do provozu ve druhé polovině roku 2006 tj. v době 5 měsíců před uvedením ISSM do přípravy ke komplexním provozním zkouškám. Pásmová skladba vyzdívky LP zůstala původní, skladba dolní části stěny, struskové a reakční zóny měla rozdílnou kvalitu žáromateriálu. Materiálové odchylky byly požadovány pro technologii chemického ohřevu ISSM. Dna nových LP byla provedena ze žárobetonu, do kterých byly umístěny 2 porézní tvárnice. Uvedením do provozu zařízení mimopecní rafinace oceli ISSM při náběhu komplexních zkoušek v listopadu 2006, vznikla nutnost řešit vývoj minimalizace teplotních ztrát stěnou LP.

Vzhledem k vyšším teplotám plášťů lících pánví bylo nutno změnit skladbu trvalé izolační vyzdívky lící pánve. *Původní systém izolací* mezi ocelovým pláštěm a pracovní vyzdívkou musel být změněn. Na ocelový plášť lící pánve byla použita trvalá izolace z mikroporézních desek a tepelně izolačních tvarovek na bázi SiO_2 s nižší tepelnou vodivostí. Skladba nově provedené izolace *snížila povrchovou teplotu lící pánve o cca 50 až 60 °C*.

Další významný posun ve snížení povrchové teploty ocelového pláště lící pánve mohl být dosažen pouze zásadní změnou druhu materiálu spodní části vyzdívky stěny (spodní část je cca $\frac{1}{2}$ celé vyzdívky). Souhrnem těchto opatření se podařilo snížit teplotu na povrchu pláště lící pánve a zajistit bezpečnost provozování LP.

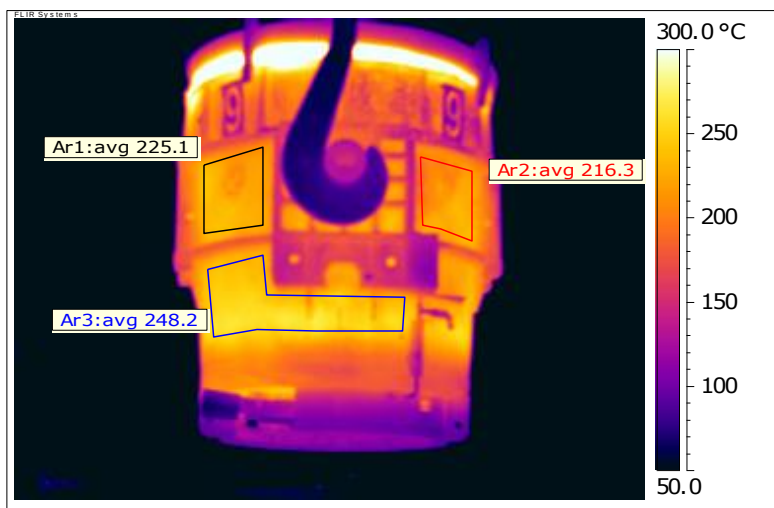
Bylo tedy přistoupeno k návrhu změny skladby vyzdívky na bázi Al_2O_3 v oblasti kovu (AMC materiál).

Nové AMC materiály mají nízkou tepelnou vodivost přibližující se dolomitickým materiálům, které dosahují tepelné vodivosti při 1200°C cca 3,3 W/mK.

Nasazením těchto AMC materiálů v kombinaci s upravenou trvalou izolací se teploty snížily pod hranici 250°C (původní teplota na plášti LP cca 360°C), což nám splňovalo požadavek pro provozování na ISSM.

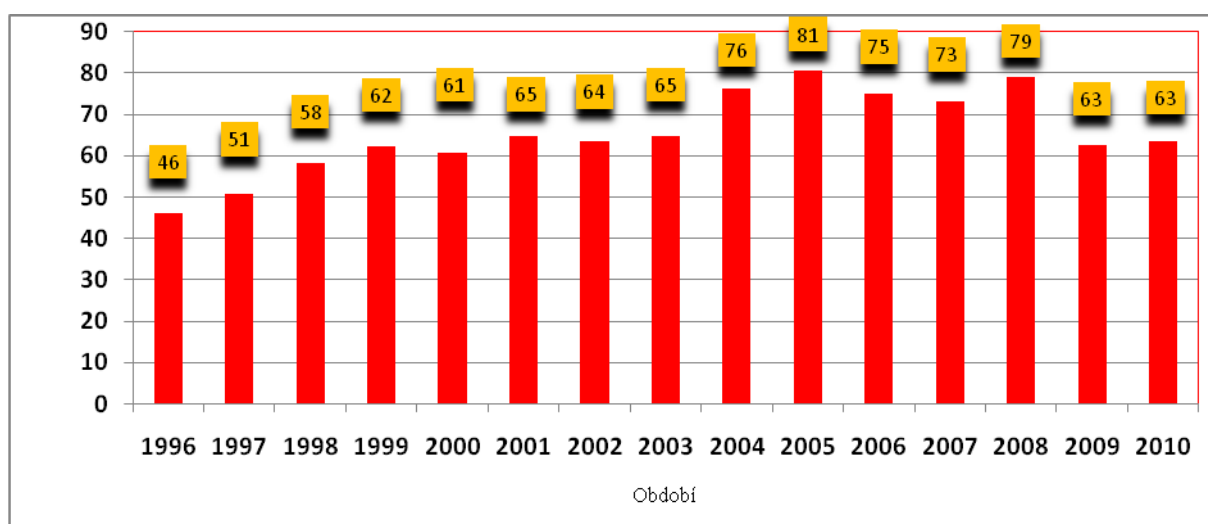
Výsledky v oblasti snížené povrchové teploty pláště při používání materiálů na bázi Al_2O_3 jsou velmi příznivé, ale pravděpodobně také na maximálně přípustné reálné hranici přijatelné ekonomiky provozování LP. Je to taky důsledek změny chodu taveb ocelárnou a výroby jakostnějších ocelí.

Příklad termovizního měření povrchových teplot LP s pracovní vyzdívkou na bázi Al_2O_3 znázorňuje **obr. 3**. Povrchová teplota pláště lící pánve je pod hranicí 250 °C.



Obr. 3 Měření povrchu pláště licí pánve s AMC skladbou vyzdívky

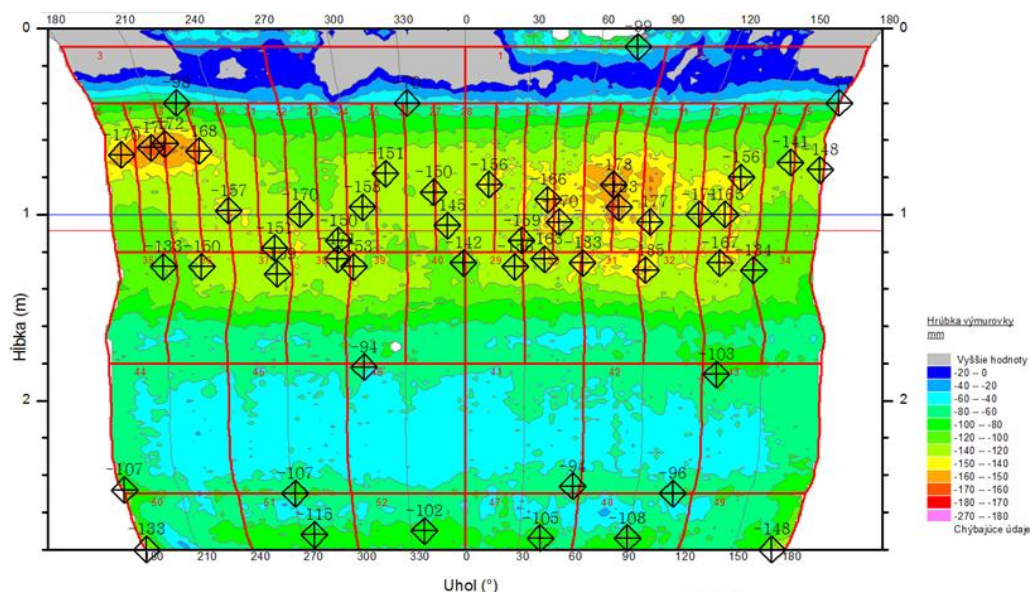
Dosažené roční průměry trvanlivosti vyzdívek licích pánví je možno demonstrovat na **obr. 4**, kde je zobrazeno období od zprovoznění kontilit v roce 1995 po současnost.



Obr. 4 Průměrné trvanlivosti vyzdívek LP v roce 1996 – 2010

Dalším významným posunem v oblasti trvanlivosti vyzdívek byl rok 2004, kde bylo zakoupeno laserové měřicí zařízení na měření vyzdívek licích pánví. Do této doby byly licí pánve vystavovány z provozu jenom na základě zkušeností pánvařů. Po vystavení licích pánví sice proběhlo měření zbytkového zdiva, avšak s rozdílnými výsledky. Pánvaři neměli vždy správný odhad v životnosti, mnohdy byly zbytky zdiva větší a mnohdy již za hranici bezpečného provozování. Po zprovoznění měřicího zařízení se životnost vyzdívek licích pánví výrazně zvýšila (r.2004, 2005...)– **obr.4**. Nové měřicí zařízení nám poskytlo pocit bezpečí a byly stanoveny jasné bezpečnostní hranice kdy je nutno vystavit licí pánve z provozu - **obr.5**.

Při dodržení a splnění všech požadovaných technologicko – metalurgických postupů není možné zabránit výraznému negativnímu vlivu na pracovní vyzdívku licí pánve. Negativní vliv dočasného překysličení kovu a strusky znamená výrazné opotřebení nejen oblastí struskových čar, ale také ostatních částí stěn vyzdívky LP a vyzdívky dna LP– **obr.6**.



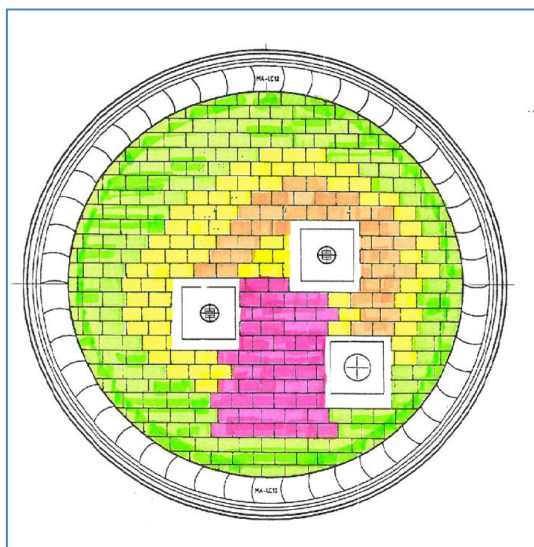
Obr. 5 Měření opotřebení vyzdívky stěny lící pánve

3. ZMĚNY SKLADBY PŮD LICÍCH PÁNVÍ

V oblasti pŮd lících pánví se od roku 1995 využívalo *žárobetonů* s nízkým obsahem cementu (LCC a ULCC). V pŮdě byly instalovány montážní prostory pro základní kámen výtoku otvoru a porézní tvárnici lící pánve. Toto provozování bylo časově náročné na organizaci ohřevu dna lící pánve, následné vychlazení a vyzdění.

Od roku 2009 jsme nahradili žárobetonové půdy LP vyzdívkou z tvarovek AMC materiálu.

Značných úspor se tak získalo v oblasti spotřeby žáromateriálů, plynu (topení dna LP), času (chladnutí dna před zděním) a přepravních časů. Po odzkoušení a uvedení do provozu byla skladba vyzdívky dna lící pánve dále modifikována tak, aby při ukončování výtoku oceli z lící pánve nedocházelo ke strhávání strusky do mezipánve. Byla provedena modifikace dna lící pánve, tzv. kaskádové dno – Obr.6. Snížení úbytků oceli v lící pánvi se sice potvrdilo, ale je nutno tyto zbytky řídit. Zde je nutno taky nahradit člověka. Do budoucna se jako nejvhodnější jeví způsob kombinace kaskádových den lících pánví s indikací výtoku strusky z lící pánve.



Obr. 6 Nová skladba kaskádového dna lící pánve

4. ŽIVOTNOSTI ŽÁROMATERIÁLŮ V DOBĚ NEPRAVIDELNÉ VÝROBY

Používané keramické materiály, které prošly na ocelárně značným vývojem byly poznamenány v roce 2009 a 2010 nízkou výrobou. Rok 2009 znamenal pro naši ocelárnu nízkou nepravidelnou výrobu s častým odstavováním stěžejních výrobních agregátů. To mělo taky negativní vliv na životnost keramiky v licích pánvích. Hledaly se materiály, které vydrží časté střídání ohřevů a chládnutí. Áno, tyto materiály na bázi MgO a Al₂O₃ se plně osvědčily. Největší zkouškou prošly v roce 2010, kdy ocelárna stála celkem 5 měsíců a licí pánve jsme po této době znovu zprovozniili.

V tomto období, v době nepravidelné výroby se projevil význam pružných dodavatelů, kteří nemají dlouhé dodací lhůty.

5. ZÁVĚR

Závěrem lze říci, že vývoj vyzdívek licích pánví kopíroval výstavbu a modernizaci výrobních zařízení na ocelárně, což mělo podstatný vliv na udržení ekonomického standardu nákladů a bezpečnosti provozování. Shrnuli jsme postupy, které vedly k následnému zdokonalení jednotlivých částí vyzdívek v součinnosti s nástupem nových technologií ve výrobě. Není zde vidět spoustu změn, které předcházely finální verzi jednotlivých skladeb vyzdívek a je nutno dodat, že tento trend se ještě nezastavil.

LITERATURA

- [1] RECH, R., ČAMEK, L. et al. Vývoj a využívání žáruvzdorných materiálů v Ocelárně VÍTKOVICE STEEL a.s. In *Hutní keramika*. Rožnov pod Radhoštěm. 2005. s.65-71. ISBN 80-86840-17-4.
- [2] RECH, R., ČAMEK, L. Problematika využívání žáruvzdorných materiálů souvisejících s oblastí mimopecního zpracování a jejich vliv na kvalitu vyráběné oceli. In *Teorie a praxe výroby a zpracování oceli*. XXIII. celostátní konference. Rožnov pod Radhoštěm. 2007. s.170-175. ISBN 978-80-86840-32-1.
- [3] KALOUSEK, J., DOBROVSKÝ, L. *Teorie hutnických pochodů*. VŠB–TU Ostrava, 1987.

HODNOCENÍ PLASTICKÝCH SUROVIN PRO PŘÍPRAVU HLINITOKŘEMIČITÉ ŽÁROVZDORNÉ KERAMIKY

THE EVALUATION OF PLASTIC RAW MATERIALS FOR THE PREPARATION OF ALUMINO – SILICATE REFRACTORY MATERIALS

Filip OVČAČÍK^a, Jozef VLČEK^a, Milan KYJOVSKÝ^a, Libor BRAVANSKÝ^b

^aVysoká škola báňská – TU Ostrava, *filip.ovcacik@vsb.cz*

^bSEEIF Ceramic, a.s

Abstrakt

Rozvoj výroby žárovzdorných materiálů probíhá souběžně s rozvojem v hutním průmyslu, v metalurgii neželezných kovů, v cementářském a sklářském průmyslu, ale i v jiných průmyslových odvětvích. Stále více se požadují výrobky s vyšší užitkovou hodnotou, které lépe vyhovují náročnějším podmínkám nejen v hutním průmyslu. Tato práce se zabývá hodnocením plastických surovin pro přípravu hlinitokřemičité žárovzdorné keramiky, popisuje keramické suroviny, vyhodnocuje parametry smrštění pálením, sušením a celkového smrštění. Stanovuje nasákavosti a z nich následně teploty slinutí a interval slinutí. Vlastnosti jednotlivých surovin doplňuje zkouškou pevnosti v tlaku a v ohybu.

Klíčová slova: plastické suroviny, hlinitokřemičitany, žárovzdorná keramika

Abstract

Developing the production of refractory materials in parallel to development in the steel industry, metallurgy, nonferrous metals, and glass in the cement industry but also in other industrial sectors. Increasingly demanding products with higher utility value, which is better suited to more demanding conditions, not only in the metallurgical industry. This work deals with the evaluation of plastic materials for the preparation of refractory ceramics hlinitokřemičité, describes a ceramic material, firing shrinkage parameters evaluated, and the total drying shrinkage. It provides absorbency, and they subsequently sintering temperature and sintering interval. Properties of test materials adds strength in compression and bending.

Keywords: plastic raw materials, aluminosilicates, refractory ceramics

1. ÚVOD

Keramika představuje velmi širokou řadu materiálů různých vlastností a různého složení, jak z přírodních, tak i syntetických surovin. Často se za přídavku pomocných látek s vymezenou technologickou funkcí vytvoří polotovár, který získá své konečné vlastnosti výpalem při vysokých teplotách. Vzniklý keramický materiál se zpravidla skládá z krystalické a skelné fáze a téměř vždy obsahuje i jisté množství pórů. Homogenita a rozdělení velikosti jednotlivých fází i pórů keramických materiálů jsou ovlivněny jak výchozím mineralogickým i chemickým složením, tak i způsobem přípravy a vytvářením i podmínkami výpalu.

Tradiční výroba je založena na použití jemných plastických zemin, jako je kaolin a různé jíly. Sem patří především keramika silikátová, jejímiž hlavními představiteli jsou porcelán, kamenina, šamot, hořečnaté materiály a další. Vlastnosti těchto látek jsou do značné míry dány užitými přírodními surovinami z konkrétního naleziště. U technické keramiky naproti tomu pro dosažení určitých vlastností potřebujeme přesné a neměnné složení. Proto se v četných případech přecházelo k vytváření keramických materiálů jednoduššího fázového i chemického složení ze surovin připravených synteticky. Důležitá je zejména keramika oxidová a neoxidová.

Oxidová keramika je tvořena úplně nebo převážně jedním oxidem. Nejznámější je slinutý korund Al_2O_3 , velký technický význam má také ZrO_2 , MgO a další.

Neoxidová keramika zahrnuje karbidy, nitridy, boridy aj. Pro konstrukční aplikace za vysokých teplot je významný především karbid křemíku SiC a nitrid křemíku Si_3N_4 .

