

# ŽÁROVZDORNÉ TVAROVKY OBSAHUJÍCÍ SiC SE ZVÝŠENOU ODOLNOSTÍ PROTI OXIDACI.

## REFRACTORY CASTABLE SHAPES CONTAINING SiC WITH HIGHTENED OXIDATION RESISTANCE

*Nad'a Pávková, Milan Henek  
Průmyslová keramika, spol. s r.o.*

### ABSTRAKT

Využití SiC keramiky, odolné vůči oxidaci za vyšších teplot (>1000 °C), je všeobecně velmi finančně náročné, což omezuje hlavně její širší uplatnění v mnoha tepelných agregátech. Průmyslová keramika, s r.o. nyní přichází s novou řadou žárovzdorných směsí s různým podílem SiC, vykazující zvýšenou odolnost vůči oxidaci a uvádí tak na trh cenově dostupnou alternativu ke klasické siliciumkarbidové keramice. Tyto směsi jsou určeny výlučně pro výrobu odlévaných tvarovek, které jsou následně vypalovány. Obsahem přednášky je představení této nové řady žárovzdorných materiálů, jejich základní technické parametry a porovnání s obdobnými, dosud vyráběnými materiály. V neposlední řadě jsou zde nastíněny oblasti jejího možného využití a příklady dosavadních aplikací v praxi.

### SUMMARY

Use of SiC ceramics resistant against oxidation at higher temperatures (>1000 °C) is generally very expensive. This makes it hard to use them more broadly in various heat plants. Průmyslová keramika, Ltd. has developed new line of refractory castables with different amount of SiC that express heightened resistance against oxidation and presents alternative for standard SiC ceramics. Those castables are designed exclusively for production of fire preformed shapes. The topic of this lecture is an introduction of this new line of refractory castables, its primary technical characteristics and comparison with similar commonly known materials. We also present different possibilities of its use and examples of existing applications.

## 1. ÚVOD

Pro vyzdívkou energetických zařízení, jako jsou kotle, spalovny, krematoria, ale také např. cementářské pece, jsou vyráběny žárobetonové tvarovky s různým podílem karbidu křemíku. Využívá se jeho příznivých vlastností, jako je například odolnost proti alkalickému odlupování (*alkalibursting*), zvýšená odolnost změnám teplot a jiné. Bohužel se naráží především u žárobetonových tvarovek s podílem SiC na možnost oxidační destrukce vyzdívek za vyšších teplot.

Společností Průmyslová keramika, s r.o. byly připraveny lité pálené žárovzdorné tvarovky, kde je působení oxidace za vyšších teplot silně potlačeno. Předmětem tohoto příspěvku je porovnání odolnosti proti oxidaci těchto výrobků se stávající běžnou produkcí.

## 2. SILICIUMKARBID V ŽÁROVZDORNÉ KERAMICE

SiC je jedním ze skupiny neoxidických surovin - karbidů, vyznačující se nejvyššími teplotami tání, extrémní tvrdostí, dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí a vysokou stabilitou.

Z této skupiny je karbid křemíku nejpoužívanějším materiálem pro výrobu žárovzdorných staviv a směsí. [1]

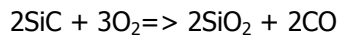
Tab. 1 Vlastnosti SiC[1]

Kovalentní vazba	tvrdost	Mohs	9,5
Hustota		g/cm <sup>3</sup>	3,22
Nízká teplotní roztažnost	koeficient teplotní roztažnosti	°C <sup>-1</sup>	5,48.10 <sup>-6</sup>
	tepelná vodivost	W/mK /20°C/ W/mK /1200°C/	41 30

Kovalentní vazba, polymerní prostorová mřížka mezi ionty C a Si způsobuje vysokou tvrdost karbidu křemíku a jeho rozklad až při vysokých teplotách, Siliciumkarbid tak není schopen slinovat a zpevňovat střep obdobnými reakcemi jako ostatní oxidické materiály, tvořené iontovými vazbami.

Proto se čisté SiC keramické materiály, které známe z pokročilé keramiky (*advanced ceramics*), připravují složitými technologickými postupy /žárové lisování HPSiC, žárové izostatické lisování HIPSiC, reakční slinování, RSSiC, beztlakové slinování SSiC/, které umožňují vazbu vytvořit.

Oproti vynikajícím vlastnostem stojí nižší stálost v oxidačním prostředí za vysokých teplot. Může tak docházet k rozkladu SiC působením různých plynů. Pokud vznikají těkavé produkty, hovoří se o aktivní oxidaci, která je pro karbid křemíku nejnebezpečnější. Při pasivní oxidaci se v oxidačním prostředí na povrchu zrn SiC vytvoří ochranná vrstva SiO<sub>2</sub>[5].



