

Tematický seminář

ŽÁROVZDORNÉ A ELEKTRICKY VODIVÉ MATERIÁLY PŘI TAVENÍ SKEL

Pořadatelé:



Program

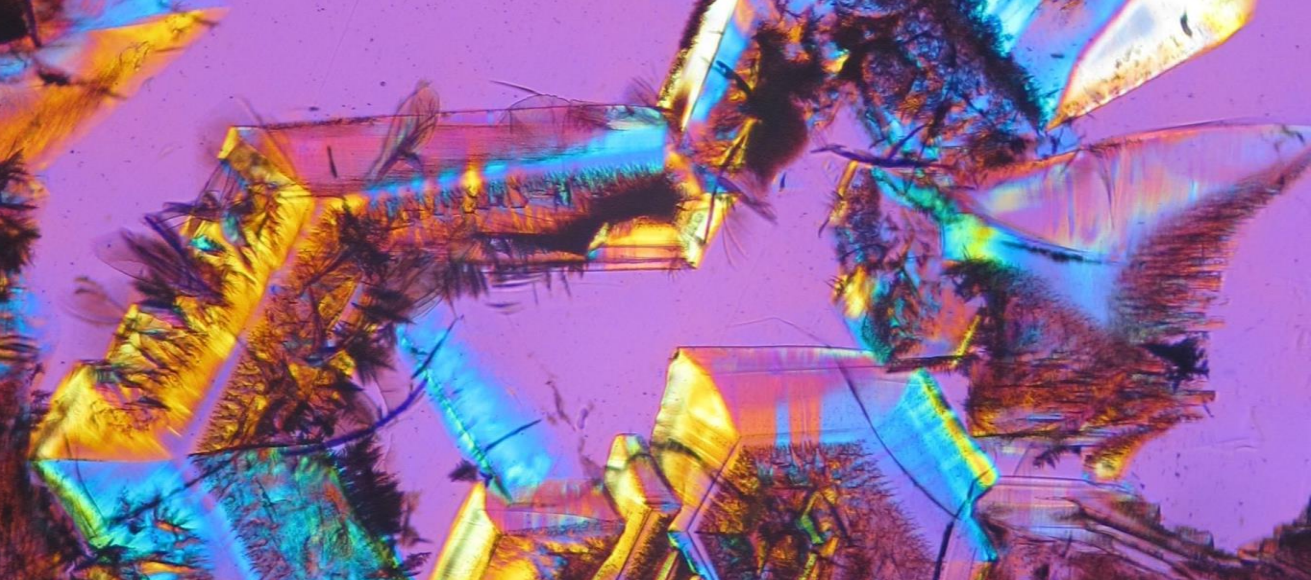
PONDĚLÍ 18. ČERVNA 2018

10:00 – 12:15 DOPOLEDNÍ ČÁST

- 10:00 – 10:15 **Aleš Helebrant a Lubomír Němec**
Přivítání účastníků a úvodní slovo
- 10:15 – 10:45 **Jaroslav Kutzendörfer, Jiří Hamáček**
Chemické složení žáromateriálů
- 10:45 – 11:15 **Jiří Hamáček, Jaroslav Kutzendörfer**
Základní vlastnosti žáromateriálů
- 11:15 – 11:45 **Jaroslav Kloužek:** Korozní testy
žáromateriálů
- 11:45 – 12:15 **Jiří Ullrich:** Studium bublin ve skle
pocházejících ze žáromateriálů
- 12:15 – 13:00 **Oběd**

13:00 – 17:00 ODPOLEDNÍ ČÁST

- 13:00 – 13:30 **Martina Ježíkova:** Identifikace
pevných vměstků ve skle
- 13:30 – 14:00 **Jiří Zajíc:** Koroze žáromateriálů při
elektrickém tavení skla
- 14:00 – 14:30 **Jiří Matěj:** Děje na styku elektricky
vodivých materiálů a skloviny
- 14.30 – 15:00 **Přestávka - coffee break**
- 15:00 – 17:00 **Diskuze, závěr a poděkování**
- Po ukončení semináře je možná individuální
konzultace.

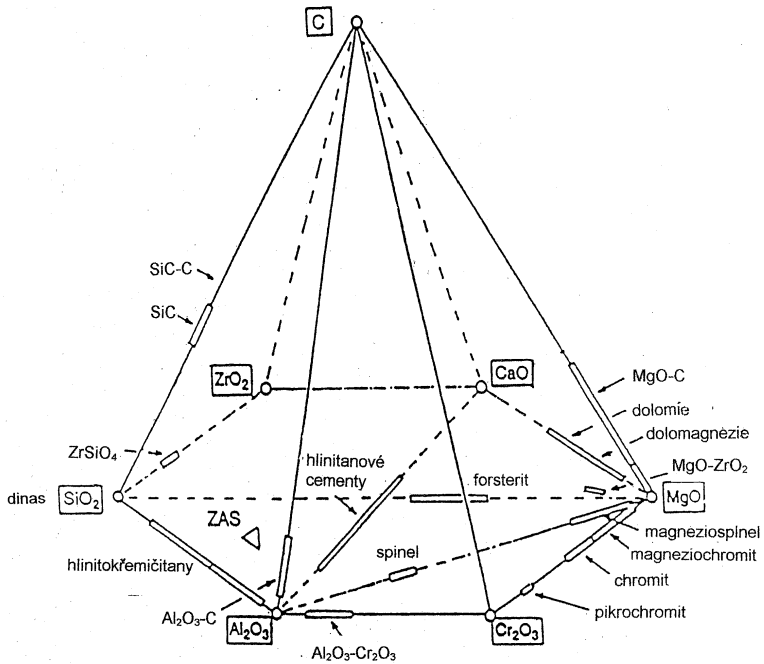


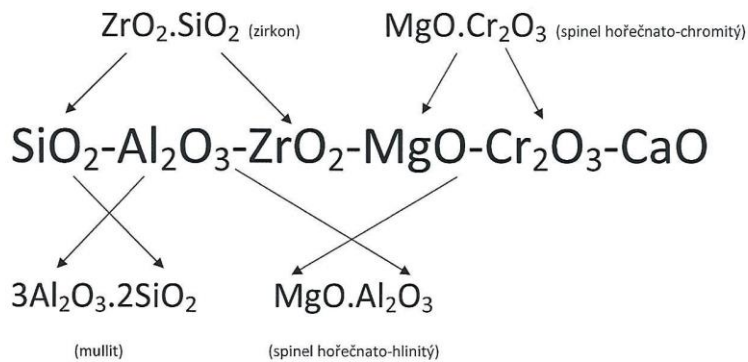
I. Chemické složení žárovzdorných materiálů

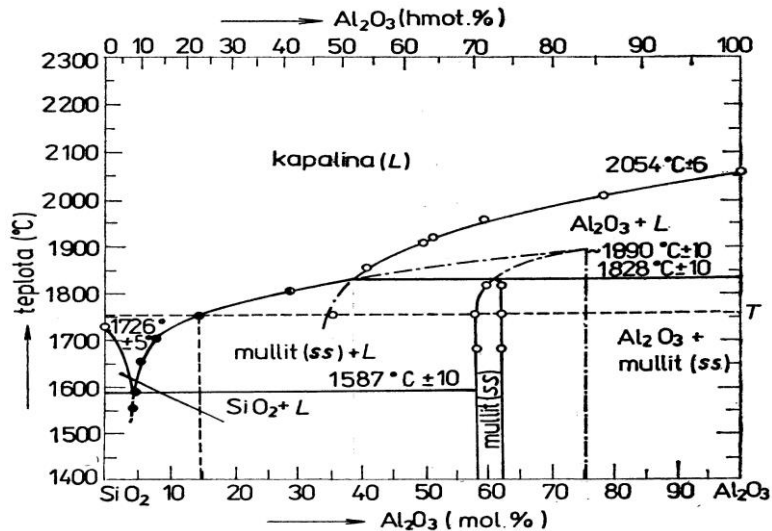
doc. Ing. Jaroslav Kutzendörfer, CSc.
a Ing. Jiří Hamáček

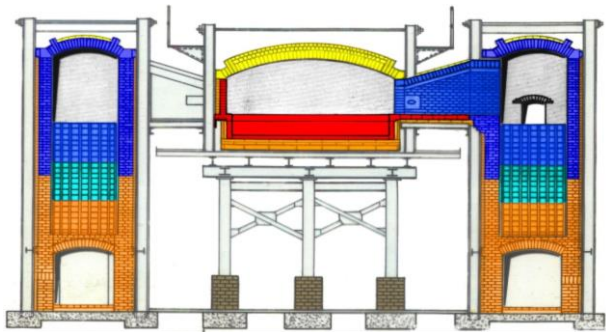
Chemické složení žárovzdorných materiálů

Jaroslav Kutzendörfer, Jiří Hamáček









Příčně plamenná regenerativní vana

Barva	Typ	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Alkalické oxidy	Objemová hmotnost [t/m ³]	Zdánlivá pórovitost
	TK-AZS_ZrO ₂ 33	49,7	33,0		15,3		2,0	3,70	1,0
	TK-AZS_ZrO ₂ 36	47,8	36,4		14,0		1,8	3,78	1,0
	TK-AZS_ZrO ₂ 40	45,8	39,5		12,9		1,8	3,94	1,0
	TK β-Al ₂ O ₃	93,3			0,3		6,4	3,12	4,0
	TK α-β-Al ₂ O ₃	94,5			0,8		4,7	3,40	2,0
	VYSOCE HLINITÉ	> 45,0			0,3-4,8		< 1,7	2,3-3,14	13 - 20
	DINAS	< 0,7			> 93,0		< 0,2	2,31-2,35	19,5 - 21,5
	ŠAMOT	30 ≤ Al ₂ O ₃ < 45			< 64			2,05-2,30	15-19
	MAGNEZIOVÉ				< 5	80-98		2,7	3-10
	CHROM.MAG.	4-15		5 - 50	< 6	30-80		3,0	11-22
	TK Cr ₂ O ₃ (82)-Al ₂ O ₃	13,7		82,2	0,8		3,3	4,56	5,0
	TK Cr ₂ O ₃ (27)-Al ₂ O ₃	58,6		27,1	1,6		12,7	3,83	4,0

Teploty tání vybraných oxidů

Oxid	Teplota tání °C	Oxid	Teplota tání °C
ThO ₂	3220	SrO	2430
HfO ₂	2860	Y ₂ O ₃	2410
MgO	2852	Cr ₂ O ₃	2265
UO ₂	2760	Al ₂ O ₃	2054
ZrO ₂	2700	BaO	1923
CaO	2625	TiO ₂	1842
CeO ₂	2600	SiO ₂	1726
BeO	2550		

*Základní vlastnosti žárovzdorných oxidů, jejich sloučenin
a neoxidických materiálů (vztaheny na bezpórovitý materiál)*

Vzorec	název	Bod tání [°C]	hustota [g.cm ⁻³]	poměrná délková teplotní rotažnost [%] (20-1000°C)	tepelná vodivost při 1000°C [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	střední měrná tepelná kapacita [J.g ⁻¹ .K ⁻¹] (20- 1000°C)
SiO ₂	β-křemen		2,65			
	crystalit	1726	2,29-2,32	1,0 - 1,4 ⁴⁾		1,15
	křem.sklo		2,20	0,06	4,5	
Al ₂ O ₃	korund	2054	3,99	0,8	9	1,1
MgO	periklas	2852	3,58	1,4	10	1,2
CaO		2625	3,32	1,3	9	0,95
ZrO ₂	baddeleyit	2700	5,56	0,8 ⁴⁾	2,1	0,7
Cr ₂ O ₃	eskolait	2265	5,22	0,75		0,75
3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	mullit	1840 ⁵⁾	3,16	0,45	5	1,1
2MgO.SiO ₂	forsterit	1890	3,21	1,10	3	1,05
ZrO ₂ .SiO ₂	zirkon	1775 ⁵⁾	4,60	0,45	4	0,75
MgO.Al ₂ O ₃	spinel	2135	3,58	0,85	7	1,1
MgO.Cr ₂ O ₃	micro- chromit	2350	4,42	0,70		0,9
CaO.Al ₂ O ₃		1600	2,98	0,76		
CaO.2Al ₂ O ₃		1750	2,91	0,62		

C	grafit, α -C	3600 ²⁾	2,26	0,3 - 0,5 ³⁾		1,5
	saze- amorfní		1,7 - 1,8	0,4		2
SiC		2300 ²⁾	3,21	0,5	26	1,1
Si ₃ N ₄		1900 ²⁾	3,18	0,27	20	0,7
B ₄ C		2450 ²⁾	2,51	0,44	16	0,9
BN		3000 ²⁾	2,25	0,37	20	0,8

¹⁾ inkongruentní bod tání ²⁾ v
redukční atmosféře ³⁾ silná
anizotropie ⁴⁾ anomálie teplotní
roztavnosti

ROZDĚLENÍ ŽÁROVZDORNÝCH VÝROBKŮ

1/ Rozdělení podle chemického složení

a/ Hlinitokřemičité výrobky

Hlinitokřemičité výrobky (*alumina-silica*), v nichž jsou hlavními složkami oxid hlinitý a oxid křemičitý, podle ČSN EN ISO 10081-1 se rozeznávají se tyto druhy hlinitokřemičitých výrobků:

- **vysocehlinité** – **HA** (*high alumina*) – sedm klasifikačních skupin s obsahem od 45 % až nad 98 % Al_2O_3 ,
- **šamotové** – **FC** (*fireclay*) – tři klasifikační skupiny s obsahem 30 až 45 % Al_2O_3 ,
- **kyselé šamotové** – **LF** (*low alumina fireclay*) – s obsahem 10 až 30 % Al_2O_3 a pod 85 % SiO_2 ,
- **křemičité** – **SS** (*siliceous*) – s obsahem 85 až 93 % SiO_2 a
- **dinasové** – **SL** (*silica*) – s obsahem nad 93 % SiO_2 .

b/ Zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zbytkového uhlíku

Tyto **zásadité výrobky** (*basic refractories*), v nichž hlavními složkami jsou oxid hořečnatý, oxid vápenatý a případně oxid chromitý, se třídí podle ČSN EN ISO 10081-2 na druhy výrobků a klasifikační skupiny podle obsahu MgO , případně podle obsahu CaO nebo Cr_2O_3 .

Rozeznávají se tyto druhy zásaditých výrobků:

- **magneziové** – **M** (*magnesia*) – tři klasifikační skupiny s obsahem od 80% až nad 98 % MgO ,
- **magnezio-vápenné** – **ML** (*magnesia lime*) – pět klasifikačních skupin s obsahem od 40 % až 90 % MgO a od 10 % až nad 50 % CaO ,
- **magnezio-dolomitové** – **x – MD** (*magnesia doloma*) – 4 klasifikační skupiny s obsahem od 40 až 90 % MgO a od 10% až nad 50 % CaO
- **dolomitové** – **D** (*doloma*) – s obsahem do 40 % MgO a nad 50 % CaO
- **vápenné** – **L** (*lime*) – s obsahem do 30 % MgO a nad 70 % CaO
- **magnezio-spinelové** – **MSp** (*magnesia spinel*) – sedm klasifikačních skupin s obsahem od 20 % MgO až nad 80 % MgO ,
- **forsteritové** – **F** (*forsterite*) – dvě klasifikační skupiny s obsahem od 40 % MgO až nad 50 % MgO ,
- **magnezio-chromité** – **MCr** (*magnesia chromite*) – šest klasifikačních skupin s obsahem od 30 % MgO až nad 80 % MgO ,
- **chromité** – **Cr** (*chromite*) – s obsahem pod 30 % MgO a nad 30 % Cr_2O_3
- **magnezio-zirkoničité** – **MZ** (*magnesia-zirconia*) – dvě klasifikační skupiny s obsahem od 70 % až nad 90 % MgO a až nad 20 % ZrO_2 ,
- **magnezio-zirkonitovo-křemičité** – **MZS** (*magnesia-zirconia-silica*) – s obsahem od 70% MgO až nad 90% MgO , s obsahem až nad 15 % ZrO_2 a do 5 % SiO_2 .

c/ Zásadité výrobky obsahující od 7 % do 30 % zbytkového uhlíku

Tyto **zásadité výrobky**, jejichž hlavními složkami jsou oxid hořečnatý, uhlík a případně oxid vápenatý, se třídí podle ČSN EN ISO 10081-3 na druhy a dále na klasifikační skupiny podle obsahu MgO, C a případně CaO.

Rozeznávají se tyto druhy zásaditých materiálů obsahujících uhlík:

- **magnezio-uhlíkové – MC** (*magnesia carbon*) – pět základních klasifikačních skupin s obsahem od 80 % MgO až nad 98 % MgO ve vyžíhaném stavu a další podskupiny podle obsahu uhlíku v karbonizovaných výrobcích od 7 do 30 %,
- **magnezio-dolomio-uhlíkové – MDC** (*magnesia doloma carbon*) – pět základních klasifikačních skupin s obsahem 40 až 90 % MgO a od 10 % CaO až nad 50 % CaO ve vyžíhaném stavu a další podskupiny podle obsahu uhlíku v karbonizovaných výrobcích od 7 do 30 %
- **dolomio-uhlíkové – DC** (*doloma carbon*) – obsahující ve vyžíhaném stavu pod 40 % MgO a nad 50 % CaO a jsou dále rozděleny na podskupiny podle obsahu uhlíku v karbonizovaných výrobcích od 7 do 30 %.

Speciální výrobky

Do skupiny **speciálních výrobků** se podle ČSN EN 12475-4 zařazují výrobky na bázi méně používaných oxidů a různě kombinované materiály obsahující oxidické i neoxidické složky.

Rozeznávají se tyto druhy speciálních žárovzdorných výrobků:

- **z oxidu hlinitého a chromitého – ACr** (*alumina-chromic oxide*) – čtyři klasifikační skupiny s obsahem od 50 % Al₂O₃ až nad 90 % Al₂O₃ a 5 až 50 % Cr₂O₃,
- **z oxidu chromitého – Cr** (*chromic oxide*) – dvě klasifikační skupiny s obsahem od 50 % Cr₂O₃ až nad 90 % Cr₂O₃ a 10 až 50 % Al₂O₃,
- **hlinito-chromito-zirkoničito-křemičité – ACrZS** (*alumina-chromic oxide-zirconia-silica*) – tři klasifikační skupiny s obsahem 10 až 80 % Cr₂O₃, 5 až 55 % Al₂O₃ a 10 až 50 % ZrO₂ + SiO₂,
- **zirkoničité – Z** (*zirconia*) – tři klasifikační skupiny s obsahem od 70 % ZrO₂ až nad 95 % ZrO₂,
- **zirkoničito-křemičité – ZS** (*zirconia-silica*) – tři klasifikační skupiny s obsahem 35 až 70 % ZrO₂ a 25 až 40 % SiO₂,
- **hlinito-zirkoničito-křemičité – AZS** (*alumina-zirconia-silica*) – čtyři klasifikační skupiny s obsahem 5 až 50 % ZrO₂, 30 až 95 % Al₂O₃ a 25 až 35 % SiO₂,
- **hlinito-uhlíkové – AC** (*alumina-carbon*) – 36 klasifikačních skupin s obsahem od 30 % Al₂O₃ až nad 90 % Al₂O₃ a od 1 do 30 % C,
- **hlinito-siliciumkarbido-uhlíkové – ASC** (*alumina-silicon carbide-carbon*) – 15 klasifikačních skupin s obsahem od 60 % Al₂O₃ až nad 80 % Al₂O₃, od 1 do 15 % SiC a od 1 do 25 % C,
- **siliciumkarbidové – SiC** (*silicon carbide*) – šest klasifikačních skupin s obsahem od 30 % SiC až nad 99 % SiC,
- **uhlíkové – C** (*carbon*) – čtyři klasifikační skupiny s obsahem od 60 % až nad 99 % C.

Pro některé speciální žárovzdorné materiály, jako jsou nitridy, boridy, karbidy (kromě SiC), spinely (kromě MgO.Cr₂O₃ a MgO.Al₂O₃) a další, se podrobnější klasifikační třídění nezavádí.

2/ Další způsoby rozdělení žárovzdorných výrobků

Kromě chemického složení jsou další hlediska, podle nichž se rozdělují žárovzdorné výrobky:

Důležitým dělením je na

- **hutné výrobky**, které se vyznačují skutečnou pórovitostí pod 45 % a
- **izolační výrobky** se skutečnou pórovitostí nad 45 %.

Další je dělení na

- **tvárové výrobky**, t.j. kusové výrobky, vyznačující se přesně definovaným tvarem a
- **netvarové materiály**, dodávané jako suché nebo předvlhčené směsi, z nichž se vytvoří žáromonolitická vyzdívka přímo na místě použití.

Základní literatura k temu:

1/ Refractories Handbook, Tokyo Japan 1998

2/ Feuerfestebau 3.ed. Vulkan Vrl., Essen 2002

3/ Staroň J. , Tomšů F.: Žiaruvzdorné materiály, Alfa 1993

4/ Skripta ŽM I 1992, VŠCHT Praha

Skripta ŽM II 1996, VŠCHT Praha

5/ Fröhlichová M. , Tatič M. : Žiaruvzdorné materiály v čiernej metalurgii, Košice 2012

Žárovzdorné materiály I-**Základní pojmy, rozdělení, vlastnosti** (Silikátová společnost ČR, Praha 2008)
Kutzendorfer J., Tomšů F.

Žárovzdorné materiály II-**Hlinitokřemičité materiály** (Silikátová společnost ČR, Praha 2010)
Lang K.

Žárovzdorné materiály III-**Bázické žiaruvzdorné materiály** (Silikátová společnost ČR, Praha 2010)
Palčo Š.

Žárovzdorné materiály IV-**Netvarové žárovzdorné materiály** (Silikátová společnost ČR, Praha 2009)
Tomšů F., Palčo Š.

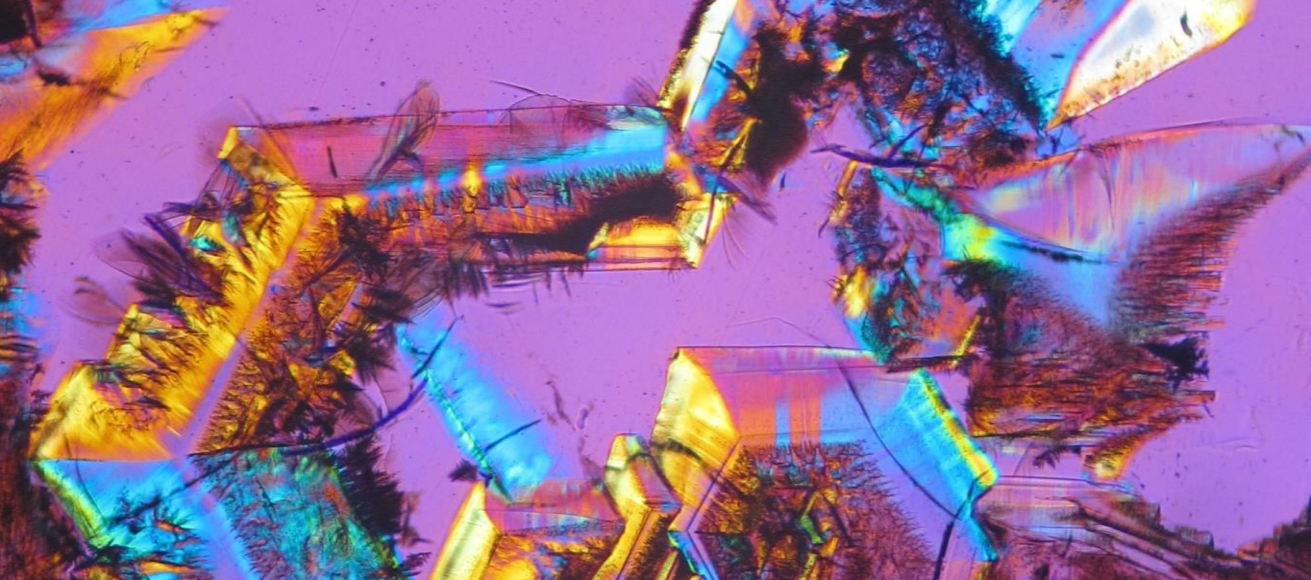
Žárovzdorné materiály V-**Vláknité materiály** (Silikátová společnost ČR, Praha 2009)
Kutzendorfer J.

Žárovzdorné materiály VI-**Tavené materiály pro sklářství** (Silikátová společnost ČR, Praha 2007)
Kutzendorfer J.

Žárovzdorné materiály VII-**Speciální žárovzdorné materiály** (Silikátová společnost ČR, Praha 2013)
Kutzendorfer J., Hamáček J., Hanykýř V., Kloužková A., Novotný F.

Žárovzdorné materiály VIII-**Použití žárovzdorných materiálů** (Silikátová společnost ČR, Praha 2016)
Henek M., Kutzendorfer J., Lang K., Palčo Š., Tomšů F.

Žárovzdorné materiály IX- **Fyzikální konstanty a jakostní parametry žárovzdorných materiálů**
(Silikátová společnost ČR, Praha 2013). Kotora J., Kutzendorfer J. , Palčo Š., Tomšů F.



II. Základní vlastnosti žárovzdorných materiálů

Ing. Jiří Hamáček a doc. Ing. Jaroslav
Kutzendörfer, CSc.

Základní vlastnosti žárovzdorných materiálů

(zaměřeno především na termomechanické vlastnosti)

Jiří Hamáček, Jaroslav Kutzendörfer

Osnova přednášky:

1/ Úvod

2/ Vlastnosti ŽM

a/ Kriteria hutnosti

b/ Mechanické vlastnosti

c/ Tepelné vlastnosti

d/ Odolnost proti korozi

e/ Elektrické vlastnosti

f/ Vlastnosti vláknitých ŽM

g/ Termomechanické (žárové) vlastnosti

3/ Závěr

4/ Literatura

1/ Úvod

Stanovení vlastností ŽM má dva základní cíle:

a/ Kontrola výrobního procesu a jakosti výrobků

- vstupní kontrola surovin
- kontrola polotovaru
- výstupní kontrola hotových výrobků
- sleduje se především KH, chemické složení, mechanické a termomechanické vlastnosti

b/ Určení vlastností nezbytných z hlediska použití

- tj. stanovení vlastností, které umožňují správné technické řešení žárovzdušné vyzdívky, provést tepelně technické výpočty
- je nutné stanovit i další vlastnosti, např. teplotní roztažnost, tepelnou vodivost, modul pružnosti atd.

-řada těchto metod zařazena do soustavy technických norem (zpravidla normy ČSN EN)

-další metody se sice osvědčily a používají se, ale nejsou součástí norem

2/ Vlastnosti ŽM

a/ Kriteria hutnosti

Stanovuje se:

- I. množství pórů
- II. velikost pórů
- III. spojitost pórů

I. Množství pórů:

ČSN EN 993-1 (princip nasycení kapalinou ve vakuu)

Objemová hmotnost (ρ_b) - poměr hmotnosti vysušeného pórovitého tělesa k jeho celkovému objemu (ρ), k objemu pevného materiálu včetně všech pórů, vyjádřený v $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ nebo v $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_{LQ}$$

Zdánlivá pórovitost (π_d) - poměr objemu všech otevřených pórů pórovitého tělesa k jeho celkovému objemu, vyjádřený v procentech celkového objemu. Otevřené jsou ty póry, do nichž při zkoušce vsákne sytící kapalina.

$$\pi_d = \frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_2} \cdot 100$$

Skutečná pórovitost (π_s) - poměr objemu všech otevřených a uzavřených pórů k jeho celkovému objemu, vyjádřený v procentech celkového objemu.

$$\pi_s = \frac{\rho_s - \rho_b}{\rho_s} \cdot 100$$

Nasákavost (NV) - poměr hmotnosti vody nasáklé vzorkem k hmotnosti vzorku, vyjádřený v procentech hmotnosti vysušeného vzorku. Nasákavost se v ČSN EN nezavádí, jen ve starších normách.

- m_1 je hmotnost vysušeného zkušební tělesa (g).
- m_2 zůstatková hmotnost zkušební tělesa ponořeného do kapaliny (g).
- m_3 hmotnost nasyceného zkušební tělesa (g).
- ρ_s hustota v $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
- ρ_{LQ} hustota sytící kapaliny ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Hustota (ρ_j) - poměr hmotnosti vysušeného tělesa k jeho skutečnému objemu (k objemu tuhé fáze v pórovitém tělese), tedy bez pórů, vyjádřený v $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ nebo v $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

ČSN EN 993-2 (princip kapalinová pyknometrická metoda, vzorek rozemlet pod 63 μm)

Hustota ρ_j v $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ se vypočítá podle vzorce

$$\rho_j = \frac{m_1}{m_3 + m_1 - m_2} \cdot \rho_{LQ}$$

- m_1 je hmotnost vzorku (g).
- m_2 hmotnost pyknometru naplněného vzorkem a kapalinou (g).
- m_3 hmotnost pyknometru naplněného použitou kapalinou (g).
- ρ_{LQ} hustota použité kapaliny ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

II. Velikost pórů:

- má značný význam při zkoumání procesu koroze taveninami a odolnosti proti náhlým změnám teplot
- např. metoda rtuťové porozimetrie-není normalizována

III. Spojitost pórů:

- hodnocení vzájemného propojení pórů
- stanovuje se tzv. propustnost pro plyny-podle ČSN EN 993-4
- tj. vlastnost materiálu umožňující plynu proudit při existenci tlakového rozdílu
- má význam při hodnocení prodyšných tvarovek, v mutích na oddělení dvou prostorů, při posuzování materiálu z hlediska koroze taveninami

b/ Mechanické vlastnosti

- nejčastěji tlakové a ohybové zkoušky při teplotě místnosti
- nutné určité hodnoty min. pevnosti výrobku pro stabilitu „studených“ částí vyzdívků
- nemají ale takovou důležitost jako vlastnosti termomechanické
- fyzikálně mechanický charakter testů

I. Pevnost v tlaku za studena

- nejdůležitější zkouška, měří se po vysušení a po výpalu
- max. zatížení na jednotku plochy, kterému odolá ŽM bez porušení

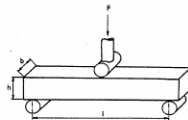
$$\sigma = \frac{F_{\max}}{A_0} \quad (\text{N}\cdot\text{mm}^{-2})$$

- stanovuje se podle normy ČSN EN 993-5 na zkušebních válcích o průměru 50 mm a výšce 50 mm
- pevnosti v tlaku ŽM pro jednotlivé druhy předepsány v technických podmínkách

II. Pevnost v ohybu při teplotě místnosti

- pevnost v ohybu je definována jako největší napětí, kterému odolá zkušební hranol při trojbodovém uspořádání-viz obr.1
- stanovuje se podle normy ČSN EN 993-6
- rychlost zatěžování 0,15 N·mm⁻²·s⁻¹

Obr. 1: Uložení tělesa při stanovení pevnosti v ohybu



- pevnost v ohybu je poměr ohybového momentu v okamžiku lomu (M_{\max}) a průřezového modulu v ohybu (W).

$$\sigma_F = \frac{M_{\max}}{W} = \frac{3}{2} \cdot \frac{F_{\max} \cdot L_2}{b \cdot h^2} \quad (\text{N}\cdot\text{mm}^{-2})$$

kde F_{\max} je zatížení v okamžiku lomu (N),

L_2 vzdálenost podpěr (mm),

b šířka zkušebního tělesa (mm),

h výška zkušebního tělesa (mm).

III. Pevnost v krutu (torzi), pevnost v tahu a pevnost v příčném tahu

- další, ale méně časté pevnostní zkoušky ŽM
- nejsou normovány

IV. Modul pružnosti (při teplotě místnosti)

- patří k důležitým materiálovým konstantám ZM

- jeho znalost je potřebná při výpočtech konstrukcí žárovzdušných vyzdívek, při výpočtech **přípustných rychlostí ohřevu a chlazení vyzdívek**

- při výpočtech odolnosti proti náhlým změnám teploty a při nedestruktivní kontrole jakosti žárovzdušných výrobků.

- modul pružnosti žárovzdušných výrobků lze stanovit dynamickými nebo statickými metodami

- **Dynamické metody** se zakládají na měření rychlosti šíření vlnění měřeným tělesem nebo na měření rezonanční frekvence rozkmitaného tělesa-norma ČSN EN ISO 12680-1

- **Statické metody** stanovení modulu pružnosti jsou založeny na měření závislosti napětí (σ) a deformace (ϵ).

- lze využít zkoušku stanovení pevnosti v ohybu, modul pružnosti se vyhodnocuje z lineární části křivky

- výpočet vychází z předpokladu, že zkoušený materiál se chová pružně

- při třibodových ohybových zkouškách se používá vztah

$$E_{\text{stav}} = \frac{F \cdot l^3}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot \epsilon} \quad (\text{N.mm}^{-2})$$

kde F je působící síla (N),

l vzdálenost podpěr (mm),

b šířka průřezu tělesa (mm),

h výška průřezu tělesa (mm),

ϵ průhyb tělesa při působení síly F (mm).

- statické moduly pružnosti jsou většinou nižší ve srovnání s hodnotami modulů zjištěných dynamickými postupy, při kterých se nepružné deformace pro krátkost času měření nestačí projevit.

- použití dynamických modulů pružnosti se doporučuje při výpočtech odolnosti proti náhlým změnám teploty a při nedestruktivní kontrole jakosti výrobků

- statické moduly pružnosti se doporučují při výpočtech tepelných napětí ve výrobcích nebo ve vyzdívkách při jejich ohřevu nebo chlazení

V. Otěruvzdornost

- metoda stanovení je popsána v ČSN EN 993-20

- podstatou této empirické zkoušky je měření úbytku objemu v cm^3 zkušebního tělesa, na jehož povrch bylo přes dýzu tlakem 450 kPa nastříkáno 1000 g tříděného karbidu křemíku o zrnitosti 0,3 až 0,85 mm.

- znalost otěruvzdornosti se požaduje zejména při hodnocení žárovzdušných výrobků, které jsou při použití vystaveny působení velkou rychlostí proudícího media, například v kotlicích nebo v hořácích

c/ Tepelné vlastnosti

-vlastnosti ŽM ovlivněné působením tepla/teploty, ale bez působení vnějších sil vyvolávajících v ŽM napětí

-význam pro výpočet ztrát tepla vyzdívkou pece (kontinuální pece), odolnosti proti náhlým změnám teploty, akumulace tepla vyzdívkou pece atd.

I. Měrná tepelná vodivost

-měrná tepelná vodivost λ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) je definovaná jako hustota tepelného toku při daném teplotním gradientu

-tato jednotka představuje množství tepla Q v joulech (J), které přejde za časovou jednotku (s) jednotkovou vrstvou materiálu (m) s jednotkovým průřezem (m^2) při jednotkovém rozdílu teplot (K), je dána přestupem tepla

a) vedením pevnou fází λ_G

b) vedením, event. prouděním plynnou fází λ_D

c) radiací λ_R ,

tedy

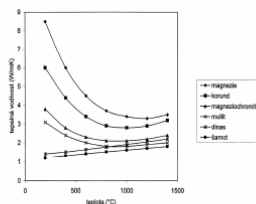
$$\lambda = \lambda_G + \lambda_D + \lambda_R.$$

-závisí na teplotě, objemové hmotnosti, resp. pórovitosti, velikosti pórů, na chemickém a mineralogickém složení, struktuře tuhé fáze a textuře a na plynné fázi zaplňující pory, popřípadě na dalších faktorech-obr.2

-tepelná vodivost většiny čistých bezpórovitých krystalických fází zajišťujících přenos tepla vedením (λ_G) se zvyšováním teploty klesá, naopak tomu tepelná vodivost amorfních a sklovitých fází s teplotou stoupá

-přenos tepla λ_R roste obvykle až se čtvrtou mocninou teploty, jak vyplývá ze zákona o přenosu tepla radiací

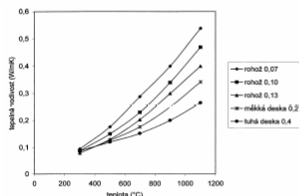
Obr. 2: Tepelná vodivost základních druhů hutných žárovdorných materiálů-závislost na teplotě



- vzrůst měrné tepelné vodivosti λ s teplotou se projevuje u tvarových tepelně-izolačních materiálů a obzvláště u vláknitých materiálů-viz obr. 3

- čím je vyšší teplota, tím je vhodnější tepelně-izolační materiál s vyšší objemovou hmotností

Obr. 3: Tepelná vodivost vláknitých hlinitokřemičitých materiálů (45 % Al_2O_3)



Metody stanovení tepelné vodivosti

-stacionární (měření probíhá při konstantním tepelném toku)

-nestacionární (tepelný tok se mění s časem)

a) Metoda topného drátu (*hot-wire method*) je absolutní nestacionární metoda používaná ve dvou alternativách:

- metoda měřicího kříže podle ČSN EN 993-14, vhodná na měření tepelné vodivosti do cca $2 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$,
- metoda paralelního drátu podle ČSN EN 993-15, vhodná na měření tepelné vodivosti do cca $25 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.

-při obou alternativních postupech se zkušební celek ohřeje v laboratorní peci na zvolenou zkušební teplotu a udržuje se při této teplotě, potom se zkušební celek místně zahřívá lineárním tepelným vodičem (topným drátem) vloženým mezi dvě zkušební tělesa a připojeným na zdroj elektrického proudu se známým konstantním výkonem

-při použití metody měřicího kříže se tepelná vodivost vypočítá ze známého příkonu do topného drátu a nárůstu jeho teploty v závislosti na čase, při použití metody paralelního drátu se tepelná vodivost vypočítá ze známého příkonu topného drátu a ze změny teploty v určité vzdálenosti od tohoto tepelného zdroje

-při zkoušce se nejprve přesně vyrovná zvolená teplota ve zkušební soustavě, potom se zapojí konstantní příkon na topný drát a přesně se měří změna teploty v závislosti na čase

b) Kalorimetrické metody jsou absolutní, stacionární metody, podle normy ASTM C 201-86

-kalorimetrická metoda je předepsána na měření tepelné vodivosti vláknitých keramických výrobků

II. Měrná teplo (specifická tepelná kapacita)

- měrné teplo ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$) je definováno jako množství tepla potřebné na ohřátí hmotnostní jednotky materiálu o jednotku teplotního rozdílu

-měrné teplo se stanovuje kalorimetrickými metodami, to znamená měřením množství tepla při ochlazení vzorku v určitých teplotním rozmezí

-znalost měrného tepla žárovzdorných materiálů je potřebná při výpočtech množství tepla akumulovaného ve vyzdívkách (periodické pece) a při výpočtech nestacionárního přestupu tepla žárovzdornými vyzdívkami

- měrné teplo základních fází v žárovzdorných materiálech se pohybuje převážně v rozmezí 0,85-1,25 (pro systém $Al_2O_3-SiO_2$), s teplotou většinou c lineárně roste-viz Tab.I

Tab I: Měrné teplo základních fází v ŽM

teplota, °C	200	400	600	800	1000	1200	1400
	střední měrné teplo mezi 0 °C a teplotou °C						
SiO ₂ – křemen	0,86	0,94	1,07	1,09	1,11	-	-
SiO ₂ – cristobalit	0,88	1,01	1,06	1,10	1,03	1,15	1,16
SiO ₂ – sklovina	0,84	0,93	1,00	1,05	1,08	1,10	1,13
Al ₂ O ₃ – korund	0,88	0,97	1,04	1,07	1,10	1,12	1,16
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ – mullit	0,89	0,95	0,98	1,01	1,03	1,05	1,06
MgO – periklas	1,01	1,06	1,11	1,14	1,17	1,19	1,21
MgO·Al ₂ O ₃ – spinel	0,98	1,01	1,06	1,08	1,09	-	-
2MgO·SiO ₂ – forsterit	0,92	1,00	1,05	1,09	1,12	1,15	1,18
ZrO ₂ – baddeleyit	0,49	0,52	0,56	0,61	0,66	0,70	0,73
ZrO ₂ ·SiO ₂ - zirkon	0,60	0,65	0,69	0,71	0,73	0,75	0,76

III. Teplotní vodivost

-znalost teplotní vodivosti žárovzdorných materiálů je potřebná při výpočtech množství tepla akumulovaného ve vyzdívkách a při výpočtech nestacionárního přestupu tepla žárovzdornými vyzdívkami

-teplotní vodivost charakterizuje rychlost šíření teplotního pole tuhými látkami, teplotní vodivost (a) lze vypočítat z tepelné vodivosti (λ), objemové hmotnosti (ρ_s) a měrného tepla (c) podle vzorce

$$a = \frac{\lambda}{\rho_s \cdot c} \quad (m^2 \cdot s^{-1})$$

-je přímo úměrná měrné tepelné vodivosti a nepřímo úměrná objemové hmotnosti a měrnému teple

-z přímých postupů vhodných na měření teplotní vodivosti při vyšších teplotách se uplatňuje impulzní laserová metoda

-postup uvedený v normě EN 821-2 pro zkoušení výrobků jemné keramiky je s ohledem na malé rozměry vzorku vhodný na měření teplotní vodivosti homogenních ŽM

-při znalosti teplotní vodivosti, objemové hmotnosti a měrného tepla lze podle výše uvedeného vzorce zpětně vypočítat tepelnou vodivost

d/ Odolnost proti korozi

-metody stanovení odolnosti žárovzdorných materiálů proti korozi taveninami nejsou normalizovány

- v rámci evropských norem byla vypracována technická specifikace, převzatá překladem do soustavy ČSN

-popsány čtyři zkušební postupy

-předmětem přednášky doc. J. Kloužka

materiálů charakteru polovodičů může však být podstatně nižší (SnO₂ s přísadami řádově desítky až desítky Ω.m)

-se zvyšující se teplotou elektrický odpor těchto materiálů rychle klesá, např. podle vztahu

$$\log \rho = a + b/T$$

kde ρ - měrný odpor

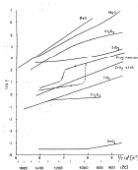
T - absolutní teplota

a, b - konstanty

-elektrická vodivost žárovzdorných materiálů je podmíněna obecně přítomností defektů v krystalové mřížce nebo přítomností taveniny resp. skelné fáze, případně se uplatní oba tyto faktory

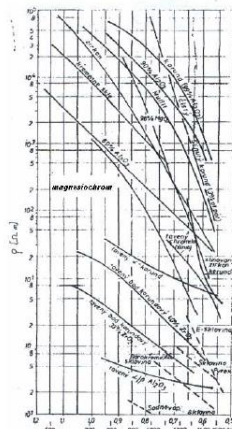
-hodnoty měrných elektrických odporů základních druhů žárovzdorných oxidů a materiálů jsou uvedeny na následujících obr. 4, 5

Obr. 4: Měrný elektrický odpor základních druhů žárovzdorných oxidů



-nejvyšší hodnoty měrných odporů mají oxidy s vysokým bodem tání, tj. nad 2 000 °C, jako je BeO, MgO a Al₂O₃, nižší pak oxidy s nižším bodem tání, jako je SiO₂ a TiO₂.

-z tohoto pravidla se vymyká ZrO₂, zřejmě v důsledku své kyslíkové iontové vodivosti



Obr. 5: Elektrický odpor průmyslově vyráběných a běžně používaných žárovzdorných materiálů

- relativně velký rozptyl výsledků u jednotlivých typů materiálů

-žárovzdorné materiály připravené klasickou keramickou cestou mají obvykle vyšší měrný odpor než materiály tavené, zvláště tavené baddeleytokorundové materiály, obsahující relativně značný podíl skelné fáze, mají měrný odpor nízký

-tavený chromito-hlinitý a tavený korundový materiál má hodnoty srovnatelné především s magnéziochromitem, je to pravděpodobně dáno dobrým zkrystalováním a přítomností poměrně malého množství nespojitě skelné fáze

-o řád nižší hodnoty mají tavené baddeleytokorundové kameny obsahující již spojitou skelnou fázi, jejich vodivost je závislá právě na obsahu skelné fáze, skupinou s nejnižším odporem jsou tavené materiály obsahující β -Al₂O₃, kde alkalická složka je silně pohyblivá a způsobuje již zmíněnou vodivost

-elektrické vlastnosti žárovzdorných materiálů- konkrétně měrný elektrický odpor jsou důležité především tam, kde se používá k vytápění agregátů elektrického proudu, je snaha, aby svod přes vyzduku byl co nejmenší, tedy odpor materiálu velmi vysoký

-metody stanovení měrného elektrického odporu ŽM nejsou normovány

d/ Odolnost proti korozi

e/ Elektrické vlastnosti

-předmětem přednášky Ing. J. Matěje

-na jedné straně jsou požadovány materiály s nízkým elektrickým odporem, naopak na druhé straně je nutné, aby materiály vyzdívek měly odpor co největší.