Rozvoj výroby žáruvzdorných materiálů probíhá souběžně s rozvojem v hutním průmyslu, v metalurgii neželezných kovů, v cementářském a sklářském průmyslu, ale i v jiných průmyslových odvětvích. Stále více se požadují výrobky s vyšší užitkovou hodnotou, které lépe vyhovují náročnějším podmínkám nejen v hutním průmyslu.

2. JÍLOVÉ SUROVINY V KERAMICKÉM PRŮMYSLU

K typickým přírodním surovinám pro keramiku patří jílové plastické suroviny. Jejich charakteristickou vlastností je, že při určitém přídavku vody (cca 20 hmotn. %) poskytují snadno tvarovatelné těsto. Takové těsto je možné tvarovat bez porušení jeho celistvosti.

2.1 Jílové minerály

Z obecného mineralogického hlediska se nemůžeme při definici minerálů opírat o klasifikační kategorie jako jsou velikost částic či míra plasticity, neboť tyto mezi ně nepatří. Není možné ztotožňovat pojem jílový minerál s minerály, které jsou obsaženy v jílech, neboť v jílech může být obsažena celá řada minerálů patřících do různých skupin platného mineralogického systému. Z tabulky č. 1 je patrné, že základní jílové minerály obsahují i jiné složky, než základní (SiO_2 , Al_2O_3). Například křemen nepovažujeme za jílový minerál i přesto, že se v jílech poměrně často vyskytuje. Minerály přítomné v jílech lze rozdělit do dvou skupin:

- Jílové minerály

mezi ně patří nejen všechny fylosilikáty, ale také další minerály, jako například minerály skupiny alofanu, či některé hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy, které udělují jílům plasticitu a které se vytvrzují po vysušení či vypálení. Na rozdíl od fylosilikátů, bývají však obvykle pouze minoritními složkami jílu.

- Doprovodné minerály.

Jsou pak ty minerály, které sice mohou být v jílech obsaženy, ale nepatří mezi výše uvedené jílové minerály.

Tab. 1 Chemické složení jílových minerálů [1]

Druh	Obsah (hmotnostní %)					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Ostatní	H_2O
Kaolinit teoreticky	46,5	39,5	-	-	-	14,0
Kaolinit	45 - 49	38 - 35	0,02 - 2	0,1 - 1	5 - 1	12 - 15
Montmorillonit	50 - 55	20 - 16	0,06 - 6	0,5 - 3	4 - 6	8 - 23
Illit	54 - 58	21 - 35	3 - 8	1 - 2	4 - 7	4 - 10

Dříve byly jílové minerály definovány jako minerály patřící do skupiny fylosilikátů, obsahující spojitě dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů (s tetraedry spojenými třemi vrcholy), které jsou spojeny dvojrozměrně periodickými sítěmi oktaedrů, buď skupinami kationtů s koordinační sférou, nebo jednotlivými kationty. Z bodu výše však vyplývá, že dnes je tomu jinak a mezi jílové minerály mohou být řazeny i jiné minerály. Mezi fylosilikáty byly zařazeny nejen planární fylosilikáty, jejichž struktury obsahují spojitě dvojrozměrně periodické sítě tetraedrů a oktaedrů, ale také i neplanární fylosilikáty, u nichž dochází k periodickému narušení planární fylosilikátové struktury, nebo k ohnutí či cylindrickému svinutí fylosilikátových sítí.

3. ŽÁROVZDORNÁ KERAMIKA NA BÁZI JÍLOVÝCH SUROVIN

Žárovzdorná keramika prodělala v uplynulých desetiletích pozoruhodný vývoj. Požadavky zejména ocelářského průmyslu vedly k zavedení nových typů žárovzdorné keramiky, která prodloužila životnost vysokoteplotních agregátů a zvýšila kvalitu výsledné produkce.

Hovoříme-li o materiálech pro nové století, vniká do podvědomí, že se jedná převážně o moderní či progresivní materiály. Ale vedle špičkových materiálů mají stále své nezastupitelné místo i materiály označované jako tradiční, případně i materiály s relativně nižšími uživatelskými vlastnostmi a také cenou.

Také je nutno poznamenat, že dříve hojně používaná definice žárovzdornosti je dnes již chápána trochu volněji, neboť celá řada materiálů s aplikační teplotou do 1250 °C (cordieritové materiály, anorthitové izolační výrobky, perlit, vermiculit aj.) by tomuto pohledu zdaleka nevyhověla, ale přesto jsou v dané oblasti s efektem používány.

Tyto trendy jsou celosvětové a lze je sledovat v kterékoliv oblasti produkce či spotřeby žáromateriálů. Význačným tržním segmentem jsou žáromateriály pro výrobu skla, které jsou neustále vyvíjeny a hledány nové cesty pro výrobu i použití.

Hlinitokřemičité materiály jsou tradičním a nejrozšířenějším druhem žárovzdorných výrobků. Mimo širokou paletu tvarovaných výrobků – hutních a izolačních – tvoří hlinitokřemičitany bázi též pro žáromonolity. Mezi hlinitokřemičité materiály se zařazují také žárovzdorné vláknité výrobky s odpovídajícím fázovým složením.

Jednotlivé druhy žárovzdorných materiálů pro průmyslové pece mohou být modifikovány poněkud odlišným složením, surovinami a výrobním procesem. Např. šamotové výrobky se dodávají v různých kvalitách podle složení a vlastností výchozích jíílů, podílů a zrnitosti ostřiv, stupně zhutnění apod. Mullitové výrobky lze připravit ze syntetického mullitu i z přírodních surovin.

Vhodné materiály k danému účelu lze často vybrat na základě určitých pravidel, které se mohou použít pro kritickou analýzu požadavků na vlastnosti a tak je umožněn výběr nejlepších materiálů nebo zlepšení jeho použitelných vlastností. Jako hlavní kritéria je nutno uvažovat:

- schopnost odolávat vysoké teplotě bez porušení chemického či fyzikálního složení,
- termofyzikální chování: pevnost, deformace pod zatížením, odolnost teplotním rázům, otěrovzdornost,
- chemické interakce: koroze vysokoteplotními taveninami a plyny, interakce mezi různými druhy materiálů.

V praxi se obvykle žárovzdorné materiály rozdělují podle obsahu SiO_2 a dvojmocných oxidů na kyselé, neutrální a zásadité (bazické). Mezi kyselé patří dinas a kyselý šamot, mezi neutrální výrobky korundové, mullitové, chromitové, forsteritové, mezi zásadité výrobky magnezitové, chrommagnezitové a dolomitové. Tímto dělením se zdůrazňuje chemická příbuznost materiálů, jež se projevuje zejména při vzájemné interakci a korozi taveninami.

4. STANOVENÍ SLÍNAVOSTI JÍLOVÝCH SUROVIN

Slínávnost je schopnost keramických látek zhutňovat se výpalem. Vyjadřuje se teplotou slinutí a intervalem slinutí.

Teplota slinutí je teplota vyjádřená ve °C, při níž vypálený vzorek má po vychladnutí na teplotu místnosti nasákavost 2 %. Nedosáhne-li se tohoto zhutnění při teplotě rovné nebo menší než 1400 °C, vyjádří se teplota slinutí „nad 1400 °C“.

Interval slinutí je rozdíl mezi teplotou slinutí a žároměrnou shodou, vyjádřený ve °C.

4.1 Podstata zkoušky slínivosti

Podstatou zkoušky je zjištění teploty slinutí na základě stanovení nasákavosti při různých teplotách výpalu. Dále stanovení žároměrné shody a zjištění rozdílu mezi příslušnou teplotou a teplotou slinutí.

Postup při zkoušce slínivosti

Zkušební vzorky (cihelky) se vytvářejí a vypalují podle ČSN 72 1073. Vypalovací teploty se volí podle typu materiálu a jsou odstupňovány po 100 °C. V blízkosti očekávané teploty slinutí se jejich intervaly zmenšují. Na každou teplotu se vypalují tři zkušební cihelky. Po vychladnutí cihel na teplotu místnosti se stanoví jejich nasákavosti podle ČSN 72 6010.

Žároměrná shoda (žárovzdornost) se stanoví podle ČSN 72 6022 [25].

Vyhodnocení výsledků zkoušky slínivosti

Z výsledků nasákavosti se sestaví křivka nasákavosti na vypalovací teplotě tak, že jednotlivé body křivky jsou aritmetickým průměrem tří stanovení. Z křivky se čte teplota slinutí, tj. teplota odpovídající 2 % nasákavosti. Výsledek se zaokrouhlí na nejbližších 5 °C.

Interval slinutí se vypočítá jako rozdíl teploty slinutí a žároměrné shody. Výsledek se zaokrouhlí na nejbližších 5 °C.

5. SUROVINY

Tato práce se zabývá hodnocením plastických surovin pro přípravu hlinitokřemičité žárovzdorné keramiky. Cílem měření je stanovení slínivosti vybraných jílových surovin a následně porovnání některých vlastností laboratorních vzorků z jílových surovin připravených.

5.1 Popis surovin

Suroviny, tedy jíly, které byly experimentálně vyhodnoceny, byly dodány společností zabývající se výrobou hlinitokřemičitých žárovzdorných výrobků. Celkem bylo vyhodnoceno 10 surovin. Tyto suroviny jsou používány při výrobě žárovzdorné keramiky, kde plní funkci plastické složky. Chemické složení a označení experimentálně vyhodnocených jíků jsou uvedeny v následující tabulce č. 2.

Tab. 2 Označení a chemické složení použitých jíků

Označení	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO, MgO (%)
A	48,5	33,5	-	-	-
B	52,1	31,1	2,24	-	-
C	57,7	27,2	2,02	-	-
D	55	38	2,5	1	1
E	49,5	35,3	0,6	0,95	0,27
F	60,3	32,5	1,9	2,1	0,7
G	55	40	1,5	1,1	0,5
H	65	32	2	1,7	0,6
I	74	21	0,9	0,8	0,3
J	54	39	2	1,5	0,5

6. DISKUZE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR

Tato práce se zabývala hodnocením plastických surovin pro přípravu hlinitokřemičité žárovzdorné keramiky. Cílem měření bylo stanovení slínivosti vybraných jílových surovin a následně porovnání některých vlastností laboratorních vzorků. Celkem bylo vyhodnoceno 10 surovin. Tyto suroviny jsou používány při výrobě žárovzdorné keramiky, kde plní funkci plastické složky.

Dodaná surovina byla hodnocena na základě stanovení těchto parametrů a vlastností vzorků ze surovin připravených:

- stanovení smrštění sušením, pálením a celkového smrštění,
- vyhodnocení průběhu bigotových křivek,
- stanovení slínavosti, nasákavosti, objemové hmotnosti, zdánlivé a skutečné pórovitosti,
- vyhodnocení pevností v tlaku,
- stanovení pevností v ohybu.

Stanovení smrštění sušením, pálením a celkového smrštění bylo provedeno na zkušebních trámečkách s rozdílnou vytvářecí vlhkostí při stejné plasticitě. Srovnáním naměřených hodnot smrštění sušením, pálením a celkového smrštění, při teplotě výpalu 1000 °C a 1100 °C můžeme konstatovat, že celkové smrštění a smrštění pálením u jíly, slinujících do teploty 1200 °C, se zvyšuje spolu se vzrůstající tvarovací vlhkostí, pouze jíl A tuto tendenci nenaplní. Podobný trend u jíly slinujících nad teplotou 1200 °C můžeme sledovat až při teplotě výpalu 1300 °C, s výjimkou jílu E. Největšího celkového smrštění u jíly vypálených na teplotu 1100 °C, slinujících při nižší teplotě dosahuje jíl D (17,89 %) a nejmenšího smrštění dosahuje jíl B (12,29 %). Největšího celkového smrštění u jíly slinujících při vyšší teplotě dosahuje jíl G (12,29 %) a nejmenšího smrštění dosahuje jíl E (5,25 %). Ojedinělý průběh celkového smrštění na teplotě vykazuje jíl A u kterého při teplotě 1000 °C dochází k prudkému minimu, tedy poklesu smrštění a navíc k deformaci trámečku při sušení.

Bigotovy křivky průběhu sušení byly vyhodnocovány pro jednotlivé typy surovin pomocí zkušebních trámečků. Z výsledných hodnot bylo možné posoudit jíly z hlediska citlivosti k sušení, všechny zkoušené jíly spadají do oblasti směsí málo citlivých k sušení ($kc < 1,2$). Jako nejméně citlivý jíl z hlediska sušení můžeme označit jíl E, který dosahuje nejmenšího koeficientu citlivosti k sušení (0,23) a zároveň nejmenšího smrštění sušením (2,9 %). Největšího smrštění při stejné plasticitě dosahuje jíl D (10,89 %) a spolu s jílem A se projevuje jako více citlivý k sušení, než ostatní hodnocené jíly.

Stanovení slínavosti, nasákavosti, objemové hmotnosti, zdánlivé a skutečné pórovitosti bylo provedeno pomocí zkušebních trámečků. Vzhledem k teplotě, při které byla hodnota nasákavosti rovna 2 %, je možné tyto jíly rozdělit na:

- jíly slinující do teploty 1200 °C – A, B, D, F,
- jíly slinující nad teplotou 1200 °C – C, E, G, H, I, J.

Přičemž u jílu B a I můžeme v souladu s normou ČSN 72 1072 konstatovat teplotu slinutí nad 1400 °C, neboť nasákavosti 2 % nebylo dosaženo.

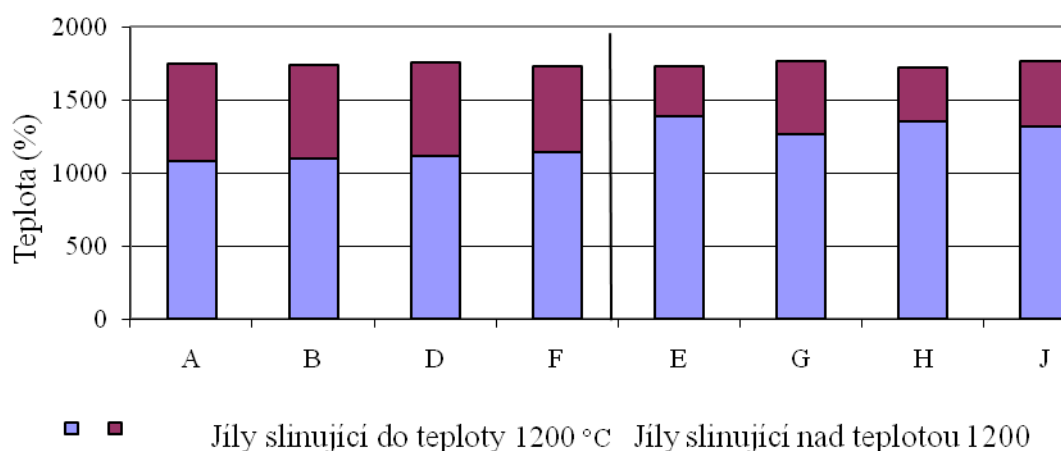
Největšího rozdílu nasákavosti pro jíly slinující do teploty 1200 °C dosahuje jíl D a pro jíly slinující nad teplotu 1200 °C dosahuje jíl E. Naopak nejmenšího rozdílu nasákavosti pro jíly slinující do teploty 1200 °C dosahuje jíl B a pro jíly slinující nad teplotu 1200 °C dosahuje výrazným způsobem nejmenšího rozdílu jíl C.

Prudký nárůst hodnoty nasákavosti nad teplotou 1400 °C u jílu J a H je pravděpodobně důsledkem vzniku fayalitu ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) za vzniku kyslíku vlivem teploty, vyššího obsahu Fe_2O_3 a vlivem oxidační atmosféry v peci.

Z křivek nasákavosti byly stanoveny výsledné hodnoty slinutí, které jsou spolu se žárovzdorností a intervalem slinutí uvedeny v tabulce č. 3. Na obrázku č. 1 je graficky znázorněn interval slinutí jako rozdíl žárovzdornosti a teploty slinutí mimo jíl I a jíl C, neboť, neboť nasákavosti 2 % nebylo dosaženo.

Tab. 3 Výsledné hodnoty teploty slinutí, žárovzdornosti a intervalu slinutí jílových surovin

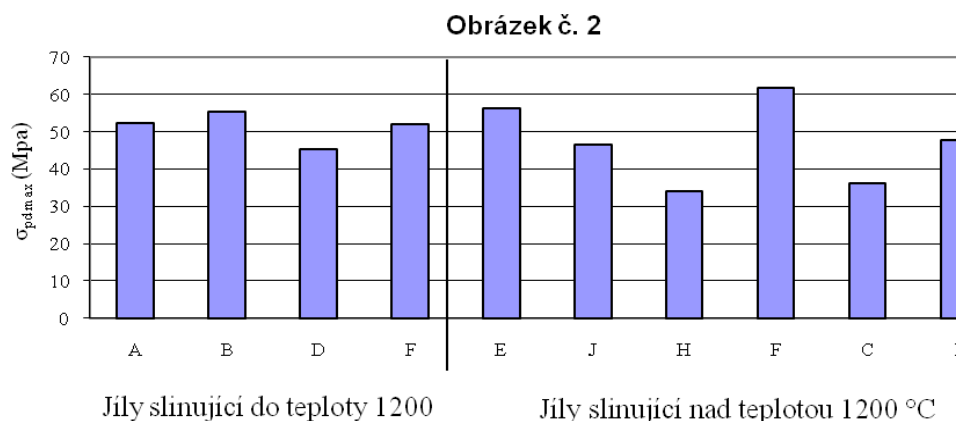
Jíl	A	B	C	D	E
Teplota slinutí	1077,1	1098,5	nad 1400	1112,8	1390
Teplota žárovzdornosti	1750	1739	1720	1755	1730
Interval slinutí	670	640	-	640	340
Jíl	F	G	H	I	J
Teplota slinutí	1140	1260	1350	nad 1400	1320
Teplota žárovzdornosti	1729	1766	1719	1707	1762
Interval slinutí	590	505	369	-	440

Obrázek č. 1

Obr. 1 Znázornění intervalu slinutí jako rozdíl žárovzdornosti a teploty slinutí

Porovnáním hodnot intervalu slinutí z obrázku č. 1 můžeme říci, že jíly slinující do teploty 1200 °C mají širší interval slinutí než jíly slinující nad teplotou 1200 °C. Nejširší interval slinutí zaujímá jíl A (670 °C) a naopak nejužší interval slinutí zaujímá jíl E (340 °C).