Začátek rozkladu této ochranné vrstvy závisí na teplotě okolního prostředí, složení pecní atmosféry a na vazebné fázi v žárovzdorném materiálu, která obaluje zrna SiC. Postupnou oxidaci je možné zpomalit zvětšující se ochrannou vrstvou. Pronikání O<sub>2</sub> touto vrstvou pak závisí na viskozitě dané vrstvy, její tloušťce a na tom, zda je vrstva tvořena amorfním SiO<sub>2</sub> nebo krystalitami tridymitu, cristobalitu a křemene.

Mohou nastat tyto varianty:

- skelná nepropustná ochranná vrstva SiC => dobrá odolnost proti oxidaci do 850 °C
- skelná nepropustná ochranná vrstva SiC s tvorbou tridymitu => dobrá odolnost proti oxidaci do 1100 °C
- síťovitě popraskaná ochranná vrstva se zrny cristobalitu => nedostatečná odolnost proti oxidaci do 1100 °C
- ochranná vrstva SiC s tvorbou α– křemene a prasklinami v SiC materiálu => chybějící odolnost proti oxidaci do 1100 °C [4].

### 3. OVĚŘENÍ NOVÝCH PRODUKTŮ

K výrobě žárovzdorné keramiky s vyšším obsahem SiC, kterou zde chceme uvést, jsou použity technologické procesy používané pro výrobu běžné žárovzdorné keramiky, proto jsou cenově dostupnější než pokročilá keramika. Přesto tyto materiály mohou dosáhnout lepších výsledných parametrů než v současné době nabízené nízkocementové žárobetony s obdobným složením, které se vzhledem k nižší odolnosti vůči oxidaci v některých aplikacích nedoporučují.

#### 3.1. POPIS VZORKŮ

##### **nové materiály**

M3 – mulitový materiál cca s 30% SiC

A6 – andalusitový materiál cca s 60% SiC

S9 – cca 90% SiC

S8NS – cca 80% SiC

##### **srovnávané materiály**

B3 – LCC žárobeton na bázi mulitu cca s 30% SiC

B6 – LCC žárobeton na bázi andalusitu cca s 60% SiC

J9 – pálený materiál s keramickou vazbou cca s 90 % SiC

REF – materiál pokročilé keramiky cca s 80% SiC

#### 3.2. PARAMETRY TESTOVANÝCH VZORKŮ

Nově vyvinuté materiály ( M3,A6, S9,S8NS ) a také J9, REF jsou pálené produkty.

Jejich základní vlastnosti byly testovány na teplotách uvedených v tabulkách s výdrží 5 h v oxidační atmosféře, stejně jako nízkocementové žárobetony B3, B6, které byly předem pouze vysušeny na 110°C.

Tab.2 Chemická analýza /%/

	<b>B3</b>	<b>M3</b>	<b>B6</b>	<b>A6</b>	<b>S9</b>	<b>S8NS</b>	<b>J9</b>	<b>REF</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	48,0	52,0	24,1	23,9	0,1	0,5	3,4	3,1
<b>SiO<sub>2</sub></b>	17,6	18,6	13,6	19,5	8,5	17,3	6,1	15,8
<b>CaO</b>	<b>1,6</b>	0,0	<b>1,6</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,8	0,6	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,8
<b>SiC</b>	<b>29,4</b>	<b>28,7</b>	<b>58,9</b>	<b>56,3</b>	<b>91,4</b>	<b>82,1</b>	<b>90,1</b>	<b>80,1</b>

Tab.3 Objemová hmotnost / kg.m<sup>-3</sup>/

	<b>B3</b>	<b>M3</b>	<b>B6</b>	<b>A6</b>	<b>S9</b>	<b>S8NS</b>	<b>J9</b>	<b>REF</b>
1100°C	2510	2540	2500	2500	2460	2300	2180	2420
1200°C	2500	2550	2565	2490	2450			
1300°C	2520	2540	2460	2495	2490	2340	2230	
1400°C	2475	2495	2465	2475	2455	2325	2135	

Tab.4 Pevnost v tlaku / MPa /

	<b>B3</b>	<b>M3</b>	<b>B6</b>	<b>A6</b>	<b>S9</b>	<b>S8NS</b>	<b>J9</b>	<b>REF</b>
1100°C	118	87	85	59	60	43	51	74
1200°C	117	83	100	55	61			
1300°C	104	81	86	55	64	55	48	
1400°C	100	74	97	55	66	57	59	

Tab.5 Trvalé délkové změny /%/

	<b>B3</b>	<b>M3</b>	<b>B6</b>	<b>A6</b>	<b>S9</b>	<b>S8NS</b>	<b>J9</b>
1100°C	-0,08	-0,03	0,09	0,13	0,02	0,03	-0,08
1200°C	-0,02	-0,04	0,14	0,14	0,08		
1300°C	0	-0,04	0,87	0,22	0,17	-0,01	0,11
1400°C	0,17	0,66	1,44	0,49	0,50	-0,13	0,61