Měrný elektrický odpor (ρ , m)

-definován jako odpor krychle o hraně 1 m

- žárovzdorné materiály jsou za pokojové teploty velmi dobrými izolanty, v některých případech mohou mít též vlastnosti polovodičů

-měrný elektrický odpor za normálních teplot se u nich pohybuje řádově mezi $10^8 \cdot 10^{18} \Omega \cdot m$, u materiálů charakteru polovodičů může však být podstatně nižší (SnO_2 s přísadami řádově desítky až desítky $\Omega \cdot m$)

-se zvyšující se teplotou elektrický odpor těchto materiálů rychle klesá, např. podle vztahu

$$\log \rho = a + b/T$$

kde ρ - měrný odpor

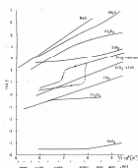
T - absolutní teplota

a, b - konstanty

-elektrická vodivost žárovzdorných materiálů je podmíněna obecně přítomností defektů v krystalové mřížce nebo přítomností taveniny resp. skelné fáze, případně se uplatní oba tyto faktory

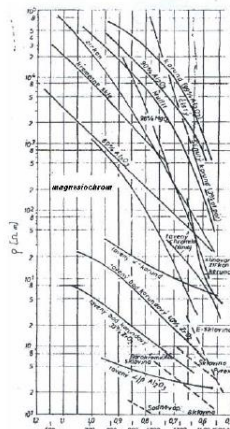
-hodnoty měrných elektrických odporů základních druhů žárovzdorných oxidů a materiálů jsou uvedeny na následujících obr. 4, 5

Obr. 4: Měrný elektrický odpor základních druhů žárovzdorných oxidů



-nejvyšší hodnoty měrných odporů mají oxidy s vysokým bodem tání, tj. nad 2 000 °C, jako je BeO , MgO a Al_2O_3 , nižší pak oxidy s nižším bodem tání, jako je SiO_2 a TiO_2 .

-z tohoto pravidla se vymyká ZrO_2 , zřejmě v důsledku své kyslíkové iontové vodivosti



Obr. 5: Elektrický odpor průmyslově vyráběných a běžně používaných žárovzdorných materiálů

- relativně velký rozptyl výsledků u jednotlivých typů materiálů

-žárovzdorné materiály připravené klasickou keramickou cestou mají obvykle vyšší měrný odpor než materiály tavené, zvláště tavené baddeleyitokorundové materiály, obsahující relativně značný podíl skelné fáze, mají měrný odpor nízký

-tavený chromito-hlinitý a tavený korundový materiál má hodnoty srovnatelné především s magnéziochromitem, je to pravděpodobně dáno dobrým zkrystalováním a přítomností poměrně malého množství nespojitě skelné fáze

-o řád nižší hodnoty mají tavené baddeleyitokorundové kameny obsahující již spouštitou skelnou fázi, jejich vodivost je závislá právě na obsahu skelné fáze, skupinou s nejnižším odporem jsou tavené materiály obsahující $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, kde alkalická složka je silně pohyblivá a způsobuje již zmíněnou vodivost

-elektrické vlastnosti žárovzdorných materiálů - konkrétně měrný elektrický odpor jsou důležité především tam, kde se používá k vytápění agregátů elektrického proudu, je snaha, aby svod přes vyzdívkou byl co nejmenší, tedy odpor materiálu velmi vysoký

-metody stanovení měrného elektrického odporu ŽM nejsou normovány

f/ Vlastnosti vláknitých žárovzdorných materiálů

-podle ČSN P ENV 1094-7 (72 6080) se u vláknitých materiálů zkouší tyto vlastnosti:

Stanovení tloušťky

-tloušťka se stanovuje při zatížení výrobku kovovým kotoučem tlakem podle jmenovité objemové hmotnosti

Stanovení objemové hmotnosti

-objemová hmotnost se vypočítá z hmotnosti výrobku a jeho objemu, který se stanoví z geometrických rozměrů, přičemž se použije stanovená tloušťka

Stanovení vratné deformace

-vratná deformace je schopnost keramických vláknitých materiálů relaxovat po stlačení na 50 % tloušťky.

Stanovení trvalých délkových změn v žáru

-trvalé délkové změny v žáru se stanovují na zkušebních tělesech 100 mm x 100 mm x jmenovitá tloušťka, na úhlopříčkových horní plochy se zapíchnou ve vzdálenosti 10 mm až 15 mm od hran čtyři značky z platinových drátů tak, aby jejich vzájemná vzdálenost byla přibližně 75 mm

-měří se vzdálenosti značek před zkouškou a po teplotní expozici

Stanovení tepelné vodivosti

-ke zjištění tepelné vodivosti v určitém směru je nutné, aby měření probíhala při jednosměrném tepelném toku-tuto podmínku splňuje kalorimetrická metoda

Stanovení pevnosti v tahu

Stanovení obsahu granátů

- granáté, tj. nerozvlákněné částice, normou definované velikosti nad 75 μm, tvoří ve vláknitém materiálu balast, zvyšují jeho tepelnou vodivost

g/ Termomechanické (žárové) vlastnosti

-poměrně nové metody zkoušení ŽM

-při teplotách použití lze objektivněji odhadnout chování ŽM při aplikaci

-účelem je přiblížit zkušební metody co nejvíce poměrům, za kterých jsou ŽM v praxi namáhány (vysoká teplota+vnější síly)

-působí-li tyto vlivy dlouhodobě, podléhají staviva deformacím

-tyto metody slouží k určení deformací ŽM v závislosti na teplotě, napětí a času

- vysokých termomechanických parametrů ŽM lze dosáhnout pouze při použití velmi čistých surovin s co nejnižším obsahem složek přispívajících ke vzniku taveniny

I. Rozměrové změny vzorků při zahřívání

-vratné-probíhají v důsledku teplotní roztažnost a vratných fázových přeměn

-nevratné-v důsledku slinování a nevratných fázových přeměn

a/ Lineární střední koeficient teplotní roztažnosti

-zjišťuje se metodami založenými na měření změny délky zkušebního tělesa při jeho rovnoměrném zahřívání (dilatometrické metody), stanovuje se:

a) lineární střední koeficient teplotní roztažnosti α_{t_1,t_2} definovaný jako změna jednotky délky tělesa (ΔL) vztažená na původní délku (L_0) při změně teploty o 1 °C v daném teplotním rozmezí

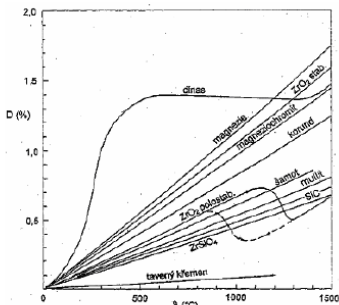
$$\alpha_{t_1,t_2} = \frac{\Delta L}{L_0 (t_2 - t_1)} \quad (K^{-1})$$

b) poměrná délková teplotní roztažnost (D_{t_1,t_2}) vyjadřující v procentech poměrnou změnu délky zkušebního tělesa (ΔL) k původní délce (L_0) při jeho zahřívání v daném rozmezí teplot

$$D_{t_1,t_2} = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100 \quad (\%)$$

-Metoda popsána v normě ČSN EN 993-19: stanovuje se na válečcích o průměru 50 mm, výšce 50 mm a s otvorem v ose o průměru 12 - 13 mm, vysušené a změněné těleso se umístí v peci mezi dvě korundové podložky, které se přitlačují silou vyvolávající napětí 0,01 MPa, těleso se vyhřívá rychlostí 2,5 °C.min⁻¹ a diferenční měřicí soustavou se měří změna délky zkušebního tělesa v závislosti na teplotě

Obr. 6: Teplotní roztažnost základních druhů žárovzdomných výrobků



▪ znalost KTR důležitá při konstruování žárovzdomných vyzdívek z hlediska dimenzování dilatačních spár-obr.6

-výpočtech napětového a deformačního stavu vyzdívek

-důležitý parametr při posuzování odolnosti proti náhlým změnám teploty

b/ Stanovení trvalých délkových změn v žáru

-od ŽM se vyžaduje co největší rozměrová stálost při vysokých teplotách

-ale i vypálené výrobky mají tendenci vlivem slinování nebo fázových přeměn ke smrštění nebo nárůstu

-rozměrová stálost hutných žárovzdomných výrobků při působení vysokých teplot bez mechanického namáhání se kontroluje stanovením trvalých délkových změn v žáru podle ČSN EN 993-10

-podstatou všech uvedených zkušebních postupů je vyhřátí vysušených a změřených zkušebních těles předepsaným postupem v peci s oxidační atmosférou na definovanou teplotu s definovanou výdrží-5 h, po zchlazení a opětovném změření se vypočítají trvalé změny jako smrštění (-), nebo jako nárůst (+)

-trvalé rozměrové změny se vyhodnotí jako změny délkové (ΔL) v procentech původní délky (L_0) tj. $100 \cdot \Delta L / L_0$

-Znalost trvalých změn v žáru je potřebná při konstruování žárovzdomných vyzdívek a odhadu maximálních přípustných teplot použitelnosti ŽM, při dodatečném nárůstu na dimenzování dilatačních spár

II. Žárovzdomnost

-žárovzdomnost podle ČSN EN 993-12 se stanovuje na základě žároměrné shody zkušebních a referenčních žároměrek

-referenční žároměrky mají podle tvar komolých trojbokých jehlanů o výšce 30 mm, s hranami dolní základny 8 - 9 mm a horní základny přibližně 2 mm.

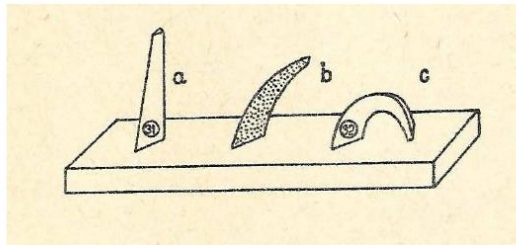
-žároměrky se zahřívají předepsanou rychlostí až na teplotu, při které se ohnou, žároměrná deformace se dosáhne tehdy, když se žároměrka ohne tak, že se vrcholem dotkne vodorovné podložky, k níž je přitmělena-viz obr.7

-žárovzdomnost se stanovuje porovnávacím způsobem, to znamená, že se současně ohřívají žároměrná a referenční žároměrky a zjišťuje se žároměrná shoda, čili shodná žároměrná deformace zkušební a referenční žároměrky se známou teplotou žároměrné deformace

-žárovzdomnost zkušebních žároměrek se vyjadřuje číslem referenční žároměrky se shodnou žároměrnou deformací, číslo referenční žároměrky odpovídá teplotě její žároměrné deformace dělené deseti (např. žároměrka č. 158 má teplotu žároměrné deformace 1580 °C).

-podle žárovzdomnosti nelze posuzovat teplotu použitelnosti žárovzdomných materiálů, která je vždy podstatně nižší

-hranice žárovzdomnosti je žároměrka 150, tj. 1500 °C



Obr. 7: Stanovení žárovzdomnosti

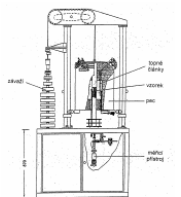
-žárovzdomnost vzorku 31/32, resp. 169/171 (podle staré stupnice, 31-1690 °C, 32-1710 °C)-žároměrná shoda vzorku spadá mezi dvě standardní Segerovy žároměrky 31 a 32

III. Únosnost v žáru

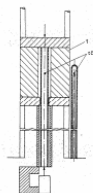
- základní zkušební postup hodnocení jakosti žárovzdorných materiálů

- únosnost v žáru (*RUL*) je konvenční zkouška, při níž se měří deformace žárovzdorného výrobku vystaveného konstantnímu tlakovému zatížení při stoupající teplotě-podle ČSN EN 993-8

- válcovité zkušební těleso ($\phi = 50$ mm, $v = 50$ mm a otvorem v ose $\phi = 12-13$ mm) se zatíží konstantním tlakem (tuhé tvarové výrobky $0,2 \text{ N.mm}^{-2}$ -40 kg, izolační výrobky $0,05 \text{ N.mm}^{-2}$ -10 kg) a zahřívá se předepsanou rychlostí (4,5 - 5,5°C/min) až do předepsané deformace nebo porušení, zaznamenává se deformace v závislosti na zvyšující se teplotě, stanovují se deformace 0,5 %, 1 %, 2 % a 5 % počáteční výšky zkušební tělesa a tomu odpovídající teploty se označují $T_{0,5}$, T_1 , T_2 a T_5



Obr. 8: Pec na stanovení RUL



Obr. 9: Uložení vzorku a termočlánků

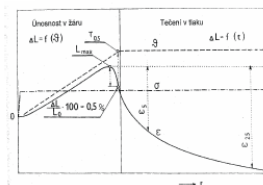
- přístroj, který se skládá z vertikální elektrické trubkové pece, zatěžovacího mechanismu, zařízení na měření a registraci deformace, zařízení na měření a registraci teploty termočlánky a z programového regulátoru teploty-viz obr.8 a 9

-zabroušené zkušební těleso se ve středu pece vkládá mezi dvě podložky, které jsou obvykle ze slinutého, rekrystalizovaného korundu, na podložky dosedají tlakové korundové trubice

-v geometrickém středu zkušební tělesa je vložen termočlánek na měření teploty, druhý termočlánek umístěný na vnější straně tělesa a slouží k regulaci teploty

-délkové změny zkušební tělesa se snímají korundovými trubicemi, z nichž jedna dosedá na horní a druhá na dolní podložku, trubice, které se nesmějí při zkoušce deformovat, přenesší změnu díky na indikátor délkových změn - obvykle indukční snímač - spojený s registračním přístrojem

-soustava na měření délkových změn se kalibruje pomocí tělesa o známé teplotní roztažnosti, zkoušky se provádějí v definované atmosféře, kterou je obvykle vzduch, ochranná atmosféra (například argon) se používá při zkouškách materiálů obsahujících oxidující složky, na příklad grafit



Obr. 10: Vyhodnocení zkoušky únosnosti v žáru a tečení v tlaku

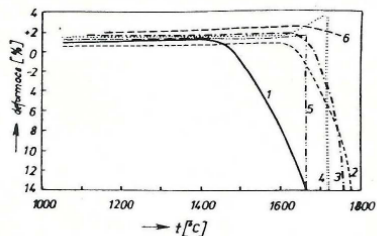
-průběh zkoušky stanovení únosnosti v žáru je znázorněn na obr.10 vlevo -těleso se zatíží a vyhřívá rychlostí 5°C/min na stanovenou teplotu, která se p otom udržuje konstantní po celou dobu zkoušky, současně se registruje změna výšky tělesa, která se koriguje o teplotní roztažnost měřící soustavy, zjištěnou při kalibraci

-výsledky se vyčísľují z křivky závislosti změny výšky zkušební tělesa (ΔL) na teplotě (t) a době výdrže (f), zjistí se maximální prodloužení tělesa (ΔL_{max}), teplota $T_{0,5}$ při které se výška tělesa zmenšila o $\Delta L = 0,5 \%$ a změny výšky tělesa v průběhu výdrže teploty po různých časech výdrže (ϵ, t)

-křivka únosnosti v žáru a hodnoty $t_{0,5}$ bývá charakteristická pro jednotlivé ŽM-viz tab II. a obr.11

Tab. II: $t_{0,5}$ příklady-při zatížení 0,2 N/mm²

Materiál	$T_{0,5}$ °C
Dinas	1650
Šamot se 45% Al_2O_3	1470
Šamot se 39% Al_2O_3	1360
Šamot se 35% Al_2O_3	1230
Andalusit s 53% Al_2O_3	1500
Bauxit se 60% Al_2O_3	1320
Korund se 60% Al_2O_3	1420
Mullit se 72% Al_2O_3	1650
Bauxit s 80% Al_2O_3	1500
Korund-Mullit s 90% Al_2O_3	1640
Chemicky vázaný Korund	1650
Korund s 99% Al_2O_3	>1700
Alumina-Zirkon se 70% Al_2O_3	1680
Tavené	>1700
Magnesia s obsahem železa	1500
Magnesia s nízkým obsahem železa	1680
Vysoce jakostní Magnesia	1700
Dolomit	1350



1-šamot, 2-silimanit, 3-chrommagnezit, 4-dinas sklařský, 5-dinas koksárenský, 6-magnezitchrom

Obr. 11: Křivky RUL pro běžné ŽM

-na t_{04} má vliv t.t. základní krystalické látky-nejvyšší teploty deformace mají jednosložkové krystalické látky

-příměsi tvořící ve výrobku seknou fázi nebo lehce tavitelné minerály snižují t_{04}

-srůstání a prorůstání základní vysoce žárovzdorné krystalické fáze tuto teplotu zvyšuje

-dodatečné smrštění vzniklé nedostatečnou teplotou výpalu snižuje teploty počátku deformace

-RUL slouží hlavně ke kontrole jakosti žárovzdorných výrobků, případně k odhadu jejich použitelnosti při vysokých teplotách

-údaj T_{04} nejčastěji uváděný v technických podmínkách však nelze obecně hodnotit jako maximální teplotu použitelnosti výrobků

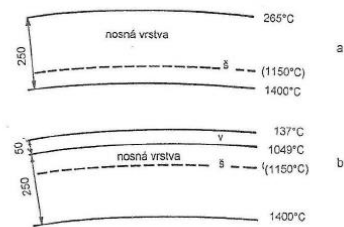
-ta závisí na dalších faktorech jako je konstrukce vyzdívků, způsob jejího mechanického namáhání, rozdělení teplot ve vyzdívkě, chemické vlivy atd.

-stabilitu zdvha zajišťuje nosná vrstva pod 1150°C, měla by tvořit min.2/3 z tloušťky vyzdívků-viz obr.12

-je-li klenba dodatečně izolována dojde k posunu teplotního spádu do izolační vrstvy a ke zmenšení nosné vrstvy-klenba přestává být stabilní

-zvýšením tepelně-izolační schopnosti vyzdívků se snižuje její termomechanická stabilita

Obr. 12: Schéma klenby pece

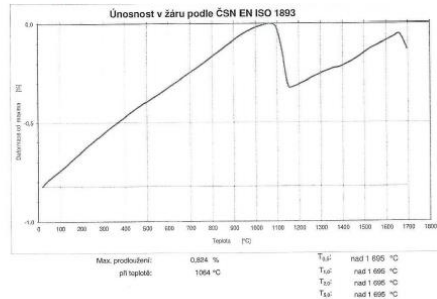


Teplotní spád v šamotové klenbě při pracovní teplotě 1400°C s vyznačením nosné vrstvy

a) jednovrstvá šamotová (š) vyzdívků o tloušťce 250 mm

b) šamotová vyzdívků o tloušťce 250 mm s vláknitou 50 mm-izolací (v)

Obr. 13: Křivka únosnosti v žáru tavených AZS materiálů



-u korundobadelejitových materiálů při teplotě 1060°C bylo dosaženo maxima, následuje pokles do teploty cca 1150°C (vznik první taveniny)-viz o.br.13

-poté na sebe „dosednou“ krystalické fáze a pokračuje nárůst až do teploty cca 1660°C, kdy nastává pravděpodobně definitivní pokles a deformace (roste množství taveniny a zároveň klesá její viskozita)

IV. Tečení v tlaku

-stanovení deformace v závislosti na čase při konstantním zatížení a teplotě podle ČSN EN 993-9

-přesnější podklad pro posuzování stability žárovzdorného zdiva ve vysokoteplotních agregátech než RUL, využívá se zejména tehdy, je-li ŽM vystaven vysokým teplotám v celém objemu

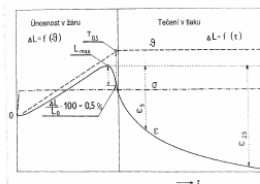
-louto zkouškou lze kvantitativně stanovit nepružné deformace při dlouhodobém mechanickém namáhání ŽM při vysokých teplotách

-zkouška se provádí tak, že se válcovité zkušební těleso ($\phi = 50 \text{ mm}$, $v = 50 \text{ mm}$ a otvorem v ose o $\phi = 12 - 13 \text{ mm}$) zatíží konstantním tlakem (hustné výrobky $0,2 \text{ N.mm}^{-2}$, izolační výrobky $0,05 \text{ N.mm}^{-2}$) a zahřívá se předepsanou rychlostí ($4,5 - 5,5^\circ\text{C/min}$) na předepsanou teplotu, po jejím dosažení se udržuje konstantní teplota po dobu obvykle 26 hodin, deformace zkušební tělesa při konstantní teplotě se vyhodnotí v procentech v závislosti na čase

-na stejném přístroji a stejný vzorek jako při stanovení RUL

-výsledky se vyjadřují hodnotami deformace v procentech, údajem tečení mezi 5. a 25. hodinou výdrže teploty, stanovuje se též rychlost tečení ($\dot{\epsilon}^0$) mezi 5. a 25. hodinou výdrže-viz obr. 14 vpravo

$$\dot{\epsilon}_{5-25}^0 = (\epsilon_{25} - \epsilon_5) / 20 \quad (\% \cdot \text{h}^{-1})$$



Obr. 14: Vyhodnocení zkoušky únosnosti v žáru a tečení v tlaku

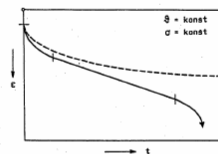
-v odborné literatuře se obvykle uvádí obecný průběh tečení těles vystavených tahovému, ohybovému nebo smykovému napětí se třemi charakteristickými fázemi:

první fáze - primární tečení je charakterizované poklesem rychlosti deformace.

druhá fáze - sekundární tečení - má konstantní a nejnižší rychlost deformace, tato nejdelší fáze přechází na

terciární, zrychlující se tečení, které končí destrukcí tělesa

-průběh tečení těles vystavených působení tlaku, tj. též při normalizované zkoušce tečení v tlaku, je odlišný-viz obr. 15, protože rychlost deformace s časem trvale klesá, vlivem zvětšujícího se průřezu vzorku při zkoušce (klesá napětí), vzorek má po zkoušce charakteristický soudkovitý tvar



Obr. 15: Křivky tečení při namáhání v tahu a v tlaku

-závislost deformace (ϵ) a času (t) přibližně charakterizuje empirický vztah

$$\epsilon = k \cdot t^n$$

kde k a n jsou konstanty.

-podle tohoto vztahu lze přibližně extrapolovat deformace při delším tlakovém namáhání jako pomůcku k posouzení chování žárovzdorných materiálů při dlouhodobém použití

-závislost rychlosti deformace ($\dot{\epsilon}^0$) při zkoušce tečení na absolutní teplotě (T) a napětí (σ) lze přibližně charakterizovat empirickou rovnicí, kde E je aktivní energie procesu tečení,

$$\dot{\epsilon}^0 = k \cdot \exp[-E/RT] \cdot \sigma^n$$

R - plynová konstanta

k, n - konstanty

-z uvedených vztahů vyplývá, že teplotní, napěťovou a časovou závislost procesu tečení určitého žárovzdorného materiálu lze matematicky vyjádřit na základě tří zkoušek tečení provedených při různých teplotách a napětích

V. Pevnost v ohybu při zvýšené teplotě

-při ohybovém namáhání se podle normalizovaného postupu stanovuje pevnost v ohybu při zvýšené teplotě podle ČSN EN 993-7

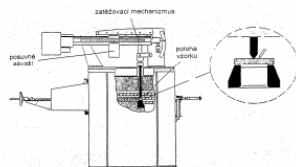
-podstatou zkoušky je rovnoměrné zatěžování středu zkušební tělesa uloženého na dvou podpěrách v peci a vyhřátého na stanovenou teplotu a stanovení síly, která vyvolá lom tělesa

-zkouška se provádí tak, že zkušební hranol (obvykle 25 mm x 25 mm x 150 mm) se umístí v peci na podpěry (vzdálenost podpěr obvykle 125 mm) a zahřívá se rychlostí 2 až 10°C/min na zkušební teplotu

-po vyrovnání teploty (obvykle za 15 až 30 minut) se střed tělesa zatěžuje takovou rychlostí, aby v tělese vznikající tahové napětí při zkoušení hutných výrobků vzrůstalo rychlostí 0,15 N.mm⁻².s⁻¹ a při zkoušení izolačních výrobků rychlostí 0,05 N.mm⁻².s⁻¹

-zaznamená se zatížení, při kterém se zkušební hranol zlomí, tato hodnota slouží spolu s rozměry hranolu jako podklad pro výpočet pevnosti v ohybu

-zkušební zařízení se skládá z komorové pece umožňující uložení většího počtu hranolů, z přístrojů na měření a regulaci teploty a z zatěžovacího systému s indikací zatížení v okamžiku lomu zkušební tělesa-viz obr. 16



Obr. 16: Schéma zařízení na stanovení pevnosti v ohybu při zvýšených teplotách s detailem trojbodového ohybu

-Pevnost v ohybu (σ_F) je poměrem ohybového modulu v okamžiku lomu (M_{\max}) a modulu odporu (W), pro tělesa tvaru hranolu platí následující vztah:

$$\sigma_F = \frac{M_{\max}}{W} = \frac{3 \cdot F_{\max} \cdot L_2}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (\text{N.mm}^{-2})$$

kde F_{\max} je síla působící v okamžiku lomu (N),
 L_2 vzdálenost mezi podpěry (mm),
 b šířka zkušební tělesa (mm),
 h výška zkušební tělesa (mm).

-výsledky této zkoušky doplňují informace o ŽM z únosnosti v žáru (tlakové namáhání) v oblasti namáhání na ohyb při vysokých teplotách

-tato zkouška se nyní stává důležitou při posuzování jakosti ŽM!

VI. Statický modul pružnosti (v ohybu) při zvýšené teplotě

-nenormová zkouška, na stejném zařízení jako pevnost v ohybu za zvýšené teploty

- má-li se současně stanovit modul pružnosti, měří se po dobu zkoušky kromě působící síly též vyvolaná deformace tělesa (průhyb)

-přesto, že při vyšších teplotách vznikají prokazatelně nepružné deformace žárovzdorných materiálů, při výpočtu pevnosti v ohybu a statického modulu pružnosti se používají vzorce odvozené z Hookova zákona pro pružná tělesa

-při vyhodnocení statického modulu pružnosti (E_{stat}) se z registrované křivky bere v úvahu pouze lineární část závislosti působící síly (F) a vyvolané deformace (ϵ) a při výpočtu se použije vzorec :

$$E_{\text{stat}} = \frac{F \cdot L_2^3}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot \epsilon} \quad (\text{N.mm}^{-2})$$

- při vyhodnocování modulu pružnosti třeba brát v úvahu důsledky možného nepružného chování, zejména skutečnost, že registrovaná závislost působícího napětí a vyvolané deformace může být závislá na rychlosti zvyšování zatížení, tím je omezena přesnost stanovení modulu pružnosti

-přesto se modul pružnosti zjištěný touto metodou jeví jako velmi důležitý parametr při výpočtech napětíové-deformačního stavu vyzdívek

- výsledky ohybových zkoušek tvoří důležité podklady při posuzování chování stavů při použití a při výpočtech přípustné rychlosti ohřevu a chlazení žárovzdorných výrobků i celých vyzdívek

VII. Další nestandardní zkoušky v ohybu

-v ohybu lze provést též zkoušky tečení při konstantní teplotě (obdobu stanovení tečení v tlaku)

-v ohybu lze provést též zkoušku při lineárně rostoucí (5°C/min) teplotě (obdobu stanovení únosnosti v žáru)

-slouží k rychlému určení teploty počátku deformace ŽM

VIII. Odolnost proti náhlým změnám teploty

-při dosud popsaných zkouškách působí na zkušební těleso vnější síly vyvolávající napětí resp. deformaci

-v tělese ovšem mohou vznikat též napětí bez působení vnějších sil, jde o tzv. tepelná napětí, vznikající v důsledku teplotního spádu v materiálu a vyvolaná jeho teplotní roztažností.

-tato napětí mohou vést k destrukci žárovzdorného výrobku a jeho chování za těchto podmínek se hodnotí stanovením odolnosti proti náhlým změnám teploty

- tuto zkoušku lze též zařadit mezi termomechanická měření, empirický postup je normalizován v ČSN P CEN/TS 993-11

- podstatou zkoušky je prudké chlazení zkušebního tělesa vyhřátého na 950°C vzduchem a poté jeho vystavení napětí 0,3 N.mm⁻² při trojdobové ohybové zkoušce

- zkouška se provádí tak, že zkušební hranol (114 mm x 64 mm x 64 mm) se nejprve předehřeje na 250°C až 300°C a poté vloží do pece vyhřáté na 950°C, vyhřáté těleso se po 45 minutách vyjme, položí na ocelovou desku a střed jeho horní plochy se ohřívá stlačeným vzduchem (0,1MPa) proudícím tryskou o průměru 8 mm, vzdálenou 100 mm

-po chlazení se zkušební těleso podrobí působení ohybového napětí 0,3 N.mm⁻² (při trojdobové ohybu a vzdálenosti podpěr 100 mm), pokud se zkušební hranol nezlomí, cyklus ohřevu a chlazení se opakuje až do rozlomení tělesa nebo rozpadu při chlazení

-tento postup je sice vhodný pro porovnávací měření, na základě výsledků měření je však obtížný odhad chování materiálů při použití, protože experimentální podmínky se nepřiblížují podmínkám, jimž jsou materiály vystaveny v provozních zařízeních

- odolnost žárovzdorných výrobků vystavených teplotním změnám lze též posoudit též na základě znalosti několika fyzikálních materiálových konstant

ŽM má dobrou odolnost proti vzniku trhlin, má-li vysokou pevnost, vysokou tepelnou resp. teplotní vodivost, nízký modul pružnosti a nízký koeficient teplotní roztažnosti **poměr $\alpha \lambda / E \cdot \alpha$**

-tato znalost se používá při výpočtech odolnosti proti náhlým změnám teploty, přípustné rychlosti ohřevu nebo chlazení žárovzdorných výrobků, je ovšem potřebná znalost všech uvedených fyzikálních konstant v závislosti na teplotě

- protože pro určité skupiny výrobků se mění tepelná vodivost a teplotní roztažnost pouze nepodstatně, je přiblížením v rámci skupiny podobných výrobků posuzování **poměru α / E**

-podle dalších empirických metod se stanovuje úbytek pevnosti v ohybu nebo změna modulu pružnosti po cyklickém namáhání

-tepele izolační výrobky mají odolnost proti náhlým změnám teploty podstatně nižší než materiály hutné (vyšší pórovitost-nižší pevnost)

-jinak se chovají materiály vláknité, jejichž struktura umožňuje volnou dilataci jednotlivých vláken

3/ Závěr:

doporučení při volbě ŽM:

-nepřepečovat vlastnosti za pokojových teplot (např. pevnost v tlaku)

-taktéž nepřepečovat hodnotu žárovzdornosti, která může být vysoká (materiál je bez vnějšího zatížení)

-spíše prověřit vlastnosti měřené při teplotách použití-např. $t_{0,2}$ pevnosti v ohybu za zvýšené teploty atd.

-u výrobků, které jsou vystaveny vysokým teplotám v celém objemu je důležitá zkouška tečení v tlaku

- držet cca 2/3 vyzdívký pod teplotou $t_{0,2}$ (nosná část vyzdívký)

-pozor na dodatečnou izolaci (např. klenby)-hrozí zřícení, posunutí $t_{0,2}$ (zmenšeni nosné části vyzdívký)

-u materiálu klenby prohlédnout celou křivku únosnosti v žáru materiálu (počátek měknutí)

-u vláknitých materiálů sledovat obsah nečistot (alkálie, alkalické zeminý) a smrštění

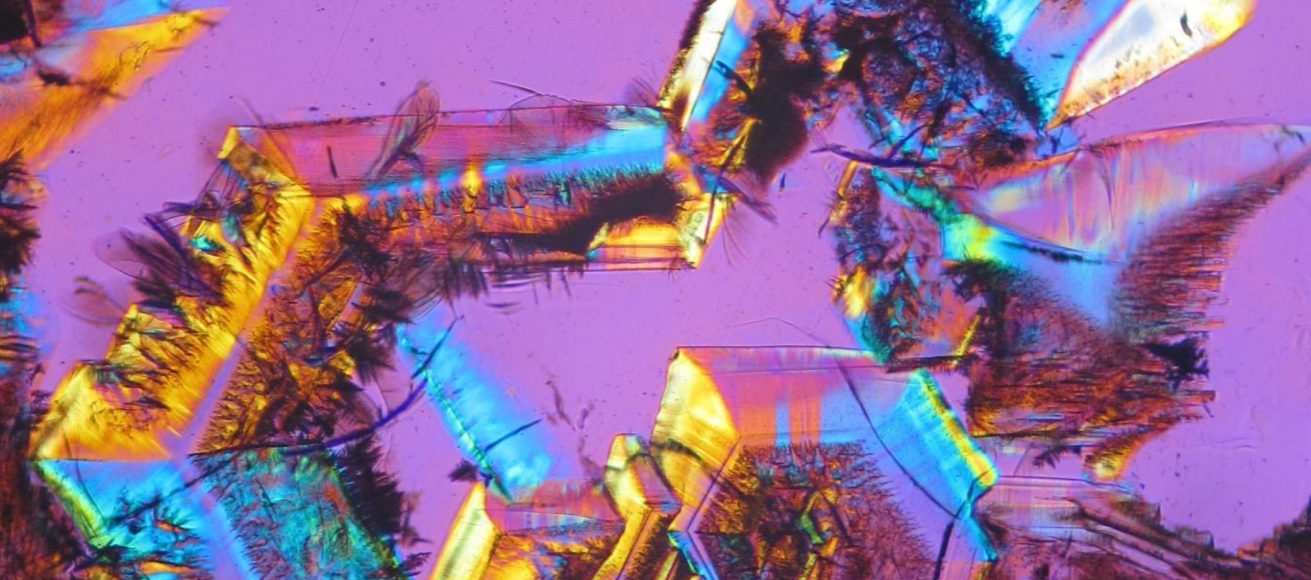
-pro periodické pece odlečt vyzdívký (vláknité výrobky)-nízká akumulace-úspora energie

-pro kontinuální pece zajistit dobrou izolaci (materiály s nízkou λ)-nízké tepelné ztráty-úspora energie

-nespoléhat 100% na údaje uváděné výrobcem materiálu v prospektu- občas nechat nezávisle ověřit

4/ Literatura:

- 1/ Refractories Handbook, Tokyo Japan 1998
- 2/ Feuerfestebau 3.ed. Vulkan Verl., Essen 2002
- 3/ Staroň J. , Tomšů F.: Žiaruvzdorné materiály, Alfa 1993
- 4/ Skripta ŽM I 1992, VŠCHT Praha
- 5/ Skripta ŽM II 1996, VŠCHT Praha
- 6/ Žárovzdorné materiály I-IX, SiS ČR, Praha 2007-2016
- 7/ Fröhlichová M. , Tatič M. : Žiaruvzdorné materiály v čiernej metalurgii, Košice 2012
- 8/ Technické normy vzťahujúci sa k žárovzdorným materiálóm (ČSN EN ISO)



III. Korozní testy žáromateriálů

doc. Ing. Jaroslav Kloužek, CSc.

ŽÁROVZDORNÉ MATERIÁLY PRO TAVENÍ SKEL

Jaroslav Kloužek

Laboratoř anorganických materiálů

Společné pracoviště VŠCHT Praha a ÚSMH AVČR, v.v.i.

Technická 5, 166 28 Praha

Žáromateriály pro tavení skel

- hlavní typy
- chemické složení
- mikrostruktura
- mechanismy koroze

- kontakt se sklovinou
- horní stavba
- klenba



AZS žáromateriály

- tavené, korundobaddeleyitové

Výroba- tavení v obloukových pecích s grafitovými elektrodami ($\approx 1850^\circ\text{C}$),

odlívání do forem, řezání, broušení

chemické složení:

- 32-41 % ZrO_2 (AZS 32, 36, 41)
- 45-50 % Al_2O_3 ,
- 10-15 % SiO_2
- 1% Na_2O , 0,3 % CaO , TiO_2 , Fe_2O_3

SEFPRO: ER1681, 1685, 1711

MOTIM: Zirkosit S, M, Y

fázové složení:

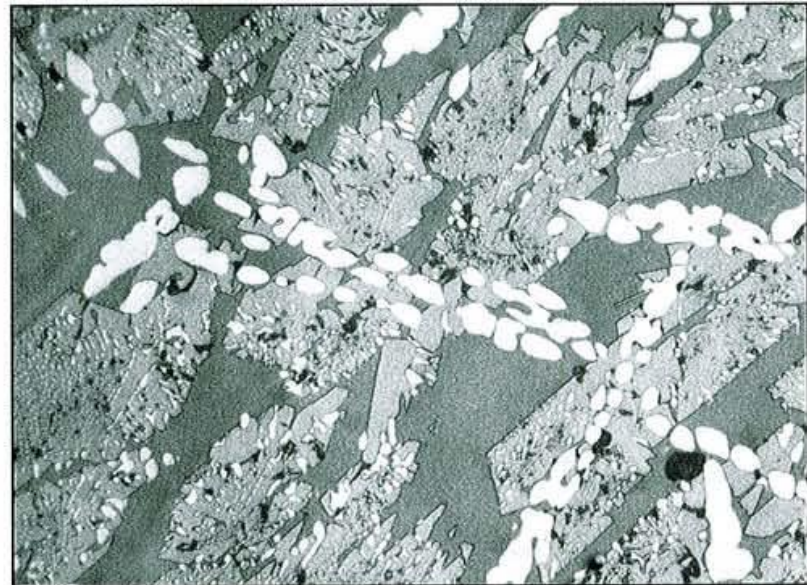
- 40-50% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund),
- 32-41% ZrO_2 (baddeleyit)
- 15-20% skelná fáze
 - sodnohlinitokřemičité sklo
 - ($\approx 5, 20, 75\%$)

mikrostruktura:

primární baddeleyit (bílý)

tabulky korundu s vrostlice baddeleyitu

skelná fáze – pojivo, absorpce objemových změn ZrO_2 ($m \leftrightarrow t$) viskózním tokem



AZS žáromateriály

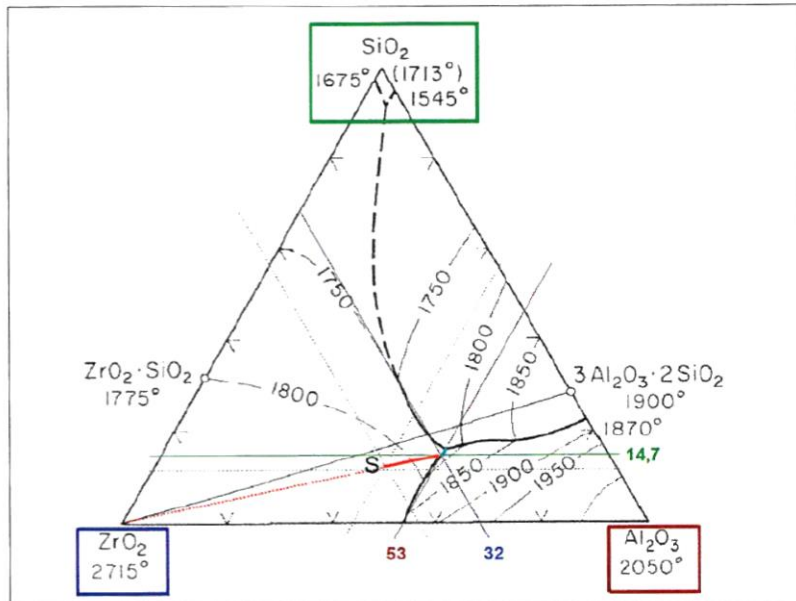
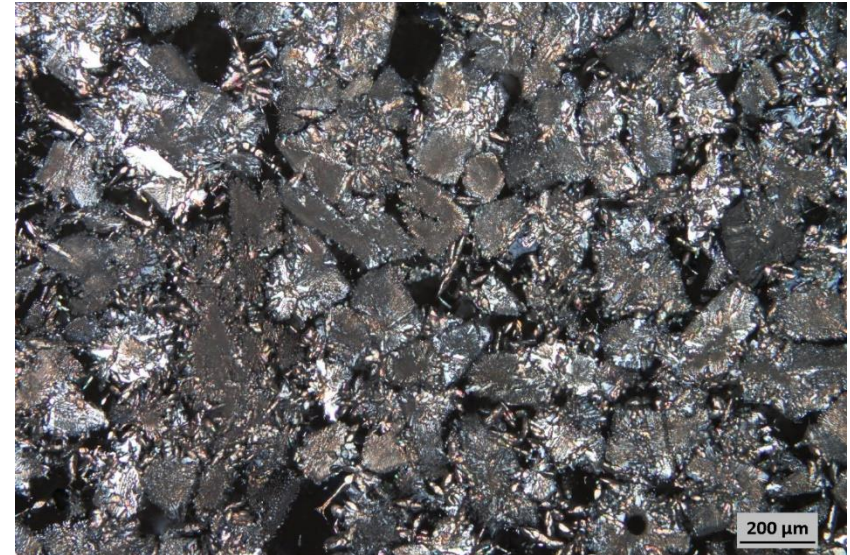
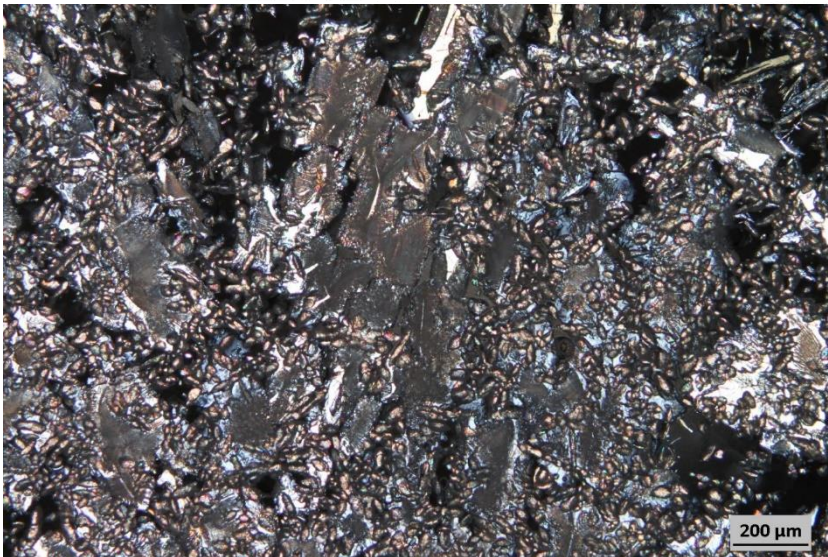


Fig. 2 Phase diagram of Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 with crystallization path of an AZS refractory material of the chemical composition 41 mass-% ZrO_2 , 46 mass-% Al_2O_3 and 12 mass-% SiO_2



Zirkosit S (32% ZrO_2)



Zirkosit M (36% ZrO_2)



Zirkosit Y (41% ZrO_2)

chemické složení:

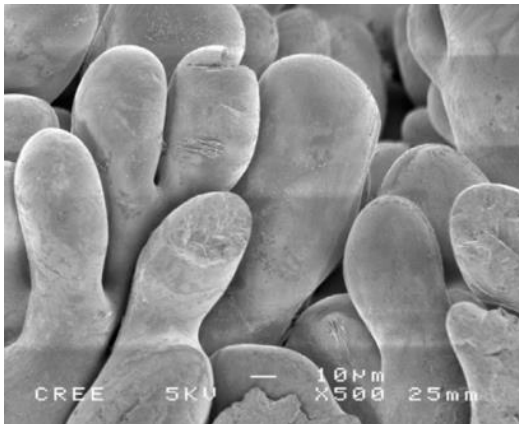
- 94,2 % ZrO_2
- 1,2 % Al_2O_3 ,
- 4,0 % SiO_2
- 0,3% Na_2O , 0,3 % TiO_2 , Fe_2O_3

fázové složení:

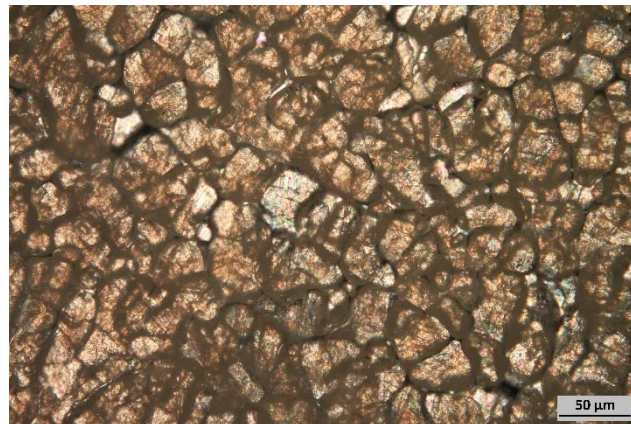
- 94% ZrO_2 (baddeleyit)
- 6 % skelná fáze

mikrostruktura:

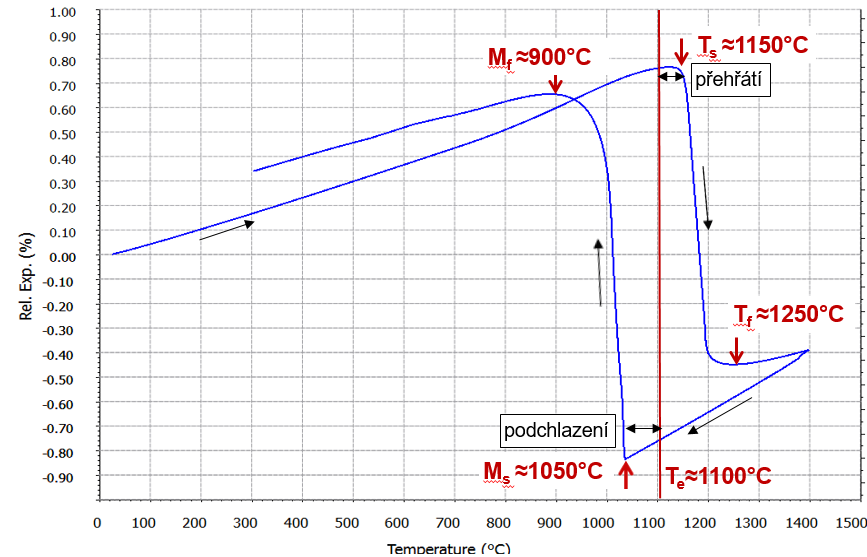
Dendrity baddeleyitu



SEM snímek po odleptání skelné fáze



Optická mikroskopie



$$\frac{\Delta V}{V} \cong 3 \frac{\Delta l}{l}$$

$$\frac{\Delta V}{V} \cong 5\%$$

45

THERMAL CYCLING

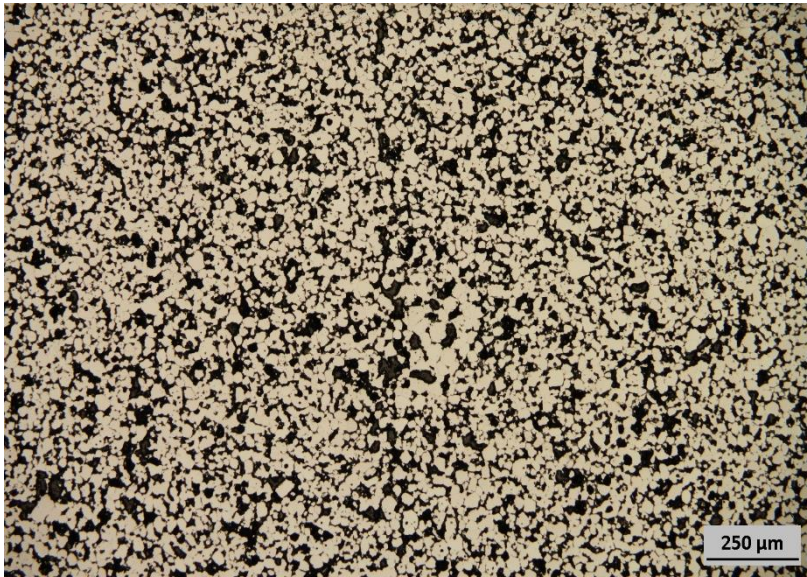


Teplotní cykly 800 -1250°C

5

Žáromateriály s obsahem Cr_2O_3

Slinované materiály



Mikrostruktura materiálu je zrnitá, polydisperzní s velikostí zrn 10 - 200 μm . Charakteristické póry velikosti 1 – 20 μm uzavřené v zrnech eskolaitu. Otevřená pórovitost 5 – 16 %, což umožňuje průnik skloviny hluboko do objemu materiálu. Nedochází však ke smáčení eskolaitových zrn a korozní odolnost tak zůstává vysoká.