Při teplotě výpalu 1100 °C dosahuje jíl A nejvyšší objemové hmotnosti ze všech experimentálně hodnocených jíků ($2,49 \text{ g.cm}^{-3}$) a zároveň nejnižší zdánlivé pórovitosti (2,10 %) a skutečné pórovitosti (2,17 %). Naopak nejnižší objemové hmotnosti ze všech hodnocených jíků dosahuje jíl E ($1,52 \text{ g.cm}^{-3}$) a zároveň nejvyšší zdánlivé pórovitosti (41,25 %) a skutečné pórovitosti (41,31 %). Uvedené závislosti potvrzují i zjištěné hodnoty nasákavosti stanovené při teplotě 1100 °C. Jíl E má nejnižší objemové hmotnosti, ale zároveň i nejvyšší nasákavost a jíl A nejvyšší objemové hmotnosti a zároveň nejnižší nasákavost.

Zkouška pevnosti v tlaku byla provedena na zkušebních válečkách s nastavenou vlhkostí odpovídající 70 % z hodnoty kritické vlhkosti. Vzhledem k naměřeným výsledkům je možno konstatovat, že pevnost v tlaku je silně závislá na teplotě výpalu. Jíly slinující při nižší teplotě vykazují maximální hodnoty pevnosti v tlaku při nižších teplotách (1000 °C), kdežto jíly slinující při vyšší teplotě naopak (teplota 1300 °C). Tomuto trendu však neodpovídá jíl G a jíl C, kde pevnosti v tlaku při teplotách výpalu 1100 °C a 1300 °C jsou téměř stejné.



Obr. 2 Hodnoty maximální pevnosti v tlaku v závislosti na teplotě slinutí

Pevnost v ohybu byla stanovena na vysušených trámečcích použitých již v předchozích stanoveních nasákavosti a smrštění (sušením, pálením a celkového smrštění). Na základě zhodnocení získaných výsledků můžeme označit surovinu F jako jíl s největší pevností v ohybu při teplotě 1100 °C (42,33 N.mm), naopak jíl E můžeme označit jako jíl s nejmenší pevností při teplotě 1100 °C (3,15 N.mm). Pevnost v ohybu roste se vzrůstající teplotou a sice nejlepší pevnosti v ohybu dosahují jíly kolem své teploty slinutí. Vyjimku tvoří jíl F u kterého pevnost v ohybu nadále roste. Jíl D a jíl J maximální hodnoty pevnosti v tlaku nedosahují v blízkosti teploty slinutí. Průběh závislosti pevnosti v ohybu na teplotě u většiny hodnocených jílu připomíná průběh závislosti celkového smrštění na teplotě.

Na základě zhodnocení všech experimentálních měření získaných poznatků je možné tvrdit že nejlepší žárovzdornosti z jílu slinujících do teploty 1200 °C dosahuje jíl D (1775 °C) a pro jíly slinující nad 1200 °C dosahuje jíl I (1707 °C). Nejnížší obsah vody při stejné plasticitě ze skupiny jílu slinujících do teploty 1200 °C obsahuje jíl B (26,25 %), ze skupiny jílu slinujících nad teplotou 1200 °C je to jíl I (19,42 %). Z hlediska sušení je nejméně citlivý, ze skupiny jílu slinujících do teploty 1200 °C jíl D (Wkr = 20 %) a ze skupiny jílu slinujících nad teplotu 1200 °C jíl E (Wkr = 22,10 %). Nejlepší pevnosti v tlaku dosahuje ze skupiny jílu slinujících do teploty 1200 °C jíl B (55,32 MPa) a sice při teplotě výpalu 1000 °C a ze skupiny jílu slinujících nad teplotu 1200 °C jíl E (61,61 MPa) a to při teplotě výpalu 1300 °C. Nejlepší průběh pevností v ohybu v závislosti na teplotě vykazuje ze skupiny jílu slinujících do teploty 1200 °C jíl F a ze skupiny jílu slinujících nad teplotou 1200 °C jíl J.

Na základě vyhodnocení hlavních parametrů zkoumaných jílu je možné konstatovat, že skupina jílu slinujících při teplotě nižší než 1200 °C má žárovzdornost plně srovnatelnou s jíly, které slinují při teplotách nad 1200 °C. Stejná situace nastává i v případě hodnocení pevnosti v tlaku a ohybu, kdy opět jíly slinující do teploty 1200 °C mají tyto parametry srovnatelné s jíly slinujícími nad teplotou 1200 °C.

Z energetického a tudíž i z ekonomického hlediska, při respektování plnění hodnocených parametrů, je volba jílu slinujících při nižších teplotách pro použití ve výrobě výhodnější.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl s podporou projektu TAČR 01020534 Technologie výroby lehčených ostřív.

LITERATURA

- [1] KYJOVSKÝ, M.: Hodnocení plastických surovin pro přípravu hlinitokřemičité žárovzdorné keramiky. Diplomová práce. FMMI VŠB – TU, Ostrava, 2007.
- [2] ČSN 721330. JÍLOVINOVÉ ZEMINY. 1982.
- [3] ČSN EN 12475-1. KLASIFIKACE ŽÁROVZDORNÝCH VÝROBKŮ TVAROVÝCH HUTNÝCH. 1999.

A REFRACTORY COMPOSITE BASED ON CALCIUM ALUMINATE SILICATE (DURATEC-XP)

A. OPSOMMER, O. ANTON,^{a)} V. KRASSELT,^{b)} M. PRIBYL^{c)},

^{a)} *Promat International NV, Tisselt, Belgium*

^{b)} *Promat GmbH, Ratingen, Germany*

^{c)} *Promat s.r.o., Czech Republik*

Abstract

A ductile refractory composite (DURATEC-XP) was developed by Promat International with a designed microstructure to optimize properties required for use in applications where combined resistance to cyclic attack of thermal, electrical and mechanical impact are needed. More specific, the material possesses high bending strength above 40 MPa, impact resistance above 30 kJ/m², low thermal expansion coefficient, good electric insulation and good machinability.

1. INTRODUCTION

Certain applications require high resistance to brittle fracture in conditions where the material is subjected to combined effects of cyclic impact and thermal shock. Typical examples include electric insulations in induction furnaces and arc chute application. For such applications, in the past, traditionally asbestos cement based materials were used. However, since the ban of asbestos due to the health concerns, few alternative products have been developed with satisfactory properties, a reasonable life time and an acceptable cost price. Fibre reinforced ceramics could be a suitable choice, though they are generally considered too expensive for these applications.

In this paper, a ductile refractory composite for electric insulation is described with optimized resistance towards crack propagation in a broad temperature range.

2. EXPERIMENTAL

Samples of DURATEC-XP boards were made by a lamination process as shown schematically in figure 1, after which the boards were cured, dried and machined.

The material was characterized by thermal, electrical and mechanical tests as listed in table 1.

The structure of the board before and after arc chutes test was analyzed by SEM and XRD.

The flexural behavior of the DURATEC-XP was compared with that of an existing commercial product with similar chemistry targeting the same applications.

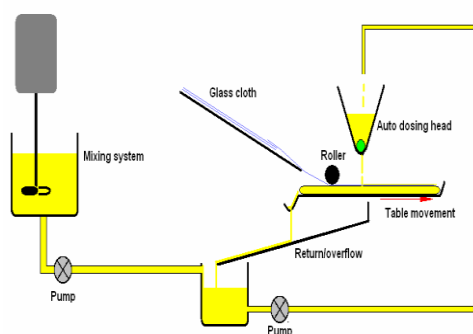


Fig. 1 Production scheme, Kawi BV

2.1 Materials and microstructure

The refractory matrix of the composite described in this study is composed of calcium aluminate cement (CAC) and wollastonite. CAC was chosen because of its refractory character and the fact that it has good corrosion resistance against molten metals. In comparison with OPC, alumina-cement has a lower alkalinity and hence better compatibility with E-glass reinforcement.

Wollastonite was employed as functional filler, to reduce the drying shrinkage of the matrix during the cement hydration and to increase the fracture toughness of the composite in the temperature range 20-1200°C. The morphology of the wollastonite crystals was chosen such that an important quantity could be incorporated into the matrix without compromising the flow characteristics required for the formation process. As the wollastonite phase has a high melting point (1540°C), it contributes to a good thermal stability of the composite material.

E-glass fibre webs are employed as reinforcement. The volume fraction of fibres and the fibre/matrix interface were chosen in function of the desired strain hardening effects, characterized by a higher load carrying capacity after multiple cracking of the matrix⁽¹⁾.

Additives and processing aids are applied to control the setting and rheological properties of the formulation during the production process. Water repellent can be employed in the formulation, should resistance to water absorption be considered necessary.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The properties in table 1 were measured at 20°C, unless otherwise specified.

Tab. 1 Test results

Test	Results	Method
Density, g/cm ³	1.8	EN 12467
Bending strength , MPa	45.0	EN 12467
Flexural modulus , GPa	5.5	EN 12467
Compressive strength , MPa	180.0	EN 12467
Impact resistance , KJ/m ²	31.8	Charpy test
Thermal shrinkage at 1250°C/12hrs, %	0.7	EN1094-6
Thermal conductivity , W/mK	0.4	Hot plate
Volume resistivity, Ωcm	5.2 x10 ¹²	DIN IEC 60093
Surface resistivity, Ω	2.4 x10 ¹³	
Flammability	FH1	EN 60707

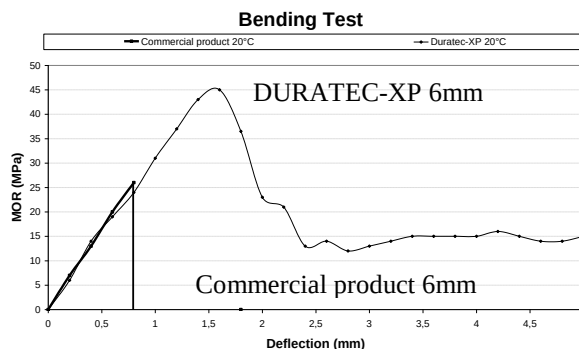


Fig. 2 Strength-deflection curves.

Bending tests (figure 2) clearly demonstrate the ductile nature of the DURATEC-XP material with ultimate bending strength of 45 MPa and max. deflection of above 5 mm, in comparison with brittle nature of a commercial product with ultimate strength of 26 MPa and deflection of 0.7 mm, tested with equal sample thickness. The toughening of the DURATEC-XP is in part attributed to the fibre-reinforcement with a frictional bonding between fibre and matrix. In these conditions multiple cracking of the matrix occurs. Straining of the bridged fibres across the matrix cracks and within the matrix blocks gives rise to a composite strain that is substantially higher than the matrix failure strain alone, resulting in strain hardening⁽²⁾. The wollastonite-phase leads to additional toughening of the matrix. One toughening mechanism is crack-deflection induced by the wollastonite crystals (figure 3). The matrix without wollastonite crystals clearly show less branched cracks that penetrate through cement clinker phases as shown in the SEM-image given in figure 4.

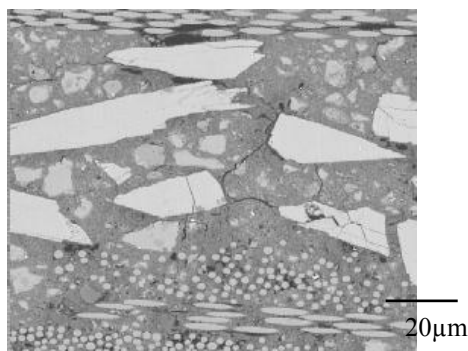


Fig. 3 Crack deflection by wollastonite and cleavage of wollastonite crystals

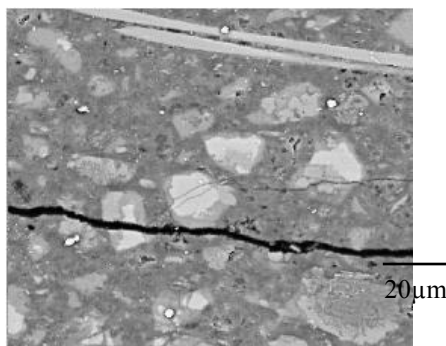


Fig. 4 Crack propagation in matrix without wollastonite crystals

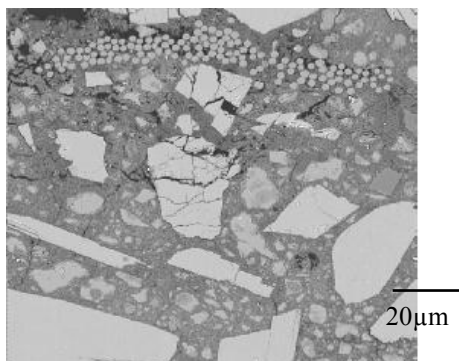


Fig. 5 Enhanced occurrence of cleavage in wollastonite crystals near to crack tips.

It is also observed that the wollastonite crystals near to the crack tips show more cleavage or microcracking than wollastonite crystals further away (figure 5). Cleaving of crystals in the vicinity of the crack tip also constitutes a mechanism of energy consumption and toughening. This mechanism is similar to the toughening mechanisms in ceramic composites based upon some zirconia-types and those with ductile particle reinforcements.

The ductile nature of the DURATEC-XP-material also persists at high temperature after melting of the glass fibre-reinforcement (figure 6). The toughening in these conditions is attributed to the crack-deflection by wollastonite, wollastonite-cleavage and the presence of round pores left after the melting of the glass fibres, which reduce the tensions associated with crack tips and therefore limit the crack-propagation (figure 7).

The impact resistance (Charpy test) was measured to be above 30 kJ/m² and the surface resistivity was found to be 10¹³ Ω, meaning that the material has the desired impact resistance and good electric insulation, as required for the typical applications.

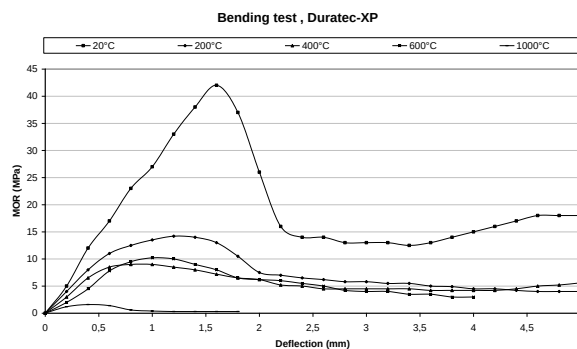


Fig. 6 Strength-deflection curve vs. temperature.

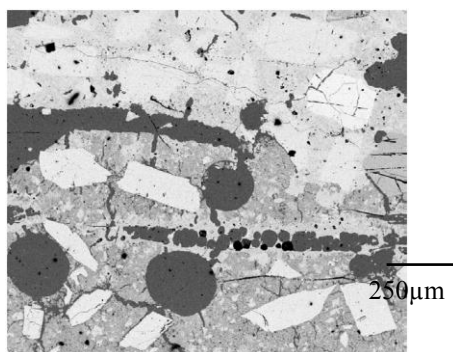


Fig. 7 Microstructure of Duratec XP after arc shock

4. THERMAL CHARACTERISTICS

TMA tests show that DURATEC-XP material has limited dimensional changes until 1200°C and no visible cracks (Figure 8). The TMA curves in figure 8 compare the composite material with and without glass fibre reinforcement. It is clear that the glass fibre enables a reduction of the dimension changes on heating and therefore leads to a material with low linear thermal expansion coefficient of 7.2 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$. The low thermal expansion coefficient and the ductile behavior of the material in the whole temperature range of its applications explain the fact that the material has good thermal shock resistance.

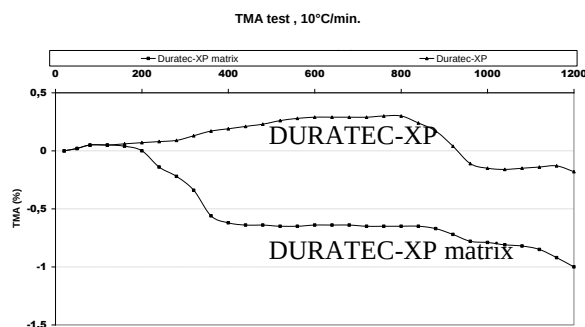


Fig. 8 TMA curves of the DURATEC-XP with and without glass fibre.

The thermal conductivity of DURATEC-XP was measured by the hot plate method (figure 9). The values are around 0.35-0.45 W/(mK) in the temperature range 20-400°C. The slightly higher value around 150-200°C during the first heating is related to the dehydration of the hydrated cement-phases. The rather low thermal conductivity limits the effects of heat in application such as arc-chutes.

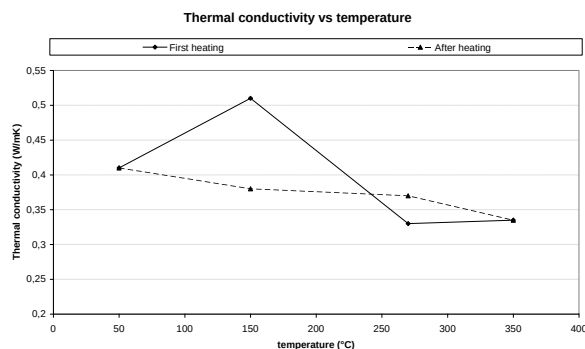


Fig. 9 Lambda-value vs. temperature

5. SOME APPLICATIONS

The DURATEC-XP board has been in service as end board for a Steel Billiet Heater (Induction furnaces, figure 10) for more than 10 months, compared to a maximum service life of few weeks of other available commercial products in the market.

Arc chute test with 6 min. exposure at distance of 3 mm, in which peak temperatures of ca 3000°C were reached, show very good stability and material integrity of the material after the arc shock (figure 11). This is mainly due to the low thermal conductivity of the material and the energy dissipation in the melting-zone. In the highest temperature zone (zone A), melting occurs with crystallization of gehlenite as the main phase by cooling (figure 12-13).

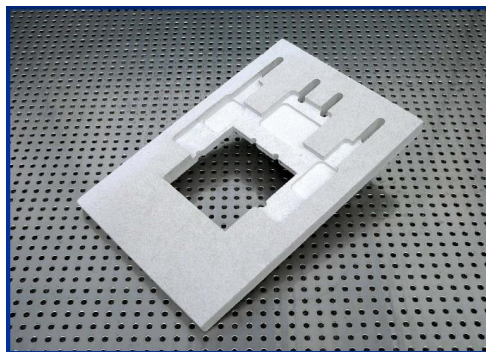


Fig. 10 End Board for Steel Billet Heater

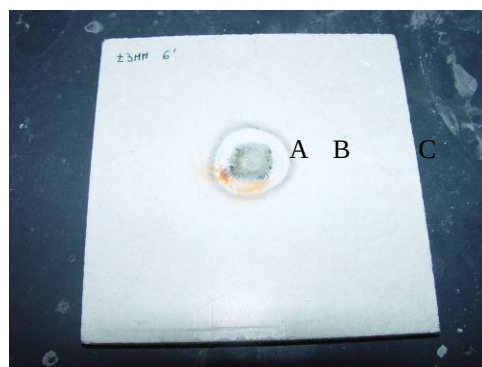


Fig. 11 Results of arc chute test.

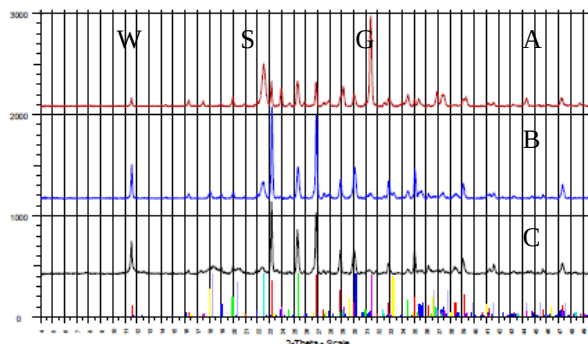


Fig. 12 XRD analysis, W: wollastonite, S: silica, G: gehlenite

In the region of ca 2 mm from the melting zone (zone B), glass fibre is observed, indicating temperatures below 900°C. This shows that there is an important drop of temperature over a short distance because of the low thermal conductivity of the material (figure 14). The impact of the electric arc leads to multiple tiny cracks, parallel to each other but vertical to fibre web direction. This mechanism absorbs impact energy and avoids formation of major cracks.

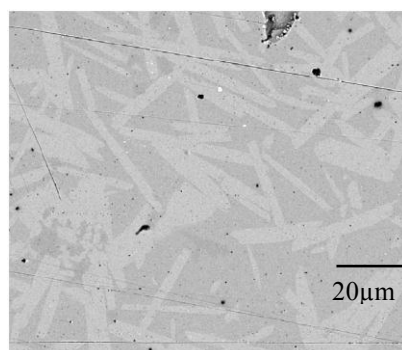


Fig. 13 Zone A

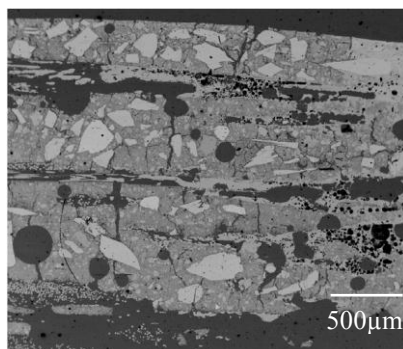


Fig. 14 Zone B

CONCLUSIONS

A ductile refractory composite has been developed for electric insulation with optimized strain hardening characteristics and thermal shock resistance. Field tests show that it has much better performance and longer service life than similar products available in the market, both for induction furnaces and arc chute applications. The good performance is attributed to a tailor made material combination, based on a toughened refractory castable and an optimized fibre reinforcement.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank Kawi BV for providing with photos related to processing and arc chute test.

LITERATURE

- [1] Victor Li, et.al, Conditions for pseudo strain hardening in fibre reinforced brittle matrix composites, Appl Mech Rev 45(8), 1992, p.390-398
- [2] Aveston, J. et.al , Single and multiple fracture, Proc. Properties of Fibre composite, 1971, p.15-26

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

Abstrakt

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 vibrolitických 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 $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}$ 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 přidavku 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 Al_2O_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- Al_2O_3 , apod. Velikost zrn a jakost MgO má významný vliv na nárůst vyzdívky v průběhu ohřevu, na intenzitu probíhající reakce mezi MgO a Al_2O_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 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.

Tab. 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 Al ₂ O ₃	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CAC	+	+	+	+	+	+	+	+	-
MS	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Vlákná	+	+	-	-	+	-	-	-	+

Z tabulky č. 1 vyplývá, že byly připraveny vzorky se stupňujícím se obsahem spinelu vždy ze směsi samotekoucí (S) a ze směsi vibrolití (V), a to s variantou aplikace syntetického spinelu (SP) a spinelu vznikající reakcí MgO a Al₂O₃ (Mg). Jako pojivo byla použita hydraulická vazba, reaktivní Al₂O₃ 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.

Tab. 2a Fyzikální hodnoty testovaných žárobetonů

Parametr	rozměr	V 20 SP	S 20 SP	V 25 SP	S 25 SP
110 °C/24 h					
OH	kg/m ³	3,1	3,03	3,06	2,93
PZ	%	13	13	13	15
PTL	MPa	100	70	100	70
1200 °C/5 h					
OH	kg/m ³	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
1600 °C/5 h					
OH	kg/m ³	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

Tab. 2b Fyzikální hodnoty testovaných žárobetonů

Parametr	rozměr	V 20 Mg	S 20 Mg	V 25 Mg	S 25 Mg	V 30 Mg
110 °C/24 h						
OH	kg/m ³	3,23	3,04	3,1	3,12	3,15
PZ	%	13	15	13	13	11
PTL	MPa	110	90	110	100	100
1200 °C/5 h						
OH	kg/m ³	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
1600 °C/5 h						
OH	kg/m ³	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 spinelem „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 sehraává 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

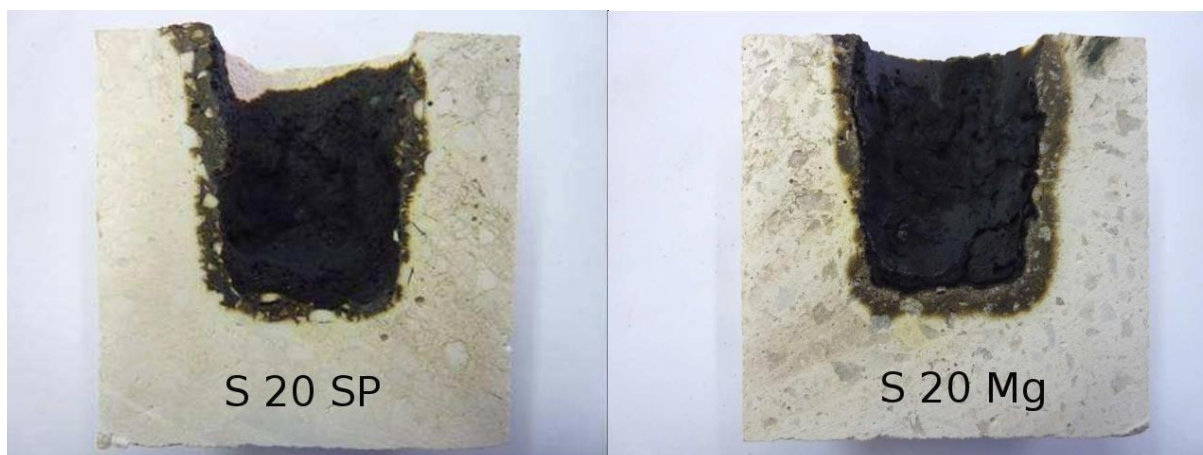
Všechny připravené vzorky byly testovány na odolnost vůči korozi dvěma ocelárenskými struskami, jejichž průměrné chemické složení udává tab. č. 3.

Tab. 3 Průměrné chemické složení ocelárenských strusek

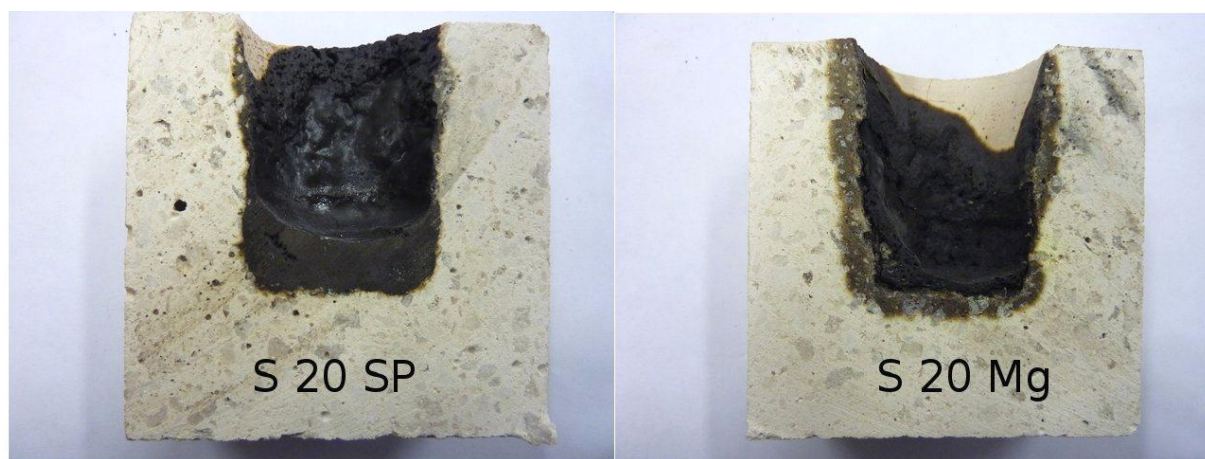
struska	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	alkálie	C/S
A	9,2	19,1	36,7	18,8	5,0	6,6	1,4	0,5	0,2	1,9
B	14,1	16,2	30,0	22,1	8,0	6,1	1,3	0,6	0,4	2,1

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. OBRAZOVÁ ČÁST



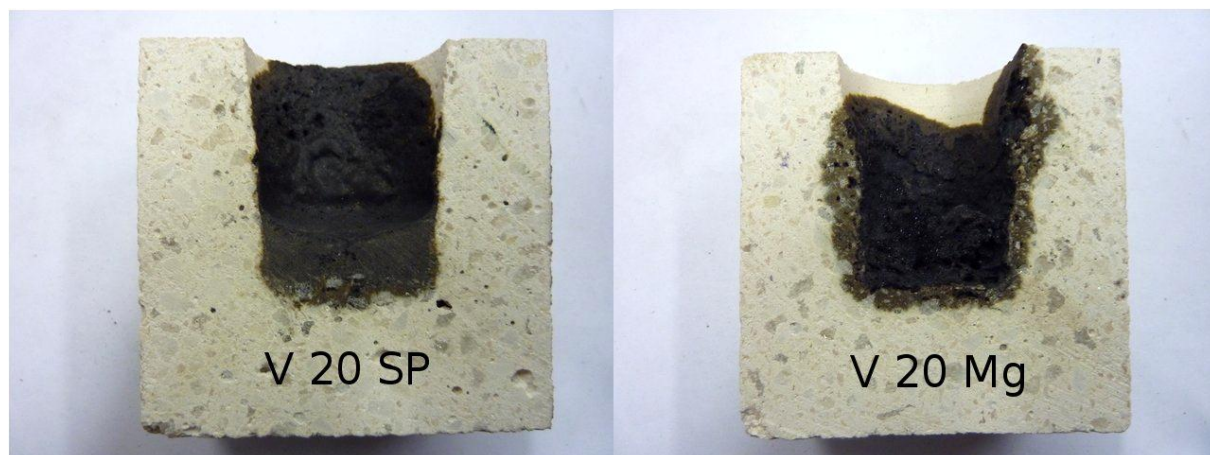
Obr. 4.1a – struska A



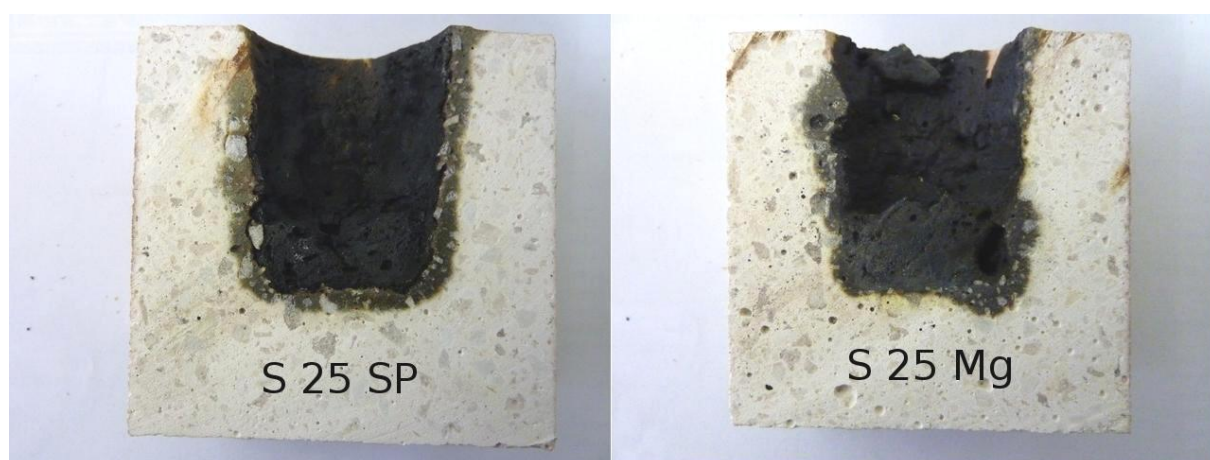
Obr. 4.1b – struska B



Obr. 4.2a – struska A



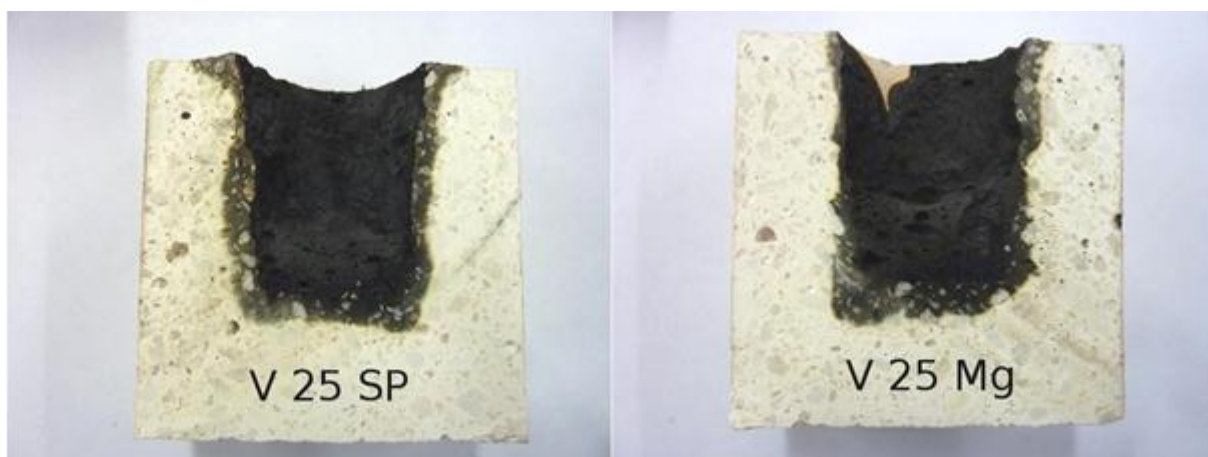
Obr. 4.2b -struska B



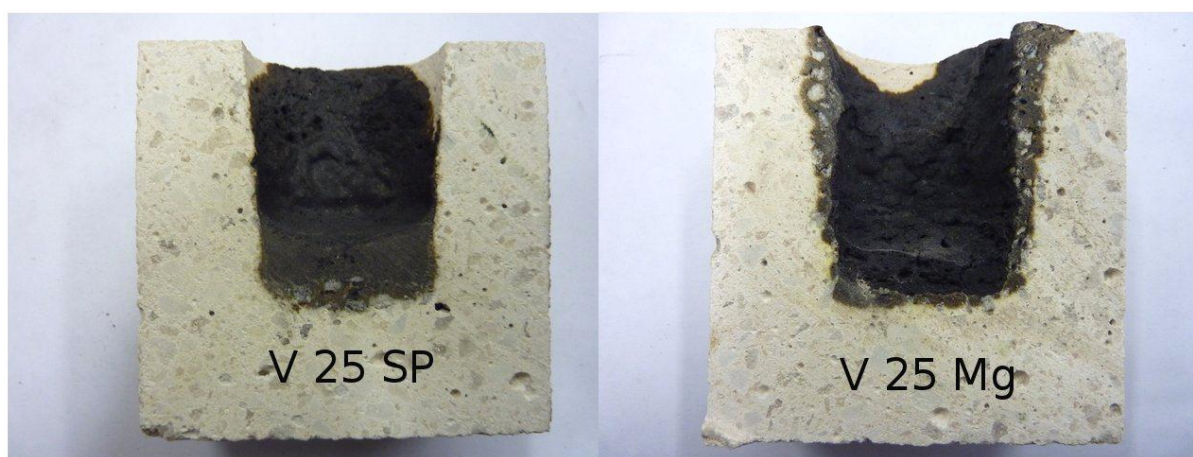
Obr. 4.3a – struska A



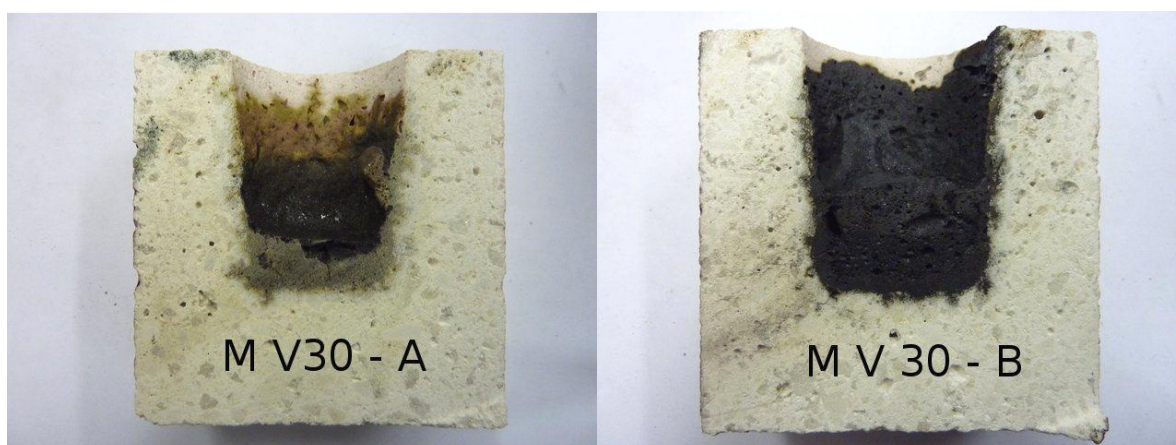
Obr. 4.3b – struska B



Obr. 4.4a – struska A



Obr. 4.4b – struska B



Obr. 4.5 – struska A a B

5. HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ ODOLNOSTI VŮČI KOROZI

Ze snímků nevyplyvá 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.