Odlévané materiály

Chromkorundo-baddeleyitové materiály (CAZS)

- krystalické fáze: 53% chromkorund (pevný roztok Cr_2O_3 a Al_2O_3 s neomezenou mísitelností) , 27% baddeleyit, 20% skelná fáze

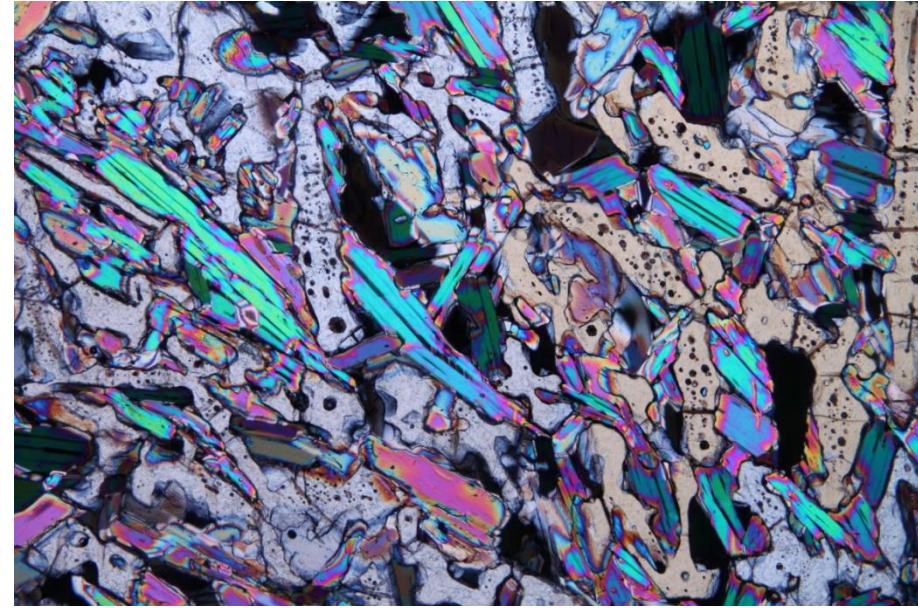
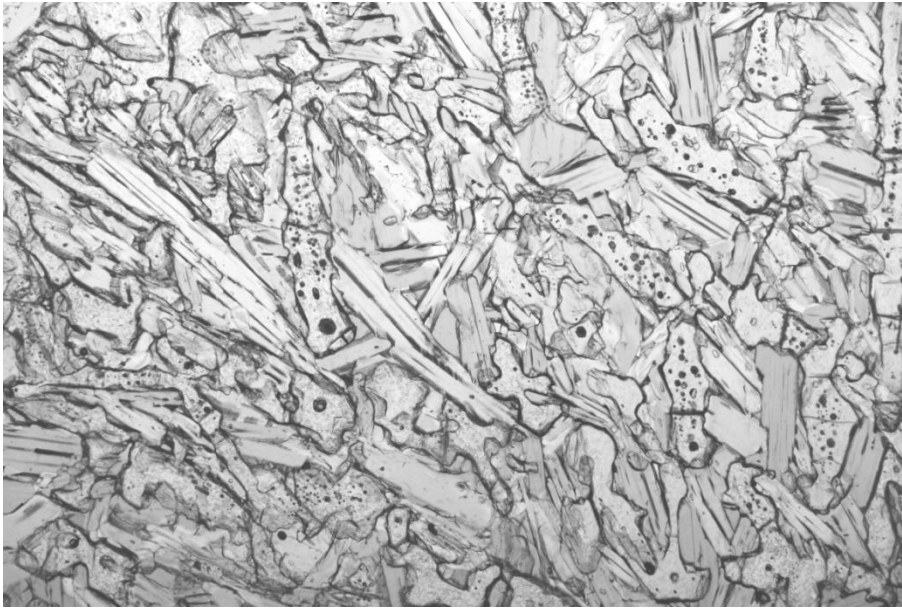
Chromkorundo-spinelové materiály

- krystalické fáze: 63% chromkorund, 37% chromspinel (Mg,Fe^{2+}) (Al,Cr^{3+}) $_2\text{O}_4$ 1% skelná fáze



Žáromateriály na bázi $\alpha, \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

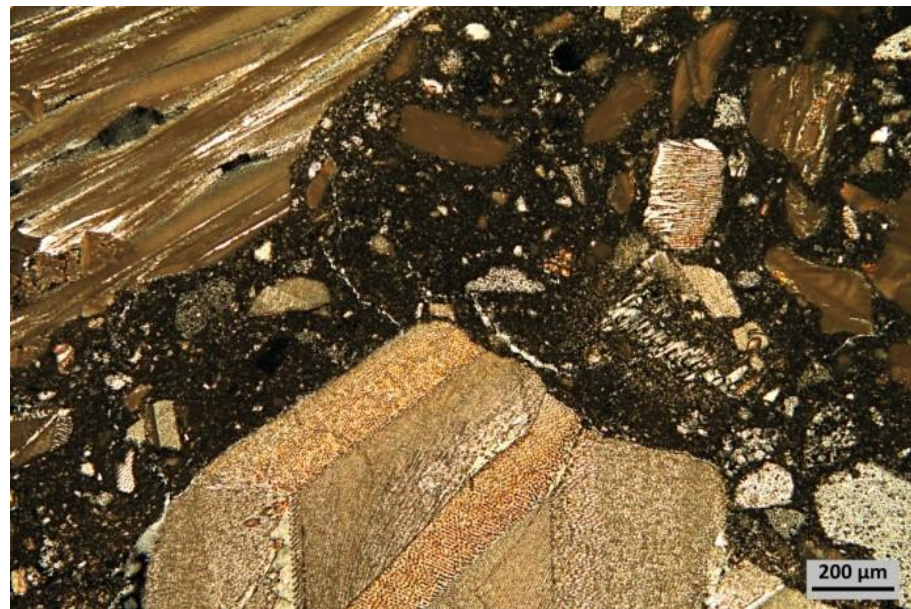
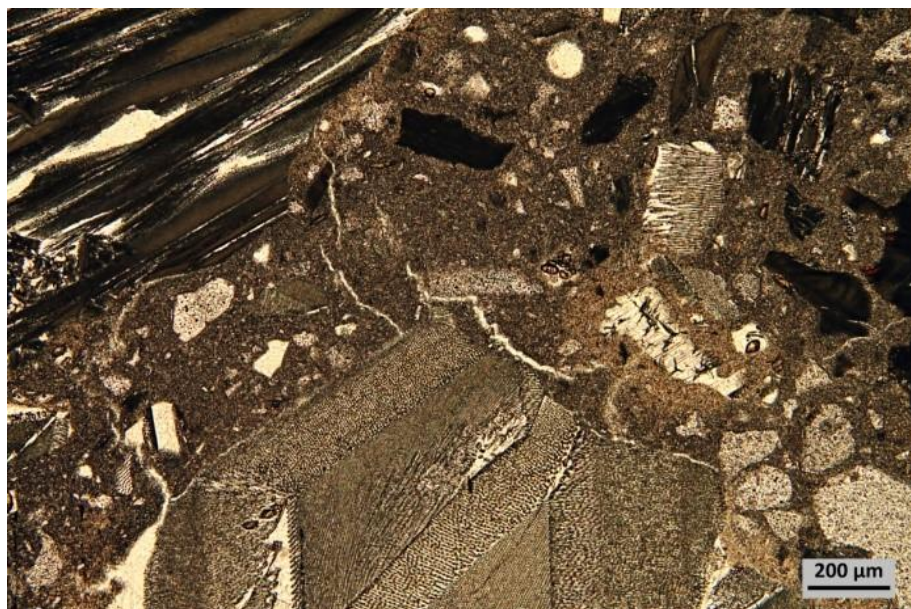
- komerční označení : Jargal M, Korvisit AB, ...



Materiál tavený, odlévaný. Chemické složení 96% Al_2O_3 , 4% Na_2O . Fázové složení tvoří dvě složky - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund) a $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (směsný oxid $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$). Pórovitost pod 1%, 2% skelné fáze. V mikrostruktuře převládají tlustě tabulkovité krystaly $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ dosahující v příčných řezech délky 0,3 - 1,5 mm a tloušťky pod 0,3 mm. V nižším podílu se vyskytují zrna korundu s nepravidelně izometrickými průřezy 0,15 - 0,60 mm. Typické pro korund jsou ojedinělé uzavřené póry průměru 3-50 μm , které se v $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ nevyskytují. Objemové zastoupení $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (≈ 70 obj.%) je výrazně vyšší než hmotnostní obsah (≈ 45 hmot.%). Tento rozdíl je dán především rozdílnými hustotami jednotlivých fází - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 4,0 g/cm^3 a $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$: 3,3 g/cm^3 . Polarizované světlo, vpravo X nikoly. ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vykazuje řádově vyšší dvojlom oproti $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.)

Žáromateriály s keramickou vazbou

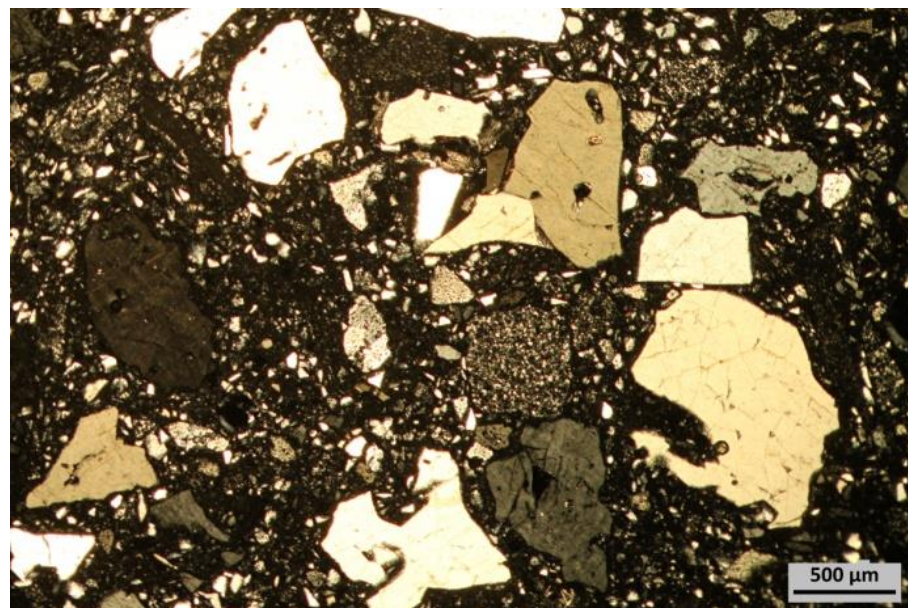
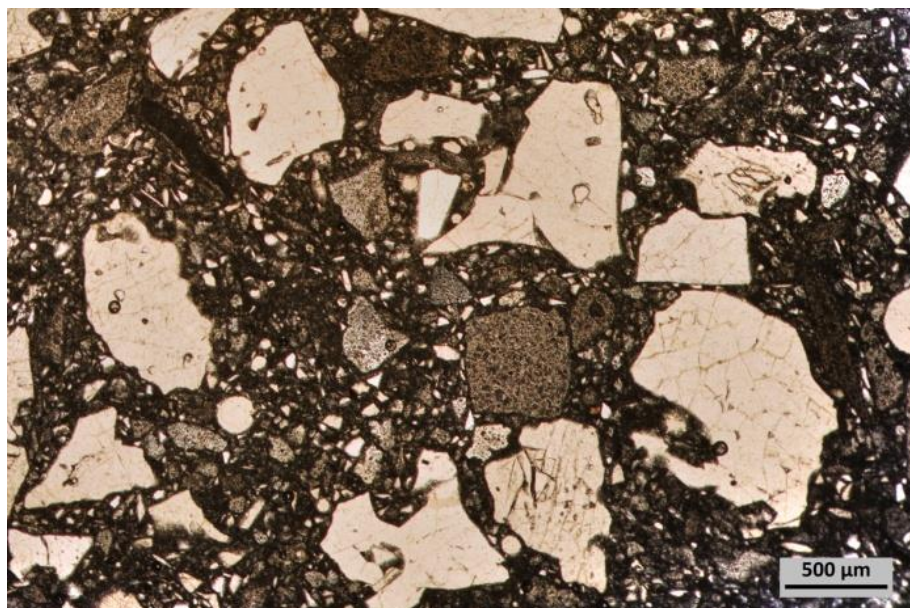
- AZS materiál (označení Refmon Z 20C)



Materiál keramicky vázaný s otevřenou pórovitostí 22 %. V mikrostruktuře patrné kulovité makropóry průměru pod 1,5 mm. Hrubá zrnitostní frakce zahrnuje úlomky velikosti pod 2 mm tvořené taveným mullitem s rostlicemi převážně dlouze jehlicovitého až vláknitého baddeleyitu. Rostlice vláknitého baddeleyitu jsou natolik jemné, že způsobují neprůhlednost celého úlomku taveného mullitu. V jiných úlomcích mullitu je jehlicovitý baddeleyit tl. cca 2 - 4 μm , běžný pro rostlice v korundu AZS tavených materiálů. Střední zrnitostní frakce obsahuje dvě suroviny. Úlomky taveného mullitu velikosti pod 0,15 mm jak s rostlicemi jehlicovitého baddeleyitu, tak s uzavřeninami hrubších, zaoblených zrn velikosti 8 - 25 μm . Matrix je jemně krystalická, převážně na bázi reaktivního korundu velikosti 2 - 6 μm . Ojedinele se vyskytují výše zmíněná hrubší zaoblená zrna baddeleyitu a zrna taveného bílého korundu velikosti pod 20 μm .

Žáromateriály s keramickou vazbou

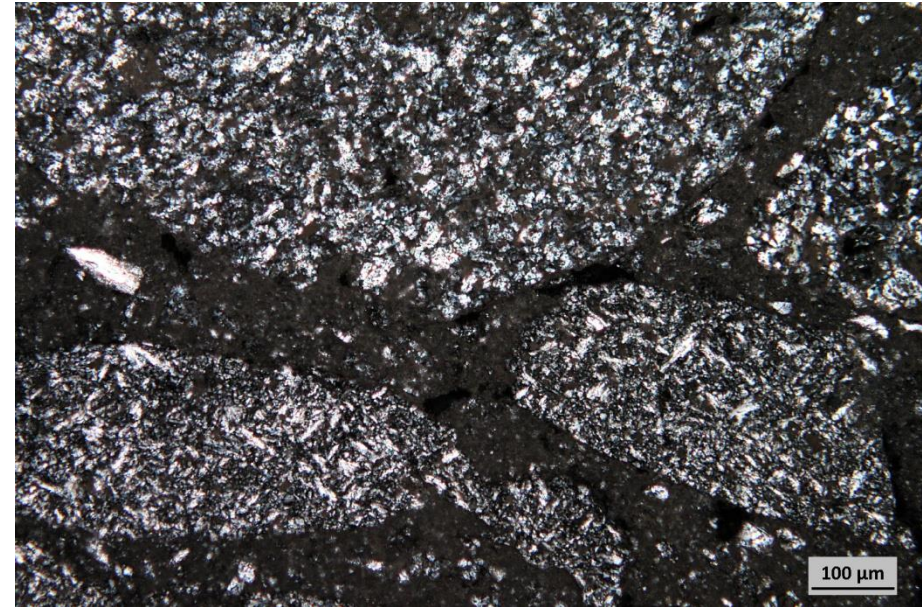
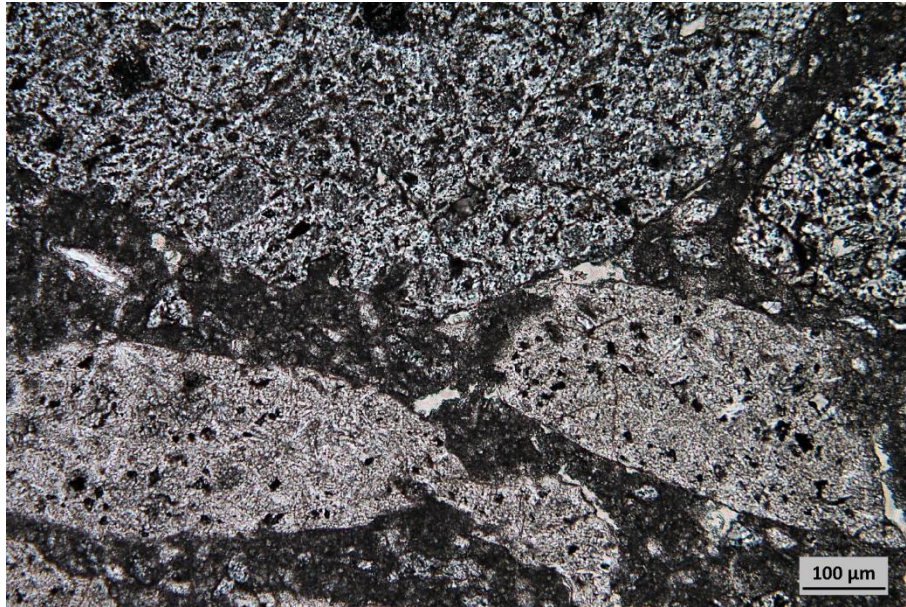
- materiál na bázi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (označení HPAL)



Dominující krystalickou fází je $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (≈ 95 hmotn.%). Otevřená pórovitost 18%. V mikrostruktuře materiálu patrné ojedinělé uzavřené kulovité makropóry s průměrem pod 2 mm. Hrubá zrnitostní frakce obsahuje úlomky bílého taveného korundu velikosti 0,3 - 2,5 mm, s ojedinělými uzavřenými póry s průměrem 30 -160 μm . Střední frakce velikosti 0,1 -0,3 mm obsahuje dva typy korundové suroviny: bílý tavený korund s četnými kulovitými uzavřenými póry průměru 1 - 20 μm a slinutý korund s velikostí krystalů zpravidla pod 30 μm a uzavřenými póry průměru 1 - 5 μm . Matrix obsahuje izometrické částice reaktivního Al_2O_3 (korundu velikosti 1 - 5 μm) a v nízkém podílu též úlomky taveného korundu velikosti pod 20 μm . Polarizované světlo, vpravo X nikoly.

Žáromateriály s keramickou vazbou

- mullito-korundový materiál (označení K98M)



Mikrostruktura materiálu je homogenní s rovnoměrnou distribucí zrn ostřiva a matrix. Ojedinelé uzavřené póry dosahují 30 - 4500 μm . Materiál obsahuje dva typy zrn - korundová a mullitová. Isometrická korundová zrna průměru 300 -1500 μm se vyskytují v cca 75% podílu. Jsou tvořena jemně krystalickým korundem převážně v isometrických krystalech průměru 5-20 μm s uzavřenými póry průměru 1-25 μm . Mullitová zrna s podílem cca 25% z celkového obsahu ostřiva jsou tvořena všesměrně orientovanými, protáhlými krystaly mullitu délky převážně 4-60 μm , max. do 150 μm . Matrix obsahuje jemně krystalické pojivo s malým podílem zrn pod 15 μm .

Statický trámečkový korozní test

- metodika doporučena ICG - TC 11, trámeček žm ponořen do taveniny v Pt kelímku, expozice 3-5 dnů při konstantní T
- rychlost koroze hodnocena na podélném řezu trámečku
- změny mikrostruktury materiálu na rozhraní (zdroj vad skla – kaménků, šlír, ...)

INTERNATIONAL COMMISSION ON GLASS

A SOCIETY OF SCIENTIFIC AND TECHNICAL ORGANISATIONS
TECHNICAL COMMITTEE : 11 - REFRACTORIES
CONTACT BETWEEN GLASS AND REFRACTORIES



Dr. M. Dunkl

STANDARD OPERATING PROCEDURE FOR STATIC PLATES
CORROSION TEST



Hladinová koroze

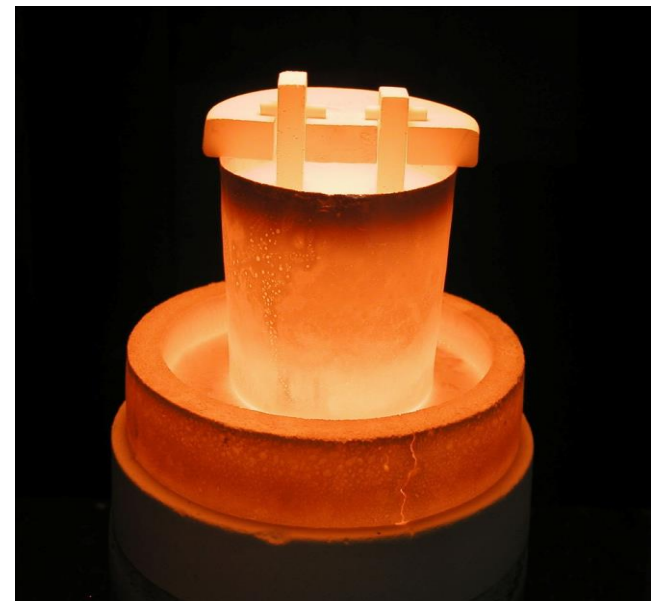
- v místě hladiny taveniny zvýšená koroze
- intenzivní konvekce vzniká následkem gradientů povrchového napětí v tavenině vzniklých rozpouštěním složek žm (Al_2O_3)
- rychlost koroze násobně vyšší než pod hladinou
- limitující faktor životnosti vyzdívky

Horizontální plochy

- spodek trámečku - zachycené bubliny
- intenzivní „vrtání“ - zvýšená koroze opět vlivem gradientů povrchového napětí

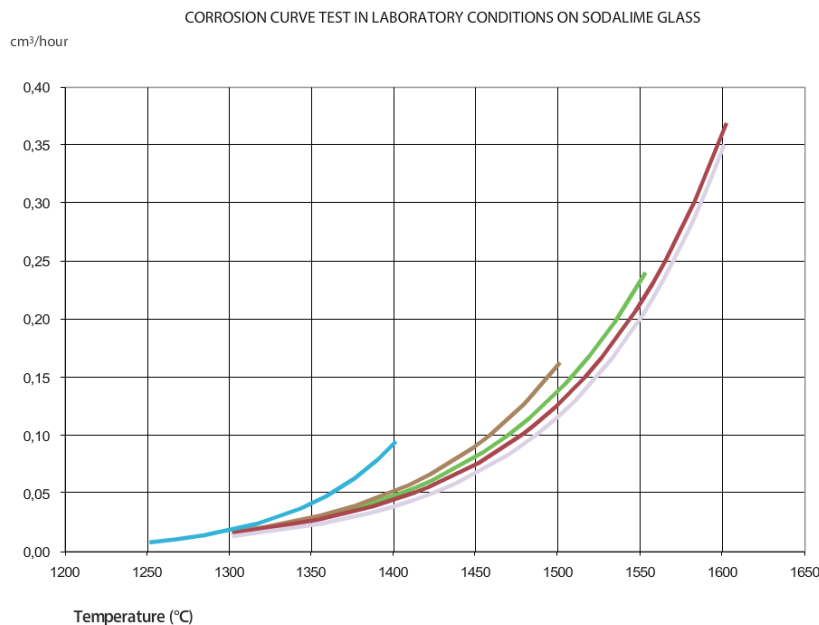
Ponořená část trámečku

- volná konvekce vyvolaná gradientem hustoty vzniklým při rozpouštěním složek žáromateriálu



Žáromateriály – koroze při kontaktu se sklem

Statický trámečkový korozní test



Korozní úbytky

- exponenciální růst s teplotou
- pokles s rostoucím obsahem ZrO_2
- nižší u materiálů obsahující Cr_2O_3



Figure 7. Wear of AZS overcoating tiles (white) in the foreground and chrome corundum overcoating tiles (black) in the background, both after 2 years application.

Mechanismus koroze

- obdobný rozpouštění pevných látek v tavenině
- povrchová reakce a transport složky taveninou od rozhraní difúzí
- řídicím dějem difúze složky mezní (nehybnou) vrstvičkou taveniny efektivní tloušťky δ_{ef} (Noyes-Nernstova rovnice)

Vždy vliv konvekce - obvykle případ taveniny proudící podél stěny žm (kolmo ke směru difúze)

- δ_{ef} se zmenšuje s růstem rychlosti proudění taveniny

hladina – volná konvekce vyvolaná gradientem povrchového napětí

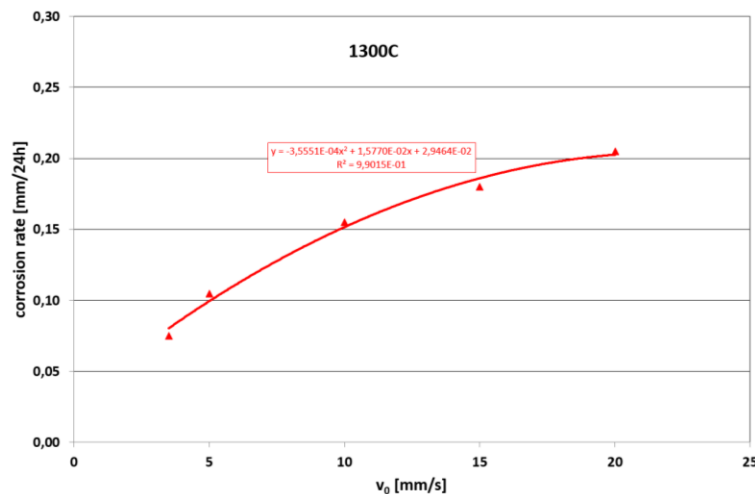
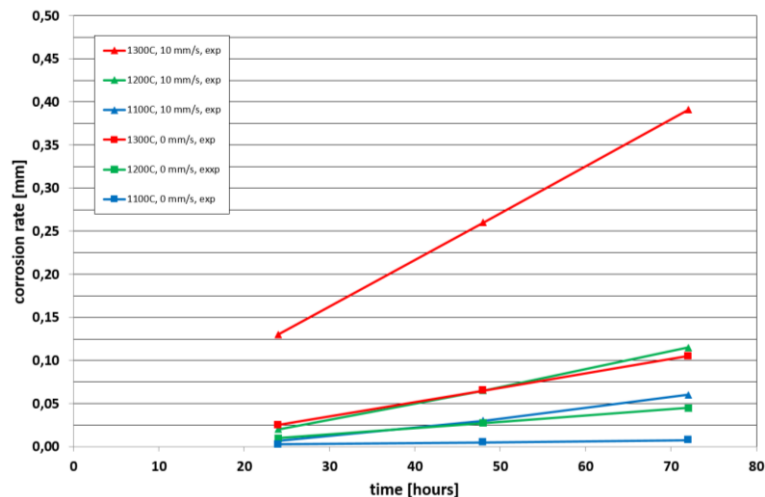
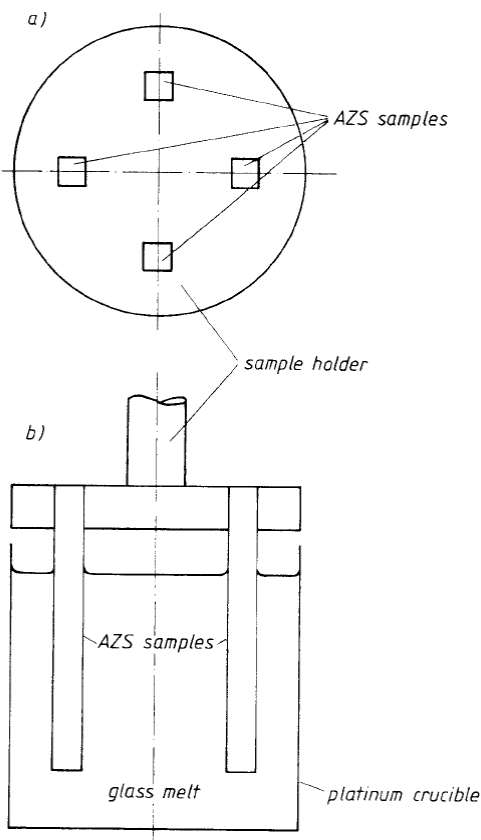
ponořená část – volná konvekce vyvolaná gradientem hustoty

reálné tavicí zařízení – přistupuje nucená konvekce vyvolaná odběrovým proudem

Žáromateriály – koroze při kontaktu se sklem

Dynamický plátkový test

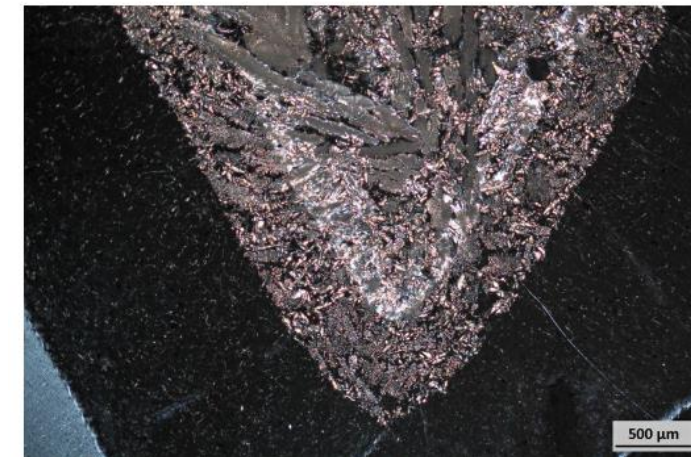
- nucená konvekce vyvolaná otáčením Pt kelímku
- trámeček materiálu na bázi korundu (HPAL) zavěšený v keramické desce a ponořen do taveniny
- rychlost rozpouštění žm závislá na odmocnině rychlosti proudění taveniny



Žáromateriály – koroze při kontaktu se sklem

Změny složení a mikrostruktury

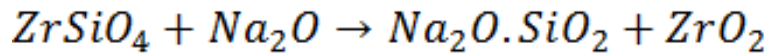
- změna složení skelné fáze difúzí složek okolního skla
 - původní složení: $\approx 75\% \text{SiO}_2$, $20\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\% \text{Na}_2\text{O}$
 - při kontaktu s bílou obalovou sklovinou:
 - $50\text{-}55\% \text{SiO}_2$, $25\text{-}30\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $< 2\% \text{ZrO}_2$, $13\text{-}15\% \text{Na}_2\text{O}$, $4\% \text{CaO}+\text{MgO}$ - výrazný pokles viskozity a měrného elektrického odporu
- v povrchové vrstvě rozpuštění korundových tabulek do hloubky $100 - 1000 \mu\text{m}$
 - uvolňování vrostlic baddeleyitu (možná rekrytalizace do tvaru zrn)
 - při vysokých teplotách (v okolí elektrod) – rozpuštění baddeleyitu s následnou krystalizací z korozního produktu při poklesu teploty
- dále od rozhraní vlivem difúze alkalických iontů a rozpouštění korundu mohou vznikat sekundární krystalické fáze: nefelin ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), vyšší T - kalsilit ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), nižší T – leucit ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), E-sklo – anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)
- eliminace funkce skelné fáze – praskání, odlupování žm



Špička trámečku materiálu AZS 41 s povrchovou vrstvou bez rozpuštěného korundu. Optická mikroskopie.

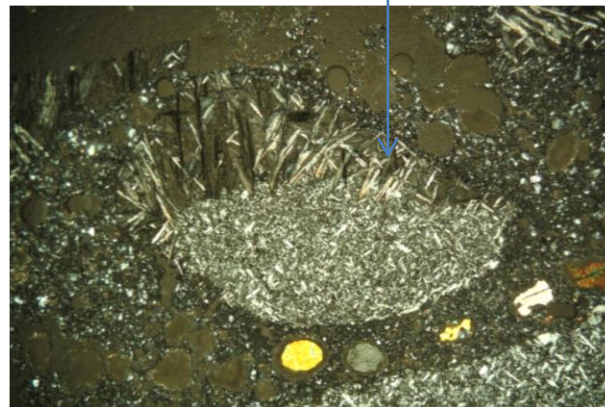
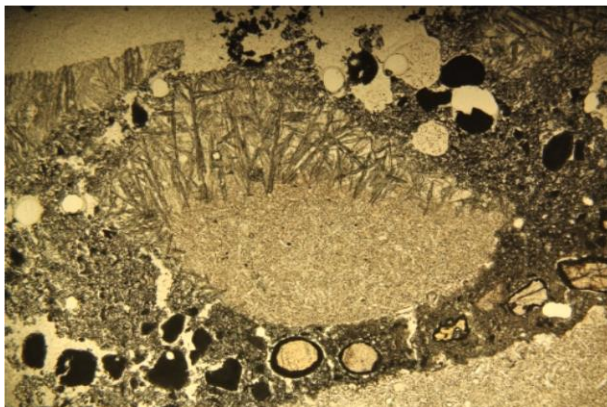
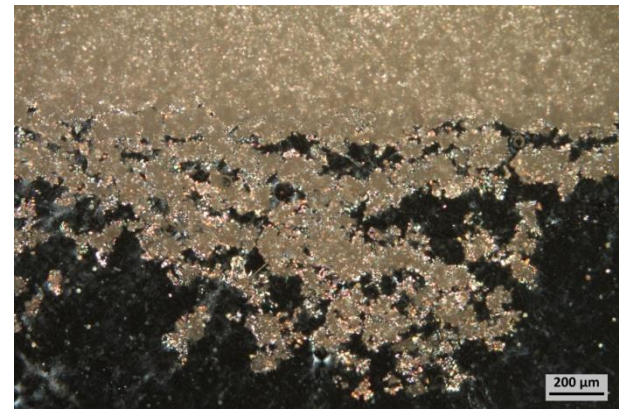
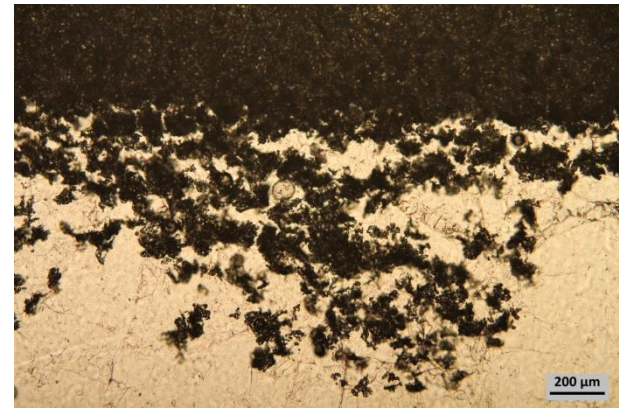
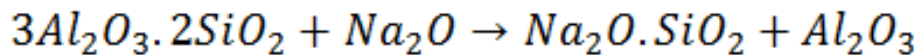
Žáromateriály – koroze při kontaktu se sklem

- **Zirkon** - při kontaktu s alkalickou sklovinou probíhá reakce



- křemičitan se rozpustí v tavenině
- ZrO_2 často krystaluje sekundárně jako **baddeleyit** (zde na povrchu zrn zirkonu)

- **Mullit** – vznik sekundárního korundu



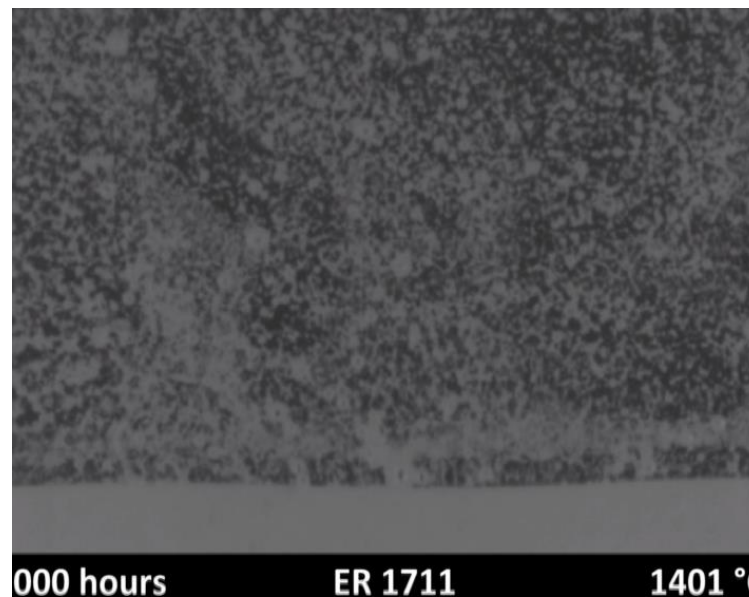
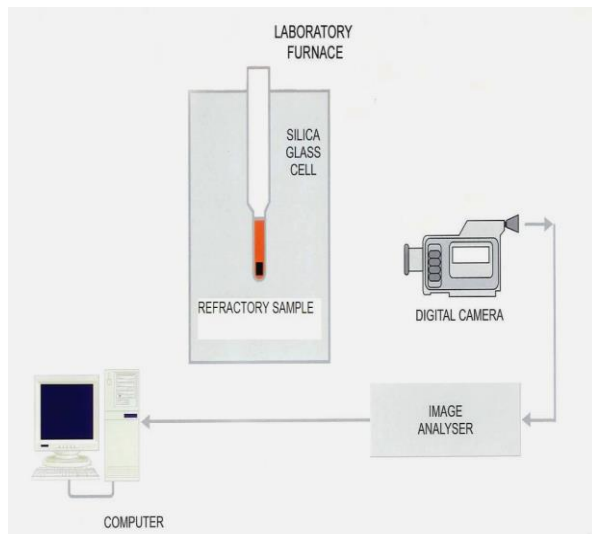
↑ izostaticky lisovaný zirkonový žáromateriál

← materiál obsahující zrna mullitu a zirkonu

Žáromateriály – koroze při kontaktu se sklem

Laboratorní testy sledující vývoj bublin z rozhraní žm - tavenina

vzorek žm umístěn v kyvetě z křemenného skla ve speciální laboratorní peci



Analýza obrazu – stanovení počtu, velikosti a rychlosti vzestupu bublin

Výpočet frekvence uvolňování bublin

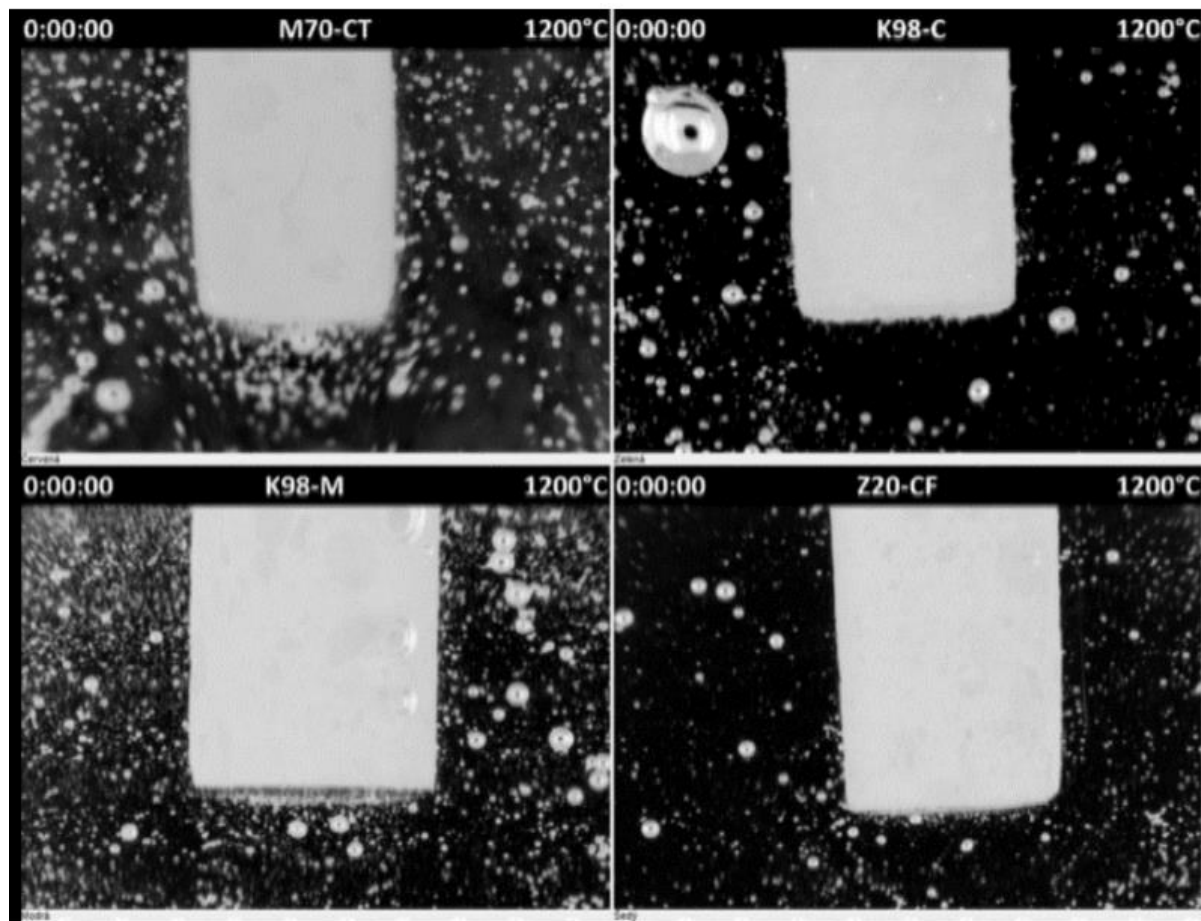
Kvalitní žm při tavicích teplotě 1450°C:

$10^{-1} - 10^0$ bublin/cm².hod

Žáromateriály – koroze při kontaktu se sklem

Laboratorní testy sledující vývoj bublin z rozhraní žm - tavenina

Dynamický test materiálů míchadel



Exudace AZS žáromateriálů

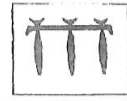
Exudační test

- postup doporučený ICG TC 11
- vzorek 50 x 50 x 100 mm
- 3 teplotní cykly 1650°C
- 72 h, 2 h, 2 h
- vypocená skelná fáze zachycena plátky porézního materiálu



INTERNATIONAL COMMISSION ON GLASS

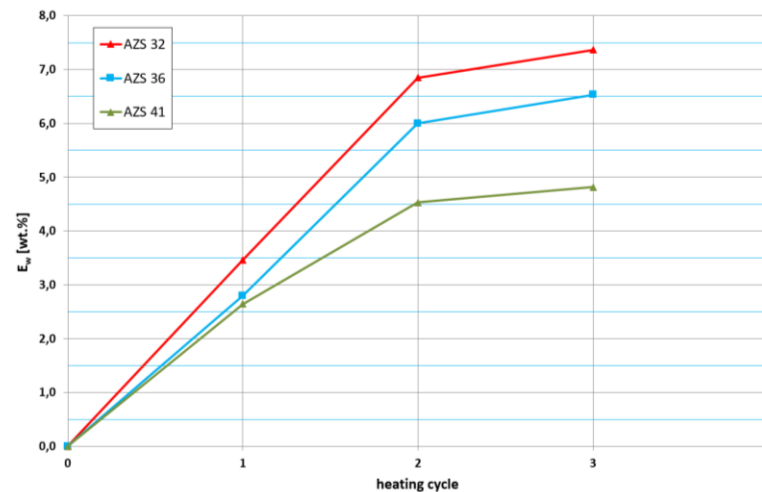
A SOCIETY OF SCIENTIFIC AND TECHNICAL ORGANISATIONS
TECHNICAL COMMITTEE : 11 - REFRACTORIES
CONTACT BETWEEN GLASS AND REFRACTORIES