6. 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.

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_2O_3 -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.Sarpovalaky: The Influence of MgO Grain Size on Properties and Corrosion Resistance of Al_2O_3 -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 ? 51st 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.

SEKUNDÁRNÍ METALURGIE LF/VD/VOD V PÁNVI S KAPACITOU 6 AŽ 12 TUN

Oldřich SUCHÝ, Pavel FILA, Martin BALCAR, Ludvík MARTÍNEK

ŽĎAS, a.s., Strojírenská 6, 591 71 Žďár nad Sázavou,

oldrich.suchy@zdas.cz, pavel.fila@zdas.cz, martin.balcar@zdas.cz, ludvik.martinek@zdas.cz

Abstrakt

Referát je zaměřen na vyhodnocení provozních výsledků taveb o hmotnosti 6 až 12 tun tekuté oceli, zpracovaných v rafinační pánvi na zařízeních sekundární metalurgie (SM) v podmínkách ŽĐAS, a.s. Příspěvek hodnotí pokles teploty oceli v pánvi o hmotnosti tavby 6 až 12 tun při zpracování technologií VD a porovnává náklady na keramiku pánve s pánví o hmotnosti tavby 15 až 21 tun.

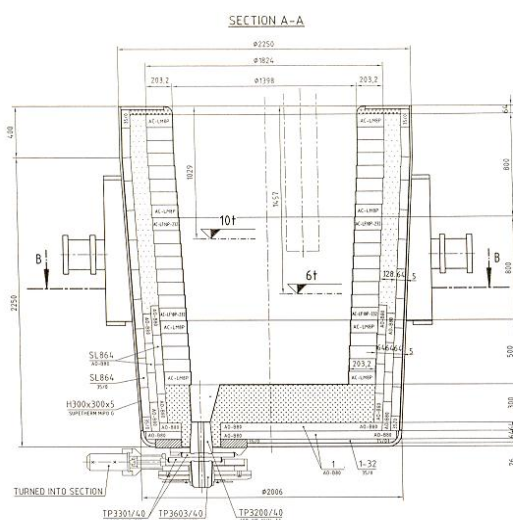
1. ÚVOD

Od konce roku 2009 byla provozována experimentální rafinační pánev pro sekundární metalurgii (SM) o hmotnosti tavby 6 až 12 tun. Tato první malá experimentální pánev využívala současný ocelový plášť rafinační pánve o hmotnosti tavby 15 až 21 tun s tím, že byla zvětšena tloušťka vyzdívky a tím zmenšen vnitřní prostor pánve.

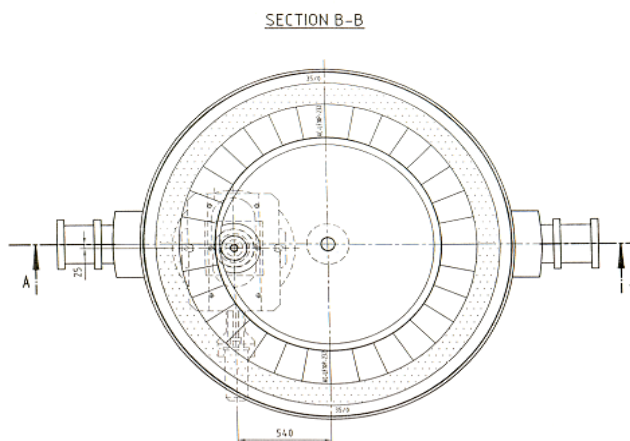
Cílem experimentu bylo zvládnutí výroby a zpracování oceli o hmotnosti tavby 6 až 12 tun s využitím prvků sekundární metalurgie (SM) a tím uspokojení požadavků zákazníků na výrobu malých a středních taveb speciálních jakostí ocelí zpracovávaných technologií VD/VOD.

2. VYZDÍVKA RAFINAČNÍ PÁNVE

Pro vyzdění rafinační pánve o objemu 6 až 12 tun byla použita stávající pánev pro objem 15 až 21 tun tekutého kovu. S dodavatelem staviv a hutní keramiky byly vyřešeny rozměrové úpravy magnezit-uhlíkových cihel, výtokového uzlu a argonovací dmyšny. Úpravou vyzdění rafinační pánve došlo k velkému zesílení vyzdívky a současně ke zvýšení dna. Tyto změny vedly k obavám, že se mohou negativně promítnout do teplotní bilance tekuté oceli v pánvi, případně do teplotních ztrát při vakuovém zpracování na sekundární metalurgii. Na Obr. 1 a 2 je znázorněna vyzdívka této upravené rafinační pánve.



Obr. 1 Rafinační pánev (6 až 12) tun



Obr. 2 Dno pánve (6 až 12) tun

3. VÝSLEDKY PROVOZNÍCH TAVEB

Od roku 2010 do současnosti bylo na zařízeních sekundární metalurgie realizováno v pěti kampaních celkem 98 taveb jak je patrné z Tab. 1.

Tab. 1 Počet taveb na malé pánvi 6 – 12 tun

Kampaně	Počet taveb	Výrobní postup			Vyrobeno [t]
		LF	LF-VD	LF-VD/VOD	
1	21	1	18	2	217.8
2	19	0	18	1	202.8
3	9	0	9	0	106.9
4	24	0	24	0	254.4
5	25	0	25	0	244.9
Celkem	98	1	94	3	1026.8

Tab. 2 Přehled sledovaných a naměřených veličin pánve 6 – 12 tun

poř. č. tavy	hmot. [t]	T_{LF} [°C]	T_{VD} [°C]	τ_{VD1} [min]	$\Delta T_{prac.}$ [°C/min]	τ_{VD2} [min]	T_{lic} [°C]	$\Delta T_{dohot.}$ [°C/min]
1	7.3	1642	1552	13.1	6.9	20	1523	1.5
2	7.3	1620	1542	13.7	5.7	20	1523	1.0
3	7.4	1626	1548	19.3	4.0	20	1480	3.4
4	7.4	1688	1575	12.7	8.9	14	1563	0.9
5	7.6	1686	1589	12.3	7.9	15	1563	1.7
6	7.8	1663	1598	13.2	4.9	10	1550	4.8
15	8.6	1712	1592	13.1	9.2	15	1566	1.7
16	8.6	1646	1564	13.5	6.1	15	1545	1.3
17	8.6	1660	1589	12.4	5.7	15	1577	0.8
18	8.6	1674	1582	13.3	6.9	15	1574	0.5
19	8.7	1680	1576	14.1	7.4	12	1559	1.4
20	8.7	1560	1472	22.9	3.8	10	1448	2.4
21	8.7	1536	1469	19.6	3.4	15	1431	2.5
22	8.7	1650	1581	13.8	5.0	30	1542	1.3
23	8.8	1685	1598	12.5	7.0	23	1570	1.2
24	8.8	1658	1572	13.2	6.5	25	1540	1.3
25	8.8	1677	1581	13.1	7.3	20	1563	0.9
26	8.9	1674	1595	16.1	4.9	20	1560	1.8
27	8.9	1641	1561	15.2	5.3	20	1542	1.0
28	8.9	1652	1547	18.9	5.6	15	1524	1.5
29	9.0	1670	1589	14.0	5.8	20	1553	1.8
30	9.1	1609	1534	14.1	5.3	20	1496	1.9
31	9.2	1636	1550	16.8	5.1	15	1537	0.9
32	9.2	1700	1622	14.0	5.6	20	1578	2.2
33	9.4	1695	1611	14.3	5.9	18	1566	2.5
34	9.4	1628	1531	17.6	5.5	10	1520	1.1
35	9.8	1627	1560	13.0	5.2	22	1532	1.3
36	10.0	1605	1526	15.5	5.1	33	1492	1.0
37	10.1	1613	1554	15.0	3.9	35	1522	0.9
38	10.2	1645	1586	14.7	4.0	15	1560	1.7
39	10.3	1710	1597	14.3	7.9	20	1558	2.0
40	10.3	1659	1584	14.5	5.2	18	1566	1.0
41	10.5	1650	1580	15.3	4.6			
42	10.5	1679	1607	14.2	5.1	25	1567	1.6
43	10.5	1692	1601	16.8	5.4	20	1568	1.7
44	10.5	1640	1567	15.1	4.8	25	1532	1.4
45	10.6	1700	1579	20.0	6.1			
46	10.7	1685	1599	16.5	5.2	15	1572	1.8
47	10.7	1620	1522	16.3	6.0	15	1510	0.8
48	10.8	1615	1550	15.6	4.2	10	1540	1.0
49	10.9	1690	1615	15.9	4.7	20	1583	1.6
50	10.9	1670	1592	16.3	4.8	20	1556	1.8
51	11.1	1703	1585	18.0	6.6	30	1553	1.1
52	11.2	1730	1614	20.5	5.7	23	1569	2.0
53	11.2	1619	1546	15.3	4.8	15	1536	0.7
54	11.3	1630	1570	15.1	4.0	18	1553	0.9
55	11.4	1680	1616	15.7	4.1	30	1579	1.2
56	11.4	1629	1554	18.3	4.1	20	1523	1.6
65	12.0	1642	1551	19.2	4.7	17	1531	1.2
66	12.0	1660	1582	17.3	4.5	30	1553	1.0
67	12.0	1620	1549	14.0	5.1	15	1540	0.6
68	12.1	1710	1630	18.3	4.4	16	1580	3.1
69	12.2	1683	1599	16.7	5.0	20	1568	1.6
70	12.2	1646	1572	14.1	5.2	20	1552	1.0
71	12.3	1635	1555	17.1	4.7	10	1545	1.0
72	12.3	1670	1594	17.0	4.5	20	1570	1.2
73	12.3	1636	1577	15.2	3.9	16	1562	0.9
74	12.4	1672	1609	16.1	3.9	20	1569	2.0
75	12.4	1665	1586	20.0	4.0	23	1556	1.3
76	12.5	1698	1611	16.6	5.2	25	1573	1.5
77	12.5	1648	1576	17.8	4.0	20	1553	1.2
78	12.6	1650	1586	25.7	2.5	15	1550	2.4
79	12.6	1700	1614	26.9	3.2	10	1574	4.0
80	12.6	1668	1584	22.1	3.8	15	1554	2.0
81	12.7	1680	1590	22.0	4.1	25	1546	1.8
82	12.7	1661	1548	24.3	4.7	15	1531	1.1
83	12.8	1688	1625	12.3	5.1	15	1569	3.7
84	12.8	1644	1565	15.4	5.1	18	1551	0.8
85	12.8	1644	1559	19.0	4.5	20	1540	1.0
86	12.9	1650	1567	17.4	4.8	15	1523	2.9
87	13.0	1653	1594	15.3	3.9	30	1557	1.2
88	13.2	1680	1595	17.8	4.8	15	1561	2.3
89	13.2	1700	1613	17.3	5.0	15	1578	2.3
90	13.2	1657	1576	16.1	5.0	20	1550	1.3
91	13.4	1705	1625	17.7	4.5	32	1572	1.7
92	13.4	1675	1601	17.0	4.4	20	1568	1.7
93	13.4	1662	1592	17.0	4.1	20	1559	1.7
94	13.6	1698	1608	24.2	3.7	15	1574	2.3
prům.	10.7	1660	1578	16.5	5.1	19	1548	1.6

T_{LF} – konečná teplota na LF, před VD zpracováním [°C]

T_{VD} – teplota bezprostředně po VD zpracování [°C]

T_{lic} – ličí teplota [°C]

τ_{VD1} – doba VD zpracování [min.]

τ_{VD2} – doba VD dohotovení [min.]

$\Delta T_{zprac.}$ – pokles teploty při VD zpracování [$^{\circ}\text{C}/\text{min.}$]

$\Delta T_{dohot.}$ – pokles teploty při VD dohotovení [$^{\circ}\text{C}/\text{min.}$]

Technologickým postupem výroby EOP+LF byla zpracována pouze první tavba v první kampani pánve, postupem EOP+LF+VD bylo zpracováno celkem 94 taveb a technologií EOP+LF+VOD pouze 3 tavby.

Celkem bylo v experimentální rafinační pánvi SM 6 až 12 tun zpracováno 1.026,8 tun tekutého kovu. Maximální hmotnost jedné tavby byla 13,6 tuny, minimální hmotnost tekutého kovu v experimentální rafinační pánvi byla 7,3 tuny, jak je také patrné z Tab. 2.

Tab. 2 tedy uvádí přehled sledovaných údajů u jednotlivých taveb vyrobených technologií LF-VD, které byly následně použity pro stanovení základních parametrů procesu. Tavby vyrobené technologií LF a LF-VD/VOD nebyly hodnoceny.

Sledování experimentálních taveb v malé rafinační pánvi bylo zaměřeno především na hodnoty $\Delta T/\tau$ – změna teploty v závislosti na čase. Ekonomické hodnocení se dále zaměřilo na náklady související se spotřebou vyzdívkových keramických materiálů v takto upravené malé pánvi.

4. TEPLITNÍ A EKONOMICKÁ BILANCE PÁNVE 6 AŽ 12 TUN

- a) stanovení ΔT_{LF} při ohřevu oceli na zařízení LF empiricky
- b) stanovení $\Delta T_{zprac.}$ při zpracování oceli technologií VD $(T_{LF} - T_{VD}) / \tau_{VD1}(1)$
- c) stanovení $\Delta T_{dohot.}$ při dohotovení na zařízení VD/VOD $(T_{VD} - T_{licí}) / \tau_{VD2} \quad (2)$
- d) ekonomické parametry zpracování oceli v rafinační pánvi (6 až 12)tun

Na základě provozních zkoušek a statistického hodnocení sledovaných veličin, uvedených v tab. 2, byly pro jednotlivé základní parametry procesu učiněny následující závěry:

4a) Rychlost ohřevu oceli na zařízení pánvové pece (LF) při max. energetickém výkonu

Zařízení pánvové pece ve ŽĎAS, a.s. je konstruováno na zpracování tekutého kovu v objemu (15 až 21)tun. Garantovaný tepelný výkon pece při příkonu 3,5MW z hlediska rychlosti ohřevu uvažovaného objemu tekutého kovu činí $\Delta T_{LF} = 4^{\circ}\text{C}/\text{min.}$

Při zpracování tekutého kovu v objemu (6 až 12)tun byla provozně změřena **rychlost ohřevu taveniny v rozpětí hodnot $\Delta T_{LF} = (4,0 \text{ až } 5,5)^{\circ}\text{C}/\text{min.}$** Skutečně dosažená hodnota rychlosti ohřevu taveniny pak v daném rozpětí objemu tekutého kovu v pánvi nepřímo závisí na hmotnosti kovu a významně je ovlivněna stupněm prohřátí vyzdívky pánve před odpichem oceli z EOP.

4b) Pokles teploty v průběhu zpracování oceli technologií VD

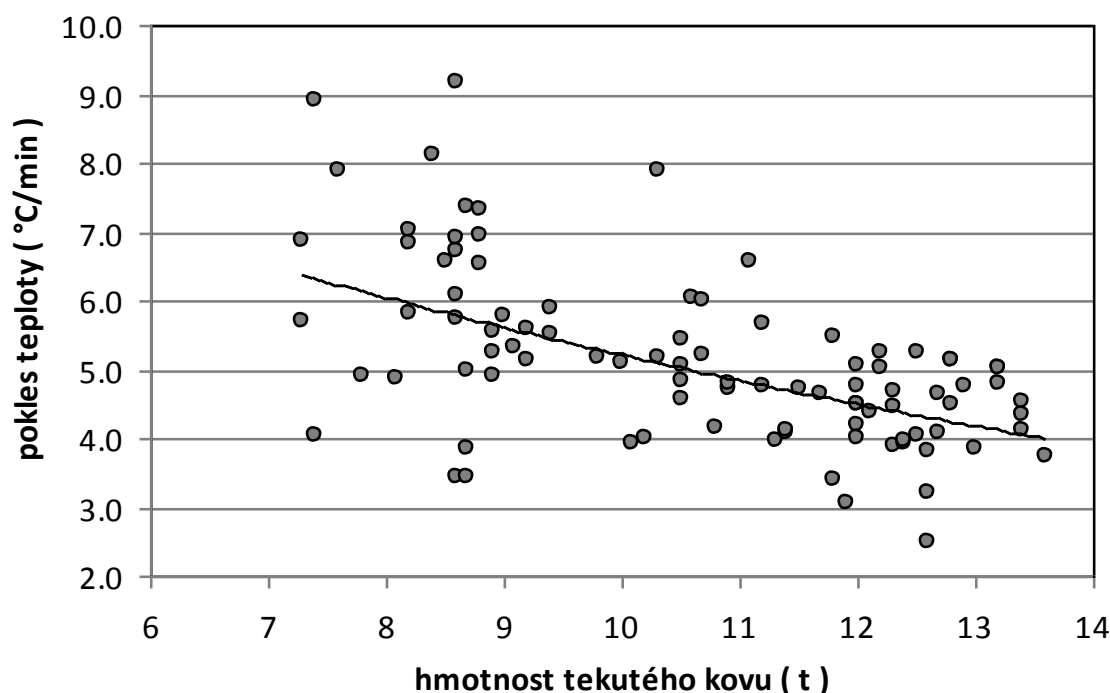
Ze sledovaných 94 taveb vyrobených procesem EOP–LF–VD byla stanovena závislost poklesu teploty v průběhu zpracování oceli v podmínkách hlubokého vakua na hmotnosti tekutého kovu v rafinační pánvi. Sledovanou veličinu lze v podmínkách zpracování taveniny bez tepelného příkonu považovat za zásadní technický údaj dokladující provozní možnosti zpracování malých objemů tekutého kovu.

Hodnoty poklesu teploty v průběhu zpracování tekutého kovu o objemu (15 až 21) tun v podmínkách hlubokého vakua činí:

$$\Delta T_{zprac.} = (5,5 \text{ až } 3,0) ^{\circ}\text{C}/\text{min} \text{ pro tavby (15 až 21)tun}$$

Stanovení hodnoty poklesu teploty v průběhu zpracování taveniny v objemu (6 až 12)tun v podmínkách hlubokého vakua $\Delta T_{zprac.}$ bylo provedeno výpočtem z hodnot v Tab. 2 dle rovnice (1)

Výsledky dokumentuje diagram na Obr. 3 udávající závislost hodnoty poklesu teploty v průběhu zpracování oceli v podmínkách hlubokého vakua $\Delta T_{\text{zprac.}}$ na hmotnosti tekutého kovu v rafinační pánvi.



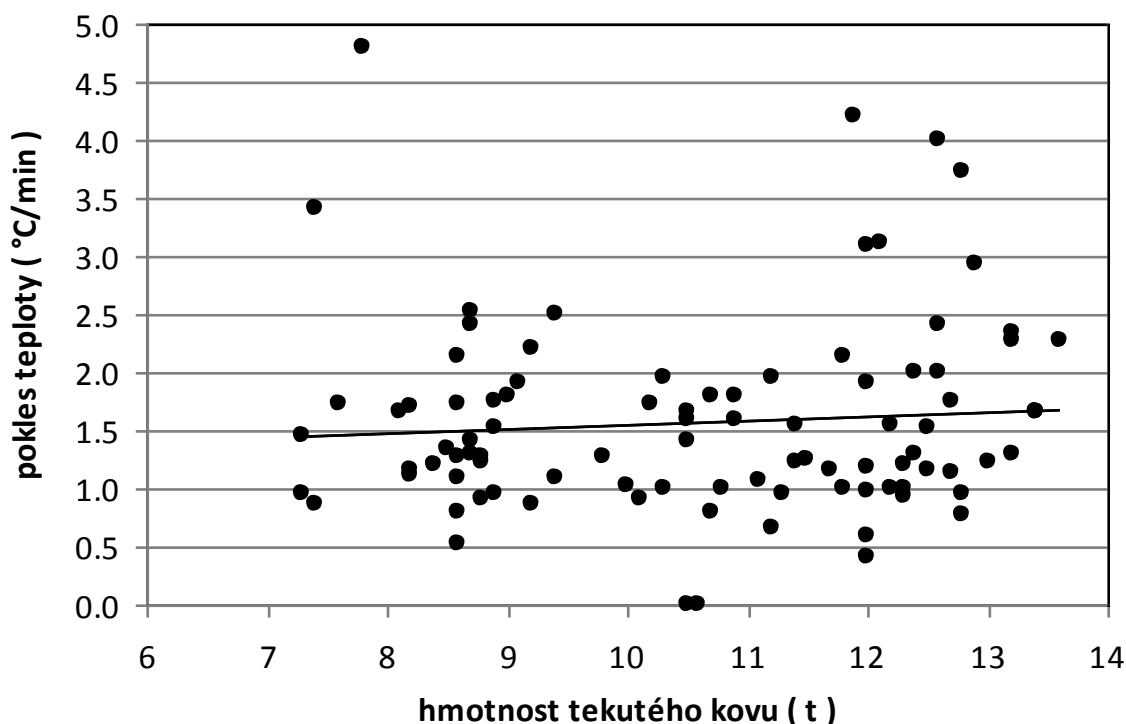
Obr. 3 Závislost $\Delta T_{\text{zprac.}}$ na hmotnosti tekutého kovu v rafinační pánvi při procesu VD

Z Obr. 3 je zřejmá významná závislost poklesu teploty v průběhu zpracování oceli v podmínkách hlubokého vakua $\Delta T_{\text{zprac.}}$ na hmotnosti tekutého kovu. **Hodnoty poklesu teploty v průběhu zpracování tekutého kovu v objemu (6 až 12)tun v podmínkách hlubokého vakua činí $\Delta T_{\text{zprac.}} = (4 \text{ až } 6,5) \text{ } ^\circ\text{C/min}$.** Za uvedených podmínek je možné zajistit normální průběh zpracování malého objemu tekuté oceli (6 až 12)tun procesem VD.

4c) Pokles teploty v průběhu dohotovení na zařízení VD/VOD

Stanovení hodnoty poklesu teploty $\Delta T_{\text{dohot.}}$ v průběhu dohotovení oceli v rafinační pánvi za atmosférického tlaku při jemném dmýchání inertního plynu dnem rafinační pánve bylo provedeno výpočtem z provozně sledovaných hodnot dle rovnice (2)

Výsledky dokumentuje diagram na Obr. 4 udávající závislost hodnoty poklesu teploty v průběhu zpracování oceli (dohotovení) za atmosférického tlaku $\Delta T_{\text{dohot.}}$ na hmotnosti tekutého kovu v rafinační pánvi.



Obr. 4: Závislost $\Delta T_{\text{dohot.}}$ na hmotnosti tekutého kovu v pánvi při dohotovení tavby

Dle trendu vývoje hodnot na Obr. 4 lze konstatovat, že parametr $\Delta T_{\text{dohot.}}$ nevykazuje funkční závislosti na parametru hmotnost tekutého kovu. Hodnota parametru $\Delta T_{\text{dohot.}}$ se pro tavby (6 až 12)tun pohybuje v rozpětí (1 až 2)°C/min.

Pro porovnání lze uvést výsledky dosažené v rámci numerické simulace. Pro fázi dohotovení oceli při jemném dmýchání inertního plynu dnem rafinační pánve byl stanoven teoretický pokles teploty kovu v malé rafinační pánvi s objemem kovu 10 tun:

$$\Delta T_{\text{dohot.}} = 1 + (1 \cdot 0,39) = 1,39^{\circ}\text{C/min} \quad (3)$$

Lze konstatovat shodu výsledku numerické simulace se skutečně zjištěnými hodnotami poklesu teploty kovu v malé rafinační pánvi s objemem kovu 10 tun.

4d) Ekonomické parametry zpracování oceli v rafinační pánvi (6 až 12)tun

Porovnání vybraných ekonomických parametrů při zpracování oceli v experimentální rafinační pánvi SM (6 až 12)tun ve dvou kampaních vyzdívky proti průměrným hodnotám zpracování oceli na zařízení SM v rafinační pánvi (15 až 21)tun v roce 2009 uvádí Tab. 3.

Tab. 3 Porovnání ekonomických parametrů zkušebních taveb s využitím experimentální rafinační pánve SM (6 až 12)tun proti rafinační pánvi (15 až 21)tun v roce 2010

PoL	Popis.	Průměrná hmotnost [t]	Životnost pánve [hod]	Spotřeba el. energie [kWh/t]	Náklady			
					keramika Kč/t	cihly Kč/t	beton Kč/t	celkem Kč/t
1	Průměr taveb vyrobených v r. 2010 v pánvi 15-21 t	19.0	87	108	111	146	260	516
2	Průměr taveb vyrobených v pánvi 6-12 t	10.7	54	152	137	1 017	319	1 473
3	Kampaň 1	10.4	66	216	107	1 112	528	1 747
4	Kampaň 2	10.7	48	123	115	872	280	1 267
5	Kampaň 3	11.9	29	175	117	1 727	576	2 421
6	Kampaň 4	10.6	60	121	176	674	212	1 061
7	Kampaň 5	10.6	66	127	168	699	0	867
8	Rozdíl (pol.2)-(pol.1)	-8.3	-33	+ 44	+ 26	+ 871	+ 59	+ 957

Z výsledků uvedených v Tab. 3 pro zpracování tekutého kovu o objemu (6 až 12)tun při průměrné hmotnosti tekutého kovu 10,7 tuny, v porovnání s údaji zpracování oceli v rafinační pánvi (15 až 21)tun, při průměrné hmotnosti 19 tun, byly zjištěny následující rozdíly:

- zvýšení průměrné spotřeby elektrické energie o 44 kWh/t,
- významné zkrácení životnosti pánve o 33 hod.
- výrazné zvýšení nákladů na vyzdívku a keramické materiály o 957 Kč/t.

Pro realizaci nové pánve (6 až 12)tun pro zařízení sekundární metalurgie LF/VD/VOD lze uvažovat s obdobnými technickými i ekonomickými dopady na produkci tekutého kovu.

5. ZÁVĚR

Na základě předcházejících údajů bylo konstatováno, že provedené práce v oblasti přípravy a ověření rafinační pánve pro zpracování (6 až 12)tun tekutého kovu lze charakterizovat jako úspěšné. Praktické ověření experimentální pánve prokázalo proveditelnost navrhovaného technického řešení i ekonomicky přijatelné zatížení nákladů na výrobu speciálních ocelí produkovaných v malém objemu.

Na základě výsledků je realizován návrh a optimalizace změny konstrukce ocelového pláště a závěsných prvků nové rafinační pánve pro zpracování malého objemu kovu (6 až 12)tun na zařízení sekundární metalurgie LF/VD/VOD. V současné době probíhá vlastní realizace navrženého řešení nové pánve (6 až 12)tun pro zařízení sekundární metalurgie LF/VD/VOD. Nová rafinační pánev se standardní vyzdívkou by měla být uvedena do provozu ve 2. pololetí roku 2011.

Práce je řešena v rámci programu TIP projektu TANDEM identifikační číslo FR-TI 1/222.

VYZDÍVKY PRO SLÉVÁNÍ NIKLU

David BUREŠ

KOVOHUTĚ ROKYCANY, a.s., Rybná 682/14, 110 00 Praha 1, www.koro.cz, bares@koro.cz

Abstrakt

Společnost KOVOHUTĚ ROKYCANY, a.s. je jedním z významných producentů polotovarů ze slitin mědi a niklu nejen v rámci České republiky.

Troufáme si tvrdit, že jsme dokonce jedním nejvýznamnějších producentů niklových polotovarů ve formě pasů v ČR, už jen s ohledem na fakt, že naše spotřeba niklu (uvažováno pouze pro přímé „barevné“ slévárenství a ne jako legura v ocelářně, atd.) dosahuje podle našich odhadů více než 2/3 celorepublikové spotřeby v našem segmentu (uvažováno, že v ČR se ročně spotřebuje zhruba 3.500 tun niklu, z toho cca 3.000 tun v ocelárnách, cca 250 tun v malých slévárnách oceli a litiny a cca 250 tun ve slévárnách barevných kovů nebo pro použití na povrchové úpravy). Do budoucna je náš cíl spotřebovávat min. 10% celorepublikové spotřeby niklu.

Už od svých prvních počátků v roce 1911 se společnost Kovohutě Rokycany věnovala především zpracovávání mědi a jejích slitin mj. pro zbrojařské účely nebo výrobě polotovarů pro další zpracování... Později si přibrala ještě právě polotovary z niklu a jeho slitin.

V roce 2010 pak spojila své síly i budoucnost se společností Rosso Steel a.s. Mirošov.

Klíčová slova: nikl, slitiny niklu, žáruvzdorné materiály, vakuové tavení, argonová zátka, pecní vyzdívka.

Keywords: nickel, niclek alloys, refractories, vacuum melting, argon plug, furnace lining.

V letošním roce došlo k dalšímu přelomovému okamžiku – k instalaci 2,5-tunové indukční pece vhodné zejména (ale nejen) k tavení niklu a niklových slitin a superslitin, čímž naše firma dala jasně najevo, jakým směrem hodlá v dalších letech rozšiřovat portfolio svých výrobků a na jakém trhu se hodlá nejen v rámci EU dále prosadit.

Několik základních informací k nové peci: pec je koncipována jako hybridní – tj. lze ji použít jako běžnou atmosférickou nebo jako vakuovou. V podmínkách naší výroby dojde k výraznému zefektivnění výroby a snížení výrobních časů i spotřeby energie, pokud se nám podaří vyřešit veškeré technické detaily – odpadne např. potřeba dřívější homogenizace vsázky v podobě odpadů a třísek. Pec se prostě následně přiklopí odvakuje a výsledkem bude už rovnou odlitý ingot.

Objem kelímku je 310 dm³ (to představuje u niklové vsázky hmotnost cca 2,7 tuny), výrobcem garantované vakuum je 1Pa, lze ale až 0,1Pa.

S novou pecí také zavedeme modernější způsob vytlačování již vyžité pecní vyzdívky pístem, oproti dřívějšímu mechanickému vybourávání.

Novinkou, v naše provozu dosud nevyužitou, je prodmychávání taveniny argonem (případně dusíkem), kdy je ve dně kelímku (obdobně jako je tomu např. u ocelářských rafinačních pánví) umístěn „dmýchací kámen“. Příkladně u tohoto komponentu narážíme na rozměry, kdy se v běžném ocelářském použití dostáváme na několikanásobnou velikost oproti potřebné velikosti pro naši pec. I tady hned vidíme potenciál pro budoucí spolupráci buď přímo s výrobcem nebo s prodejci těchto doplňkových keramických komponent.

S použitím této porézní zátky vyvstává další otázka – jak vyřešit předpokládanou rozdílnou životnost vyzdívky a kamene (předpokládáme menší výdrž dmýchacího kamene), kdy vyzdívka dle našich odhadů je schopná přežít více než 45 taveb, kdežto kámen pouze cca 30 cyklů.

S ohledem na výše uvedené je třeba v této souvislosti třeba zmínit dva problémy, které hrají nezanedbatelnou roli při návrhu, výběru a použití výdusek – jak bylo řečeno, pec lze použít jednak jako otevřenou, čili navržená vyzdívka musí mít mj. i dostatečnou korozní odolnost. Korozi se samozřejmě není možné vyhnout, ale reakce na rozhraní tavenina – struska – atmosféra by měla být obecně pokud možno co nejmenší.

U slitin mědi existuje dostatečné množství materiálů pecních vyzdívek, nedá se ale ani dnes zcela říci, že by tato problematika byla úplně vyřešená, nicméně je v tuto chvíli už uspokojivě zvládnutá a patrně bez dalších nutných změn do budoucna.

Deficit vnímáme ale při hledání vhodných zdících a krycích materiálů ke slévání niklu. Máme dojem, že společnosti vyrábějící žáruvzdorné vyzdívky a ostatní potřeby pro slévárny stále opomíjejí rozvíjející se výrobu niklových polotovarů.

Veškeré žáruvzdorné hmoty udávané v literatuře jako doporučené - mj. i pro slitiny niklu (pokud už tento údaj někdo uvede) - jsou staré několik desítek let a my, coby zpracovatelé niklu a odběratelé těchto žáromateriálů, ačkoliv bychom si přáli najít i jiný vhodný materiál, jsme neustále konfrontováni s konstatováním a odkazem, že tu či onu žáruvzdornou zdící směs lze snad také použít pro naše potřeby. Primárně jsou ovšem tyto materiály určené pro slévání ocelí a jejich vlastnosti postačující v ocelářském průmyslu, nesplňují beze zbytku požadavky kladené pro lití niklu - nelze zajistit dostatečnou životnost vyzdívky na požadovaný počet taveb (požadujeme v současnosti po dodavateli zařízení, jak už bylo zmíněno minimálně 45 taveb, přičemž víme na základě zkušeností, že s materiálem od našeho současného dodavatele jsme schopni dosáhnout při běžném provozu výdrže více než 55 taveb).

Jako ideální materiál se jeví dle některých doporučení materiál s větším či menším obsahem MgO, který sám o sobě je ale z hlediska jeho tepelné roztažnosti tak nevhodný, že při chladnutí pece dojde k absolutnímu znehodnocení vyzdívky. Tudy tedy cesta může vést patrně jen částečně, jako kompromis.

Minimálně v první fázi bude provoz pece v omezeném režimu (nepočítáme zatím s nepřetržitým provozem, tj. pec se bude natápět a nechá se pak opět po skončení kampaně vychládat).

Stálé vytápění pece přináší zvýšení výrobních nákladů. Jako vhodnější by mohl být zdící materiál na bázi MgO-Cr₂O₃, bohužel jsme dosud nenašli výrobce, který by nám podobný materiál s průkazným doporučením (např. na základě referencí od některé naší zahraniční konkurence) k lití niklu byl schopný dodat.

Uvažovali bychom např. i tvarovkách z materiálu na bázi MgO-Cr₂O₃ spojené jednak pero-drážkou a vytmelené vhodným materiálem s obdobnými vlastnostmi (pokud to vůbec lze v tomto případě aplikovat).

Zde je námět na další rozšíření portfolia výrobních řad pro producenty a prodejce výdusek a jiných slévárenských potřeb z oblasti žárohmot a hutní keramiky. Kovohutě Rokycany a.s. uvítají jakékoliv další konzultace (s mnohými z Vás už jednáme) a případně nabízejí své výrobní zařízení k podmíněnému odzkoušení nových materiálů ve slévárenské praxi.

Děkuji Vám všem za pozornost, jakékoliv dotazy nebo náměty uvítáme kdykoliv, nejen během této konference a za Váš zájem o tuto problematiku předem děkujeme.

MĚŘENÍ SOUČiniteLE TEPELNÉ VODIVOSTI KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

Marek VELIČKA^a, Jiří BURDA^a

^{a)} VŠB – TU Ostrava, 17. Listopadu 15, 708 332 Ostrava - Poruba, ČR, marek.velicka@vsb.cz

Abstrakt

Sdílení tepla je jednou ze základních součástí výrobních procesů v průmyslových odvětvích, u kterých je nutno snížit energetické ztráty. Aby bylo možné se touto problematikou zabývat, je důležitá znalost tepelně-technických vlastností používaných materiálů. Příspěvek se zabývá stanovením součinitele tepelné vodivosti jako jednoho z nejvýznamnějších fyzikálních parametrů izolačních a keramických materiálů. Je zde popsána metoda stanovení tepelné vodivosti materiálů v ustáleném tepelném stavu. V experimentální části jsou na několika keramických vzorcích stanoveny hodnoty součinitelů tepelné vodivosti a ověřena funkčnost inovovaného přístroje dr. Bocka.