Test Procedure for Determination of Glass Phase
Exudation from Fused Cast AZS Material

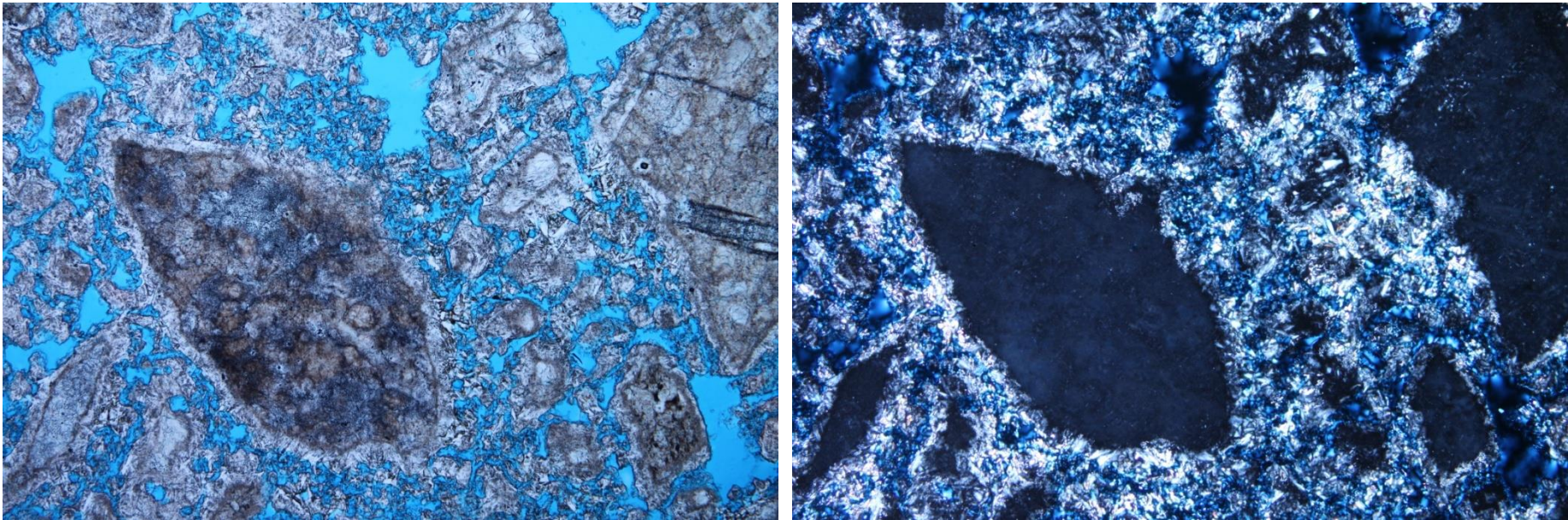
Exudace – vypocování skelné fáze AZS materiálu

- Probíhá během prvního ohřevu na vysokou teplotu bez kontaktu se sklem
- Difúze kyslíku ze vzduchu do skelné fáze
- oxidace zbytků redukujících látek (uhlík, nitridy)
- posun redox rovnováhy Fe



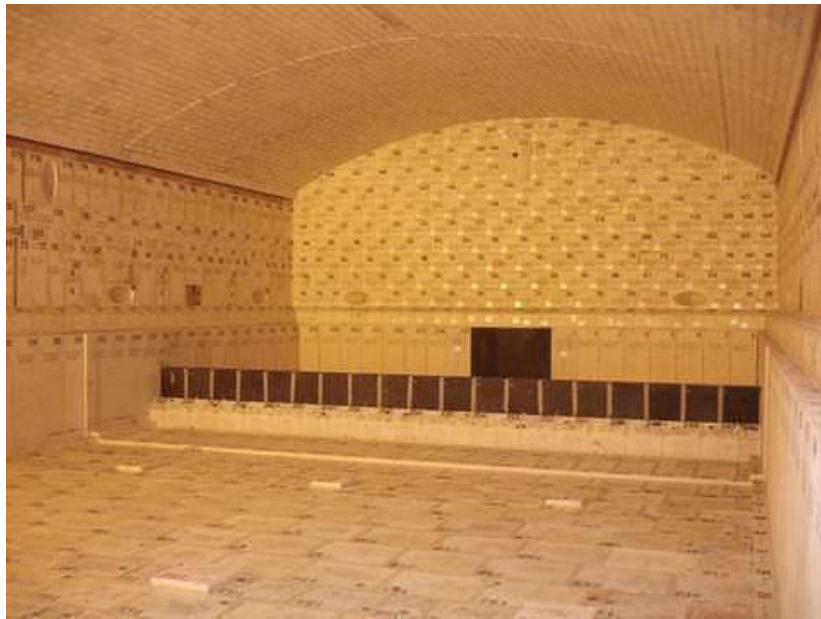
Žáromateriály – koroze klenby

Dinas – materiál pro klenby ocelářských a sklářských pecí
složení: 93-97% SiO_2 , 1-3% CaO , otevřená pórovitost $\approx 20\%$
surovina – přírodní křemence, výpal $\approx 1450^\circ\text{C}$,
fázové složení po výpalu: $\approx 80\%$ cristobalit a tridymit, $\approx 5\%$ křemen, $\approx 15\%$
amorfní fáze



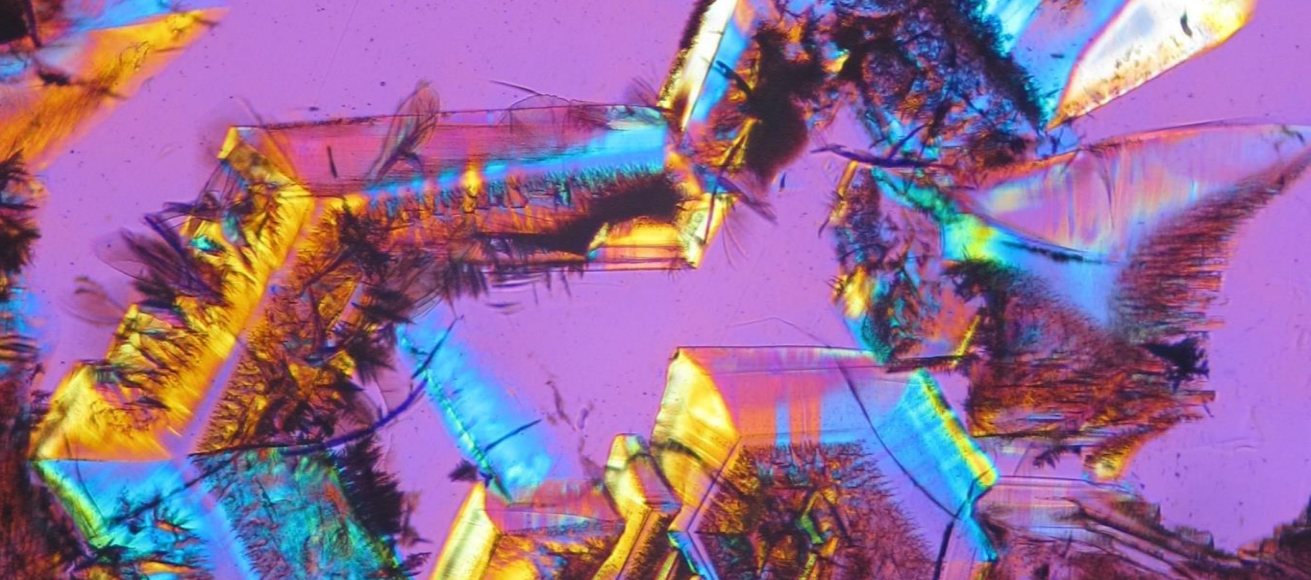
Mikrostruktura dinasu: hrubá polydisperzní zrna původní suroviny (křemence) přeměněná na jemně krystalický cristobalit (šupinkovitá mikrostruktura) s velmi nízkým dvojlomem (tetragonální), matrice pojící zrna obsahuje amorfní fázi a tridymit (vyšší dvojlom – orthorombický), tridymit rovněž v lemu velkých zrn. Polarizované světlo, vpravo X nikoly

Žáromateriály – koroze klenby a horní stavby



- koroze rozprachem složek vsázky (soda, vápenec, ...)
- koroze vlivem těkání složek skla (alkalických iontů)
- vodní pára v atmosféře – reaktivní vypařování – NaOH, ...
- na povrchu dinasové klenby - vznik alkalickokřemičité taveniny
- skápnutí na hladinu skloviny
- stékání na boční stěny horní stavby
- koroze AZS materiálů horní stavby
- obohacení stékající taveniny Al_2O_3 a ZrO_2
- vznik šlír
- vznik krystalů alkalických hlinitokřemičitanů nefelin, carnegelit, kalsilit, leucit





IV. Studium bublin ve skle pocházejících ze žárovzdorných materiálů

Ing. Jiří Ullrich

Studium bublin potenciálně pocházejících z žárovzdorných materiálů

Jiri Ullrich
Glass Service a.s.
Vsetín

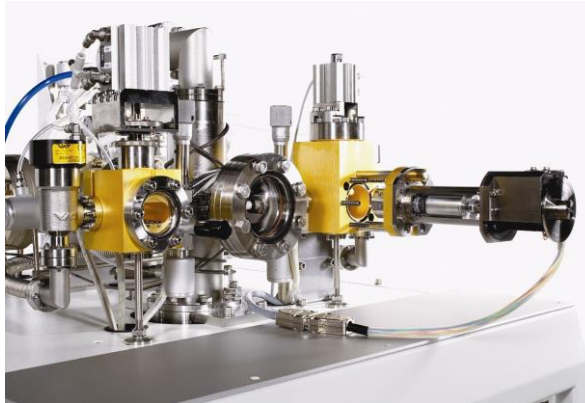
<http://www.gsl.cz>

jiri.ullrich@gsl.cz

Obsah

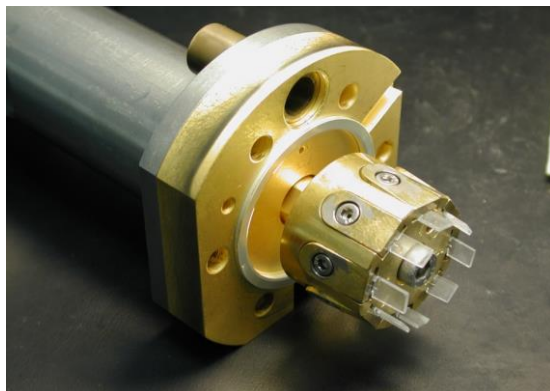
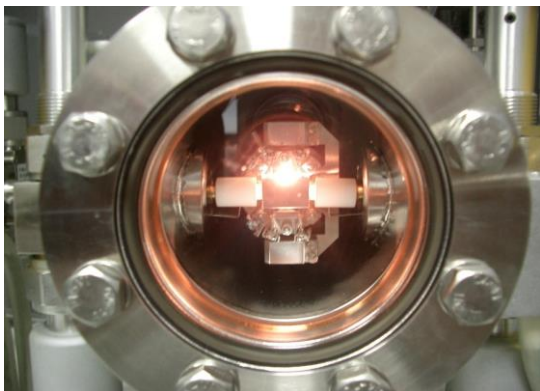
- Analýza bublin – hmotnostní spektrometrie
- Zdroje bublin ve skle
- Specifických vlastností bublin pocházejících ze žáruvzdorných materiálů
 - ◆ Laboratorní testy – uvolňování bublin z povrchu materiálů → vysokoteplotní pozorování (HTO)
 - ◆ Analýza plynů v bublinách uvolňujících se z povrchu materiálů
 - ◆ Analýza bublin potenciálně spojených se žáromateriály z různých průmyslových výrob - příklady.

2 systémy GIA-522 aktuálně používané ve firmě Glass Service a.s.

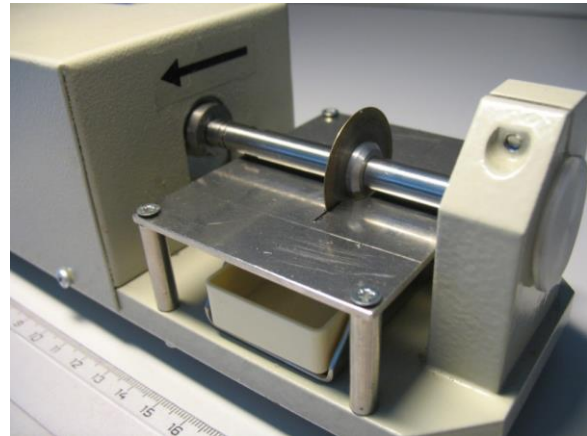
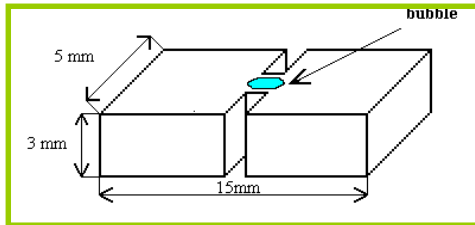


*Detail iontového zdroje
a spojení s rozbíjecí
komůrkou vzorku*

8-poziční držák vzorků



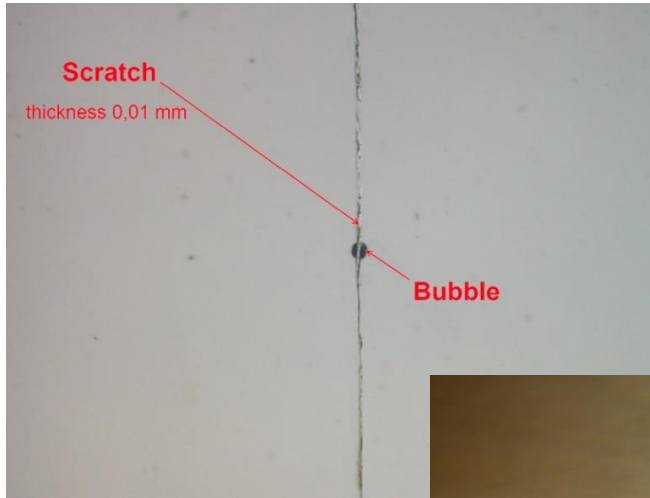
Vzorek s bublinou



Diamantová pila - 0.3 mm

- Minimální velikost bubliny d.eq $\cong 0.07 - 0,10$ mm
- Maximální velikost bubliny d.eq $\cong 3.5$ mm

Analýza extrémně malých bublin

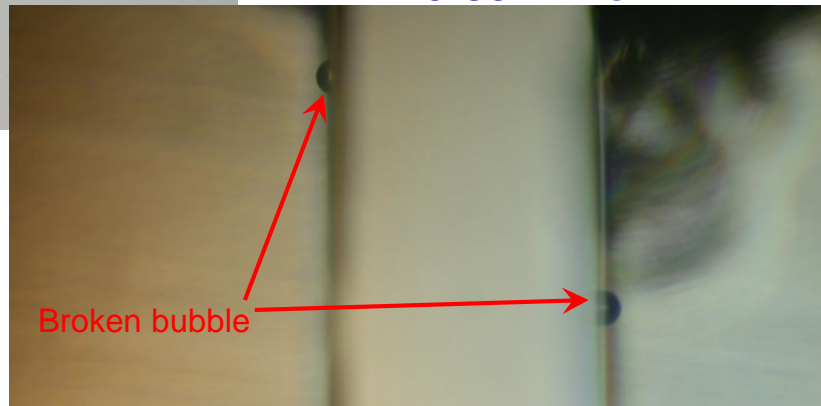


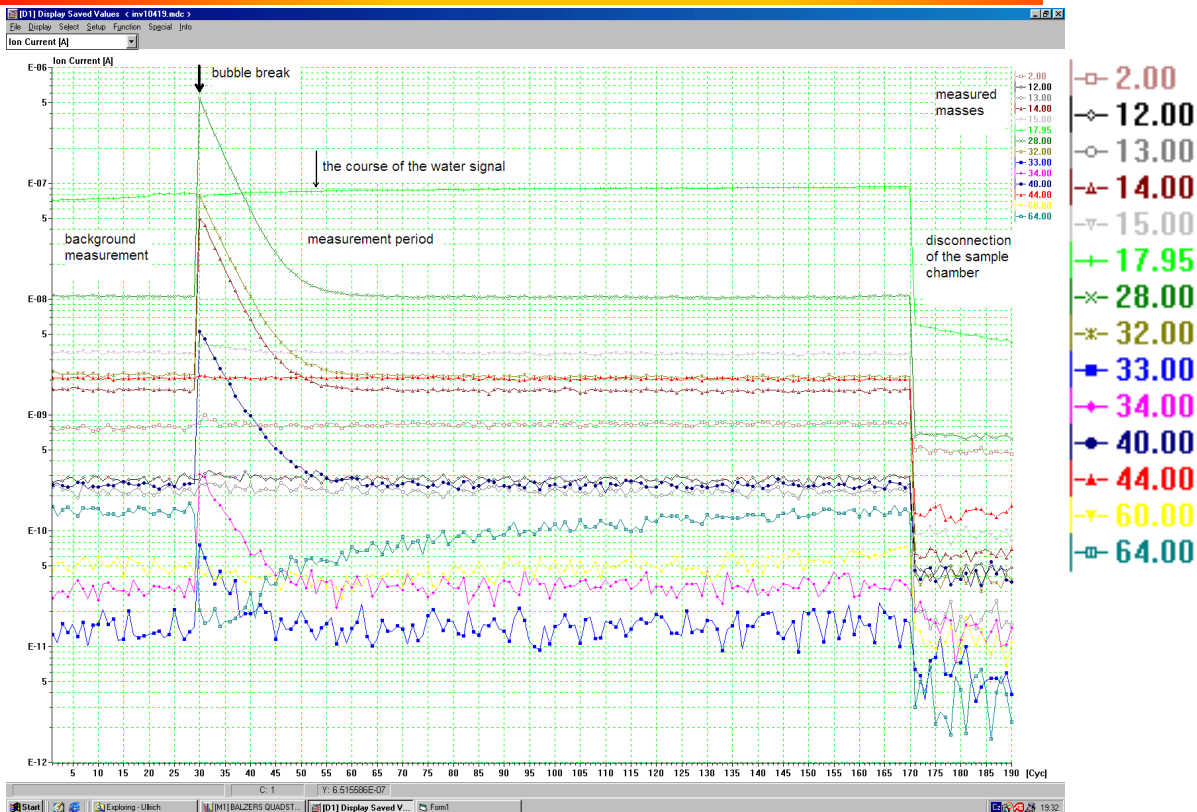
Minimální velikost
bublin

$d_{eq} \cong 0.04 - 0,06 \text{ mm}$

40-60 mikronů

Přesné naškrábnutí
povrchu ostrým
wolframovým
nožem přes bublinu
pod mikroskopem.







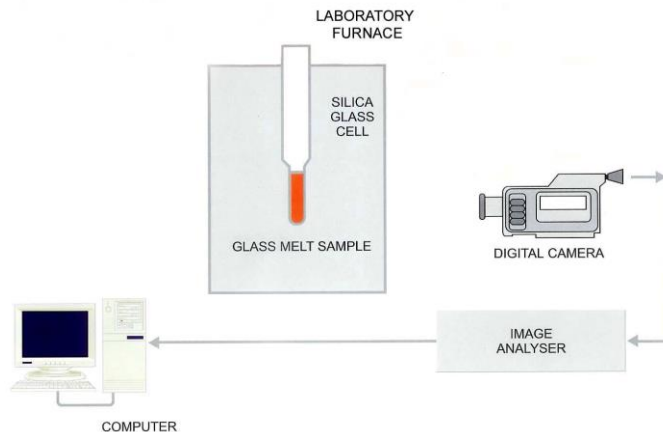
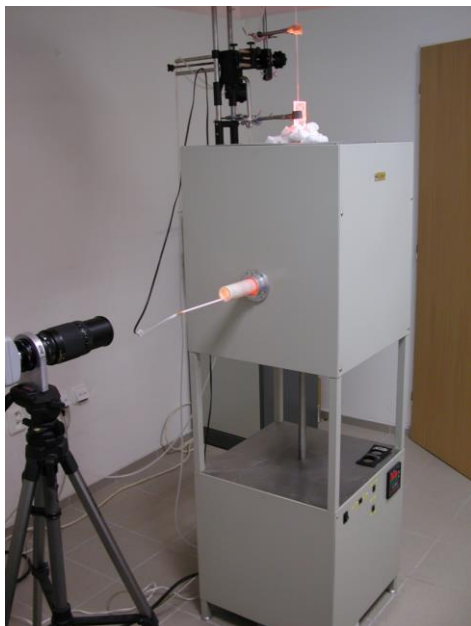
Zdroje bublin ve skle:

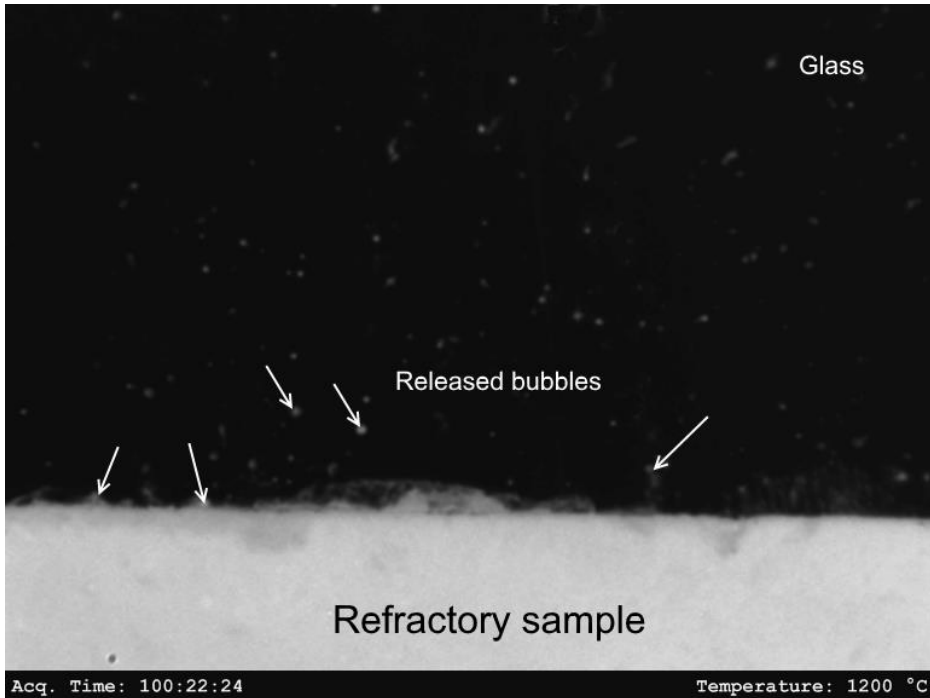
- Rozklad kmene (primární zdroj)
 - ◆ nevhodná teplotní nebo tavící křivka v tavící části
 - ◆ nedostatečné čeření nebo or nedosažení teploty dostatečné pro efektivní čeření skloviny (→ rozklad čeřiv)
- Bubliny vzniklé nukleací/reboilem
 - ◆ lokální opětný ohřev skloviny nebo teplotní výkyvy v nízkoteplotní oblasti → feedry, dávkování

- Bubliny pocházející z elektrochemické reakce
 - ◆ Uzemnění – izolace – typicky vadná izolace termočládku
- Bubliny pocházející z chemických reakcí
 - ◆ Kontaminace skloviny různými materiály
 - kov (kontakt), nečistoty obsahující uhlík, padající úsady z horní stavby
- Mechanicky vytvářené bubliny
 - ◆ Zachycení okolní atmosféry nebo atmosféry pece
- Bubliny pocházející z žáruvzdorných materiálů

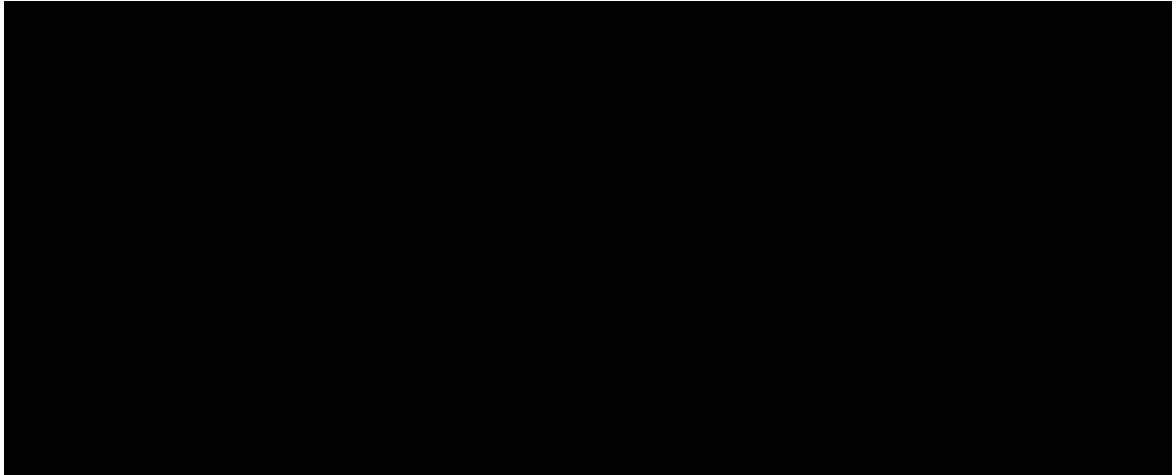
- Základní poznatky o bublinách, které mohou být uvolňovány v průběhu tavícího procesu ze žáromateriálů pocházejí z laboratorních testů a analýz:
 - ◆ Vysokoteplotní pozorování – speciální pec + křemenná kyveta
 - ◆ Tavící kelímkové testy + analýza složení plynů v bublinách, které se přímo uvolňují z povrchu žáromateriálů
 - ◆ Analýza velkého množství bublin z různých typů sklářských výrob
- Velké množství bublin, které byly analyzovány v laboratořích GS, má velmi podobné složení jako bubliny analyzované z žáruvzdorných materiálů v laboratorních podmínkách.

- Vysokoteplotní pozorování – doplněné záznamem průběhu testu a vyhodnocením pomocí obrazové analýzy

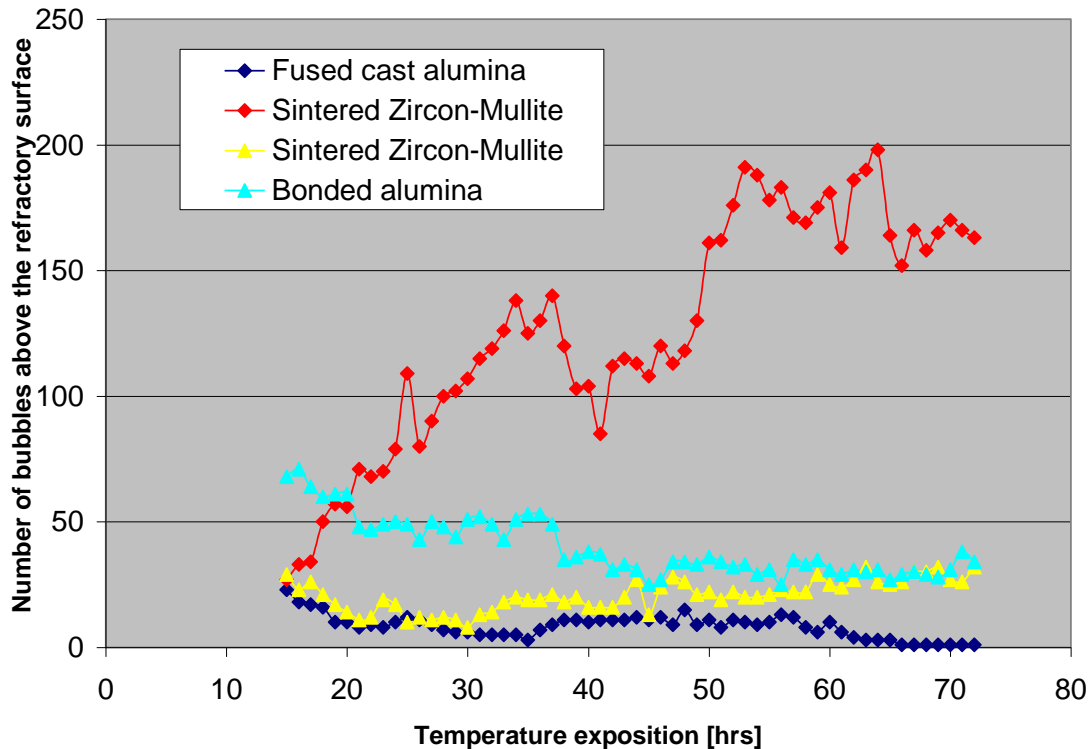




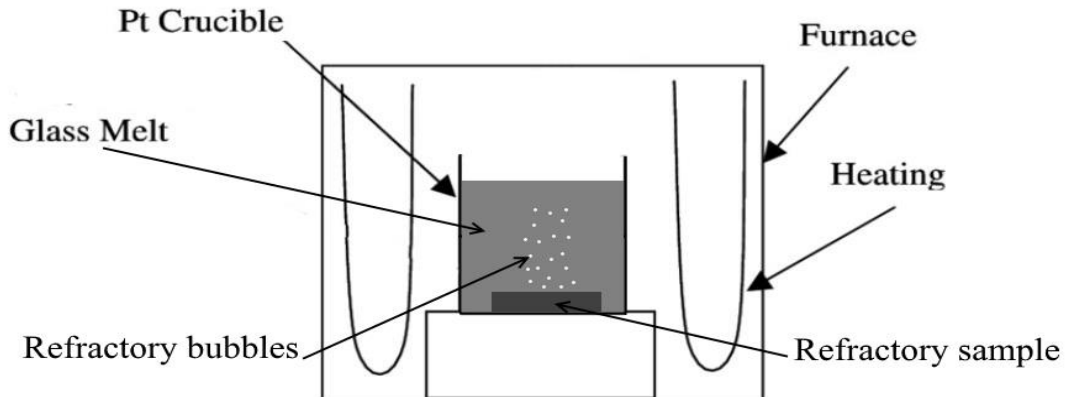
Obvykle velmi malé bubliny – 0.1 - 0.3 mm



Okamžité porovnání doplněné vyhodnocením pomocí analýzy obrazu – počet bublin nad povrchem žáromateriálu (v definovaném objemu skla)



- Křemenná kyveta po vysokoteplotním testu se obvykle i přes pomalé chlazení zničí – sklo popraská
- Kelímkové tavby – expozice více než 3 dny → skutečné bubliny uvolněné z povrchu materiálu



- Analýza bublin ve skle nad povrchem žáromateriálu

Sample ID	Dimension [mm]			D.EQ. [mm]	Volume [ml]	p [kPa]	Gas composition [%]										Note
	a	b	c				N2	CO2	O2	Ar	SO2	H2S	COS	CO	CH4	H2	
Fused cast AZS (40% ZrO ₂)	0,32	0,32	0,30	0,31	1,57E-05	30,5	81,6	17,5		0,9							
	0,20	0,20	0,20	0,20	4,19E-06	32,5	81,1	18,0		0,9							
	0,40	0,40	0,38	0,39	3,18E-05	30,0	74,3	25,1		0,6							
	0,40	0,40	0,40	0,40	3,35E-05	32,0	76,2	21,5	1,6	0,7							
Fused cast AZS (40% ZrO ₂)	0,17	0,17	0,17	0,17	2,40E-06	35,5	55,8	43,8		0,4							
	0,22	0,22	0,22	0,22	5,28E-06	35,5	37,4	62,4		0,2							
	0,50	0,50	0,50	0,50	6,54E-05	30,0	83,4	16,0		0,6							
	0,53	0,53	0,53	0,53	7,80E-05	34,0	53,4	46,1		0,5							
Fused cast alumina	0,33	0,33	0,33	0,33	1,88E-05	27,0	64,5	34,0	0,8	0,7							
Fused cast AZS (41% ZrO ₂)	0,13	0,13	0,13	0,13	1,06E-06	37,0	62,1	37,1		0,8							
	0,20	0,20	0,22	0,21	4,52E-06	38,0	73,1	26,2		0,7							
Fused cast zirconia	0,17	0,17	0,17	0,17	2,40E-06	39,0	14,6	85,4									
	0,17	0,17	0,17	0,17	2,40E-06	40,0	14,2	85,8									
	0,30	0,28	0,27	0,28	1,17E-05	50,0	9,9	90,1									
Fused cast AZS (36,5% ZrO ₂)	0,42	0,42	0,21	0,33	1,93E-05	34,0	15,2	84,7		0,1							
	0,40	0,38	0,38	0,39	3,02E-05	40,5	13,5	86,4		0,1							
	0,33	0,33	0,33	0,33	1,88E-05	41,5	9,5	90,5		TR							
Sintered alumina (93% Al ₂ O ₃)	0,12	0,12	0,12	0,12	9,05E-07	34,0	73,7	26,0		0,3							
	0,15	0,15	0,15	0,15	1,77E-06	27,5	64,0	35,5		0,5							



zbytky vzduchu (Ar !)



~uhlík obsahující nečistoty

- Nejčastější mechanismus → otevření uzavřených pórů v žáromateriálu korozí (porozita) → zbytky vzduchu nebo vzduchu v kombinaci s plyny původně přítomnými v pórech - převážně CO₂
- Většinou bubliny malých velikostí
- Velmi častá přítomnost **Ar** v bublinách → odpovídá zbytkům vzduchu v pórech žáromateriálu!
- Poměr N₂/Ar je podobný nebo mírně vyšší ve srovnání s poměrem N₂/Ar ve vzduchu
- zvýšený obsah koncentrací **CO₂** (také vyšší poměr CO₂/N₂) → příznak stáří bubliny (rezidenční doby)
- Bubliny s vysokým obsahem CO₂, které mohou pocházet z nečistot obsažených v ŽM může být těžké odlišit od bublin z tavení kmene.

- Vana Float → původ bublin z tavící části před zúžením (waist)
 - ◆ změna barvy na ultra-clear glass → zvýšení tepelné vodivosti
→ zvýšení teplot dna způsobuje zvýšený výskyt bublin uvolňujících se z ŽM především dna

Sample ID	Dimension [mm]			D.EQ. [mm]	Volume [ml]	p [kPa]	Gas composition [%]									Note	
	a	b	c				N ₂	CO ₂	O ₂	Ar	SO ₂	H ₂ S	COS	CO	CH ₄		H ₂
1	0,50	0,28	0,27	0,34	1,98E-05	15,0	50,0	48,8		0,3		0,1	0,8				Deposits
2	0,62	0,27	0,27	0,36	2,37E-05	16,0	48,3	49,9		0,3		0,7	0,8				Deposits
3	0,13	0,13	0,13	0,13	1,06E-06	22,0	37,4	61,1		0,3			1,2				
4	0,18	0,17	0,17	0,17	2,72E-06	21,5	32,0	66,4		0,3		0,2	1,1				
5	0,82	0,60	0,62	0,67	1,60E-04	18,0	35,5	63,9		0,4		TR.	0,2				Deposits
6	0,41	0,30	0,30	0,33	1,93E-05	18,0	40,3	56,7		0,3		0,7	2,0				Deposits
7	0,12	0,12	0,12	0,12	9,05E-07	15,0	47,0	51,6		0,4			1,0				

- ◆ zvýšené koncentrace CO₂ - 30-60% CO₂ → (CO₂/N₂) → odhad „stáří“ bubliny
- ◆ přítomnost **Ar** v bublinách !!!
- ◆ většinou malé velikosti bublin

Vana Float → původ bublin z tavící části (melter částečně refiner)

Sample ID	Dimension [mm]			D.E.Q. [mm]	Volume [ml]	p [kPa]	Gas composition [%]								Note		
	a	b	c				N ₂	CO ₂	O ₂	Ar	SO ₂	H ₂ S	COS	CO		CH ₄	H ₂
1	0,63	0,52	0,47	0,54	8,06E-05	15,0	29,5	61,6		0,2		7,6	1,1				Deposits
2	0,40	0,35	0,33	0,36	2,42E-05	15,0	16,9	75,2		0,2		6,2	1,5				Deposits
3	0,48	0,40	0,38	0,42	3,82E-05	14,0	13,2	77,6		0,1		7,6	1,5				Deposits
4	0,57	0,47	0,43	0,49	6,03E-05	12,5	13,9	75,2		0,2		9,3	1,4				Deposits
5	0,87	0,62	0,58	0,68	1,64E-04	13,0	11,2	76,7		0,1		10,8	1,2				Deposits
6	0,45	0,25	0,25	0,30	1,47E-05	14,5	23,9	69,8		0,2		4,7	1,4				Deposits
7	0,40	0,30	0,30	0,33	1,88E-05	18,0	9,4	84,0		0,1		4,8	1,7				Deposits
8	0,58	0,38	0,38	0,44	4,39E-05	19,5	25,3	67,3		0,2		6,0	1,2				Deposits
9	0,40	0,27	0,28	0,31	1,58E-05	11,5	19,2	78,2		0,3		0,5	1,8				Deposits
10	0,38	0,32	0,30	0,33	1,91E-05	15,0	15,5	77,0		0,2		5,8	1,5				Deposits

- ♦ typicky vysoké koncentrace CO₂ – 70-85% CO₂ → dlouhá doba pobytu bublin ve sklovině
- ♦ přítomnost Ar v bublinách, poměr N₂/Ar je podobný nebo mírně vyšší ve srovnání s poměrem N₂/Ar ve vzduchu
- ♦ bubliny malých velikostí
- ♦ Obtížný odhad původu přední vs. zadní oblast tavící části (melter x refiner)
- ♦ Vyšší CO₂ (obvykle nad 70-85% CO₂) → zdroj směřován do přední oblasti TČ
- ♦ Nižší CO₂ (30-60% CO₂) → zdroj se přibližuje k zúžení - waist

Obalové sklo – amber → původ bublin tavící část

No.	Dimension [mm]			D.EQ. [mm]	Volume [ml]	p [kPa]	Gas composition [%]									Note
	a	b	c				Ar	CO	CO ₂	COS	H ₂	H ₂ O	H ₂ S	N ₂	O ₂	
1	0,26	0,26	0,30	0,27	1,06E-05	6,5	0,2		88,0	1,6			3,2	7,2		deposit
2	1,04	0,38	0,30	0,49	6,21E-05	9,0	0,1		92,7	2,0			5,2			deposit
3	0,18	0,86	0,24	0,33	1,95E-05	13,0	0,1		96,0	2,1			1,8			deposit
4	0,60	0,26	0,22	0,32	1,76E-05	4,0	0,2		88,7	1,5			4,8	4,8		deposit
5	1,48	0,25	0,18	0,41	3,55E-05	2,6	0,1		84,0	1,8			8,6	5,5		deposit
6	0,68	0,48	0,08	0,30	1,37E-05	4,0			84,7	1,4			1,3	12,6		deposit
7	0,35	0,36	0,33	0,35	2,18E-05	5,0	0,1		90,3	1,9			5,0	2,7		deposit
8	1,33	0,28	0,23	0,44	4,43E-05	7,0	0,5		43,1	1,0			3,9	51,5		deposit
9	1,06	0,40	0,06	0,29	1,33E-05	9,0			97,2	2,2			0,6			deposit
10	0,68	0,33	0,32	0,41	3,71E-05	3,5	0,2		82,7	0,2			1,0	15,9		deposit
11	1,02	0,62	0,05	0,32	1,64E-05	6,5	0,1		90,3	1,6			0,3	7,7		deposit
12	1,35	0,83	0,06	0,41	3,52E-05	3,0	0,1		88,8	2,4				8,8		deposit

- vysoké obsahy CO₂ indikující dlouhou dobu zdržení ve sklovině a přítomnost Ar → zbytky vzduchu, sulfátové depozity, snížený vnitřní tlak bublin
- slabý rozlišující faktor mezi bublinami z kmene a ze ŽM je pouze přítomnost argonu

Obalová vana – amber → koroze žáromateriálu v oblasti průtoku

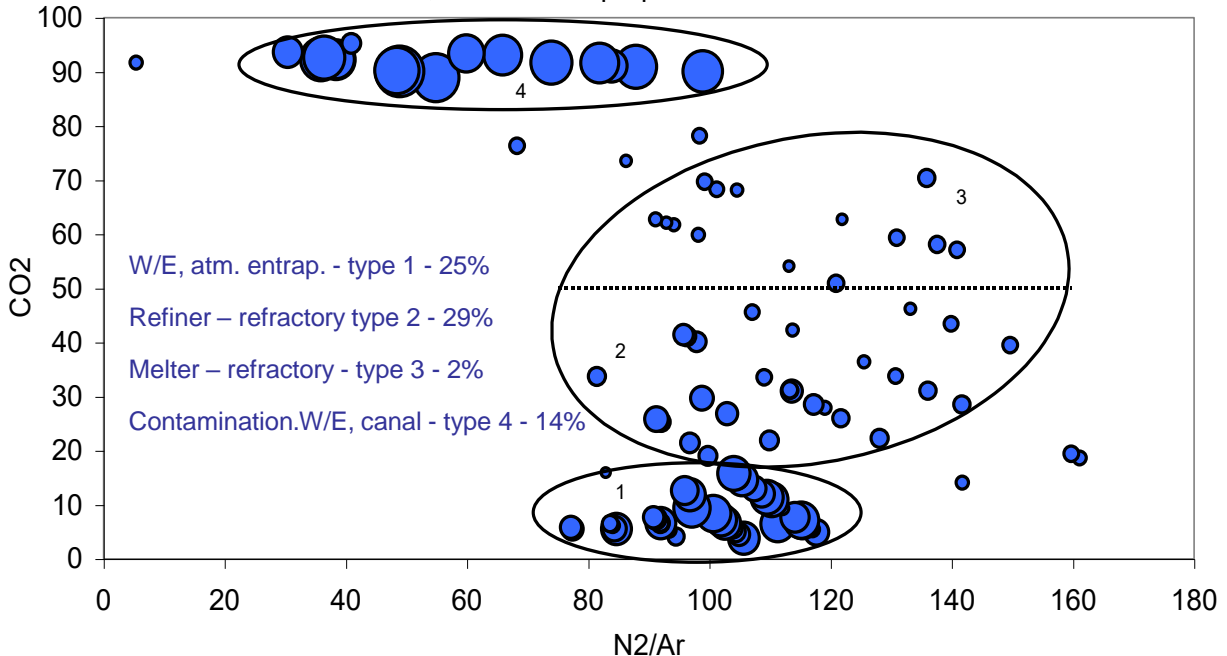
ID	Dimension [mm]			D.EQ. [mm]	Volume [ml]	p [kPa]	Gas composition [%]								Note		
	a	b	c				N ₂	CO ₂	O ₂	Ar	SO ₂	H ₂ S	COS	CO		CH ₄	H ₂
1	0,83	0,52	0,10	0,35	2,25E-05	1,0	51,1	39,6		0,9		8,1	0,3				deposit
2	0,78	0,58	0,17	0,42	3,97E-05	0,5	50,8	40,6		1,1		7,3	0,2				deposit
3	0,78	0,50	0,22	0,44	4,43E-05	0,5	43,3	52,0		1,5		3,0	0,2				deposit

- Nižší koncentrace CO₂ označuje kratší dobu zdržení bublin v tavenině

Příklad vyhodnocení analýzy bublin

Závislost mezi obsahem CO₂ – poměrem N₂/Ar ratio a velikostí bublin

CO₂ vs. N₂/Ar, circle size is proportional to bubble diameter



- Elektrochemický mechanismus vzniku bublin na rozhraní taveniny a zirkon-silikátových žáromateriálů
 - ◆ Vznik elektrochemického članku na základě rozdílných koncentrací alkalických iontů v tavenině a v žáromateriálu v průběhu počátečním stadiu provozu pece
 - ◆ Spotřební materiály – díly ze zirkon-mullitových žáromateriálů
 - ◆ Difúze alkalických iontů z taveniny do žáromateriálu → kladný náboj je vyrovnáván na fázovém rozhraní elektrony odštěpenými z iontů O^{2-} → tvorba molekulárního O_2 → kyslíkové bubliny
 - ◆ Intenzita tvorby kyslíkových bublin je obvykle spojena s obsahem Fe a Ti v žáromateriálu
 - ◆ S časem dochází k nasycení povrchu materiálu alkáliemi → intenzita vývoje bublin potom klesá

- Analýzy bublin prováděné v posledních 20 letech v GS ukazují na značné množství bublin pocházejících ze žáromateriálů.
- Charakteristická složení bublin:
 - ◆ zbytky vzduchu (obsah Ar nebo poměr N_2/Ar odpovídající vzduchu)
 - nejčastější analýzy
 - otevírání pórů žáromateriálů – postupná koroze
 - praskliny v žáromateriálu
 - proniknutí skloviny spárami a její následný kontakt s vrstvami izolace
 - obsah CO_2 obecně ukazuje na dobu zdržení bubliny ve sklovině → obecně platí čím vyšší CO_2 tím „starší“ bublina
 - ◆ vysoký obsah kyslíku
 - elektrochemický mechanismus na rozhraní zirkon-silikátových žáruvzdorných materiálů v počátečním stadiu kontaktu se sklovinou

- ♦ Vysoký obsah CO₂ → nečistoty obsažené v žáromateriálech, nízká kvalita
 - Bubliny potenciálně pocházející z nečistot obsažených v žáruvzdorných materiálech bývá obtížné odlišit od bublin pocházejících z problémů tavení (???)

- Identifikace zdrojů bublin ve skle je v současné době charakterizována kombinací matematického a experimentální modelování

Programy optimalizace kvality skla

- ◆ Analýza bublin
- ◆ Laboratorní testy – modelování potenciálních zdrojů následované analýzou bublin → hledání analogie složení
- ◆ matematické modelování → studium procesu tavení
- ◆ konzultace na místě

Děkuji Vám za pozornost!

Kontakt:

GLASS SERVICE, INC.

Rokytnice 60, 755 01 Vsetín

T: +420 571 498 511

F: +420 571 498 599

info@gsl.cz

www.gsl.cz

Oběd

12:15 – 13:00

MASARYKOVA KOLEJ

salon Nautilus



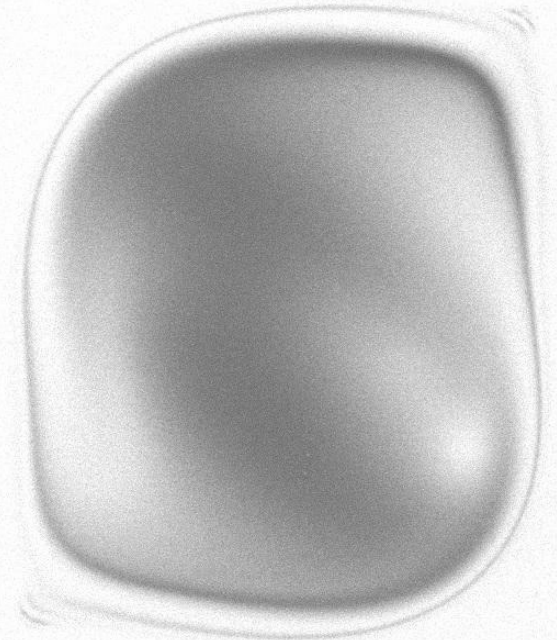
Žárovzdorné a elektricky vodivé materiály při tavení skel

IDENTIFIKACE PEVNÝCH VMĚSTKŮ VE SKLE

pomocí SEM-EDX mikroanalýzy

Martina Ježíková
GLASS SERVICE, a.s.

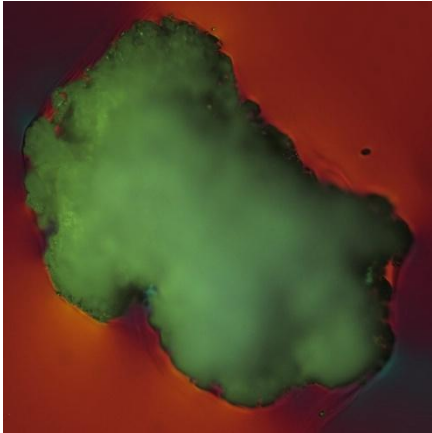
18. června 2018, VŠCHT, Praha







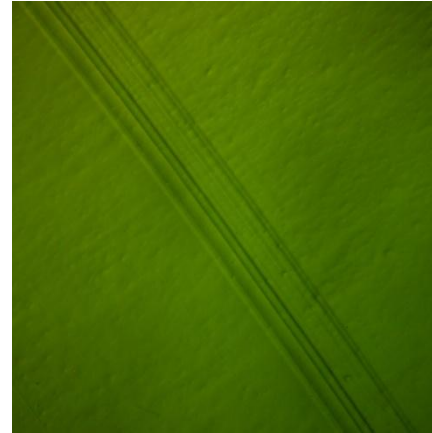
Typy pevných vměstků ve skle



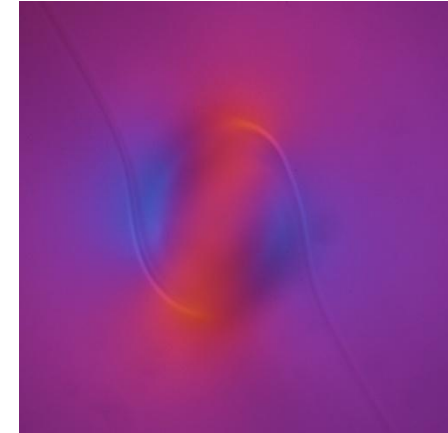
kamínky



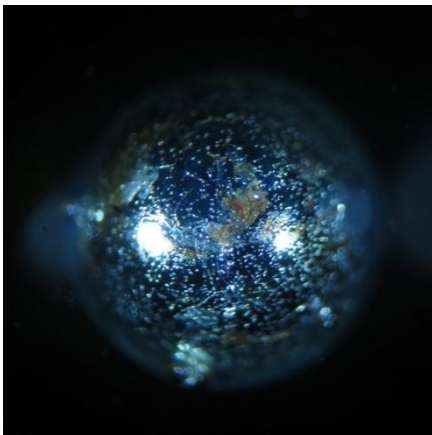
sekundární kamínky



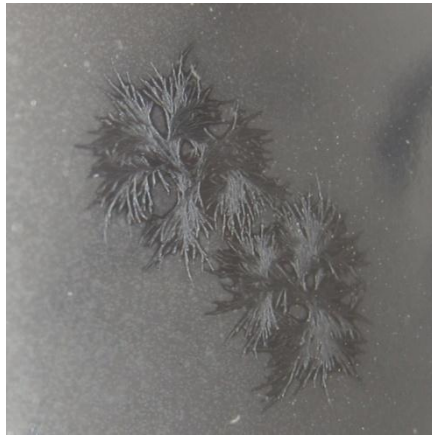
šlíry



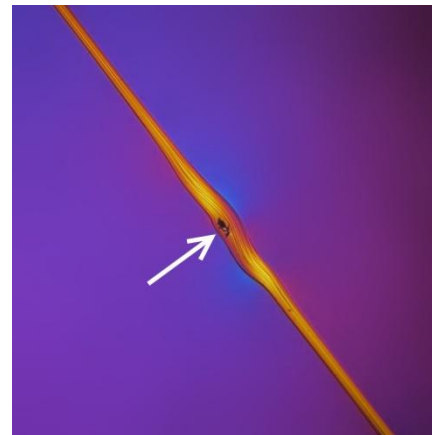
šlírové uzlíky (pulci)



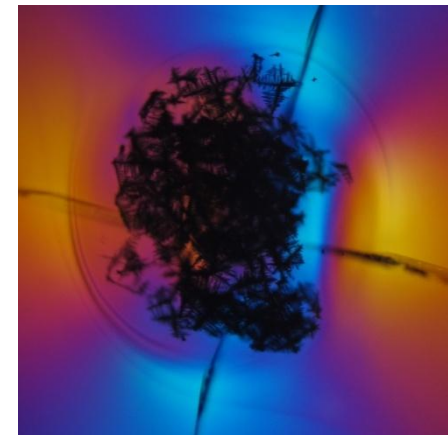
kovové vměstky



povrchové vady



šlíry s krystaly



pulci s krystaly

Oblast zkoumání

- cizí pevné vměstky ve výrobcích ze skla mající odlišné optické, chemické, mechanické, fyzikální a strukturní vlastnosti

Cíl

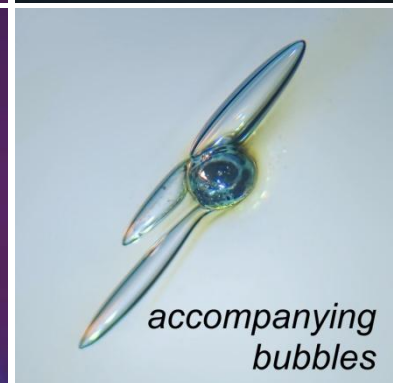
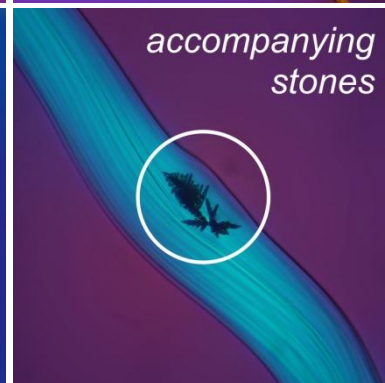
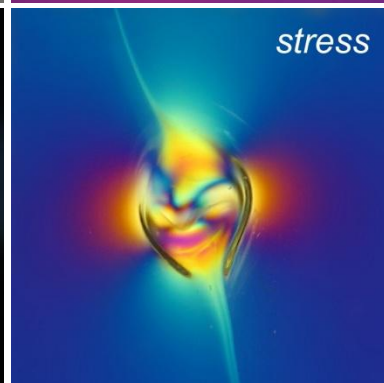
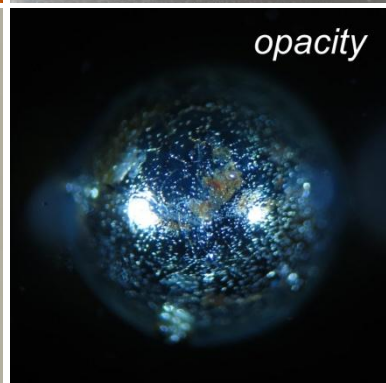
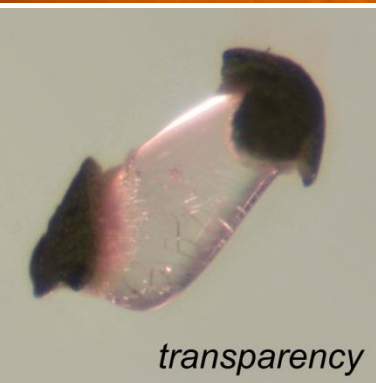
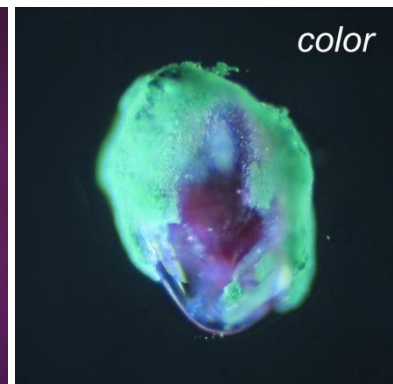
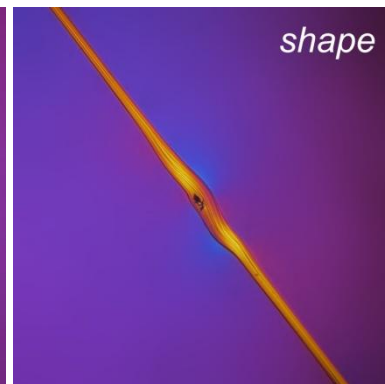
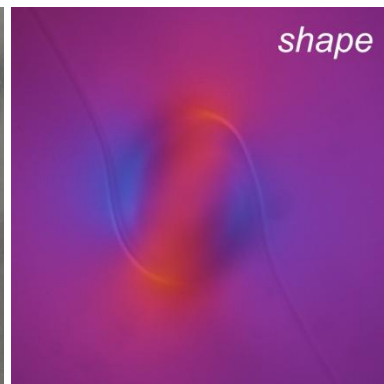
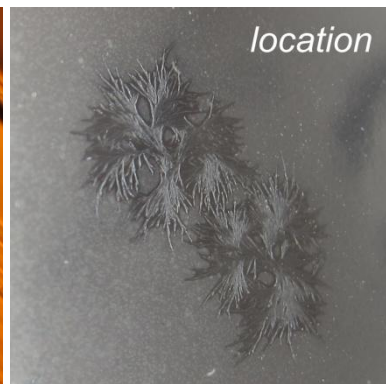
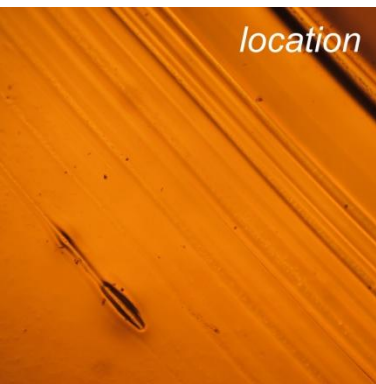
- identifikace zdroje defektu za účelem omezení jejich četnosti ve výrobcích
- snaha o pochopení, proč defekt vznikl

Přístup

- správně provedené vzorkování (reprezentativní sada náležitě označených vzorků umožňující statistické vyhodnocení)
- porovnání složení defektů s podezřelými materiály
- zhodnocení všech informací o výrobním procesu, konstrukci pece, jejím opotřebením a historii oprav
- chemické a fázové složení defektu stanovené laboratoří

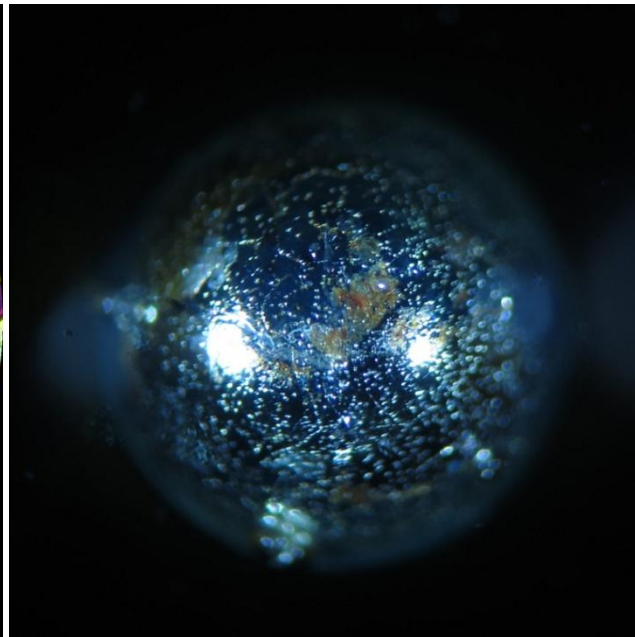
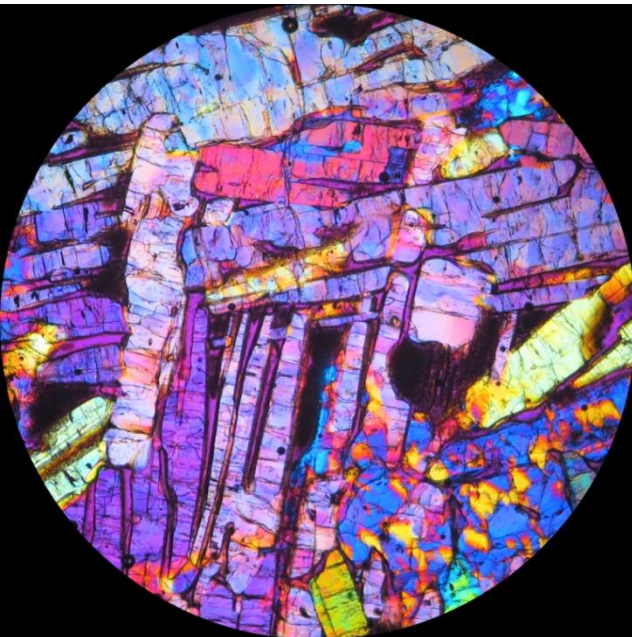
Pozorování vady za použití lupy či polariskopu

- poloha v produktu (na povrchu, ve hmotě), tvar (ostré či zaoblené hrany), rozměry, barva, průhlednost, pnutí v okolním skle, přítomnost doprovodných bublin, šlír či krystalické fáze, atd.



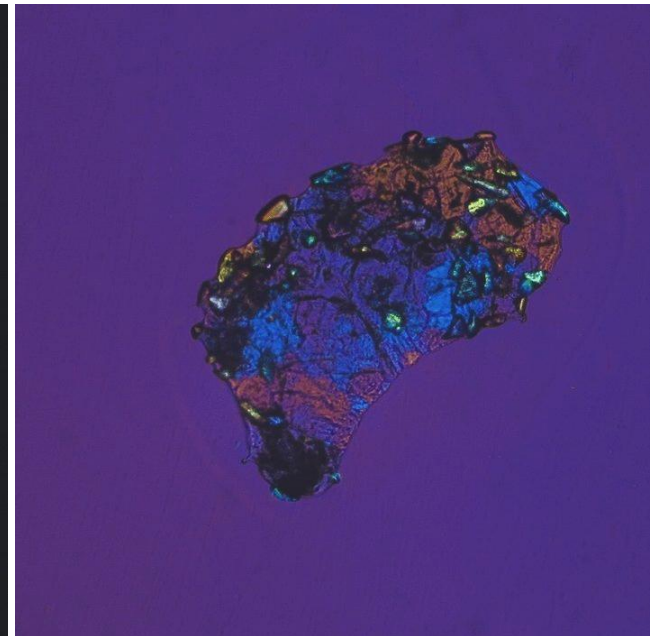
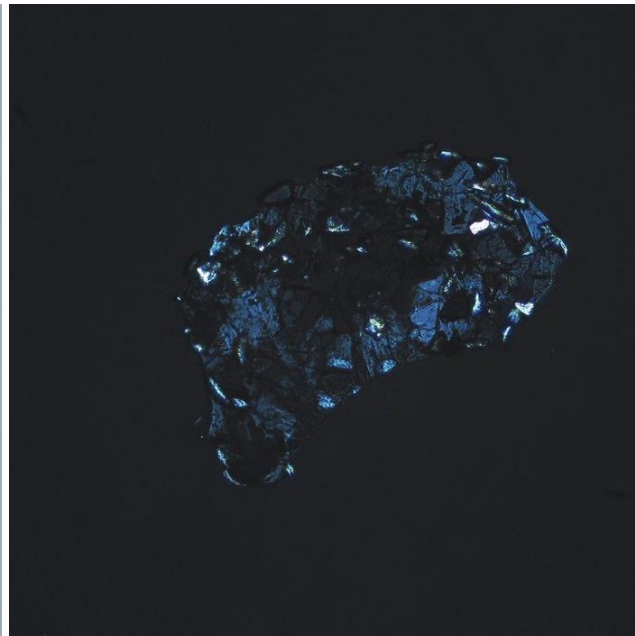
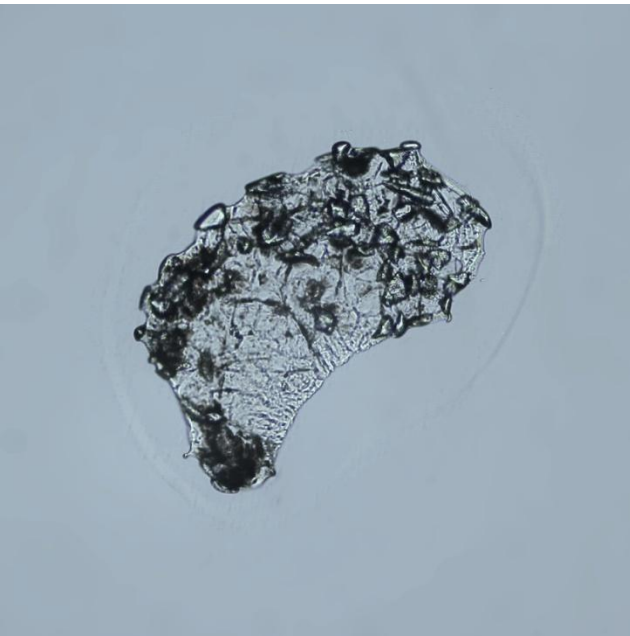
Optická mikroskopie (polarizační mikroskop)

- *v procházejícím světle* – průhledné vzorky, případně tenké výbrusy kamínků (cca 30 mikronů) – mikrostruktura kamínků
- *v dopadajícím světle* – struktura povrchu neprůhledných vzorků



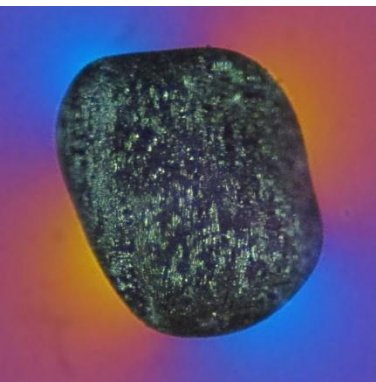
Optická mikroskopie (pozorování v procházejícím polarizovaném světle)

- *bez analyzátoru* (zorné pole je světlé) – tvar, velikost, vývin a stavba krystalů, barva, pleochroismus, index lomu, reliéf
- *s analyzátozem* (zorné pole je tmavé) – dvojčatný srůst, izotropie/anizotropie, zhášení, interferenční barvy a specifický dvojlom
- *s analyzátozem a kompenzátozem λ* (zorné pole je „červené“) – ráz délky

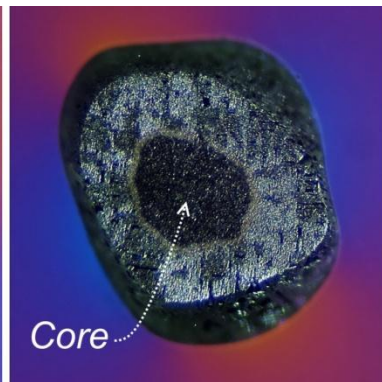


Příprava vzorku SEM-EDX mikroanalýzu

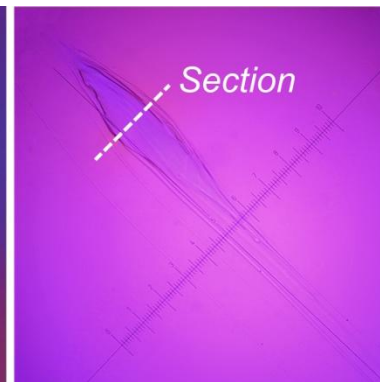
- vyříznutí vady z produktu
- kamínky: příprava nábrusu – odhalení jádra vady
- šlíry: příprava příčného nábrusu
- leštění nábrusu
- naprášení vzorku elektricky vodivým materiálem (uhlíkem)
- příprava tenkého výbrusu pro závěrečné pozorování pod mikroskopem



*kamínek
neupravený střep*



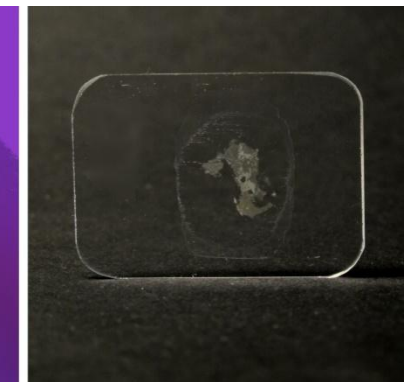
*kamínek
podélný nábrus*



*šlírový uzlík
neupravený střep*



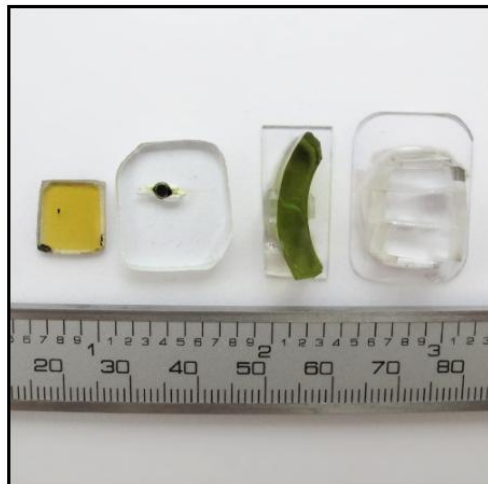
*šlírový uzlík
příčný nábrus*



*kamínek
výbrus*

SEM-EDX mikroanalýza

- rastrovací elektronový mikroskop (SEM)
- EDX detektor (Energy-Dispersive X-ray Detector)



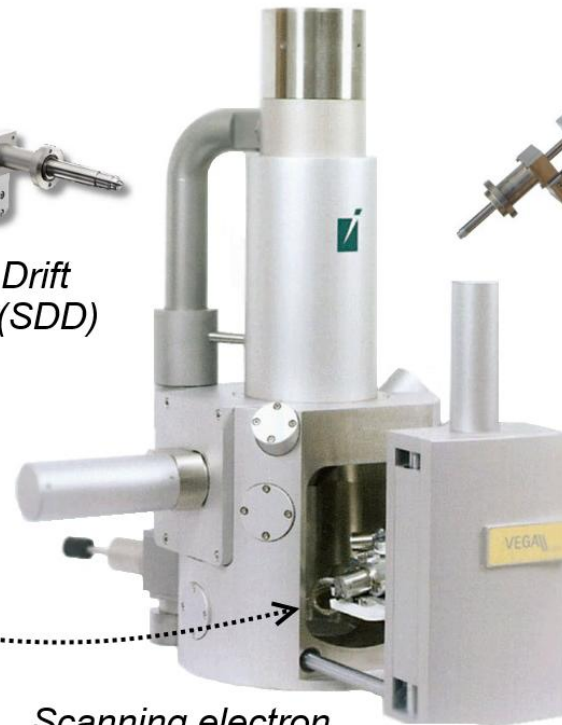
prepared samples



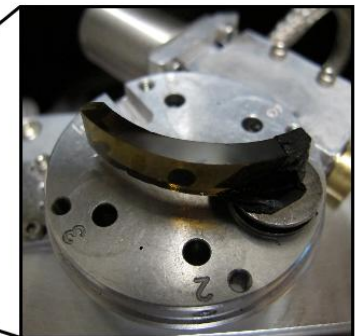
*Silicon Drift
Detector (SDD)*



*Liquid Nitrogen cooled
Si(Li) Detector*



*Scanning electron
microscope (SEM)*

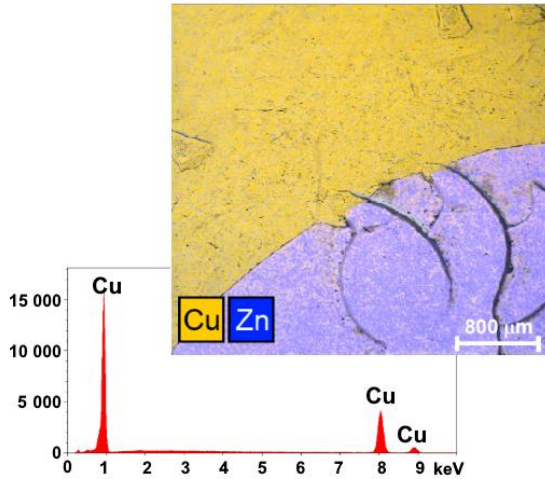


microscope stage

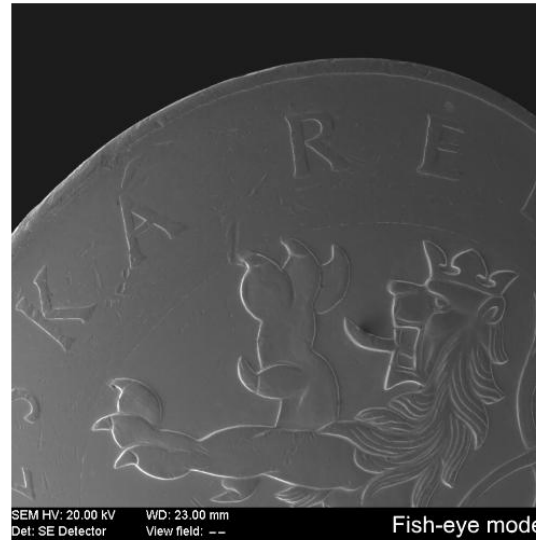
Metody identifikace vad

*primary
electron beam*

Characteristic X-rays (EDX)



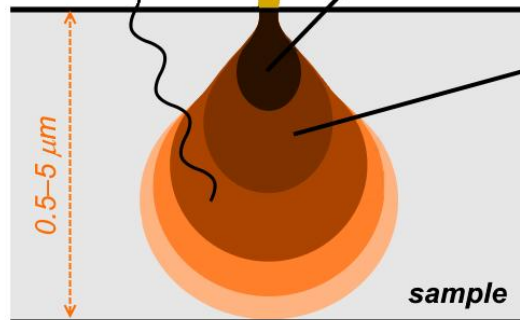
Secondary electrons (SE)
*topographical information
SEM imaging*



Back-scattered electrons (BSE)
atomic number differences



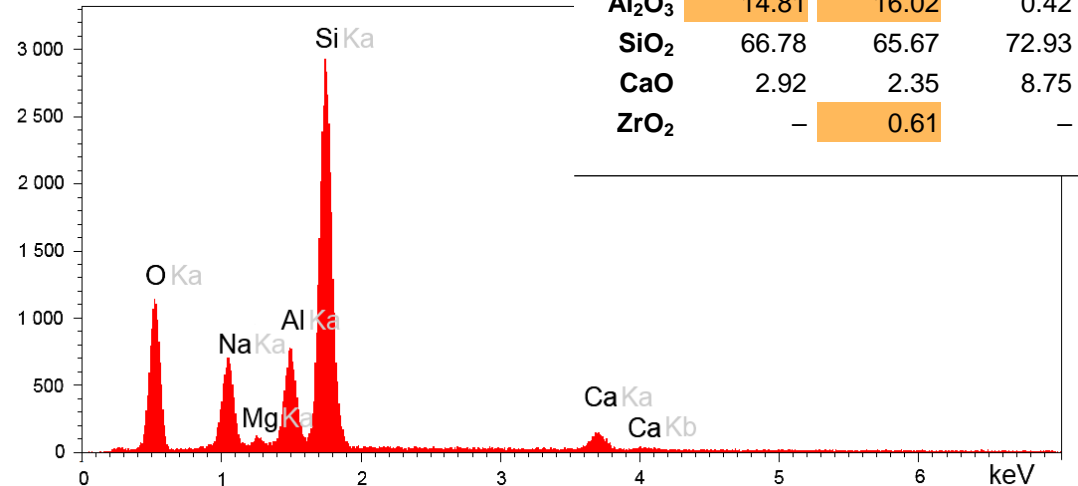
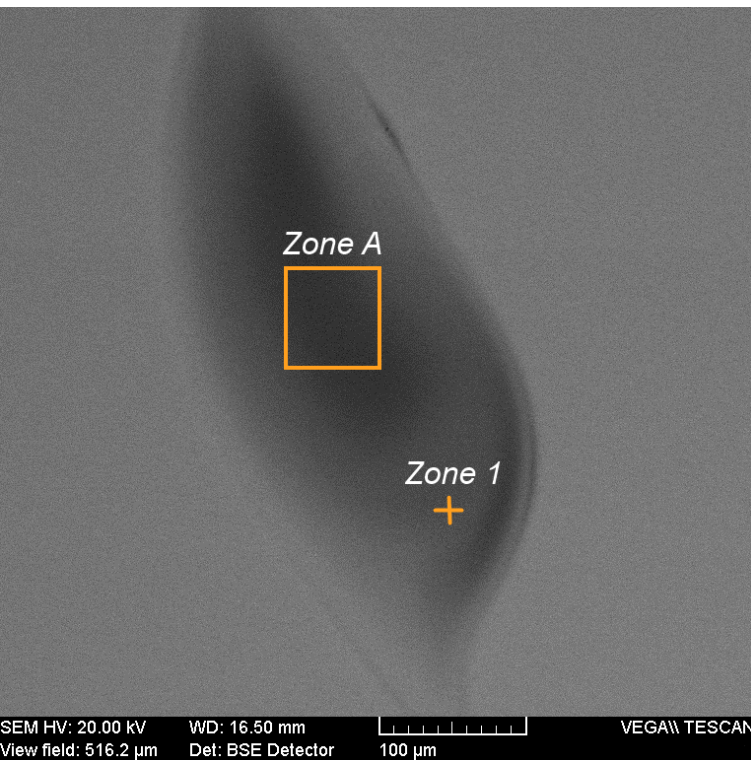
*Interaction
volume*



**Czech bi-metallic
copper and brass coin**

Bodová analýza

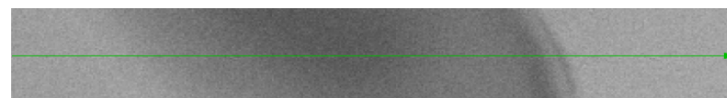
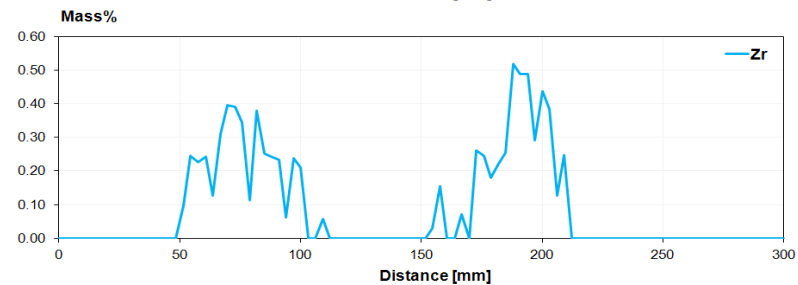
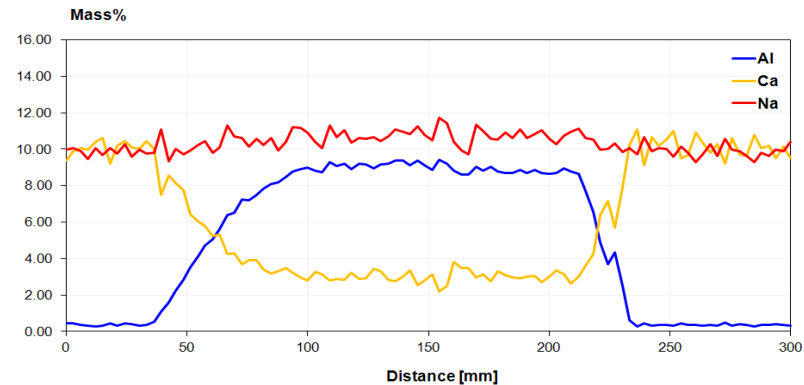
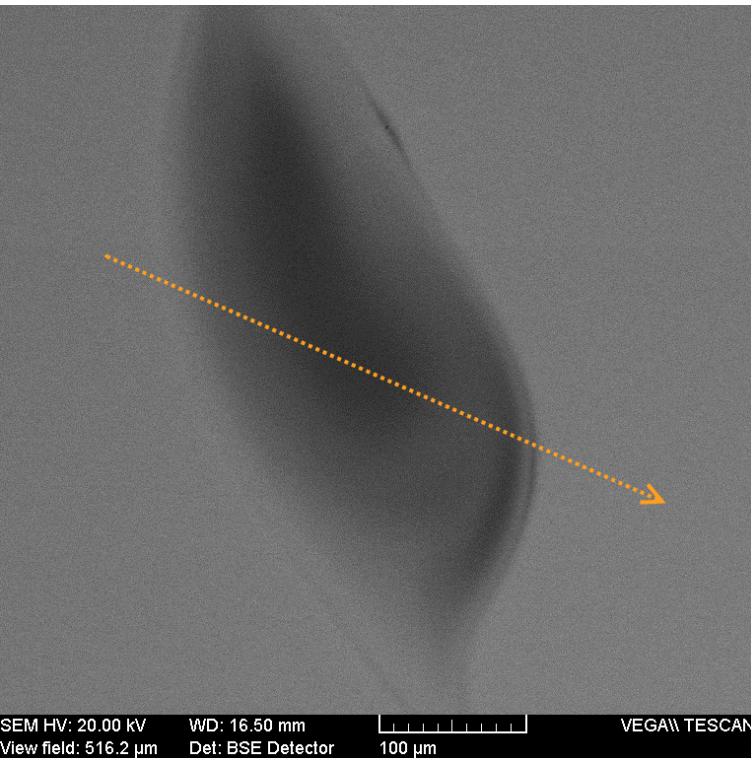
- analýza v jednom bodě, případně ve větší ploše na povrchu vzorku
- kvantifikace naměřených intenzit RTG záření – přepočet na koncentraci v hmotnostních procentech
- stechiometrický přepočet koncentrací v oxidech



	Zone A Knot Ox%	Zone 1 Knot Ox%	Glass /Float Ox%
Na ₂ O	14.56	14.75	13.90
MgO	0.93	0.60	4.00
Al ₂ O ₃	14.81	16.02	0.42
SiO ₂	66.78	65.67	72.93
CaO	2.92	2.35	8.75
ZrO ₂	–	0.61	–

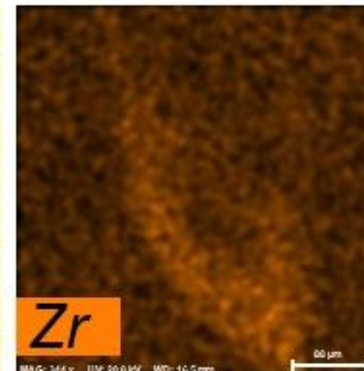
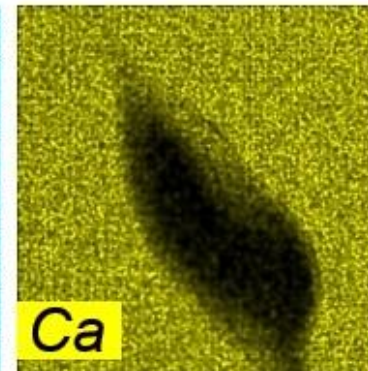
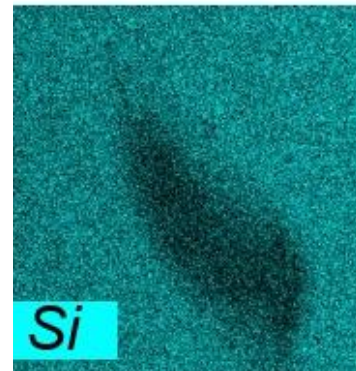
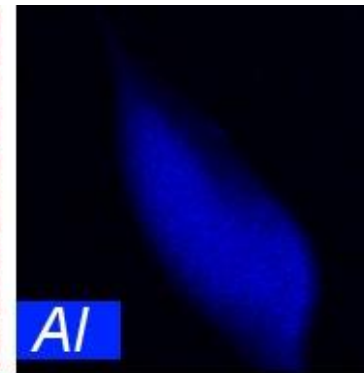
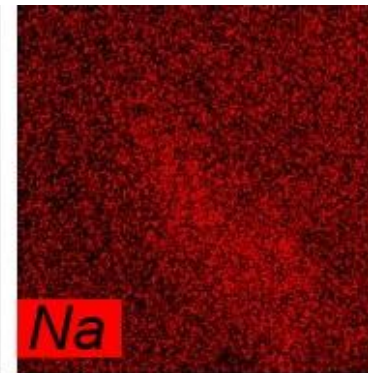
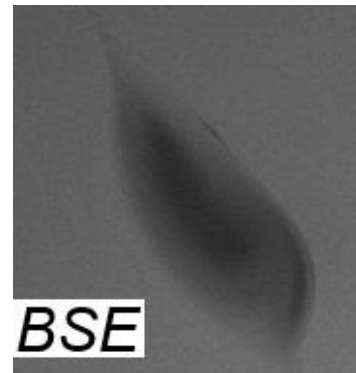
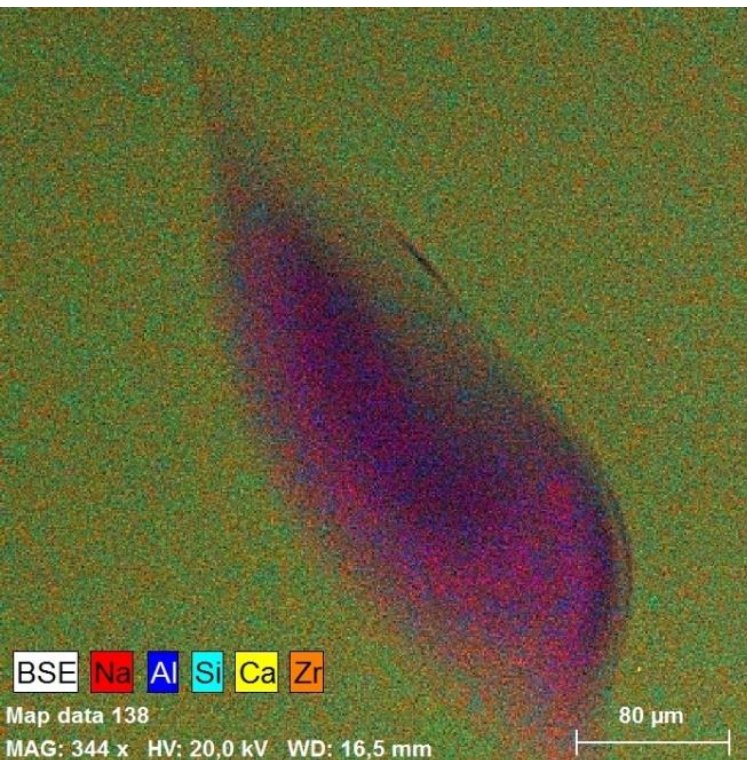
Liniová analýza

- opakované skenování povrchu vzorku podél zvolené linie, kvantifikace
- zaznamenávání relativní koncentrace zvolených prvků v rozsahu skenovacího řádku → graf koncentračních profilů vybraných prvků



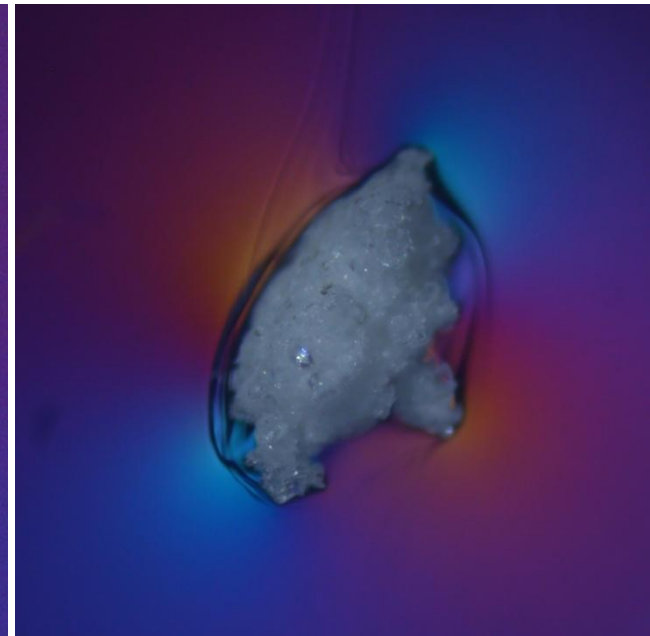
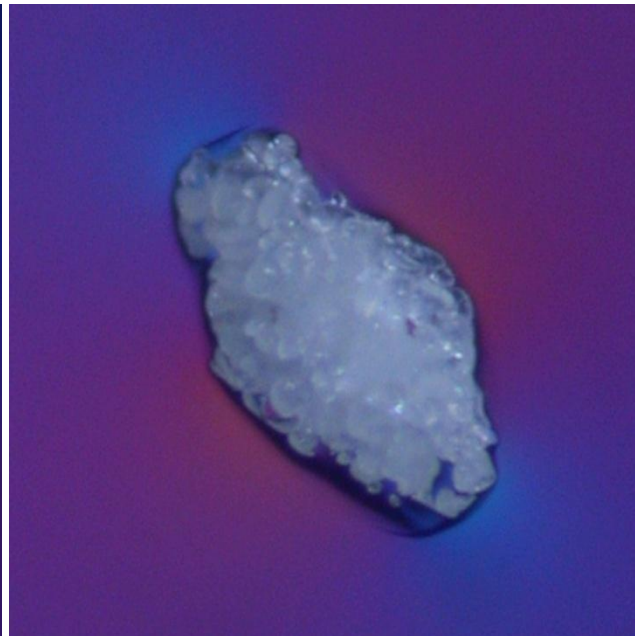
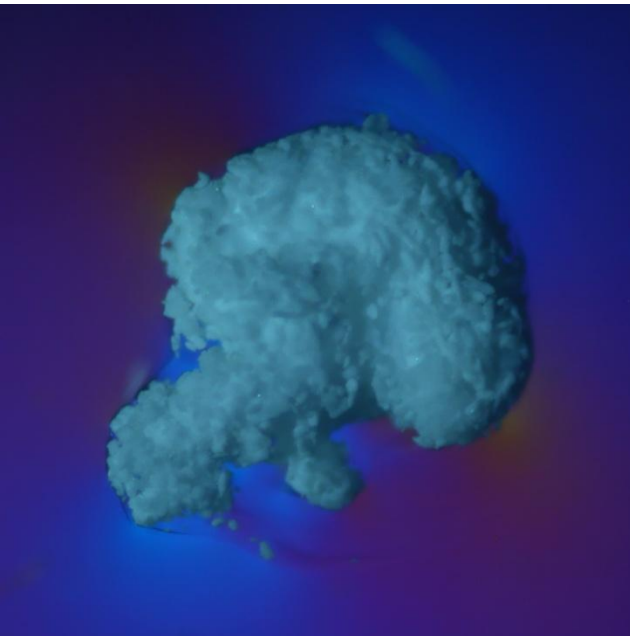
Mapování prvků

- rastrování elektronového paprsku – mapování dvourozměrného rozložení vybraných chemických prvků v ploše povrchu vzorku, kvantifikace
- vyšší jas jednotlivých barev odpovídá vyšší koncentraci odpovídajících prvků