1. ÚVOD

V průmyslové praxi je jednou z hlavních vlastností keramických a izolačních materiálů zabránění přenosu tepla ohřátého materiálu do okolí. Jedním z rozhodujících parametrů ke snížení přestupu tepla je volba vhodného materiálu z hlediska nízkého součinitele tepelné vodivosti. Je třeba mít na zřeteli, že tento součinitel je ovlivňován i dalšími ukazateli, které je nutno brát při volbě v úvahu. Jsou to především – vlhkost, objemová hmotnost a homogenita materiálu. Příspěvek se zabývá měřením součinitele přestupu tepla na rekonstruovaném Bockově přístroji, který bude sloužit pro výukové účely v laboratořích pro studenty katedry tepelné techniky. Ověření přesnosti této metody bylo provedeno pomocí metody topného drátu, která se rovněž využívá na katedře tepelné techniky.

2. SOUČINITELE TEPELNÉ VODIVOSTI

Izolační schopnost materiálů je nejjednodušeji charakterizována konstantou-tepelnou vodivostí λ . Tepelná vodivost λ je fyzikálním parametrem látky, který závisí na chemickém složení, vlhkosti, tlaku, teplotě a také hustotě zkoumané látky. Tepelná vodivost je tedy intenzita tepelného toku q dělená gradientem teploty. Tato skutečnost platí pro homogenní izotropní látky.

Podle prvního Fourierova zákona vedení tepla je hustota tepelného toku úměrná gradientu teploty podle vztahu [1]:

$$q = -\lambda \cdot \text{grad } t \quad (\text{W} \cdot \text{m}^{-2}) \quad (1)$$

Tepelná vodivost hmoty, jakožto její schopnost vést teplo, udává množství tepla ve W, které projde při ustáleném stavu zkoušenou deskou jednotkové plochy a tloušťky za 1 s při teplotním gradientu $1 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$.

Již z tohoto vztahu plyne, že ztráty tepla vedením jsou tím větší, čím menší je tloušťka a čím větší je tepelná vodivost daného materiálu při stejném teplotním gradientu.

3. METODY MĚŘENÍ TEPELNÉ VODIVOSTI

Metody experimentálního měření součinitele tepelné vodivosti tuhých látek vychází z následujícího vztahu:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \cdot \nabla^2 \cdot t \quad (\text{K} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (2)$$

kde a je součinitel teplotní vodivosti ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

t - teplota vzorku (K),

∇^2 - Laplaceův operátor (m^{-2}).

Pokud je změna teploty t v čase $\square$ rovna nule, jedná se o stacionární metodu, v opačném případě jde o metodu nestacionární.

3.1 Stacionární metody

U těchto metod teplo přechází od povrchu vyhřívané desky, válce nebo koule izolační vrstvou k chladnějšímu povrchu, kde se odvádí. Při měření se pak zjišťuje tloušťka vzorku, obě povrchové teploty a množství tepla například z dodané elektrické energie do vyhřívacího elementu.

Základní a nejdůležitější podmínkou pro měřicí metodu je předpoklad, že celé přiváděné teplo musí procházet zkušebním vzorkem při ustáleném stavu a bez ztrát. Měřicí zařízení musí být proto konstruováno tak, aby se vyloučily boční ztráty odklonem tepla a aby byly zajištěny rovnoběžné tepelné proudnice.

Stacionární metody lze rozdělit na absolutní a relativní. U absolutních se může z naměřených parametrů získat pomocí Fourierova zákona přímo hledaná veličina. U relativních metod je počet měřených veličin pro výpočet nedostačující a je proto nutno použít porovnání změny v poměru k výchozímu stavu, nebo použít porovnání s etalonem o známých tepelných vlastnostech.

3.2 Nestacionární metody

Způsoby měření při neustáleném stavu jsou založeny na podobném principu jako ustálená měření, jsou však krátkodobé a vyžadují si zkušební tělesa s malými tloušťkami. Tyto okolnosti jsou příčinou určité nepřesnosti při nestacionárním měření, naproti tomu však rychlé neustálené měření umožňuje zkoušení vlhkých vzorků a určení vlivu vlhkosti na tepelnou vodivost apod.

Nejčastěji používaná laboratorní metoda měření tepelné vodivosti při nestacionárních podmínkách je Fitchova metoda, kdy teplo proudí z ohřívací nádoby přes zkušební těleso do měrného válce. Pomocí diferenciálně zapojených termočlánků se sleduje na vhodném přístroji (milivoltmetr, galvanometr) rozdíl teplot dna ohřívací nádoby a měrného válce v regulární fázi za stanovenou dobu.

4. MĚŘICÍ PŘÍSTROJ DR. BOCKA

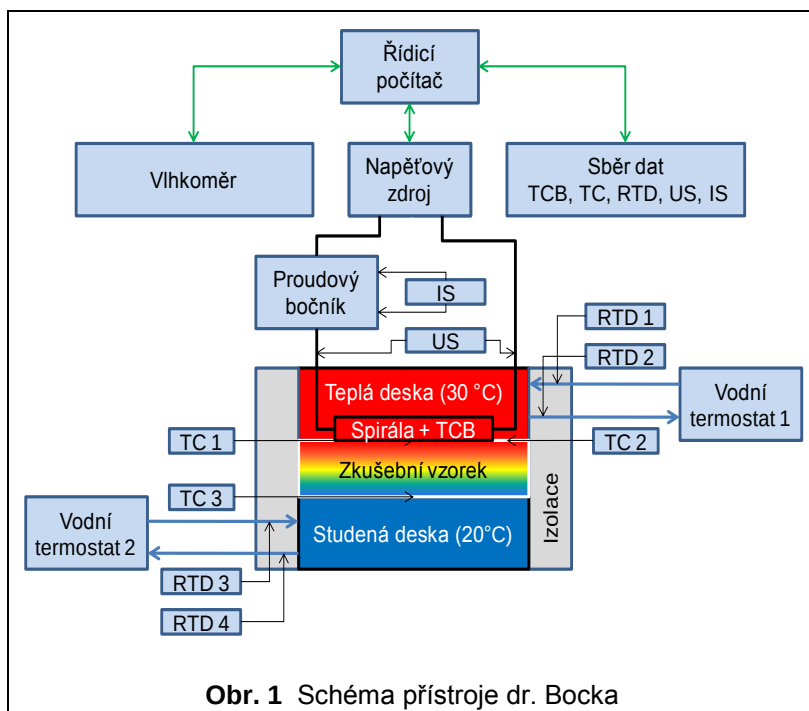
Princip přístroje je založen na stacionární metodě rovinné izotermie, tedy na kolmém průtoku tepla mezi vyhřívanou a chlazenou deskou přístroje. Podstatou zkoušky je šíření tepelného toku a rozdílů povrchových teplot vzorků za ustáleného tepelného stavu. Ze zjištěných hodnot, měrné plochy a tloušťky zkoušeného vzorku se vypočte součinitel tepelné vodivosti [2]. Vlastní přístroj je schematicky naznačen na obr. 1. Jeho hlavní část tvoří vyhřívaná (teplá) a chladicí (studená) deska. Výchřevná deska obsahuje elektrickou topnou spirálu.

Aby se odstranily vedlejší ztráty, je zkušební vzorek a celá sestava obklopena izolačním krytem.

Výchřevný elektrický příkon se určuje ze sledovaných hodnot el. napětí a procházejícího proudu. Vzájemné vyrovnání teplot výchřevné spirály a teplé desky se sleduje termočlánkovým systémem.

Měření se provádí při ustáleném stavu a lze na tomto přístroji zkoušet také vláknité a sypké materiály. Celá aparatura je účelně uspořádána ve formě laboratorního stolu a proces nastavení ustáleného stavu je zajištěn řídicím počítačem.

Voda, která prochází izotermickými deskami, se uvádí do pohybu vodními čerpadly. Požadovaná teplota vody se nastavuje pomocí vodního termostatu.



5. EXPERIMENTÁLNÍ MĚŘENÍ

Měření proběhlo postupně na pěti vzorcích, které byly vkládány do měřicího přístroje. Po ustálení přístroje bylo započato se samotným měřením. Přístroj je ovládán pomocí řídicího programu, který ve stanovených časových intervalech měří vstupní a výstupní teplotu vody obou izotermických desek, povrchové teploty měřeného materiálu ve třech bodech, napětí ve spirále a procházející el. proud. Z těchto hodnot je dopočítáván el. příkon spirály.

Po dokončení experimentu a naměření všech hodnot je vypočtena tepelná vodivost zkušební vzorku ze vztahu:

$$\lambda = \frac{P_p \cdot d}{S \cdot \Delta t} \quad (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (3)$$

kde P_p je elektrický příkon spirály (W),
 d - tloušťka zkušební vzorku (m),
 Δt - teplotní spád vzorku (K),
 S - plocha vyhřívané spirály (m^2).

Pro experiment byly vybrány následující vzorky: dvě izolační šamotové tvarovky IZOKER IZ13 s 36 % Al_2O_3 a IZOKER IZ15 s 45% Al_2O_3 , dále křemičitá tepelně-izolační tvarovka Peril 65 s 49 % SiO_2 . Pro ověření metody byla odměřena také izolační polystyrenová deska EPS a speciální lehčená vata Aerogel – Spaceloft.

Z důvodu reprodukovatelnosti měření byl každý vzorek měřen několikrát a vypočten aritmetický průměr součinitele tepelné vodivosti. Výsledky měření a porovnání hodnot v materiálových listech jsou uvedeny v tabulce 1. Naměřená odchylka u všech vzorků je pro studijní účely vyhovující a lze na inovovaném Bockově přístroji provádět orientační experimenty.

Tab. 1 Hodnoty součinitelů tepelné vodivosti

Vzorek	Součinitel tepelné vodivosti – materiálové listy ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Součinitel tepelné vodivosti – naměřené hodnoty ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Absolutní odchylka ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
IZOKER IZ15	0.6250*	0.6370	-0.0121
IZOKER IZ13	0.4650*	0.4767	-0.0118
Peril 65	0.1840*	0.1634	0.0206
EPS	0.0377	0.0394	-0.0017
Aerogel - Spaceloft	0.0136	0.0164	-0.0029

* extrapolované hodnoty

Podle této metody lze stanovovat součinitel tepelné vodivosti pouze za pokojových teplot. Výhodou této metody je jednoduchá instalace měřeného vzorku a experimentální měření bez nutnosti zásahu uživatele. Tuto metodu nelze využít při zjišťování tepelné vodivosti v závislosti na teplotě. Pro tento účel je na katedře tepelné techniky používána metoda topného drátu, podle které byla rovněž ověřena přesnost měření rekonstruovaného přístroje [3].

ZÁVĚR

Pro laboratorní cvičení studentů katedry tepelné technika byla zprovozněna úloha měření součinitele tepelné vodivosti keramických a izolačních materiálů. Metoda pracuje na principu rovinné izotermy a slouží k rychlému stanovení těchto součinitelů za běžných teplot. Pro zjištění přesnosti této metody bylo odzkoušeno několik vzorků a výsledky porovnány s materiálovými listy.

PODĚKOVÁNÍ

Výzkum probíhá v rámci řešení projektu evidenční číslo SP 2011/29, SP 2011/91 a TAČR 01020534.

LITERATURA

- [1] PŘÍHODA, M., RÉDR, M. *Základy tepelné techniky*. SNTL Praha 1991, s. 678.
- [2] SLÍVOVÁ, M. *Stanovení izolačních vlastností keramických desek pro izolaci hlav ingotů z uhlíkové oceli*. Diplomová práce, VŠB-TU Ostrava, 1998.
- [3] BURDA, J., VLČEK, J., OVČAČÍK, F. Měření součinitele tepelné vodivosti žárovzdorných materiálů. In Sborník z konference *Tepelná technika v teorii a praxi*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2011, s. 22-25.

VISKOZITA OCELÁŘSKÝCH STRUSEK

Miroslava KLÁROVÁ^a, Petr TVARDEK^b, Dalibor JANČAR^a^{a)} VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava - Poruba, ČR, miroslava.klarova@vsb.cz^{b)} ArcelorMittal Ostrava a.s., Vratimovská 689, 707 02 Ostrava - Kunčice, ČR,
petr.tvardek@arcelormittal.com**Abstrakt**

Ocelářská struska je využitelná zejména jako druhotná surovina v hutnictví, kde z ní lze na jedné straně zpět získávat železité podíly (kterých může obsahovat až 40 %), na straně druhé ji lze opětovně využít pro snížení nákladů na vyzdívkové materiály ocelářských agregátů. Ve stavebnictví je využití ocelářské strusky omezené a to především díky vyššímu obsahu snadno hydratovatelných oxidů CaO a MgO a také kvůli své rozpadavosti způsobené přítomností minerálu dikalcium silikátu, respektive jeho metastabilní formy β . Příspěvek je zaměřen na oblast využití ocelářské strusky při vysokoteplotních aplikacích v metalurgickém procesu. Pro tyto aplikace například při údržbě ocelářských agregátů jsou důležité znalosti fyzikálních vlastností strusky, jako je hustota, povrchové napětí či viskozita strusky. Tento příspěvek se proto zabývá jedním ze stěžejních parametrů, kterým je viskozita strusky, respektive studium teplotní závislosti viskozity ocelářské strusky z hlediska matematického modelování v porovnání s experimentálně zjištěnými daty.

Klíčová slova: ocelářská struska, druhotná surovina, viskozita, vyzdívka, oprava ocelářských agregátů

Abstract

Steel slag is used mainly as recyclable material in metallurgy, where its iron share is re-processed (it can be 40 % of volume) on the one side, and on the other side slag can be used again for decreasing of cost of lining materials for steelmaking aggregates. In construction, utilization of steel slag is limited, primary due to considerable content of easy hydrated oxides CaO and MgO, and also because of its decomposition caused by the presence of dikalcium silicate C_2S mineral, or more precisely by the presence of its metastable β form. The paper is focused on field of steelmaking slag using in high temperature applications in metallurgy. One of these applications is maintenance of steelmaking aggregates, for that is important to know physical properties of slag as a density, a surface tension or a viscosity of slag. Therefore this paper is focused on the one of the most important parameter, which is slag viscosity, respectively study of temperature dependence of steelmaking slag viscosity. It will be study from sight of mathematic modelling in compare with experimental established dates.

Keywords: steelmaking slag, recyclable material, viscosity, lining, repair of steelmaking aggregates

1. ÚVOD

Ocelářská struska je považována za systém s velkým obsahem křemičitanů a obecně lze říci, že viskozita její taveniny bude vysoká. Křemičitanová struktura je tvořena 3-D sítí tetraedrů, a je proto potřeba velké množství energie na rozbití pevných chemických vazeb ve struktuře, což je důvodem větší viskozity. Aby mohla být taková struska použita jako druhotná surovina vhodná například pro opravu vyzdívky, je nutno její viskozitu snížit. Snížení viskozity obvykle z části způsobí obsah oxidů kovů, především Fe. Lze toho dosáhnout i vnějším zásahem, přidávkem materiálu, který dokáže rozbít pevné křemičitanové vazby.

2. Vliv složení strusky na její viskozitu

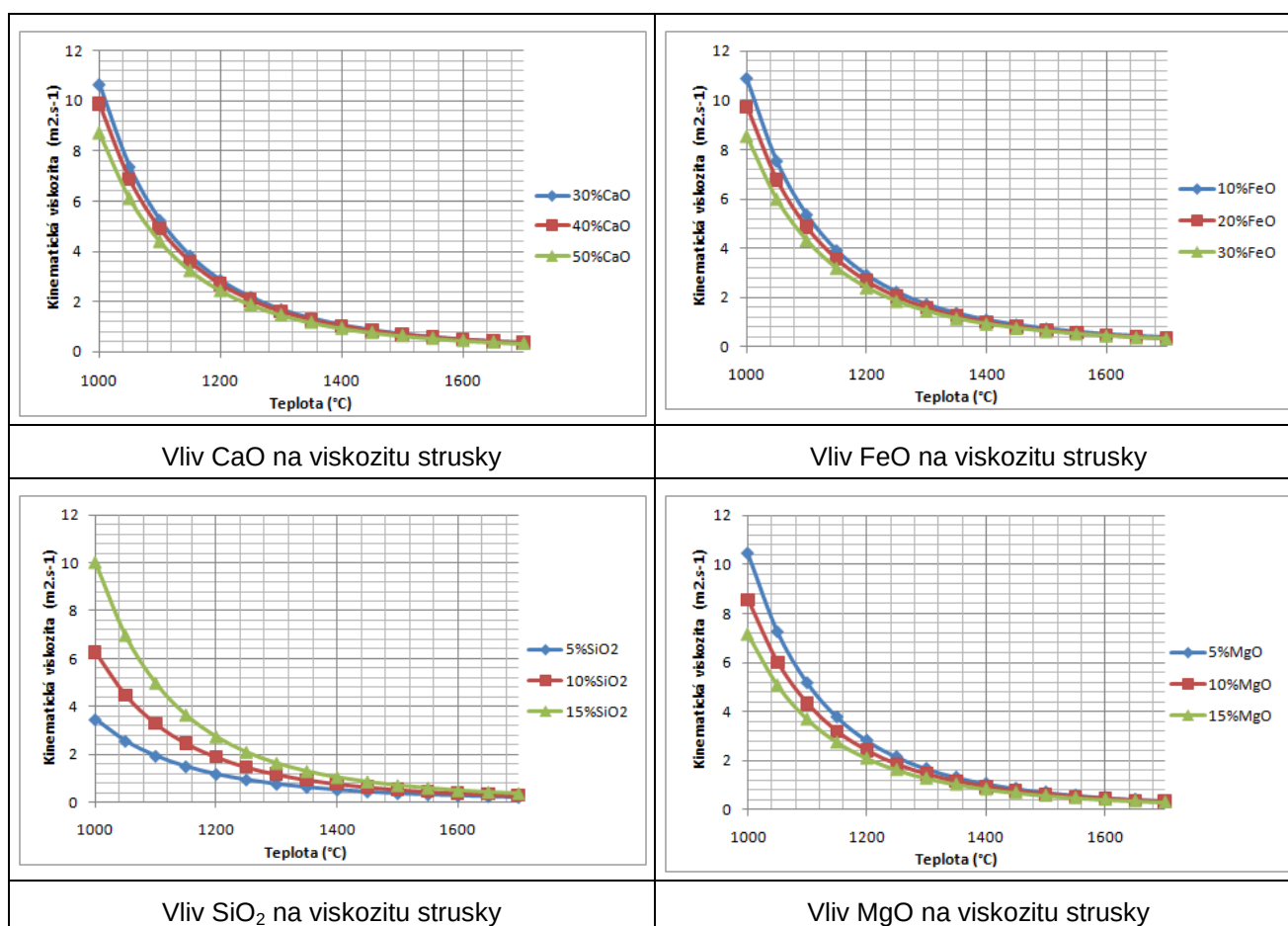
Ocelářská struska vzniká jako vedlejší produkt při výrobě oceli. Jedná se vždy o multikomponentní systém stávající obvykle z 6 – 8 složek, přičemž základních oxidů, zaujímajících asi 80 % celkového objemu, bývá asi 5. Pro teoretické posuzování a vzájemné zjednodušené porovnávání strusek lze využít modelů 3 až čtyřsložkových systémů a jejich rovnovážných diagramů.