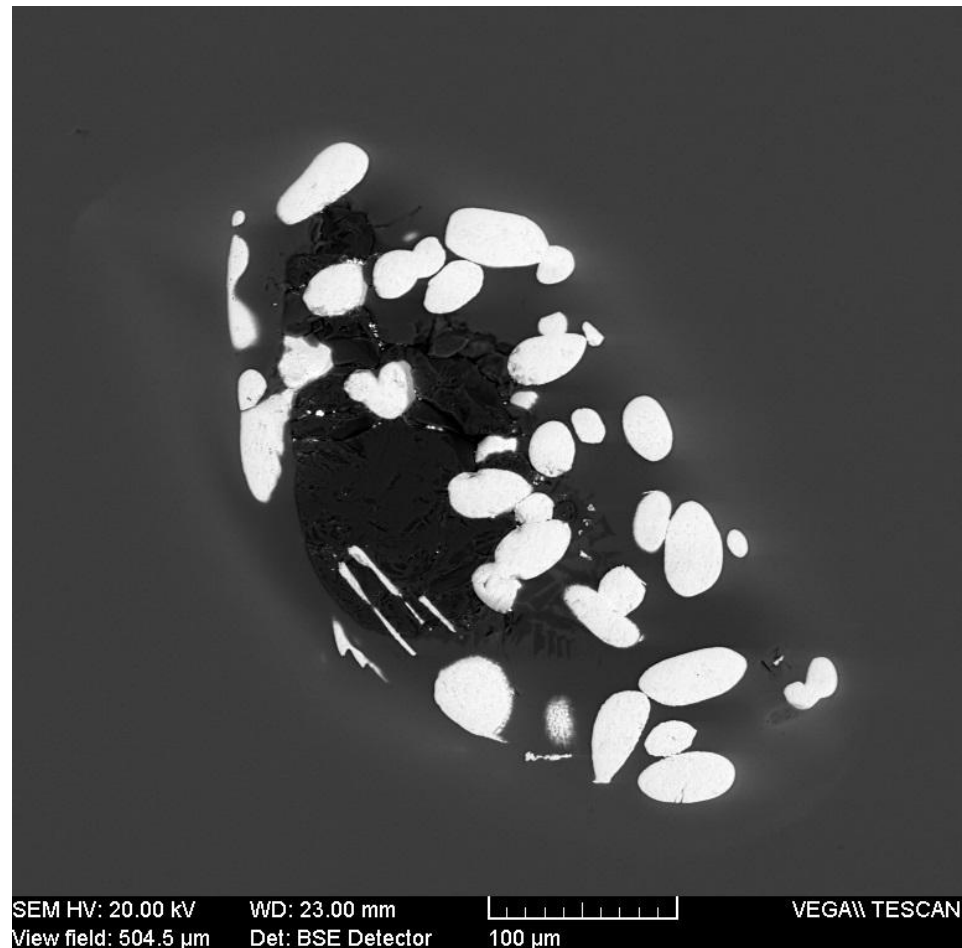
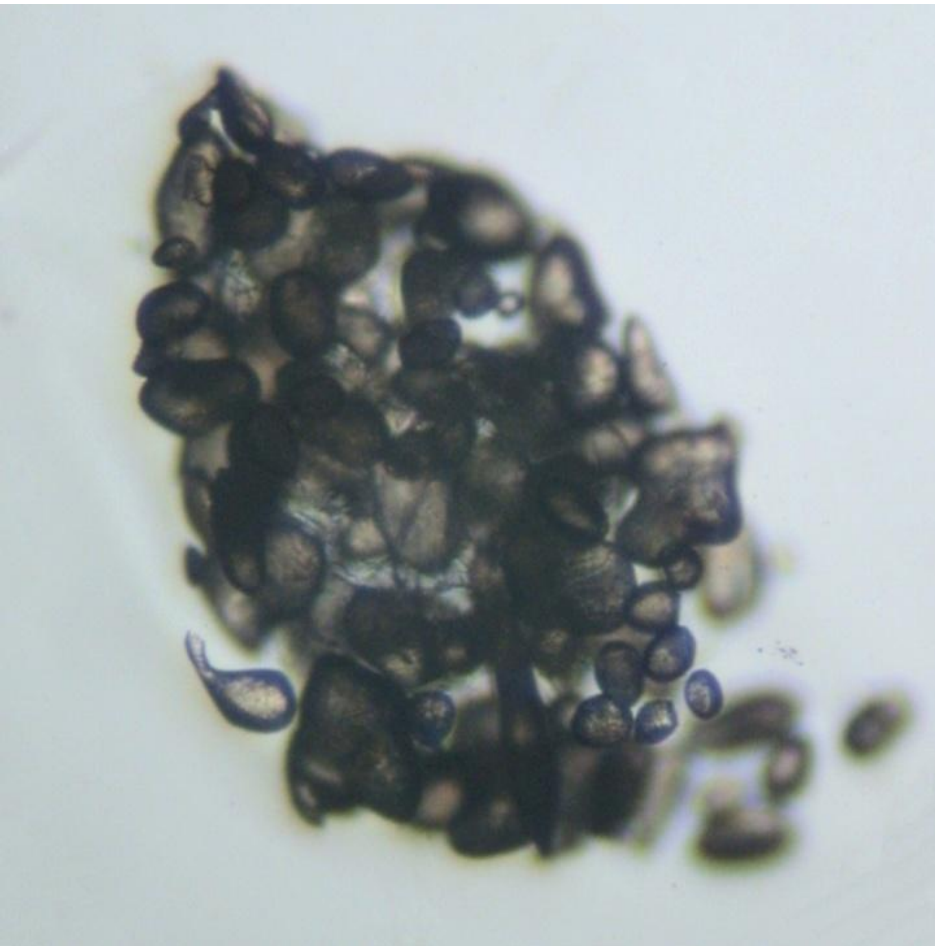
Nenabroušené kamínky ve střepu v optickém mikroskopu

- makroskopicky bílé kamínky různé velikosti
- jemně zrnitý povrch
- výrazné napětí ve skle obklopujícím kamínek
- na lemech a v případě drobných kamínků – prosvítající zrna primárního Baddeleyitu (ZrO_2)



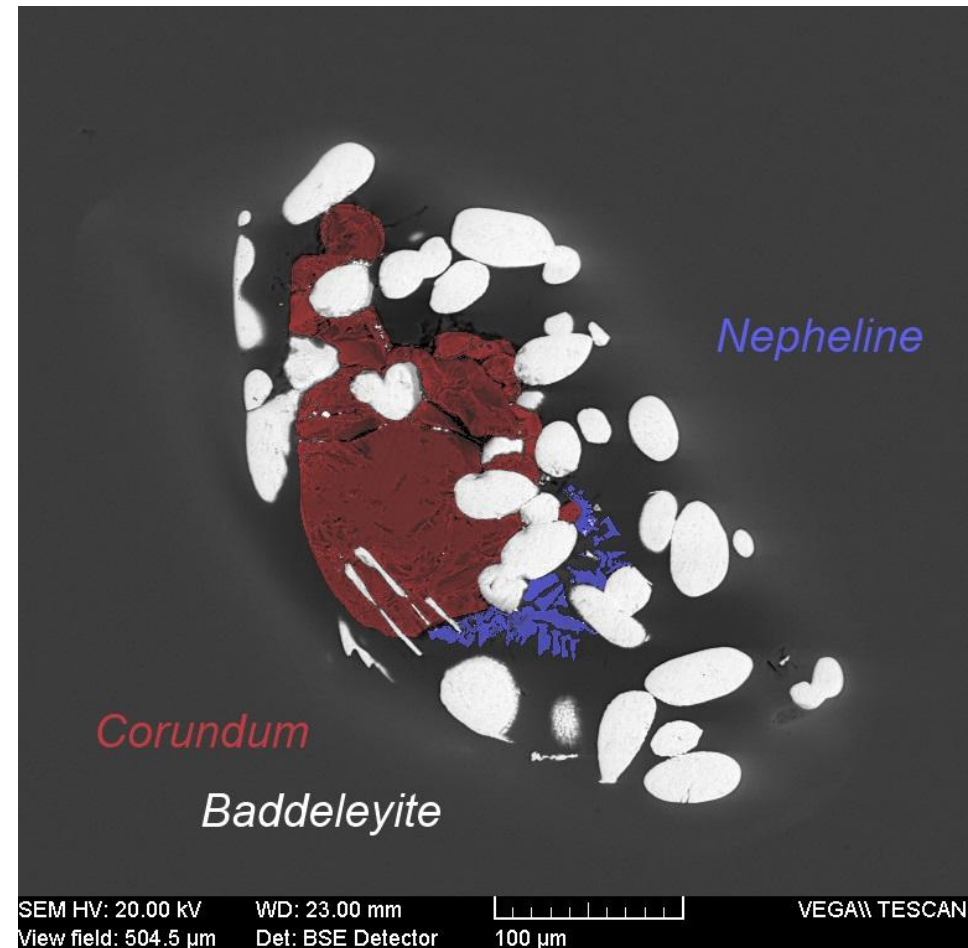
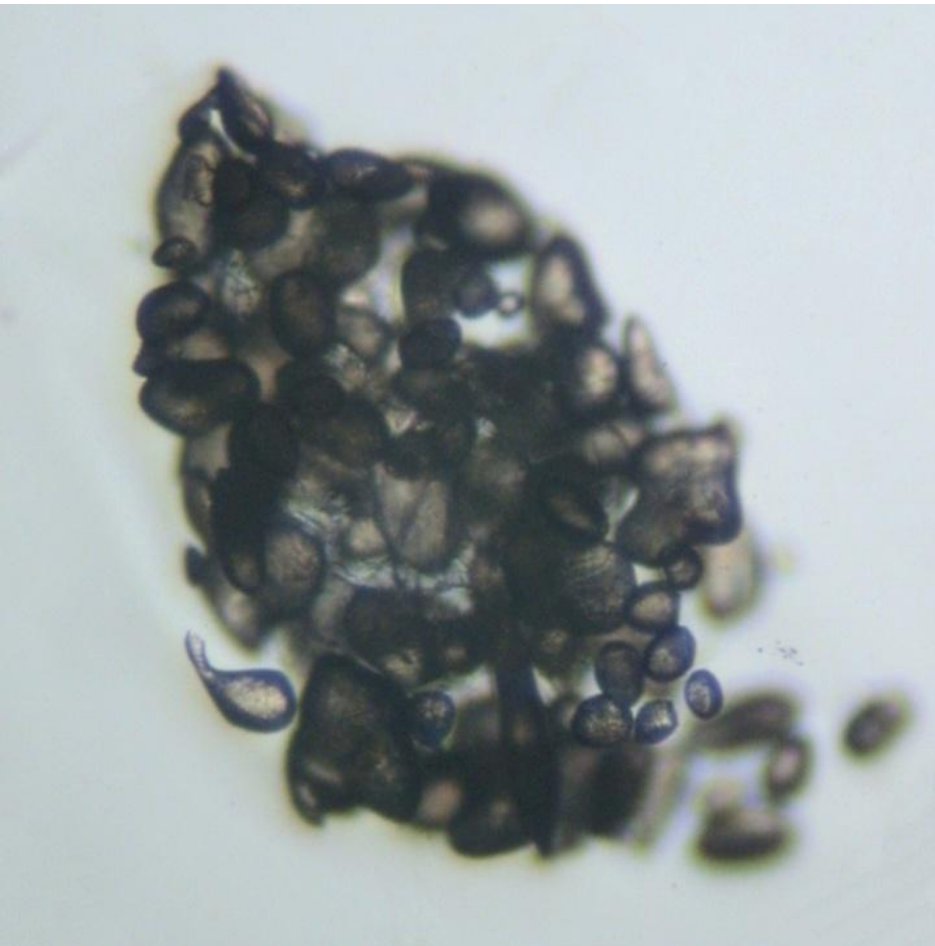
Kamínek v nábrusu v optickém a elektronovém mikroskopu

- charakteristická nahnědlá barva zrn primárního Baddeleyitu (ZrO_2)



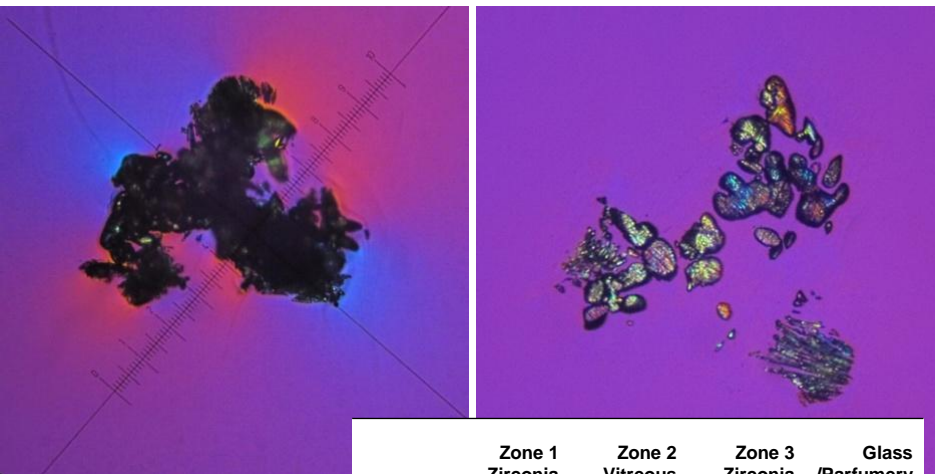
Kamínek v nábrusu v optickém a elektronovém mikroskopu

- charakteristická nahnědlá barva zrn primárního Baddeleyitu (ZrO_2)

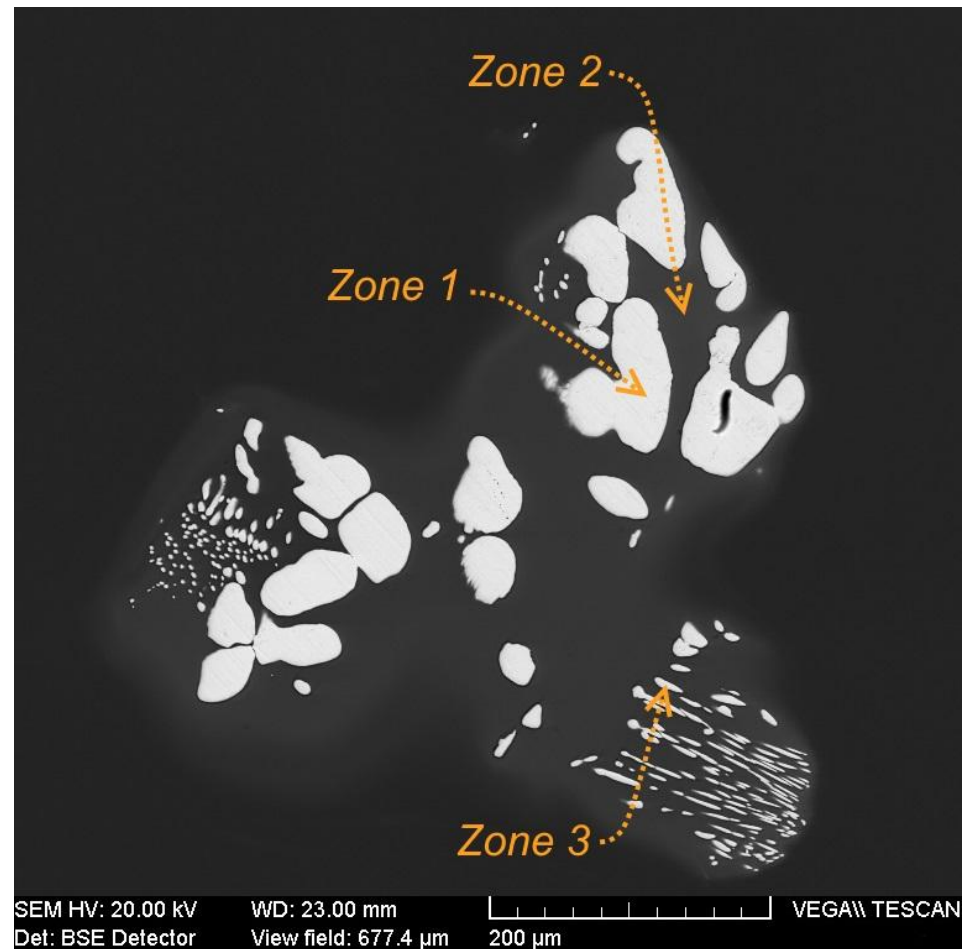


Kamínek v nábrusu v optickém a elektronovém mikroskopu

- korund je zcela rozpuštěn, avšak zůstává zachována mikrostruktura vrstvic

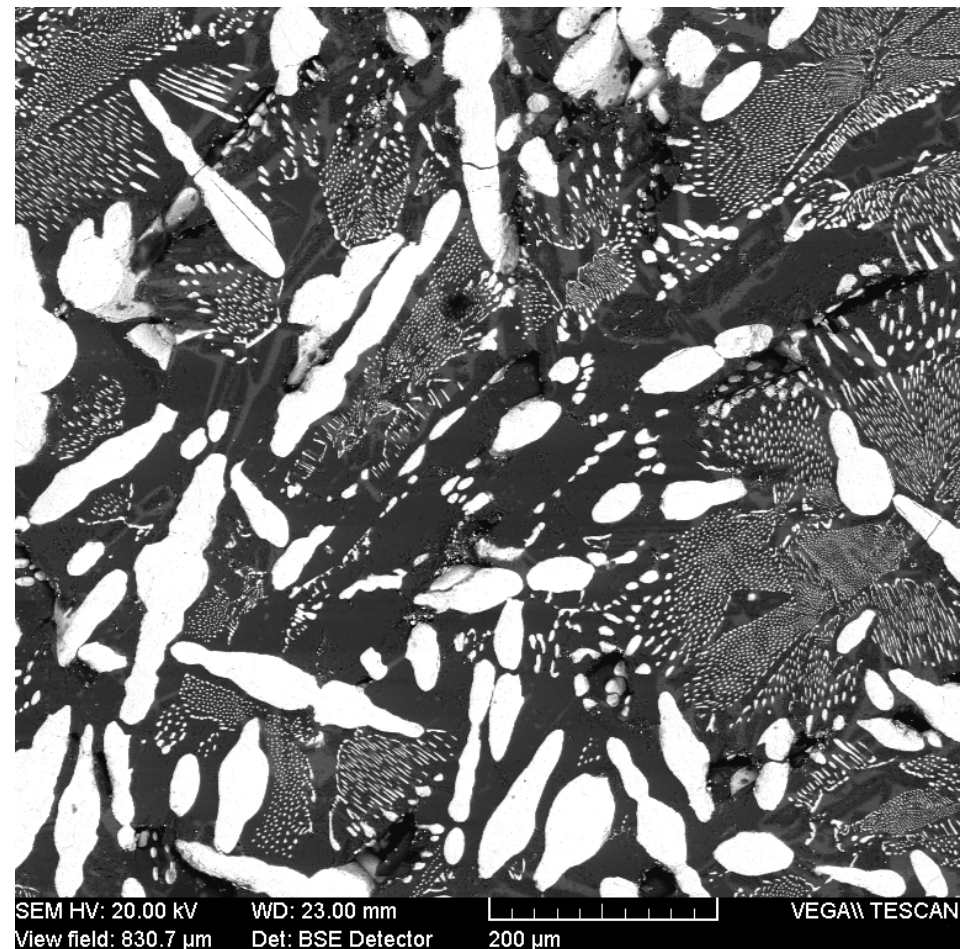
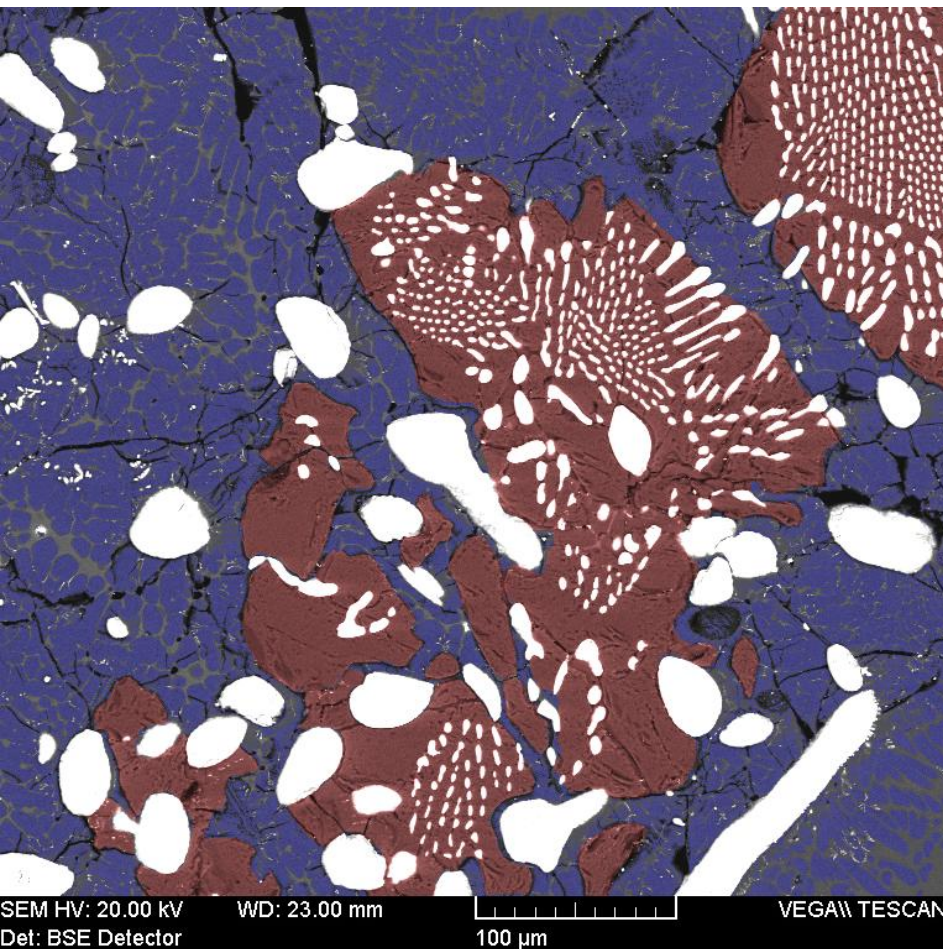


	Zone 1 Zirconia Ox%	Zone 2 Vitreous Ox%	Zone 3 Zirconia Ox%	Glass /Parfumery Ox%
Na ₂ O	–	13.91	–	14.10
MgO	–	0.77	–	2.09
Al ₂ O ₃	–	3.69	–	1.20
SiO ₂	–	61.65	–	69.04
K ₂ O	–	0.38	–	0.39
CaO	–	5.06	–	9.68
ZnO	–	–	–	0.79
BaO	–	2.55	–	2.70
ZrO ₂	98.24	11.99	98.13	–
HfO ₂	1.76	–	1.87	–



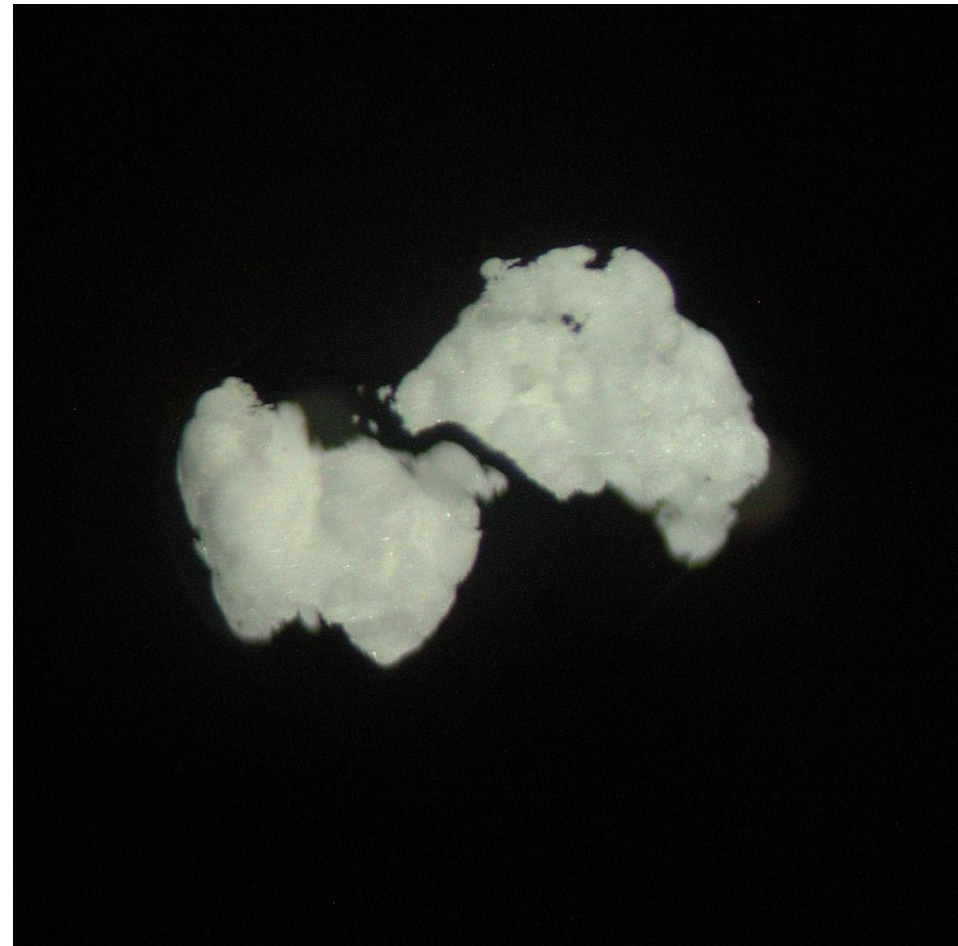
Zdroj: **Elektrotavený korundo-baddeleyitový žáromateriál (AZS)**

- charakteristická mikrostruktura zrn baddeleyitu a vrostlic v korundu



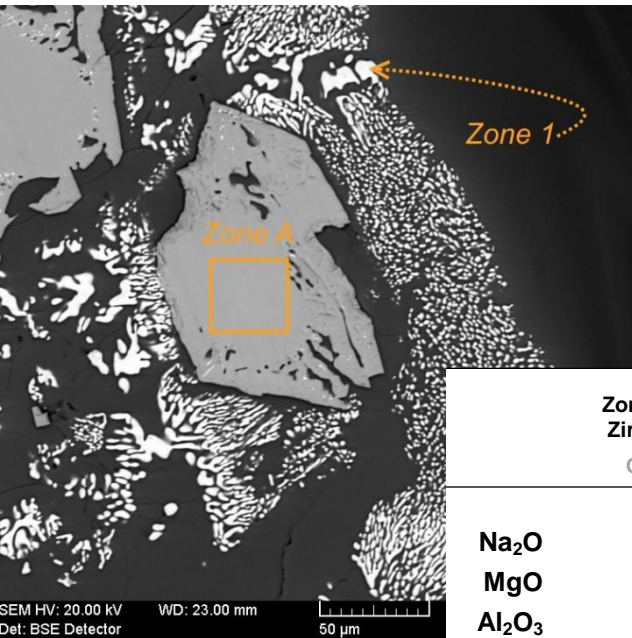
Nenabroušený kamínek ve střepu v optickém mikroskopu

- makroskopicky bílé kamínky, jemně zrnitý povrch, výrazné napětí ve skle

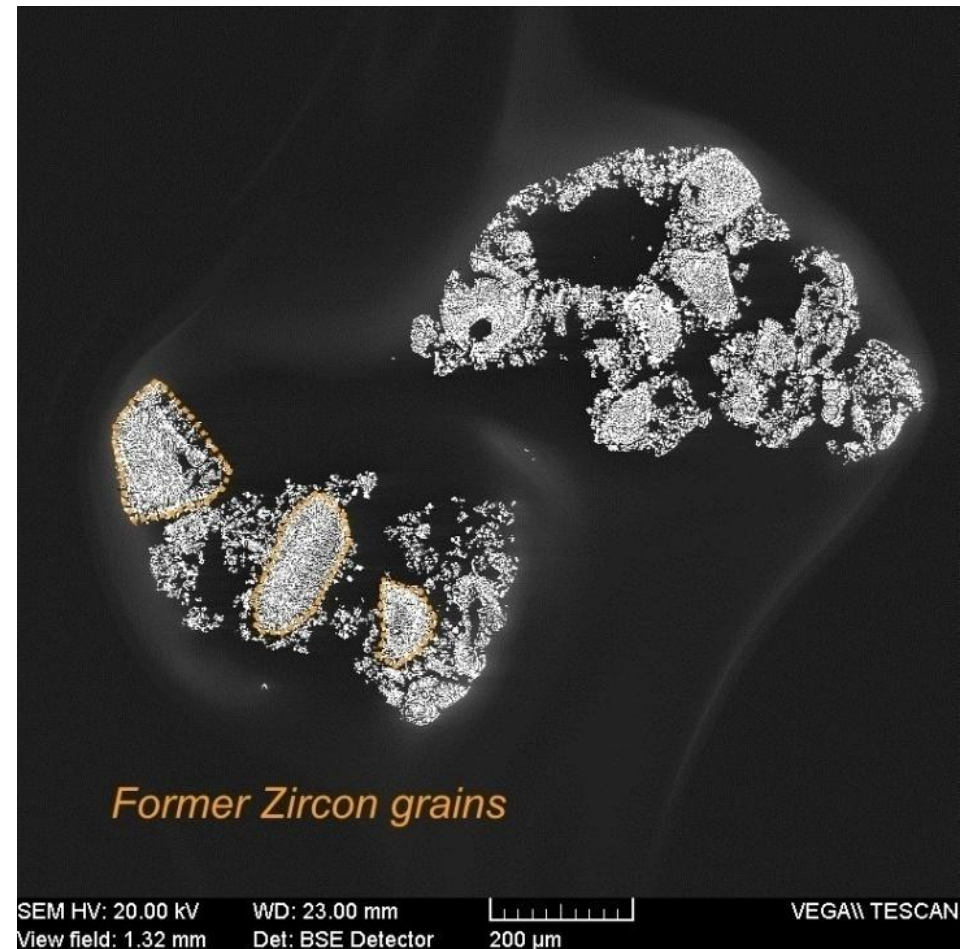


Kamínek v nábrusu v elektronovém mikroskopu

- krystalky baddeleyitu (typicky o velikosti 2–6 μm) uspořádané ve shlucích po původních zrnech zirkonu



	Zone A Zircon Ox%	Zone 1 Zirconia Ox%	Glass /Container Ox%
Na ₂ O	–	–	14.36
MgO	–	–	1.44
Al ₂ O ₃	–	–	1.94
SiO ₂	39.16	–	72.99
K ₂ O	–	–	0.90
CaO	–	–	8.37
ZrO ₂	60.84	97.99	–
HfO ₂	–	2.01	–

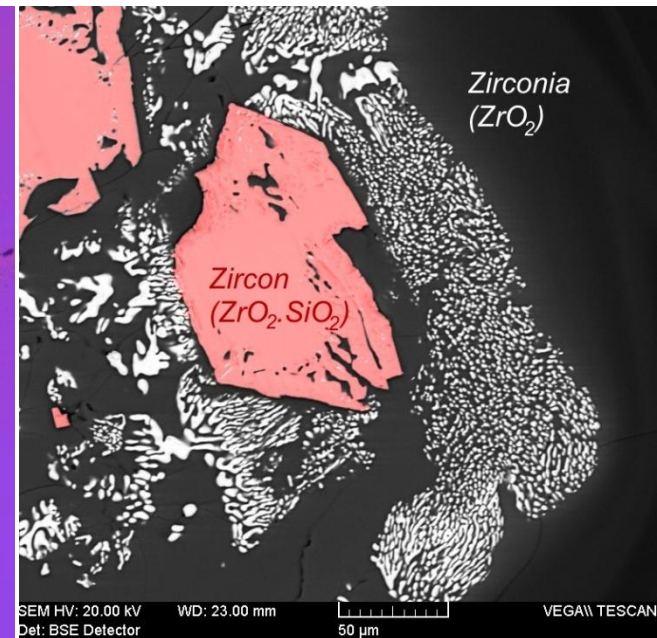
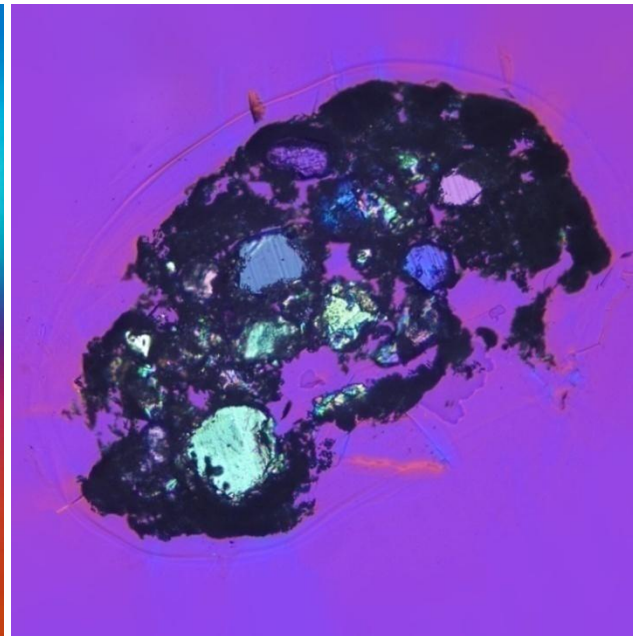
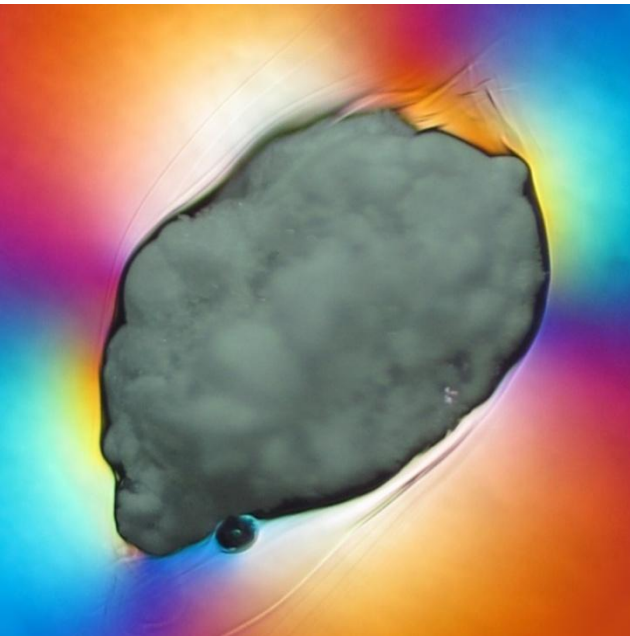


SEM HV: 20.00 kV WD: 23.00 mm
Det: BSE Detector 50 μm

SEM HV: 20.00 kV WD: 23.00 mm
View field: 1.32 mm Det: BSE Detector 200 μm VEGA\\ TESCAN

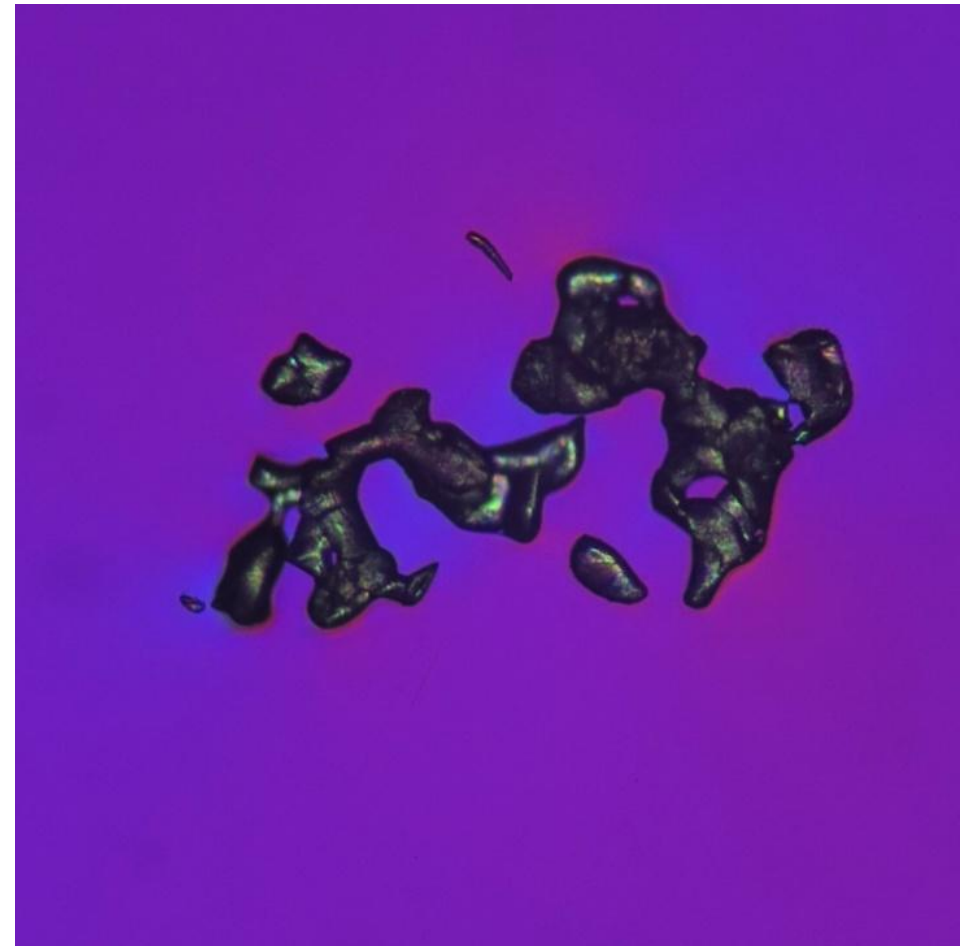
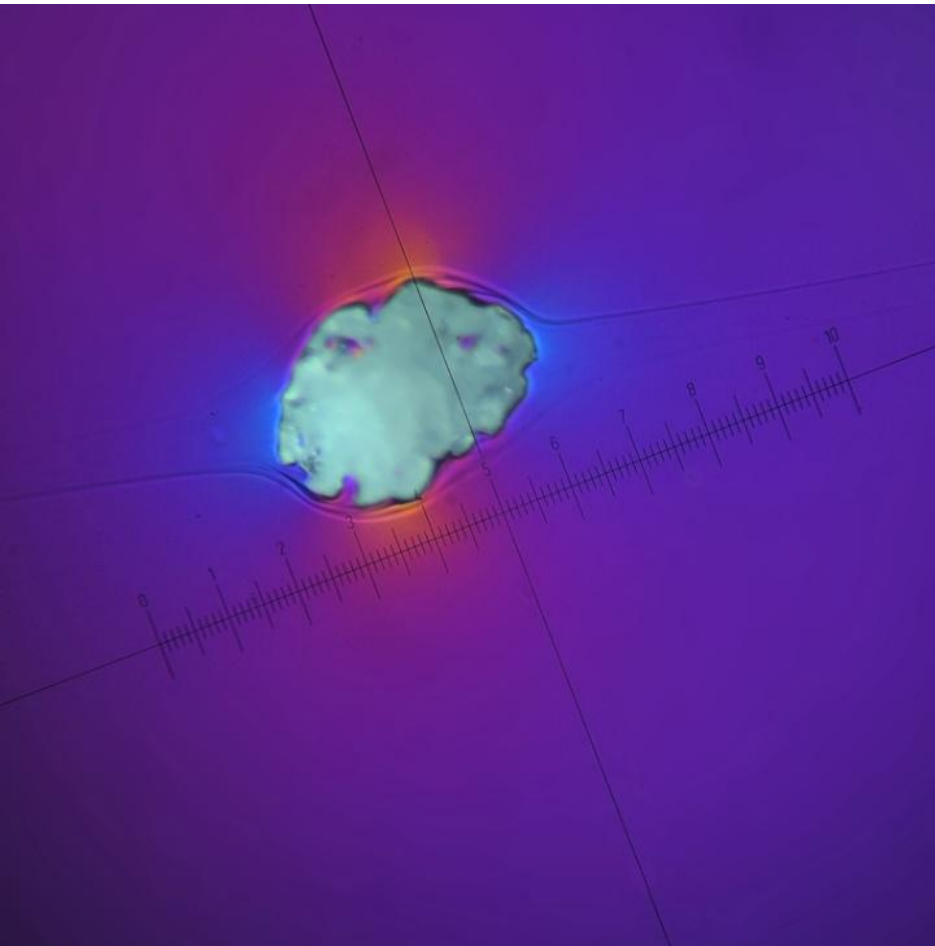
Zdroj: Zirkonové materiály

- přítomnost zbytků nepřeměněných zrn zirkonu ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) dokládá korozi při nižších teplotách
- zirkon se v alkalických sklovinách při teplotách pod 1 250 °C pouze otavuje, při vyšších teplotách se rozkládá na baddeleyit a taveninu
- průsvitná zrna zirkonu mají vysoký reliéf i dvojlom



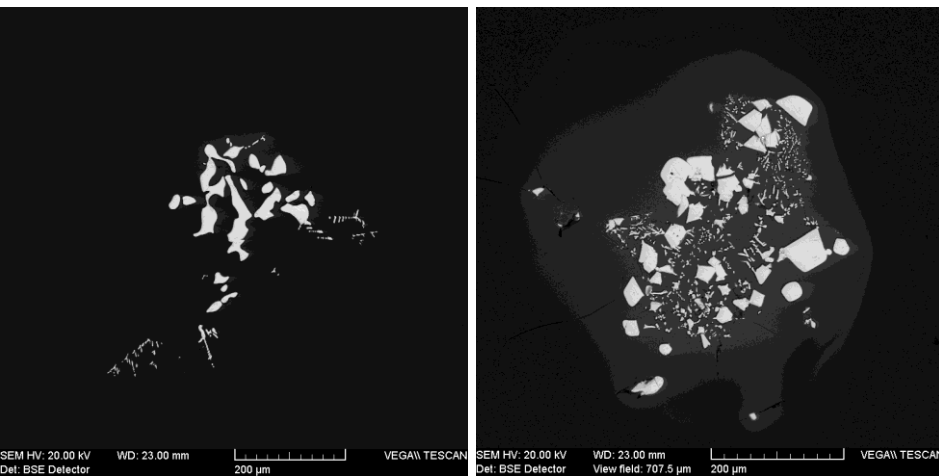
Nenabroušené kamínky ve střepu v optickém mikroskopu