Struska použitá v experimentu se řadí do oxidického systému $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$. Jak je vidět v tabulce 1, použitou reálnou strusku tvoří tyto oxidy více než ze ¾.

Tab. 1 Oxidické složení použité strusky. Oxide composition of the slag.

(hm.%)	CaO	FeO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	C/S
Struska S1	41,24	23,81	11,19	8,04	8,04	2,69	2,58	0,77	1,59	3,69

Vliv složení strusky na její viskozitu ilustruje následující obrázek 1 zjednodušeného oxidového systému, který je tvořen právě výše jmenovanými oxidy. Obsah jednotlivých oxidů ve strusce je proměnlivý. Pro stanovení teplotních závislostí kinematické viskozity strusky byl použit software vycházející z Urbainova modelu (autor modelu viz kapitola 3.2). Jak je patrné z obrázku 1, hlavním oxidem zvyšujícím viskozitu strusky je sklotvorný oxid SiO_2 .



Obr. 1 Vliv složení strusky na její viskozitu.
Dependence of slag composition on its viscosity.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části práce byla měřena dynamická viskozita reálné ocelářské strusky odebrané v provozu ocelárny (složení viz tabulka 1) a téže strusky upravené pomocí přísady na bázi MgO. Výběr přísady vyplynul z technologií garnisážních oprav vyzdívek ocelářských agregátů, které byly již dříve popsány.[1]

3.1 Metoda experimentu

K měření dynamické viskozity ocelářských strusek jsou nejvhodnější rotační nebo vibrační viskozimetry pro vysoké teploty. Vzhledem k dostupnému zařízení, které poskytla Katedra metalurgie VŠB-TUO, bylo měření dynamické viskozity strusky provedeno na viskozimetru vibračním.

Princip metody spočívá v měření kmitů vibrujícího tělíska, ponořeného do zkoumané taveniny. Molybdenové tělísko je uvedeno do harmonického kmitavého pohybu o dané frekvenci a amplitudě kmitů. V závislosti na hodnotě viskozity taveniny se amplituda kmitů mění. Velikost těchto změn je převedena na elektrický signál, který je mírou viskozity.

Molybdenové tělísko je pomocí tyčinky ze stejného materiálu upevněno v držáku viskozimetru. Při měření je toto tělísko postupně spouštěno do taveniny až do úplného ponoření. Z hlediska přesnosti měření je nutno dodržet konstantní hloubku ponoru, vzdálenost tělíska od stěn kelímku, stálý tvar a objem kelímku a tělíska, a vždy stejně velké množství taveniny. Důležitou součástí měřicího zařízení je Tammanova odporová pec, jejíž vnitřní prostor je vyplněn grafitovou topnou trubicí a tavicím molybdenovým kelímkem. Při ohřevu je možno dosáhnout maximální teploty roztavené strusky 1650 – 1700 °C. Teplota ohřevu byla před dosažením počáteční teploty měření cca 1400 °C sledována referenčním termočlánkem, při měření pak byl použit kalibrovaný termočlánek typu B (PtRh6 – PtRh30) a to vzestupně i sestupně. Maximální teplota byla zvolena podle odpichové teploty na tandemové peci, tzn., že maximální teplota měření byla 1630 °C. Celková doba experimentu od počátku ohřevu do vypnutí pece bývá obvykle cca 3 hodiny.

Systém řízení umožňuje automatické měření viskozity vzorku strusky. Během tavení i vlastního měření je možno sledovat teplotu i viskozitu na monitoru PC. Vlastní měření je prováděno při poklesu teploty ze základní hodnoty (max. teplota = 1630 °C), a to způsobem postupného měření teploty t_1 , stanovení dynamické viskozity η , měření teploty t_2 a v případě, že $t_1 = t_2$ je změřená hodnota η označena za platnou. Konkrétně to znamená, že pokud je změřena stejná teplota dvakrát po sobě, odpovídající viskozita je označena za platnou hodnotu.[2]

3.2 Metoda výpočtu

Výpočet kinematické viskozity byl prováděn pomocí softwaru, který byl vyvinut Dr. Inz. Janem Mrózem a Mgr. Inz. Witoldem Sołtysiakiem z Katedry Metalurgie na Politechnice Czestochowské. Výpočet je založen na Urbainovu modelu.

Vzhledem k tomu, že experimentálně byla určována dynamická viskozita a fyzikální výpočetní model uvažuje viskozitu kinematickou, bylo třeba najít vztah mezi oběma veličinami.

Při pohledu na vzorec pro výpočet kinematické viskozity (rovnice 1) je zřejmé, že porovnání obou těchto vlastností je možné na základě znalosti hustoty použité strusky.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (1)$$

U známých látek typu voda, benzín nebo glycerín se dá velmi zhruba porovnat kinematická a dynamická viskozita bez znalosti hustoty. Kinematická viskozita vody je $\nu = 0,00000106 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, benzín má $\nu = 0,000000765 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a glycerín $\nu = 0,001314 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Hodnota dynamické viskozity u těchto látek je vždy o 3 řády vyšší, tedy voda má $\eta = 0,001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, benzín má $\eta = 0,00053 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, a glycerín $\eta = 1,48 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Obecně by se tedy vztah těchto dvou veličin dal shrnout tak, že dynamická viskozita bývá zhruba o 3 řády vyšší než

kinematická, konkrétně pak $1 \text{ Pa.s} \div 0,001 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. [3] Hustota strusky, která byla použita v experimentu, byla 2800 kg.m^{-3} .

3.3 Výsledky

K měření byla použita série struskových směsí, které se od sebe lišily obsahem MgO. V následujícím obrázku 2 jsou znázorněny křivky teplotní závislosti dynamické viskozity 5 zvolených směsí. První z nich (označení S1) je původní nijak neupravená reálná struska s obsahem MgO 8 %. I přes veškeré úsilí se však zdálo, že v tomto neovlivněném a neupraveném stavu je taková struska obtížně „měřitelná“. Její viskozita ani při teplotách $1630 \text{ }^{\circ}\text{C}$ neklesala pod hodnotu $3,5 \text{ Pa.s}$.

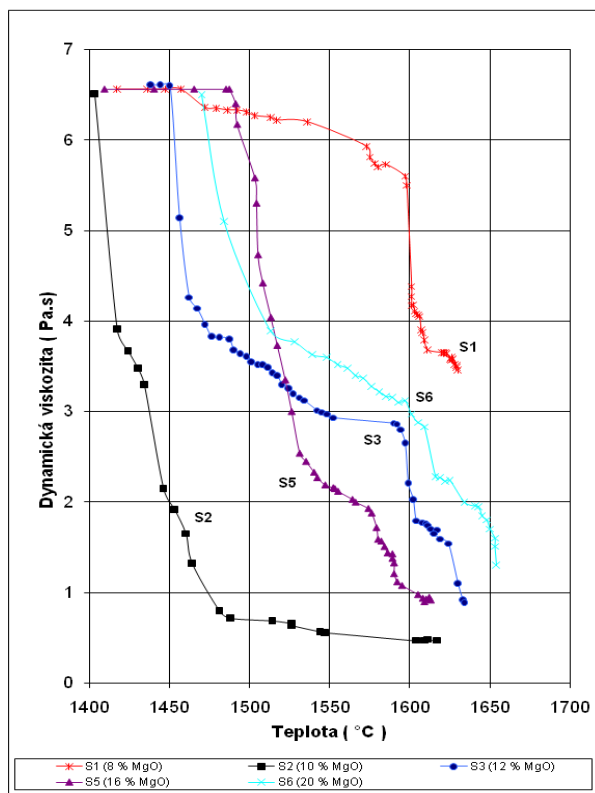
Ostatní křivky již patří ke směsím strusky s přísadou na bázi MgO, kterou byl navyšován obsah MgO ve strusce. V grafu jsou vyneseny teplotní závislosti dynamické viskozity pro směsi s obsahem 10, 12, 16 a 20 % MgO (označení S2, S3, S5 a S6). Jak je možné pozorovat, po úpravě strusky MgO přísadou se situace zcela mění a směsi se stávají „měřitelné“, tedy naměřené hodnoty viskozity lze spojit do křivky připomínající obecnou teplotní závislost viskozity strusek. Vliv zvyšování MgO se neprojevil tak zásadně jak se předpokládalo, nicméně je možné říci, že bez úpravy složení, je struska pro vysokoteplotní aplikace v hutnictví jen těžko použitelná.

Vliv MgO způsobil pouze zvýšení teploty tání. Vzhledem k problematické strusce S1, bylo určení její teploty tání nesnadné a její hodnota $1457 \text{ }^{\circ}\text{C}$ není zcela relevantní. U ostatních upravených strusek se teplota tání s obsahem MgO nelineárně zvyšovala. Struska S2 měla teplotu tání $T_t = 1403 \text{ }^{\circ}\text{C}$, S3 měla $T_t = 1450 \text{ }^{\circ}\text{C}$, S5 měla $T_t = 1485 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a S6 měla $T_t = 1470 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Všechny upravené strusky se typicky projeví prudkým poklesem viskozity těsně nad teplotou likvidu. Nejideálnější průběh měření měla struska S2, jejíž křivka se nejvíce přibližuje charakteristické křivce ocelářské strusky. Tato struska naznačuje také nejširší teplotní interval, ve kterém je možno provádět s ní nějaké technologické úpravy. Tento interval je u strusky S2 $136 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a to mezi teplotami 1481 a $1617 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Ostatní strusky S3, S5 a S6 tento interval v podstatě nemají, což nám nedává žádný prostor pro technologické manipulace se struskou. Viskozita těchto strusek nad teplotou likvidu velmi rychle klesá až na minimální hodnoty pohybující se kolem hodnoty 1 Pa.s .

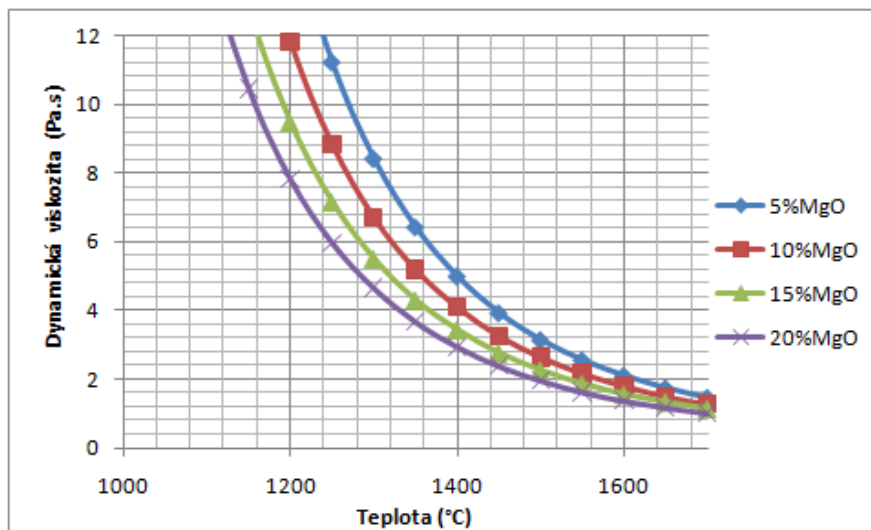
Srovnáním strusek upravených a strusky původní lze dojít k závěru, že přídavky bazického materiálu na bázi MgO do strusky opravdu způsobovaly rozbití pevných vazeb křemičitanové sítě a tím i prudký pokles viskozity strusky. Důvodem drobných zakřivení křivek naměřených hodnot teplotní závislosti dynamické viskozity je nehomogenita taveniny, ve které jsou při teplotách mírně nad $1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ještě stále přítomny tuhé částice. Dokazuje to i neNewtonovské chování taveniny při jejím ohřevu a ochlazení. Ve skutečnosti se dá hovořit o přesycení taveniny MgO, které je z hlediska technologie použití strusky žádoucí, přestože při měření dělá problémy.

Na obrázku 3 jsou hodnoty viskozity vypočtené podle výše popsaného modelu, které jsou přepočtené na dynamickou viskozitu (uvažovaný obsah MgO je pro srovnání s experimentálními daty 5, 10, 15 a 20%).



Obr. 2 Teplotní závislost dynamické viskozity strusky s různým obsahem MgO - experimentálně stanovené hodnoty.

Thermal dependence of dynamic viscosity of slag with different MgO content - experimental dates.



Obr. 3 Teplotní závislost dynamické viskozity strusky s různým obsahem MgO – vypočtené hodnoty.

Thermal dependence of dynamic viscosity of slag with different MgO content – mathematic dates.

4. ZÁVĚR

Výsledky experimentu prokázaly významný vliv obohacování strusky pomocí bazické přísady na bázi MgO, díky které došlo ke snížení viskozity a změně chování strusky. [4]

Výsledky dosažené při použití matematického modelu jsou od změřených hodnot viskozity odlišné. Matematický model lze dobře využít jako teoretický základ a k ověření předpokladů, které jsou při měření očekávány. Reálný struskový systém se však nikdy nebude chovat podle teoretického předpokladu, a to

z několika důvodů. Reálná struska není rovnovážný systém, všechny děje probíhající ve strusce za zvýšené teploty neprobíhají současně a také v případě přesycení strusky pomocí bazické přísady, nemusí být všechny složky strusky při měření roztavené.

Důvodem experimentu byla snaha ověřit vliv chemického složení strusky na její viskozitu. Jako sledovaná veličina byl záměrně vybrán obsah MgO, což vychází z teorie garnisážních metod, které se používají k údržbě vyzdívek ocelářských agregátů a jejichž podstatou je úprava strusky přísady bazických materiálů. Při jejich aplikaci jde o to, udělat z korozního média vhodný opravárenský materiál pro bazické vyzdívky ocelářských agregátů.

LITERATURA

- [1] KLÁROVÁ, M. Koroze vyzdívek ocelářských pecí a technologie horkých oprav. In Sborník z konference *Hutní keramika*. Ostrava: Tanger, 2005, s. 130.
- [2] KRAYZEL, R., KÁŇA, P. Automatizované měření viskozity provozních vysokopecních strusek. *Hutnické listy*, 1988, č. 8, s. 532-535.
- [3] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Viskozita>
- [4] KLÁROVÁ, M. *Vývoj a aplikace nových technologických postupů oprav vyzdívek tandemových pecí*. Disertační práce. Ostrava, 2009, 98 s.

© TANGER, s.r.o., Ostrava

ISBN 978-80-87294-25-3

Hutní keramika 2011

Sborník přednášek, 5.- 6.10.2011, Rožnov pod Radhoštěm

Vydal : Tanger, s.r.o., Ostrava, Keltičkova 62, 71010 Ostrava 10

Vydání : první 2011

Tisk: AMOS repro, s.r.o., Ostrava

The background of the entire advertisement is a photograph of an industrial facility, likely a steel mill or foundry. In the center, a large, dark, rectangular ladle is tilted, pouring molten metal. This action creates a massive, bright orange and yellow spray of sparks that cascades down towards the bottom of the frame. The sparks are dense and have a long, trailing appearance. In the background, various industrial structures are visible, including blue overhead cranes, metal walkways, and structural beams. The lighting is industrial, with bright spots from overhead lights and the intense glow from the molten metal. The overall atmosphere is one of heavy industrial activity.

ipc
REFRACTORIES

Vyrábame : **Uhíjacie hmoty**
Spekacie hmoty
Torkretovacie hmoty
Žiarobetóny
Tvarované výrobky
Zásypové piesky
Termoizolačné piesky

IPC refractories, spol. s.r.o.
Magnezitárska 11, 040 13 Košice, Slovensko - SK
tel. : +421/55/6367 010, 30
fax : +421/55/6367 070
e-mail : ipc@ipc.sk
www.ipc.sk

Dodávame do:
Rakúska
Slovinska
Francúzska
Ruska
Srbska



RAKOVNICKÉ
TVÁŘECÍ[®]
STROJE s.r.o.

HYDRAULICKÉ LISY CJC

s lisovací silou 140 – 200 tun

* určené pro lisování výlisků ze sypkých keramických hmot,
které jsou následně vypáleny v peci *



Lisy mohou být dodány samostatně nebo jako součást pracoviště spolu s míchacím zařízením, násypným zařízením, vyjímacím manipulátorem a dopravníky

TRADICE – KVALITA – ŘEŠENÍ NA MÍRU

TOS RAKOVNÍK[®]

Kuštova 637, CZ–269 40 Rakovník

Tel.: + 420 313 526 279, Fax: 313 517 269

E-mail: obchod@tosrakovnik.cz

<http://www.tosrakovnik.cz>

**Největší výrobce žárobetonových
prefabrikátů v České republice nabízí:**

- pálené šamotové
a vysokocehlité výrobky
- klasické, LCC, U-LCC a samotekoucí
žárobetony
- izolační šamotové tvarovky
- žárobetonové prefabrikáty
- žárovzdorné hmoty, malty a tmely