- makroskopicky bílé kamínky, jemně zrnitý povrch, výrazné napětí ve skle

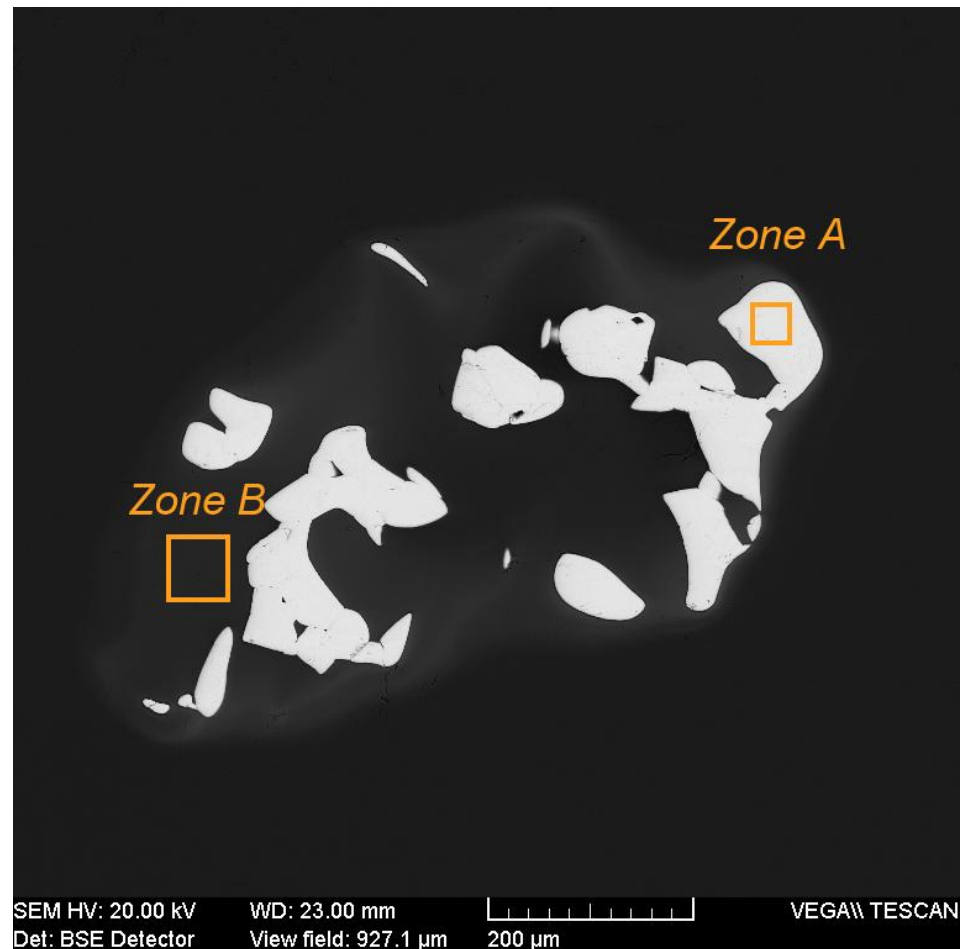


Kamínek v nábrusu v elektronovém mikroskopu

- primární Baddeleyit (ZrO_2) je rekrystalizován – zrna nabývají kubický tvar

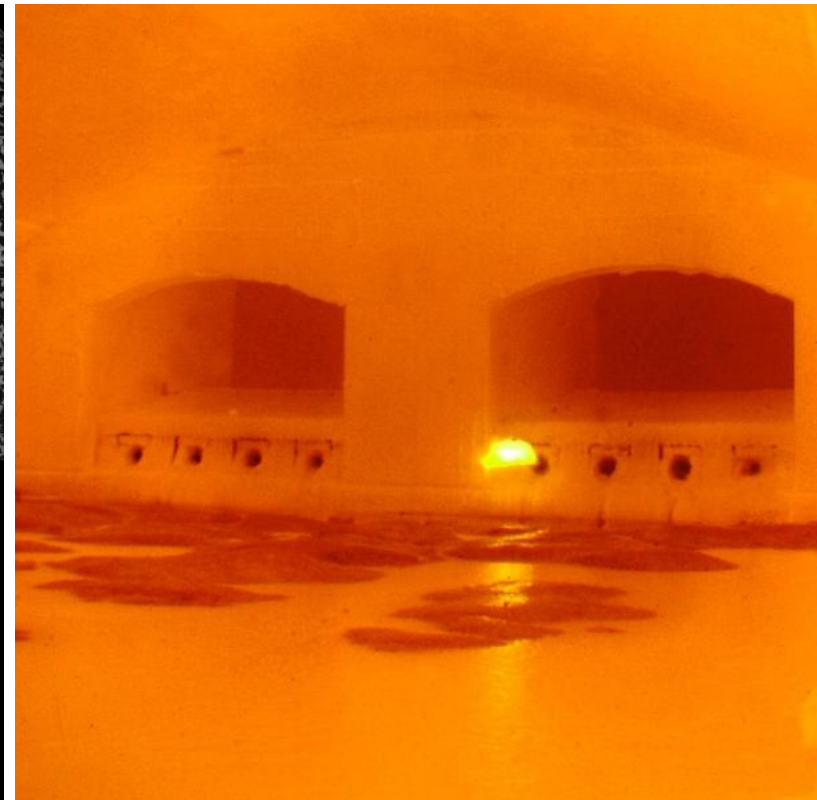
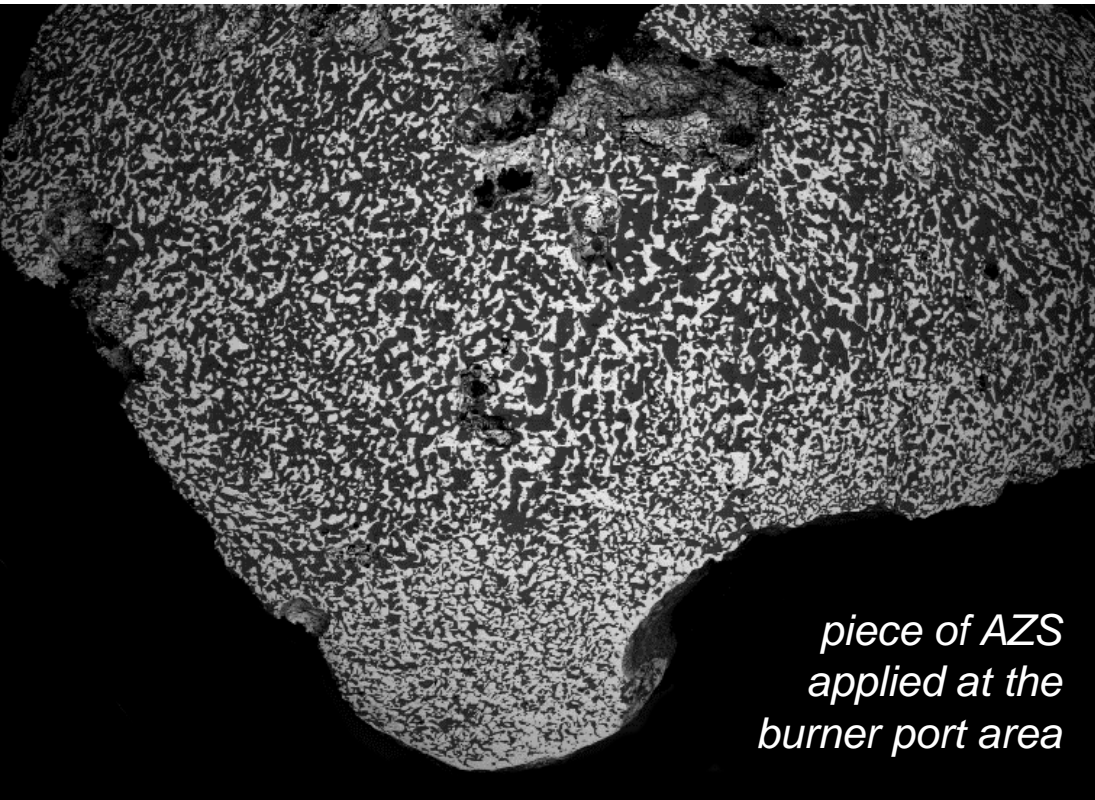


	Zone A Zirconia Ox%	Zone B Vitreous Ox%	Glass /Float Ox%
Na ₂ O	–	13.07	13.35
MgO	–	1.00	4.25
Al ₂ O ₃	–	8.27	0.25
SiO ₂	–	65.81	73.49
CaO	–	3.28	8.66
ZrO ₂	99.02	8.58	–
HfO ₂	0.98	–	–



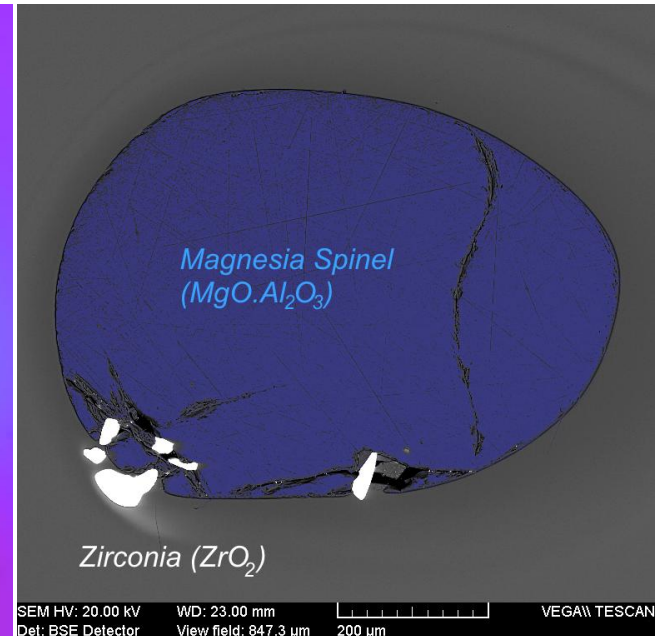
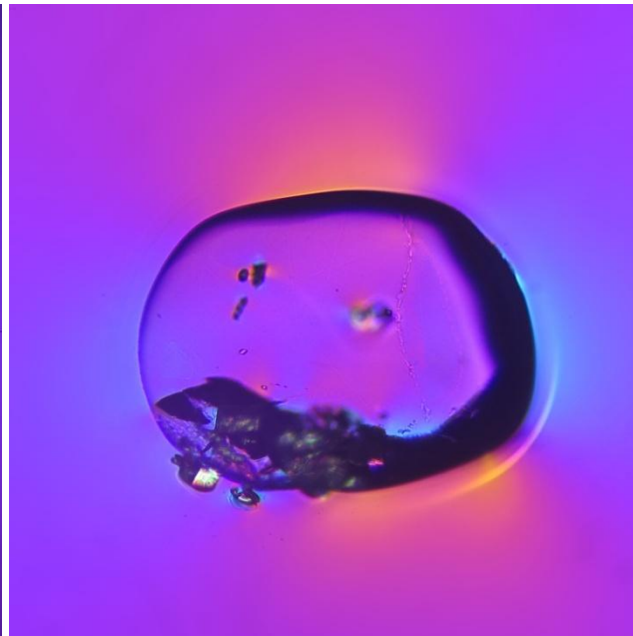
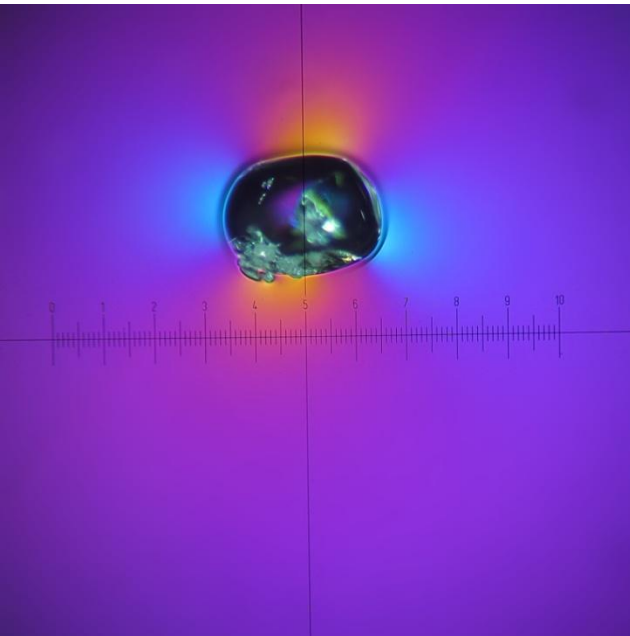
Zdroj: **Elektrotavený korundo-baddeleyitový žáromateriál z oblasti hořáků**

- rozpad mikrostruktury AZS ve vysoce korozivním prostředí hořákových vletů
- alkalické výpary, rozprach vsázky, střídání redox podmínek proudících plynů



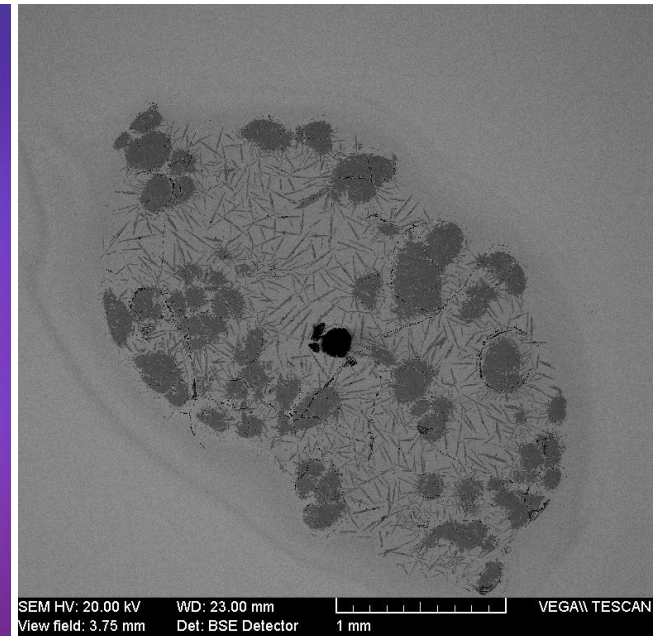
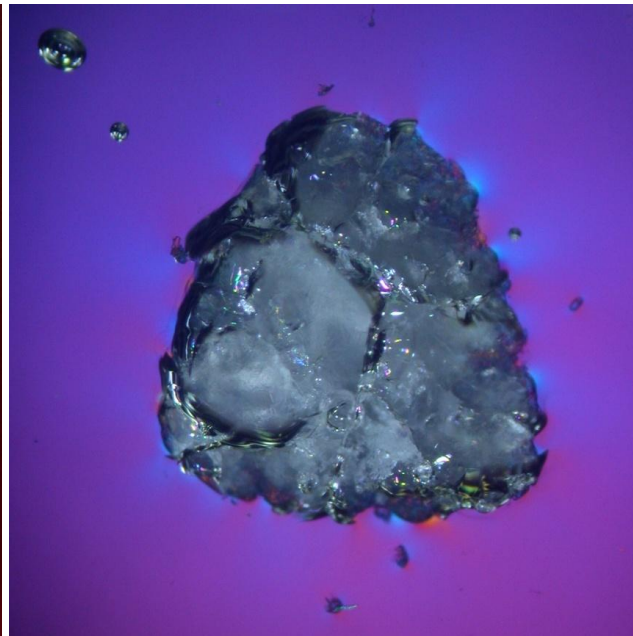
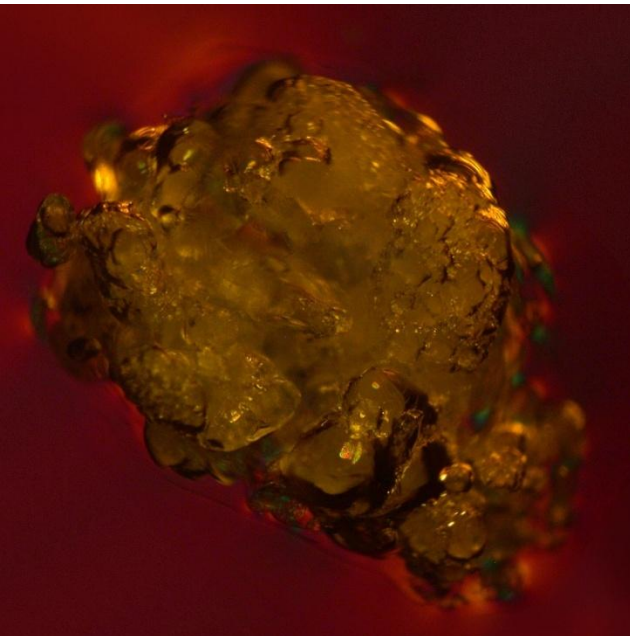
Nenabroušené kamínky ve střepu v optickém a elektronovém mikroskopu

- baddeleyitové kamínky mohou být doprovázeny hořečnatým spinelem
- krystal hořečnatého spinelu ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) nevykazuje dvojlom
- spinel vzniká sekundárně reakcí MgO z rozprachu vsázky s korundem (Al_2O_3) nacházejícím se v AZS žáromateriálu



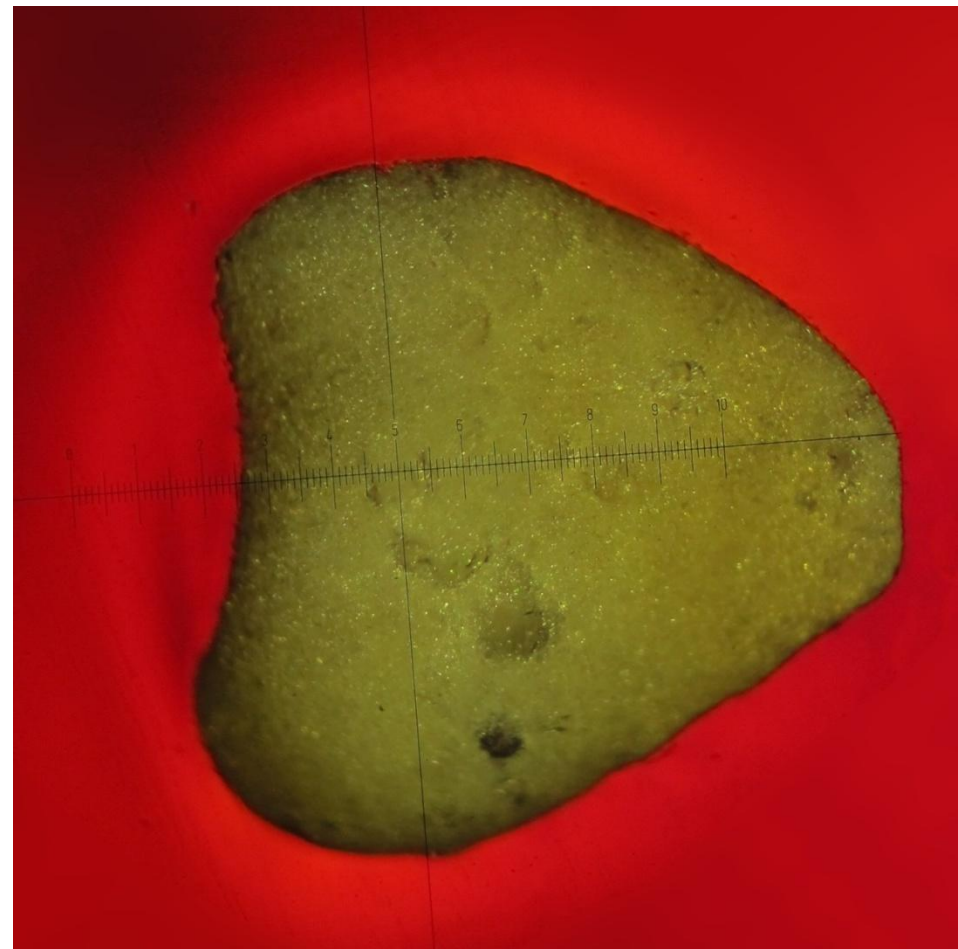
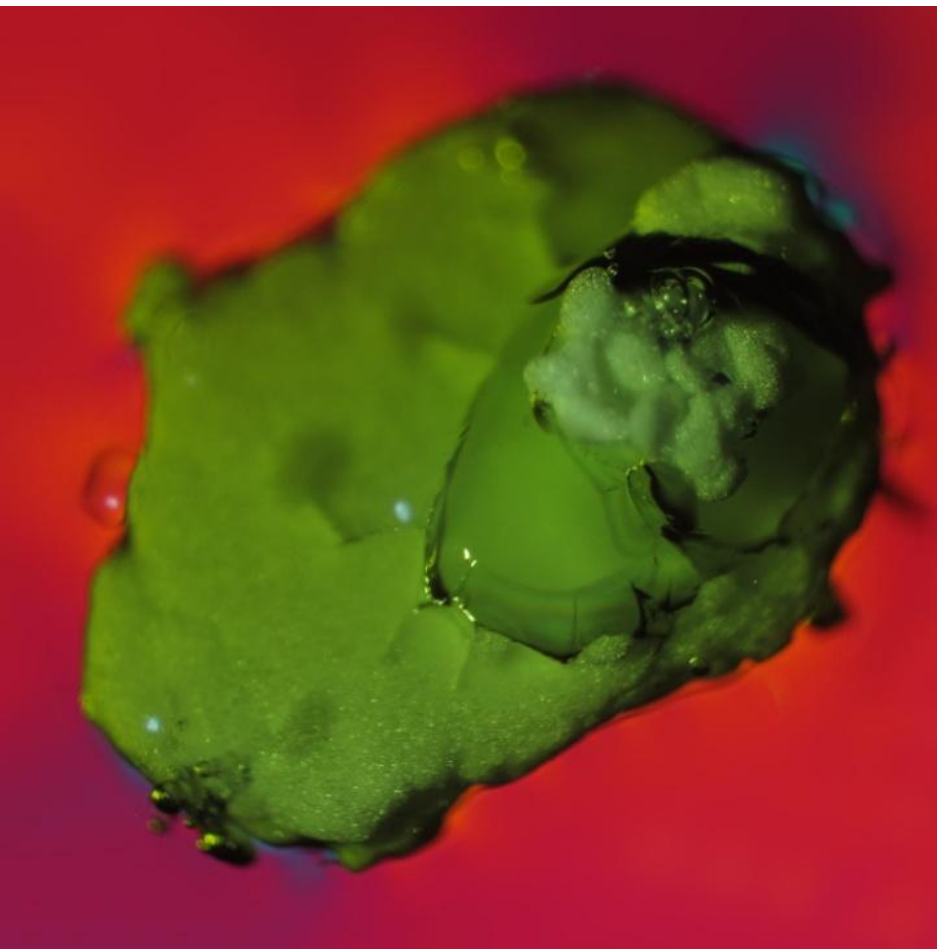
Křemičité kamínky z neprotaveného písku (málo přeměněné)

- členitý povrch složený ze zrnitých částic téměř sférického tvaru, lesklý a výrazně reflektující na jednotlivých částicích; nízké napětí v okolním skle
- pozůstatky rozpouštějících se pískových zrn – husté shluky lištovitého *Tridymitu* (SiO_2) obklopené radiálně uspořádanými krystaly *Tridymitu* přecházejícími ve volné shluky lištovitého až tabulkovitého *Tridymitu*



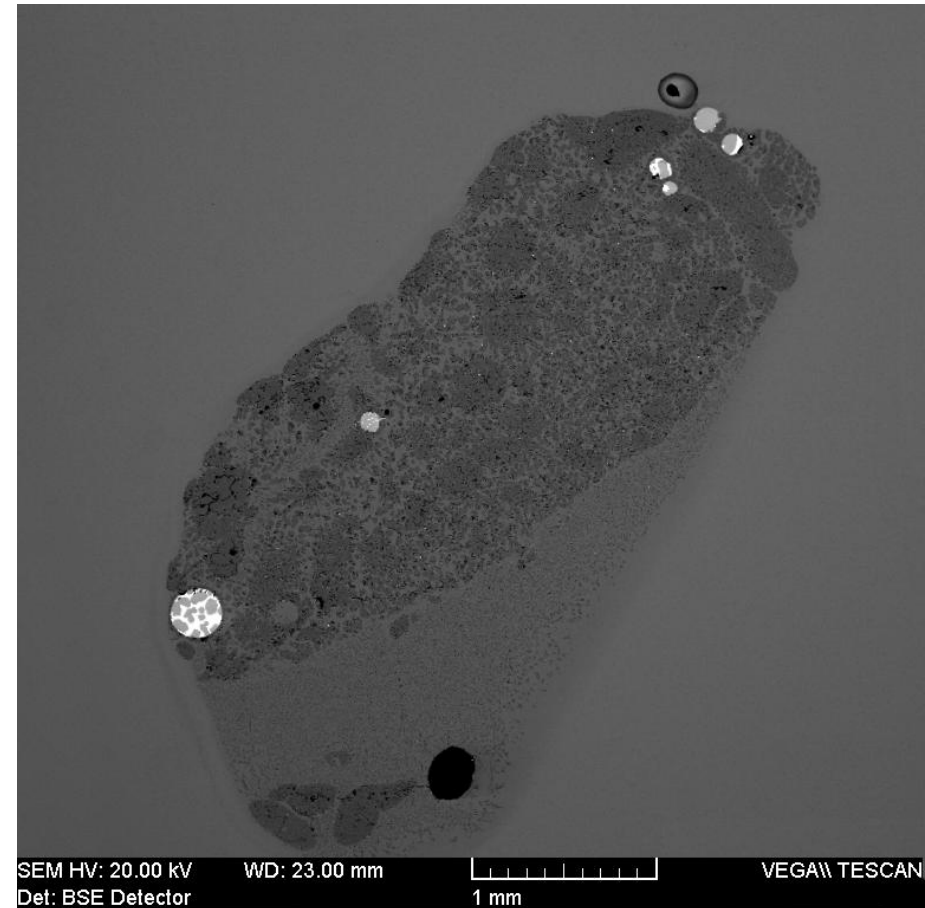
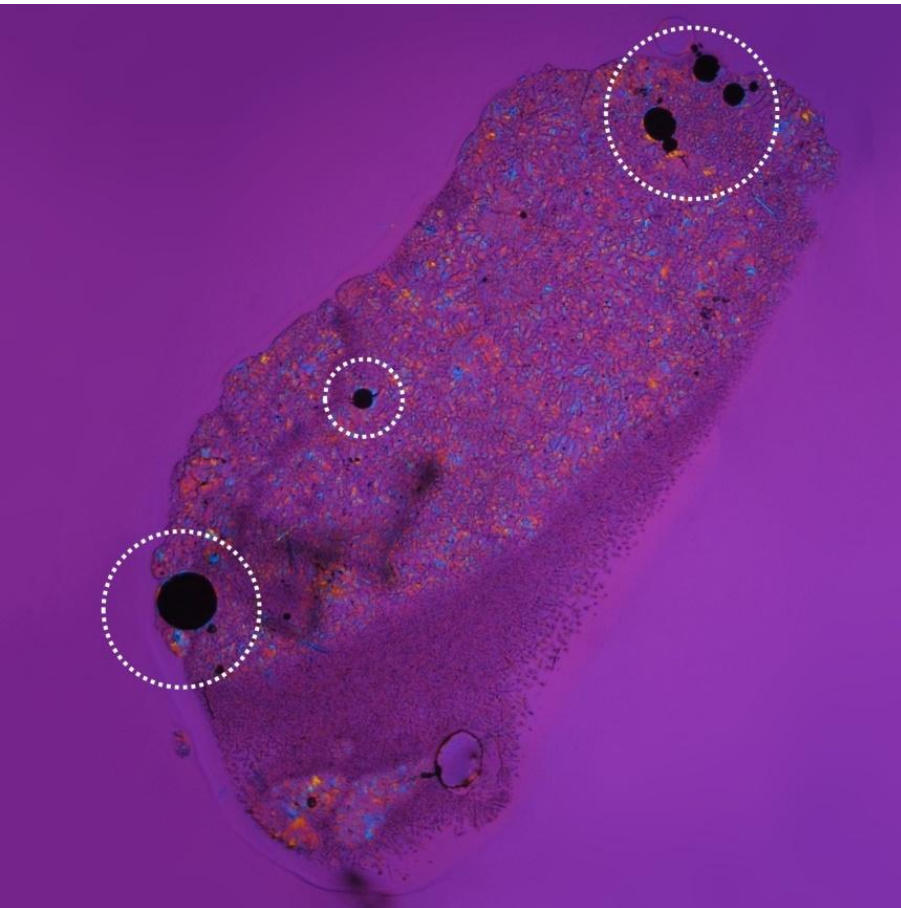
Nenabroušené kamínky ve střepu v optickém mikroskopu

- bílé kamínky (v zeleném a ambrovém obalovém skle)



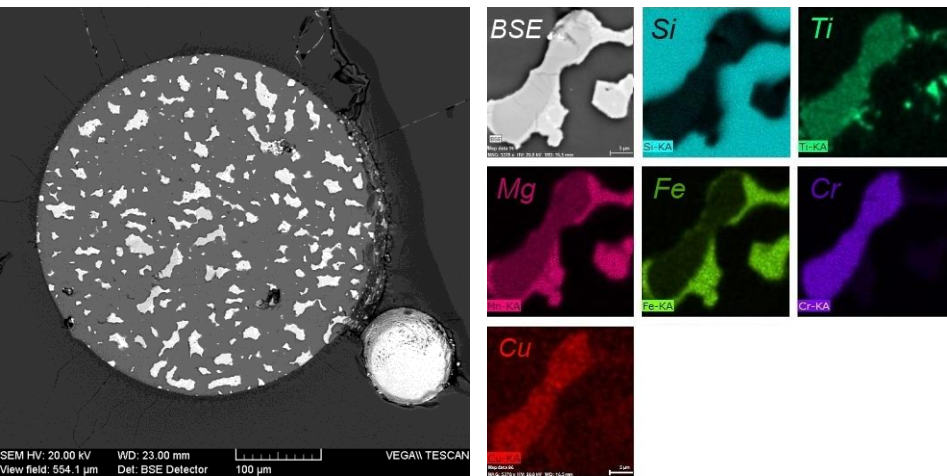
Kamínek v nábrusu a tenkém výbrusu v optickém a elektronovém mikroskopu

- přeměněná zrna SiO_2 obklopená sekundárními krystaly SiO_2 – *Cristobalitem* a *Tridymitem* + neobvyklé kulovité částice



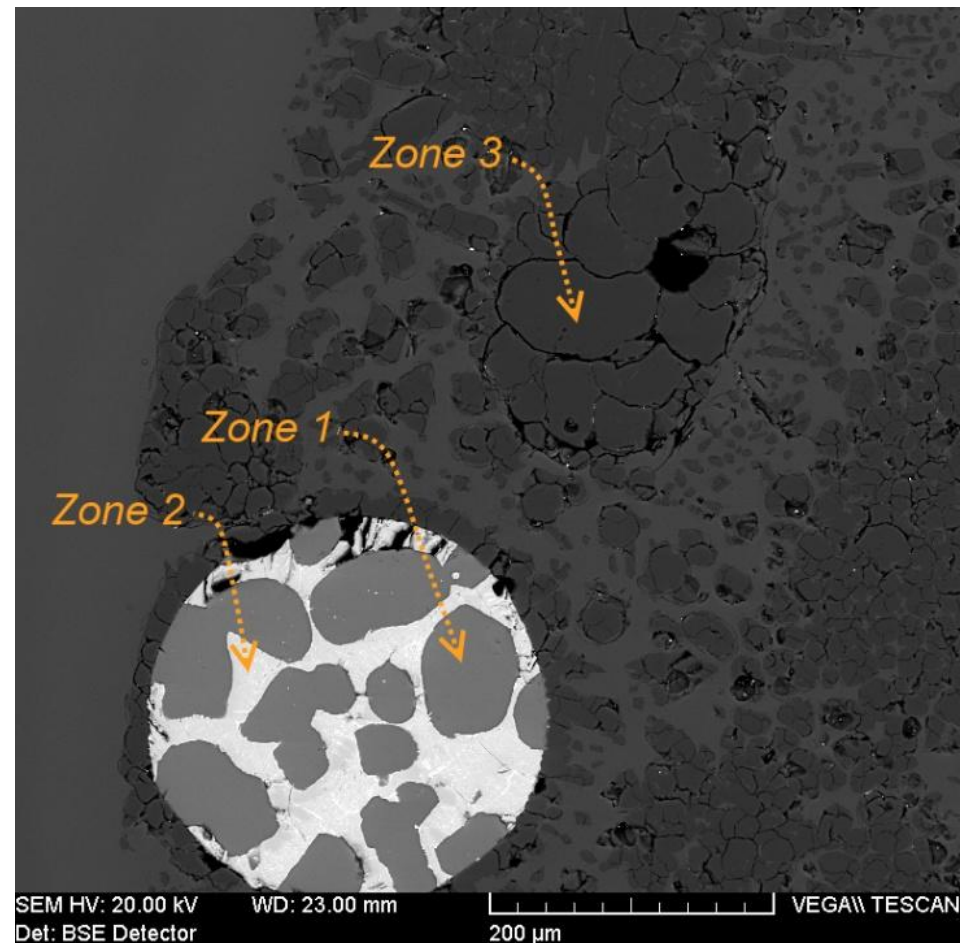
Kamínek v nábrusu v elektronovém mikroskopu

- kuličky křemíku a jeho slitin s různými kovy



SEM HV: 20.00 kV WD: 23.00 mm
View field: 554.1 μm Det: BSE Detector 100 μm VEGA\\ TESCAN

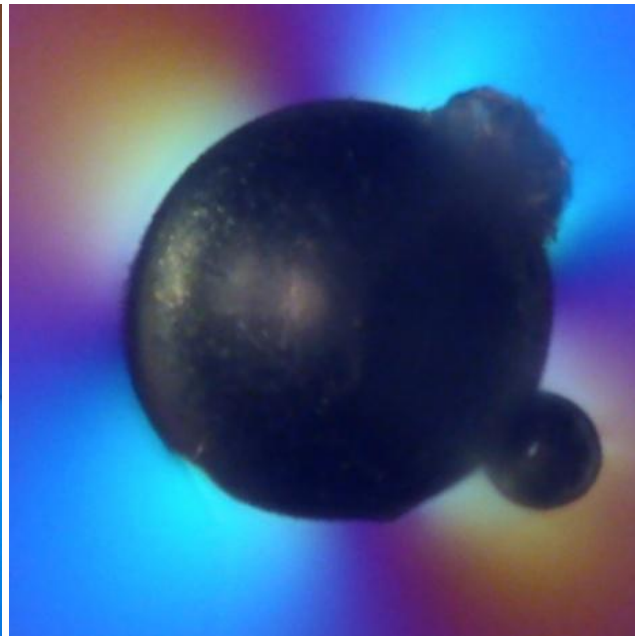
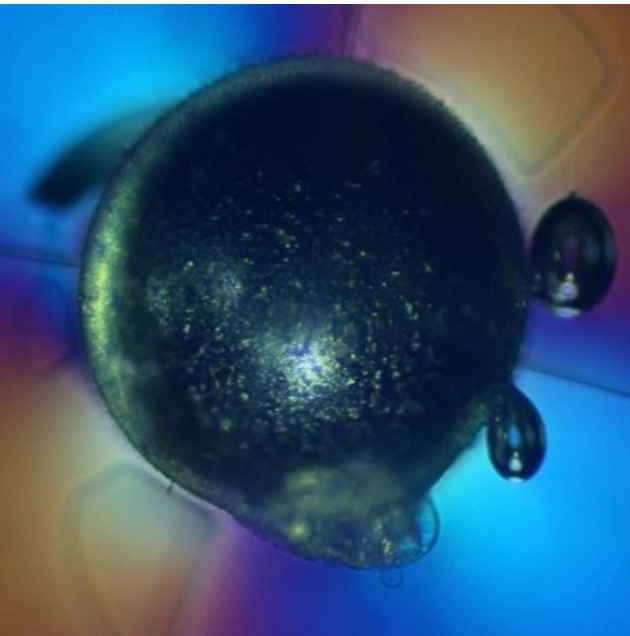
	Zone 1 Silicon w%	Zone 2 Alloy w%	Zone 3 SiO ₂ Ox%	Glass /Container Ox%
Si	100.00	55.52	100.00	71.33
Ti	–	2.10	–	2.19
Cr	–	6.10	–	2.25
Fe	–	36.28	–	9.71
			Na ₂ O	–
			MgO	–
			Al ₂ O ₃	–
			K ₂ O	–
			CaO	–
			FeO	–



SEM HV: 20.00 kV WD: 23.00 mm
Det: BSE Detector 200 μm VEGA\\ TESCAN

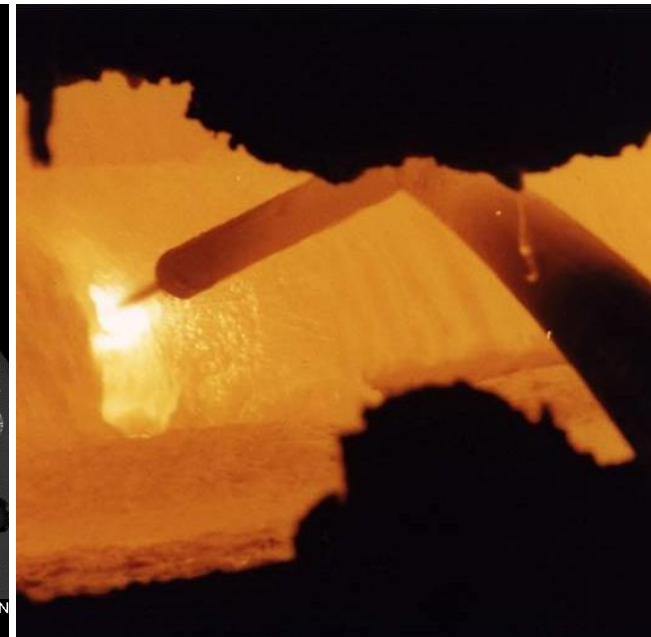
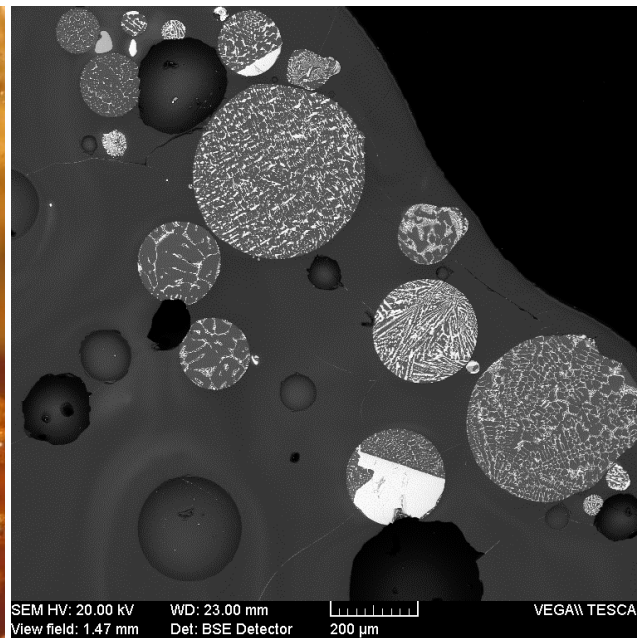
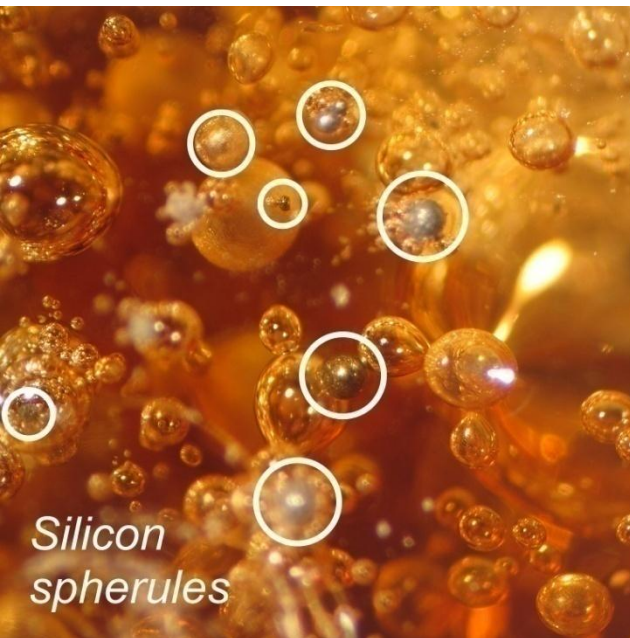
Kuličky křemíku – kontaminace skloviny hliníkem

- kontaminace stěpů hliníkovými fóliemi, víčky a uzávěry lahví z recyklátu
- SiO₂ ve sklovině je redukován Al a dalšími kovy (např. Fe, Ni, Mn, Cr, Ti, Cu)
- aluminotermická reakce: $4 Al + 3 SiO_2 \rightarrow 2 Al_2O_3 + 3 Si$
- křemík je postupně dále oxidován sklovinou (vznikají krystaly SiO₂ lemující kuličku křemíku a bubliny s obsahem H₂ a SO₂)



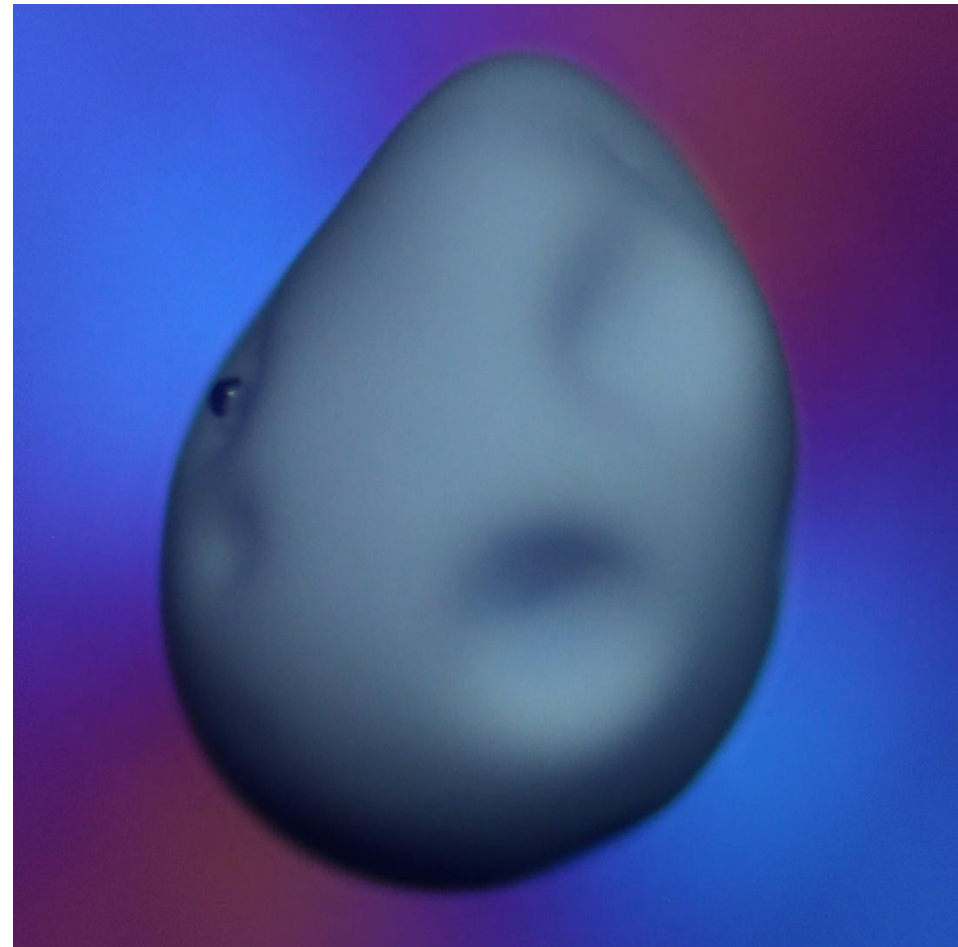
Zdroj: Keramické svařování – oprava dinasové klenby

- *prášek používaný na keramické svařování* (obsah Al a Si) byl přidán do roztavené skloviny při 1 400 °C a taven po dobu 30 minut
- po vychlazení skla bylo ve vzorku nalezeno velké množství tmavých kuliček křemíku a jeho slitin



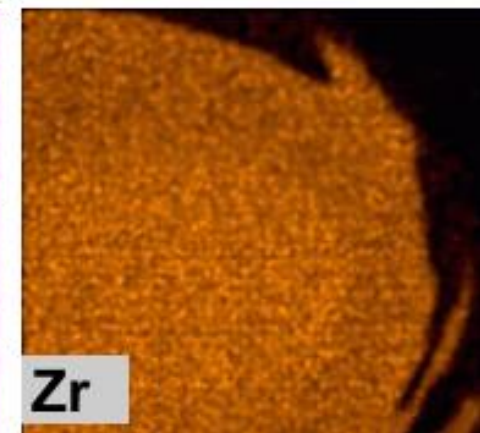
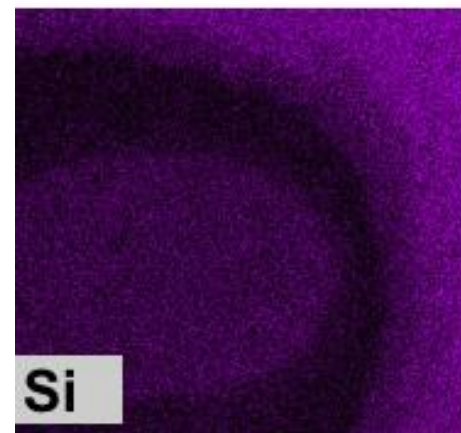
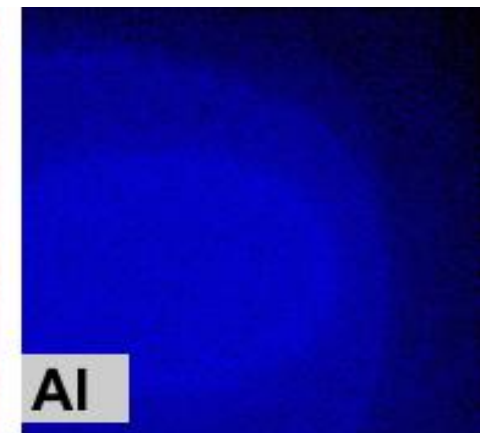
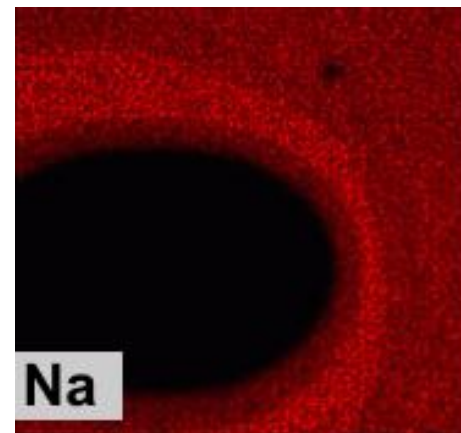
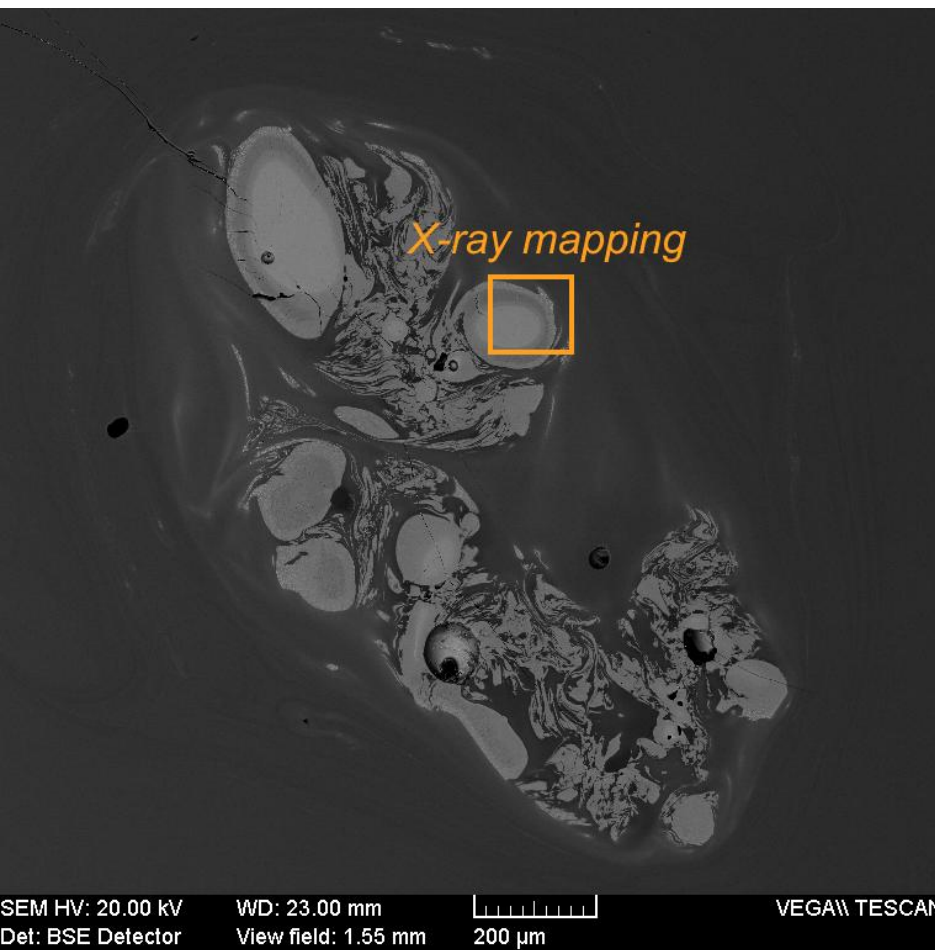
Nenabroušené kamínky ve střepu v optickém mikroskopu

- shluky mléčně bílých zaoblených sklovitých částic



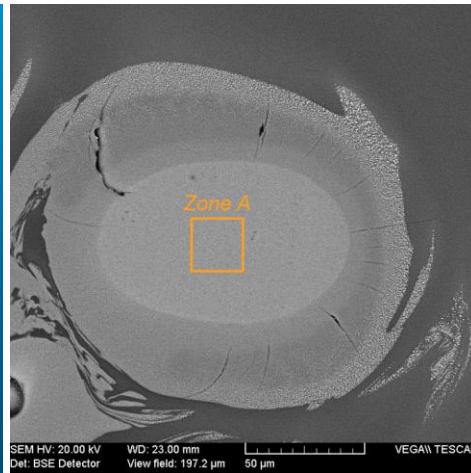
Kamínek v nábrusu v elektronovém mikroskopu

- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ jádro sklovité částice, baddeleyit krystalující na jejím okraji



Zdroj: **Vláknitý izolační materiál** (hlinito-zirkoničito-křemičitá vlákna)

- desky, rohože, papíry a pásy – vnější obložení a izolace stěn sklářských pecí



	Zone A Defect	Glass /Container	Fibrous insulation
	Ox%	Ox%	Ox%
Na ₂ O	–	12.80	–
MgO	–	3.18	1.04
Al ₂ O ₃	33.66	2.66	32.14
SiO ₂	54.30	70.38	55.22
K ₂ O	–	0.96	–
CaO	–	10.02	–
FeO	–	–	0.47
ZrO ₂	12.04	–	11.14



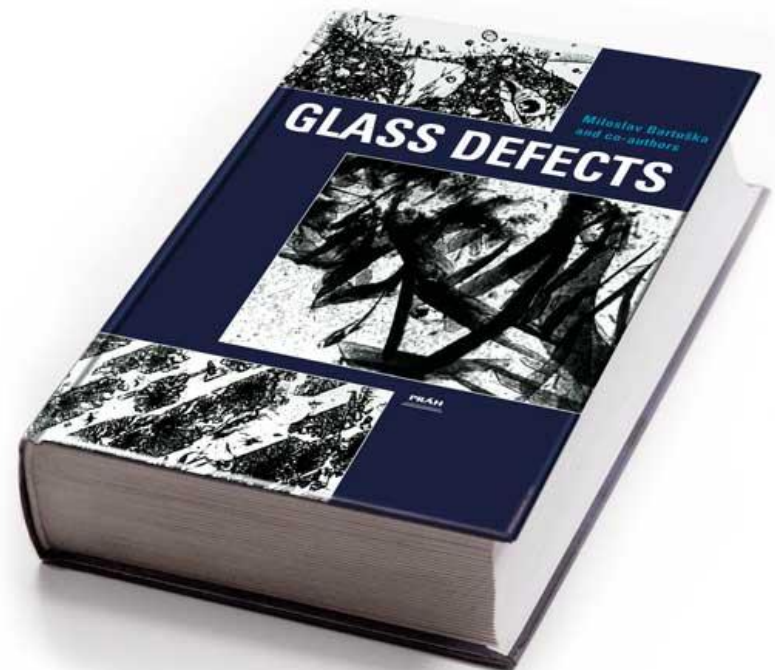
- [1] Bartuška, M. et al.: *Vady skla*. Práh, Praha, 2001.
- [2] Clark-Monks, C.; Parker, J.M.: *Stones and Cord in Glass*. Society of Glass Technology, Sheffield, 1980.
- [3] Popovič, Š.: *Výroba a zpracování plochého skla*. Grada Publishing, Praha, 2009
- [4] National Committee of the Dutch (Netherlands) Glass Industry (NCNG) : *Handbook for Glass Technologists – NCNG Course on Glass Manufacture*. 1997
- [5] Aldinger, B.S.; Collins, B.K.: *Color Atlas of Stones in Glass*. American Glass Research, 2016.
- [6] Kirsch, R. et al.: *Kovy ve sklářství*. Informatorium, Praha, 1992.

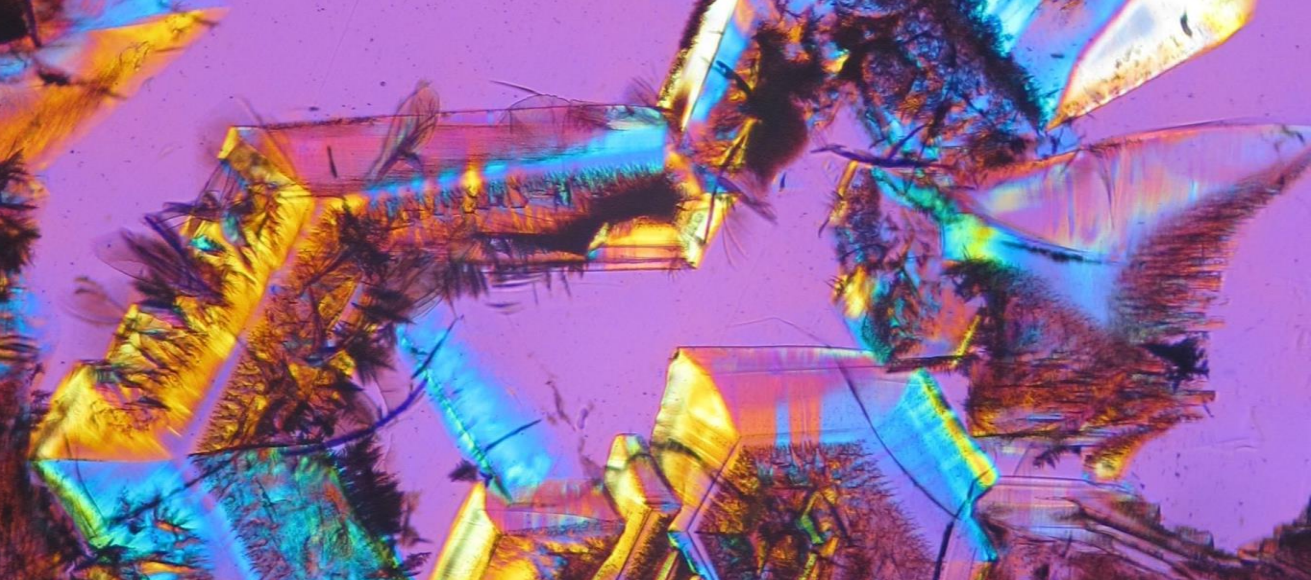
Děkuji za pozornost

Martina Ježíková
martina.jezikova@gsl.cz

GLASS SERVICE, a.s
Rokytnice 60
755 01 Vsetín

+420 571 498 511
info@gsl.cz
www.gsl.cz





VI. Koroze žáromateriálů při elektrickém tavení skla

Ing. Jiří Zajíc



Koroze žáromateriálů při elektrickém tavení skla

Jiří Zajíc – Kavalierglass

Praha 15.6.2018

Elektrické tavení skla

Požadavky na žáromateriály

- Minimální vliv na kvalitu skla
- Dlouhá životnost
 - Ta správná elektrická vodivost
 - Ta správná tepelná vodivost
 - Nízká cena

Elektrické tavení skla

Specifické vlivy na žáromateriály plynoucí z elektrického tavení

- Vliv speciálních sklovin
- Vliv elektrod
- Vliv elektrického proudu procházejícího žáromateriálem
- Vliv extrémního proudění skloviny
- Vliv studené hladiny
- Vliv tavicího výkonu

Elektrické tavení skla

Kampaňový výkon

- Životnost je dána korozí žáromateriálu
 - Kampaňový výkon
 - Moderní plynové pece – 2000 tun/m²
 - Celoelektrické pece se studenou hladinou – 4000 tun/m²
 - Rozpuštěný žáromateriál
 - Moderní plynové pece – 50 – 160 gram/tunu
 - Celoelektrické pece – 250 – 1000 gram/tunu

Žáromateriály používané při elektrickém tavení skla

Keramické žáromateriály a kovy

Kontaktní a nekontaktní
žáromateriály

Hutné žáromateriály a izolační
žáromateriály

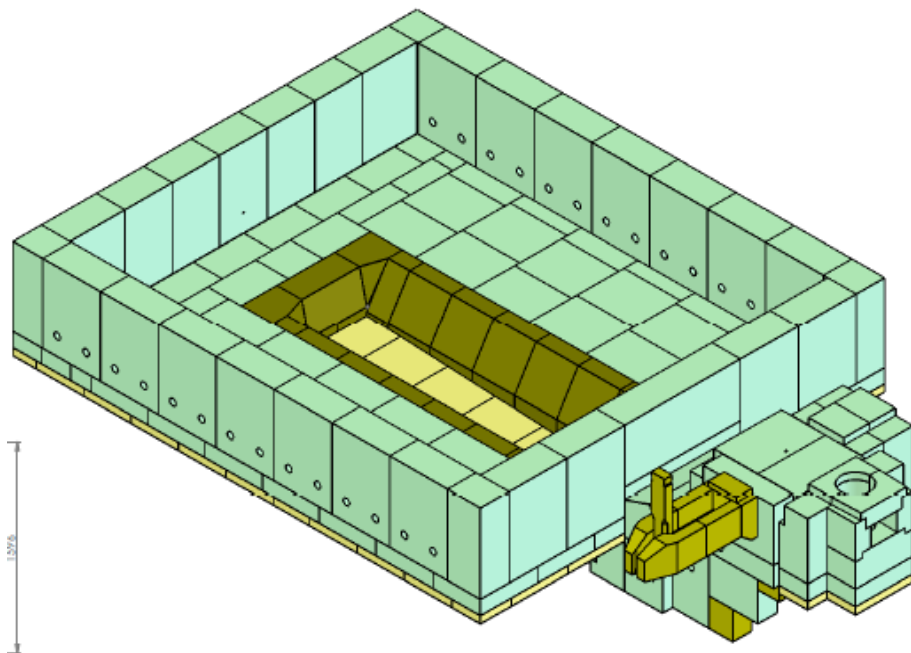
Žáromateriály stavební a pro
tvarovací prvky

Kontaktní hutné stavební žáromateriály

Elektrotavené AZS materiály

- Obsah ZrO_2
 - > 90 %
 - ~ 42 %
 - ~ 39 %
 - ~ 35 %
 - ~ 0 % (SiO_2 nebo Al_2O_3)

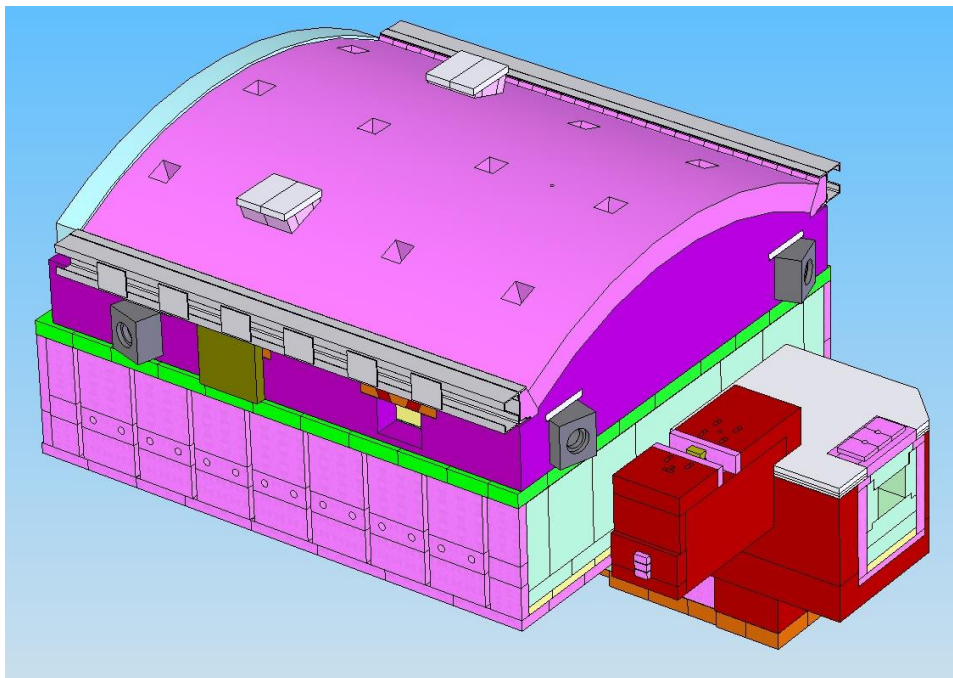
Kontaktní hutné stavební žáromateriály



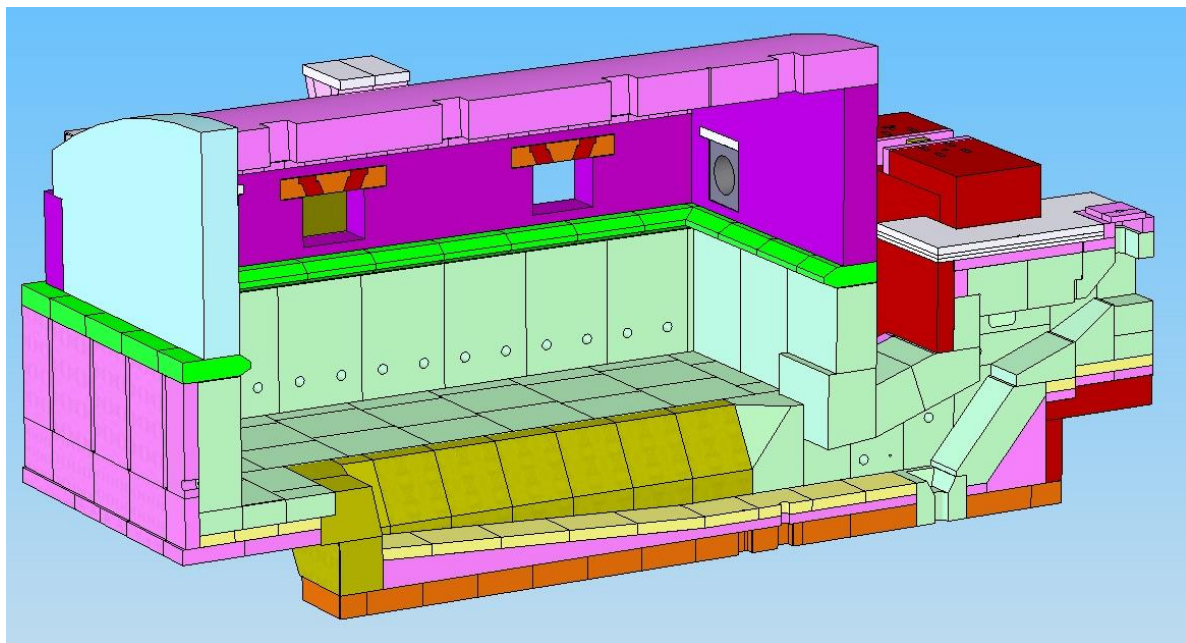
KAVALIER

SIMAX®

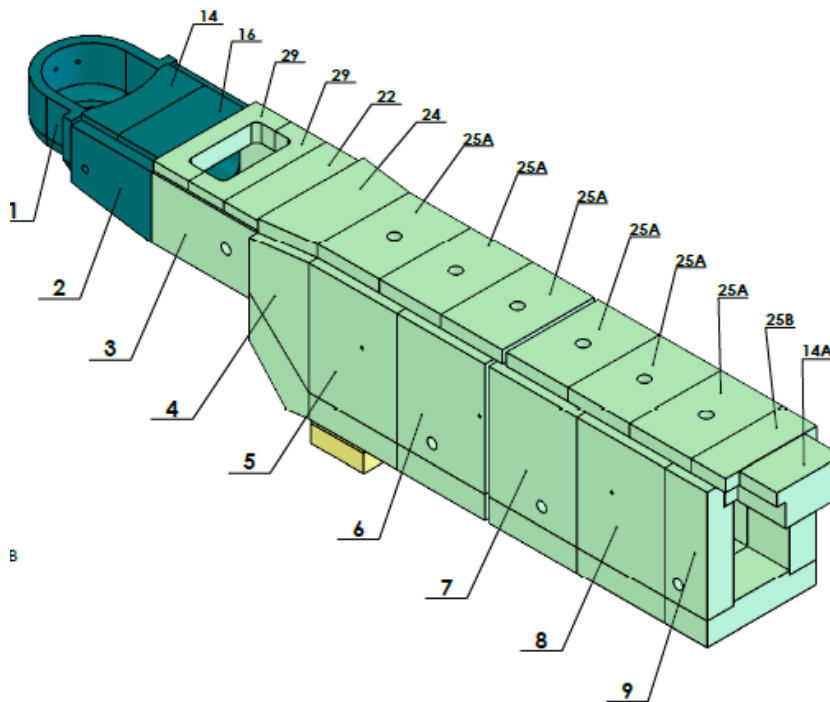
Kontaktní hutné stavební žáromateriály



Kontaktní hutné stavební žáromateriály



Kontaktní hutné stavební žáromateriály



Kontaktní hutné stavební žáromateriály

Izostaticky lisované materiály

- Chromité žáromateriály
- Zirkoničité žáromateriály
- Kombinace

Kontaktní hutné stavební žáromateriály

Elektrotavené AZS materiály, čeho se vyvarovat

- Elektrická vodivost



Kontaktní hutné stavební žáromateriály

Izostaticky lisované materiály, čeho se vyvarovat

- Produkty koroze



Kontaktní žárovzdorné kovy

Odolávající oxidační atmosféře

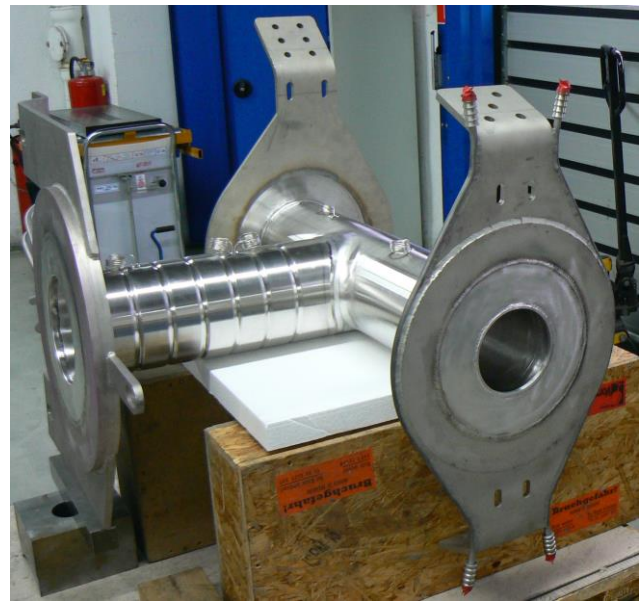
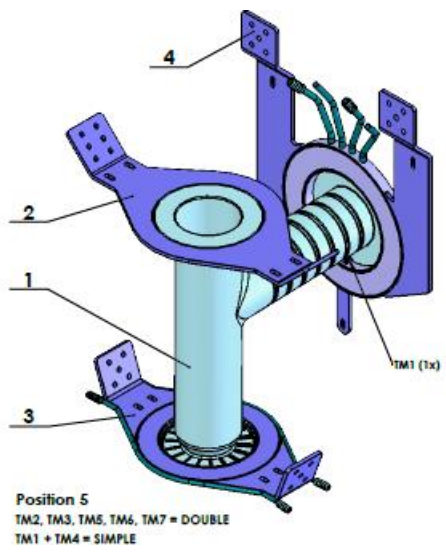
- Platina a její slitiny
- Ušlechtilé oceli

Omezeně odolávající oxidační atmosféře

- Molybden, Wolfram
- Iridium

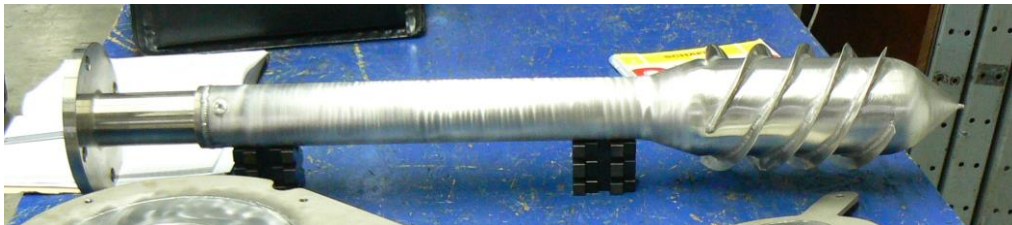
Platina

Platinové dávkovače



Platina

Platinové plunžry



KAVALIER

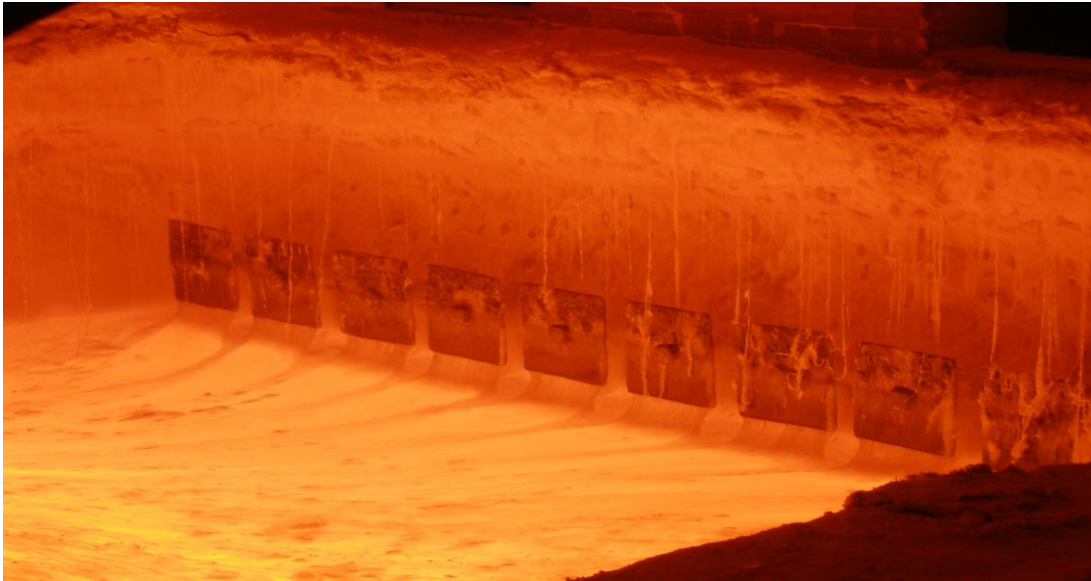
KAVALIER

SIMAX®

SIMAX®

Molybden

Elektrode



Molybden

Ochrana proti erozi



Koroze žáromateriálu

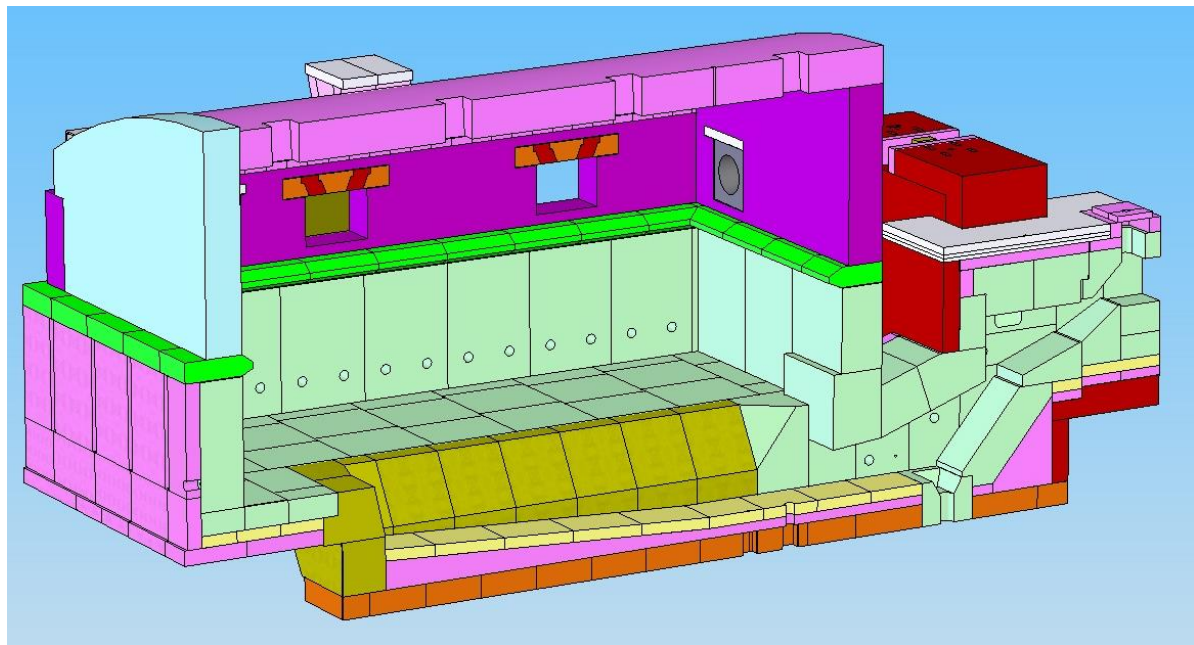
Vana
po výhasu



Koroze žáromateriálu



Kontaktní hutné stavební žáromateriály



Koroze žáromateriálu



Koroze žáromateriálu sklovinou



Koroze žáromateriálu sklovinou



Koroze žároměříáku kondenzáty

Homogenizační
trubka po 6
měsících
provozu



Koroze žáromateriálu kondenzáty

153

Míchadlo
po 40
dnech
provozu



Koroze žáromateriálu kondenzáty



Koroze žáromateriálu kondenzáty



Koroze žáro materiálu kondenzáty

**Kapací kroužek
po 3 měsících provozu**



Náklady na žáromateriály

Žáromateriály v konstrukci elektrického tavicího agregátu		
Druh žárovzdorného materiálu	cena v €/kg	Objemová hmotnost v kg/m ³
Klasické žáromateriály soustavy Al ₂ O ₃ -SiO ₂ vyrobené keramickou cestou	1,5 - 4,0	
Elektrotavené AZS žáromateriály 35 - 42 % ZrO ₂	5,0 - 10,0	3800 - 4000
Křemenné žáromateriály	~ 25	1950
Elektrotavené AZS žáromateriály 90 % ZrO ₂	~ 50	4900 - 5350
Izostaticky lisované žáromateriály	~ 50	4100 - 4650
Ušlechtilé oceli	~ 20	7100 - 8600
Molybden	~ 60	10200
Platina a její slitiny	~ 28 000	21600

Náklady na žáromateriály

Žáromateriály v konstrukci elektrického tavicího agregátu

Druh žárovzdorného materiálu	% z ceny materiálu na investici	% z ceny materiálu na generální opravu
Klasické žáromateriály soustavy soustavy Al ₂ O ₃ -SiO ₂ vyrobené keramickou cestou	5	10
Elektrotavené AZS žáromateriály 35 - 42 % ZrO ₂	20	43
Křemenné žáromateriály	8	16
Ušlechtilé oceli	3	5
Molybden	4	8
Platina a její slitiny	52	6

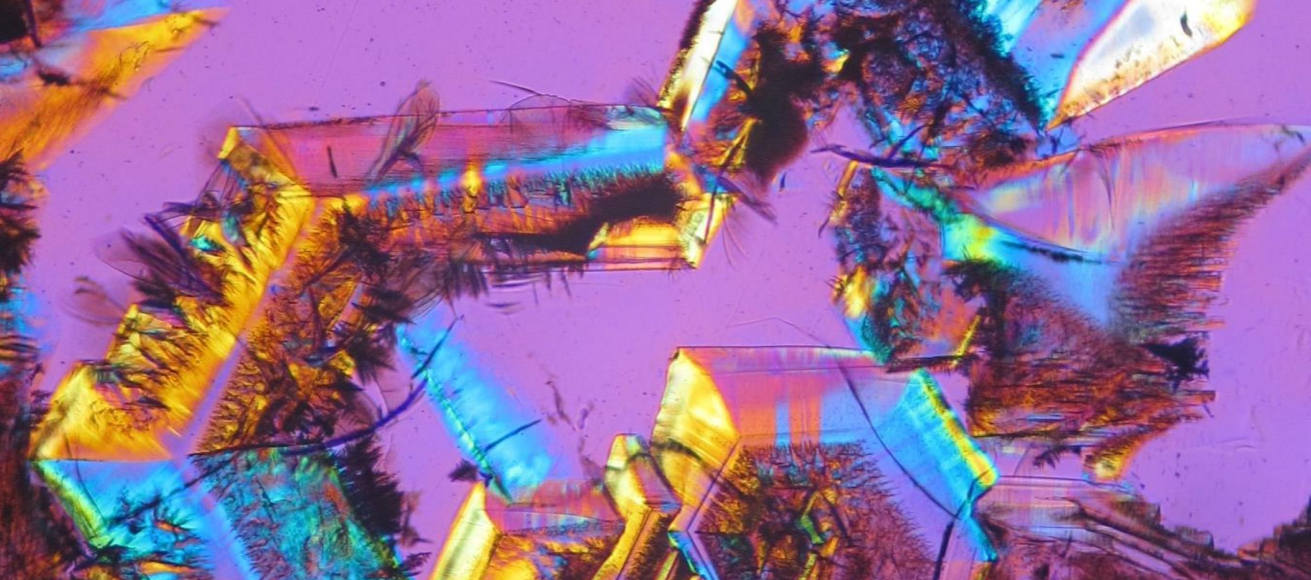
Životnost tavicího agregátu

Jak prodloužit životnost celoelektrického tavicího agregátu

- Řízení tavicího procesu
- Konstrukčně eliminovat potenciální elektrické svodové proudy
- Bandážování
- Chlazení
 - Vzduchem
 - Vodou
 - Okružová voda
 - Na výpar

Děkuji za pozornost.





VII. Děje na styku elektricky vodivých materiálů a skloviny

Ing. Jiří Matěj

Děje na styku elektricky vodivých materiálů a skloviny

Jiří Matěj, VŠCHT Praha

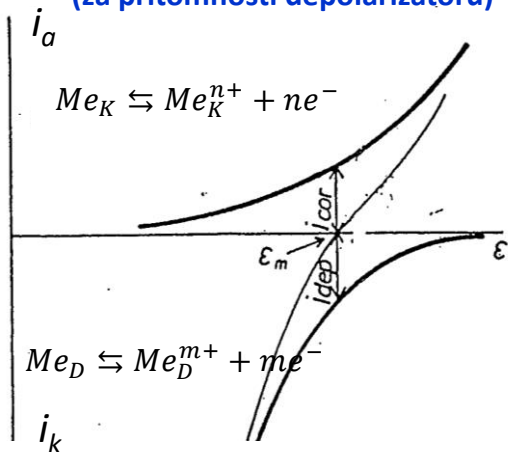
- Koroze materiálů a vznik vměstků
- Uvolňování bublin (může urychlovat korozi – intenzivní konvekce na fázovém rozhraní)
- Následky: ztráta materiálu, vyřazení součásti, znehodnocení skloviny
- Výskyt: elektrody, kovové součásti na exponovaných místech (výtokové trubice, součásti feedrů, jímky termočlánků, plátování)
- Častý je elektrochemický mechanismus těchto dějů v prostředí skloviny jako elektrolytu
- Převážně půjde o kovové materiály, elektrochemické děje se však ve vodivém prostředí mohou uplatnit i u materiálů na bázi oxidů včetně materiálů stavby pece

Příčiny koroze a tvorby vměstků

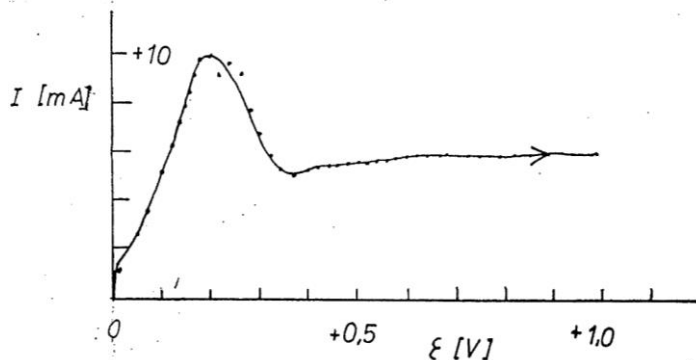
- Kovy: 1. Oxidace kovového materiálu + redukce součástí skloviny
2. sekundární koroze materiálu vyredukovanými kovy
- Oxidické materiály: rozpouštění oxidu, elektrochemické děje možné
- Klidové (rovnovážné) potenciály:
Kationtová elektroda: reakce $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne^{-}$
Oxidačně-redukční elektroda: reakce $2O^{2-} \rightleftharpoons O_2 + 4e^{-}$ (ušlechtilé kovy)
(Keramický materiál: rozdíl koncentrací alkálií v materiálu a sklovině)
- Potenciály za průchodu proudu (proudová hustota i):
Zpravidla nutný přenos náboje elektrochemickým dějem. Nastává posun potenciálu z rovnovážné hodnoty o přepětí. Závislost potenciálu na proudové hustotě vyjadřuje polarizační křivka. Její tvar závisí na povaze řídicího (nejpomalejšího) děje v přenosu náboje. Často je to difúze elektroaktivních látek k rozhraní nebo od rozhraní materiál - sklovina.

Potenciály za průchodu stejnosměrného proudu

Korozní potenciál kovu (za přítomnosti depolarizátoru)



Pasivace kovu



Účinek ss proudu obecně

- + Urychlení anodických dějů: - oxidace kovu (ale eventuálně pasivace) (nebo nástup nových)
 - oxidace O^{2-} : $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$ (bubliny)
 - migrace alkálií od povrchu (ŽM)
 - potlačení vylučování kovu !!!
- Obrácený účinek, zejména potlačení oxidace kovu při dostatečně záporném potenciálu

Vliv střídavého proudu na korozi kovu a vývoj bublin

- Vliv faradayického proudu jako takového (mimo vliv vybaveného tepla):
 1. Vliv množství produktů vzniklých /zaniklých během půlperrody (úměrné proudové hustotě).
 2. Ovlivnění potenciálu (možný nástup nové reakce - - závisí na proudové hustotě)
 3. Ovlivnění přítomnosti vrstvy oxidů – závisí na p.h.
 - Vliv frekvence proudu:
 1. Vliv faradayického proudu v oblasti nízkých frekvencí
 2. V oblasti frekvencí řádu 10^3 Hz: Vzrůstá podíl kapacitního proudu, který nemá elektrochemické účinky ($Z_c = 1/\omega C$)
- Množství produktu vzniklého/zaniklého na jednotce plochy je úměrné poměru
- $$q \sim i/f \quad [\text{A}\cdot\text{sec}\cdot\text{cm}^{-2}]$$
- proudové hustoty ku frekvenci (hustota náboje)



O účinku střídavého proudu rozhoduje proudová hustota a frekvence . Závislost účinku na obou těchto základních parametrech, zejména frekvenci, může být složitá.

Molybden

- Celková oxidace: $Mo \rightarrow Mo^{6+} + 6e^-$ (Meziprodukty: Mo^{3+} , MoO_2 - možnost pasivace)
- Prokázán zásadní vliv obsahu depolarizátoru na koroziivnost skloviny

Složka skla	Vyredukované produkty
Na_2SO_4	sulfidy molybdenu*
Sb_2O_3	Sb^* , $Mo_3Sb_7^*$
PbO	Pb
As_2O_3	$Mo_5As_4^*$
Barvicí oxidy, CeO_2	jen NiO^* a CuO redukovány až na kov

* Sekundární koroze Mo

Přítomnost sulfátu
usnadňuje vylučování Sb

Vznik $MoSi_x$ při značně
negativních potenciálech

Vývoj bublin na molybdenu:

Obecně se bubliny na molybdenu nevyvíjejí snadno, zpravidla je nutné dosažení pasivního stavu. Výjimka: anodická polarita za přítomnosti sulfátu.

Střídavý proud: V olovnatých sklovinách vývoj nepozorován až do $2A/cm^2$. Skloviny čeržené sulfátem: až do $5 A/cm^2$ jen vlivem přehřátí. Simax: masivní vývoj bublin nad $2 A/cm^2$ (vodík?).

Vliv parametrů střídavého proudu na korozi Mo elektrod

Korozní a depolarizační reakce ovlivněny paralelně

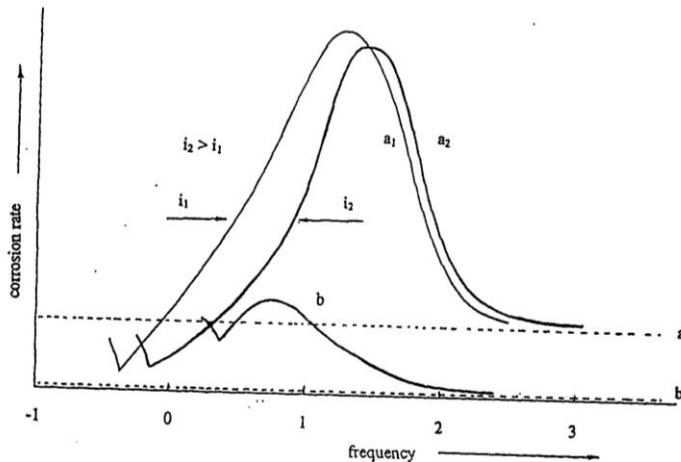
Vliv proudové hustoty

Různý dle typu skloviny

Význam poměru i/f potvrzen

V provozu se uplatní i
vzbavený výkon (teplota!)

Vliv frekvence

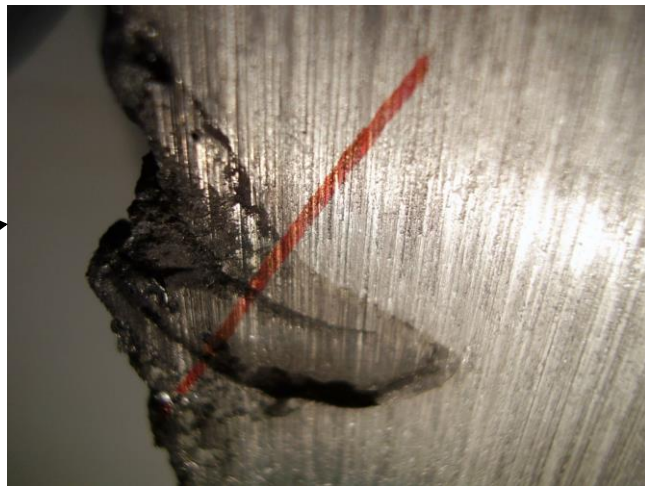


Čárkovaně: stav bez proudu
a) vysoce korozivní sklovina
b) málo korozivní sklovina

Krčková koroze molybdenu

- 1) Oxidace vzdušným kyslíkem
(v držáku elektrody)
Kritická teplota: 785°C
(eutektikum $\text{MoO}_2 - \text{MoO}_3$)

- 2) Napadání vyredukovaným Sb
 - a. u dna
 - b. u hladinykritické teploty: 785°C + 940°C
(inkongruentní b.t. Mo_3Sb_7)



Ochrana molybdenových elektrod v korozivních sklovinách

1. Anodická pasivace:

- Uvedení topných elektrod na pozitivní potenciál (viz obr. v okně 3)
 - + vysoká účinnost ochrany (10-30x pro korozi, vylučování olova potlačeno ještě více)
 - potřeba pomocných elektrod v k zavedení záporného pólu
- Přítomnost síranů a fluoridů pasivaci narušuje

2. Nízkofrekvenční ochrana:

- Napájení topných elektrod proudem o velmi nízké frekvenci (10^{-1} - 10^0 Hz) z cyklokonvertoru (viz obr. v okně 6)
- + není třeba pomocných elektrod
 - nižší účinnost ochrany (3-4x pro potlačení koroze i vylučování olova)

3. Další možnosti: katodická ochrana (málo účinná), sf ochrana (neekonomická)

Pozn.: Vždy je možné potlačit nežádoucí vylučování kovu uvedením součásti na dostatečně pozitivní potenciál

Platina, platina-rhodium

Použití: Elektrody při tavení optických skel, tvarovací součásti, jímky termočlánků

Stejnoseměrný proud:

- + vývoj kyslíku
- redukce kationtů - legování materiálu, destrukce součástí, kovové vměšky

!!

Střídavý proud:

- Koroze spojená s rozprašováním platiny do skloviny: tmavnutí skloviny. Při 50 Hz koroze vzrůstá od zatížení $0,3 \text{ A/cm}^2$, což souvisí s počátkem vývoje O_2 .
- Vliv teploty: vyšší vývoj kyslíku při 1150°C než při 1300°C !!
- I zde se uplatňuje limitní hustota náboje i/f

Ochrana elektrod: napájení proudem o středních frekvencích

Nedávno zjištěno metodou přímého pozorování ve sklovině Simax: Při 50 Hz a teplotách $1100\text{--}1125^\circ\text{C}$ existují dvě meze vývoje bublin: přibl. 30 mA/cm^2 a 220 mA/cm^2 .

Jiné kovové materiály

- Slitiny Ni, Cr, (Co): **Nimonic** a Ni, Cr, Fe: **Inconel**
(R. Kirsch: Kovy ve sklářství)
 - Nimonic: čelní část držáků Mo elektrod
Nimonic těžce napadán kovovým olovem
 - Inconel: vitrifikace radioaktivních odpadů
 - Oba: použitelné do teplot cca 1250°C, barví sklovinu.

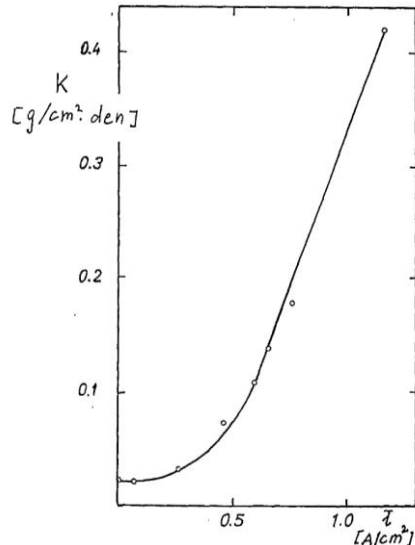
- **Kanthal:** Fe, Cr, Al
Ve sklovině používán poměrně zřídka: výtokové trubice
Pozorována těžká hladinová koroze (absence ochranné vrstvy Al₂O₃)

Keramické materiály

Elektrody z oxidu ciničitého

Materiál dopován Sb^{3+} pro zvýšení elektrické vodivosti za studena: tavení olovnatých skel.

Nově: možné použití i pro bezolovnaté skloviny, i když koroze vzrůstá faktorem 1,5-2 (flexibilita tavicí pece)



Vliv střídavého proudu

Koroze rychle vzrůstá nad $0,3 \text{ A/cm}^2$.

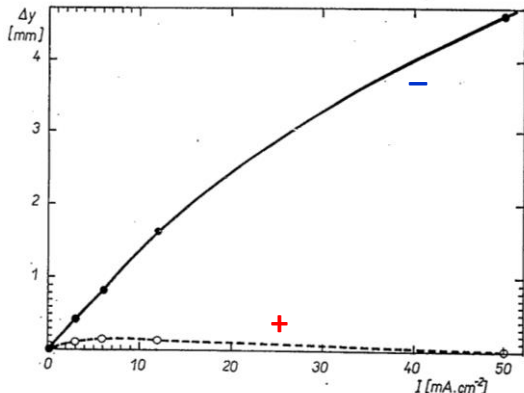
Vývoj bublin možný již od $0,05 \text{ A/cm}^2$.

Lze ho zastavit snížením potenciálu do negativnějších hodnot (opatrnost nutná).

Vliv stejnosměrného proudu na elektrody SnO_2 a možnost elektrochemické ochrany keramických materiálů

SnO_2

- + O_2 se vyvíjí velmi snadno, proto koroze rychle roste při nízkých proudových hustotách (pak opět klesá)
- Extrémně rychlý vzrůst koroze



Keramické materiály obecně

Hrma P.:

- + odvod R^+ od rozhraní: koroze klesá
- transport R^+ k rozhraní: koroze roste (potvrzeno i pro tavený SiO_2)

(několik starších patentů)

Příčina urychlení koroze při pozitivní polaritě: vývoj bublin \Rightarrow konvekce

Vývoj bublin na + experimentálně potvrzen i pro ER1711

Moderovaná diskuse

1. J.Semerád: solarizace a čeření sodno-draselného křišťálu; Karol Škultéty
2. Problémy používání ŽM; kauzalita povrchového

Děkujeme za pozornost.



Za podpory:



EVROPSKÁ UNIE
Evropský fond ro regionální rozvoj
OP Podnikání a inovace pro konkurenceschopnost