Tab.6 Zdánlivá pórovitost /%/

	<b>B3</b>	<b>M3</b>	<b>B6</b>	<b>A6</b>	<b>S9</b>	<b>S8NS</b>	<b>J9</b>	<b>REF</b>
1100°C	15,1	15,7	16,9	17,3	11,8	14,2	26,9	16
1200°C	14,3	14,9	14,5	16,5	10,7			
1300°C	13,7	15,2	16,9	16,4	11,3	16,1	20,9	
1400°C	14,9	15,1	15,3	16	13,5	13,2	24,6	

### 3.3. ODOLNOST OXIDACI

*Oxidation resistance* je definována jako schopnost SiC materiálů odolávat růstu krystalů SiO<sub>2</sub>. Oxidační proces je doprovázený permanentní expanzí a dramatickým poklesem mechanických vlastností žárovzdorného materiálu.

Hodnocení proto vychází z nepřímých informací, jako jsou:

- změny pevností
- změny objemové hmotnosti
- změny trvalých délkových změn
- změny objemu
- změny hmotnosti

a to vše po určité teplotní expozici v oxidačním prostředí za přítomnosti vodní páry, která oxidaci urychluje.

Americká norma ASTM 863-00 - *Standard Test Method for Evaluating Oxidation Resistance of Silicon Carbide Refractories at Elevated Temperatures* je v současné době jediná norma, která popisuje metodu testování této vlastnosti. Byla také předlohou k našim zkouškám.

### 3.3.1. PRINCIP METODY

Vychází z předpokladu, že materiály obsahující SiC vystavené dlouhodobé expozici působení O<sub>2</sub> za zvýšené teploty a za přítomnosti vodních par mění svůj objem a hmotnost.

### 3.3.2. POPIS ZKOUŠKY

Z testovaných materiálů byly vyrobeny vzorky o velikosti 150 x 25 x 25 mm, předpáleny na 1100 °C, změřeny, zváženy. Vzorky byly uloženy do muflové pece a vystaveny teplotě 1100 °C a oxidační atmosféře za přítomnosti vodní páry po dobu 500 hodin. Pára byla vstříkována do pece v množství 14,5 kg. h<sup>-1</sup>.m<sup>-3</sup>.

Po expozici byly vzorky opět změřeny a zváženy.

Obr.1 Vzorky uložené v peci

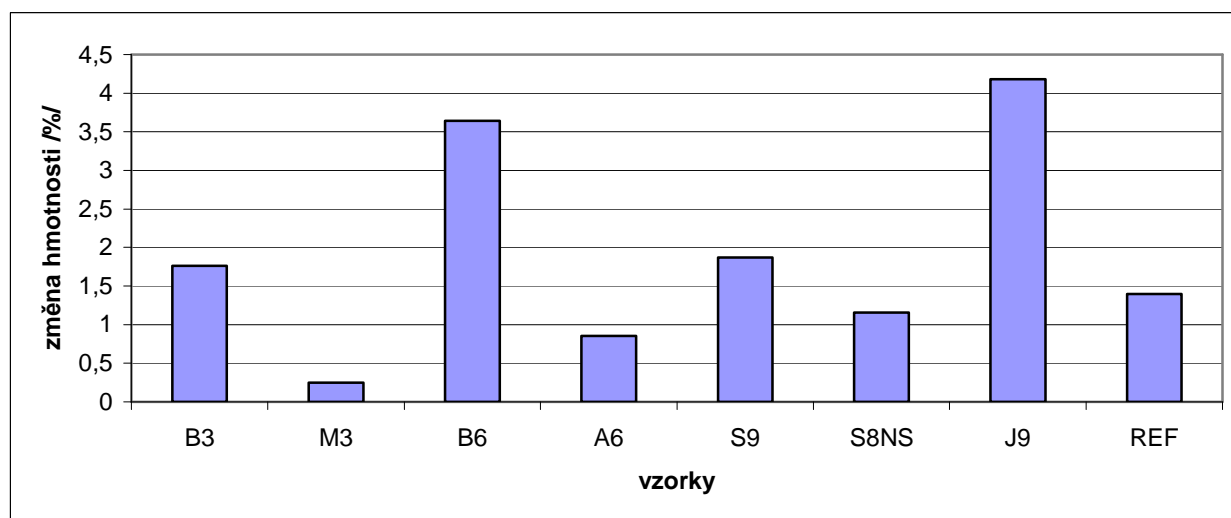


Míra oxidace je určována jako hmotnostní a objemová změna zkušebních vzorků. Hmotnostní přírůstek přitom indikuje skutečné zoxidované množství SiC. SiO<sub>2</sub> tvořící se na SiC povrchu prorůstá nejprve do přilehlých pórů a vede pouze částečně – v závislosti na stávající struktuře pórů – k celkovým objemovým změnám. [4].

### 3.3.3. VÝSLEDKY

Tab. 7 Změny hmotnosti [%]

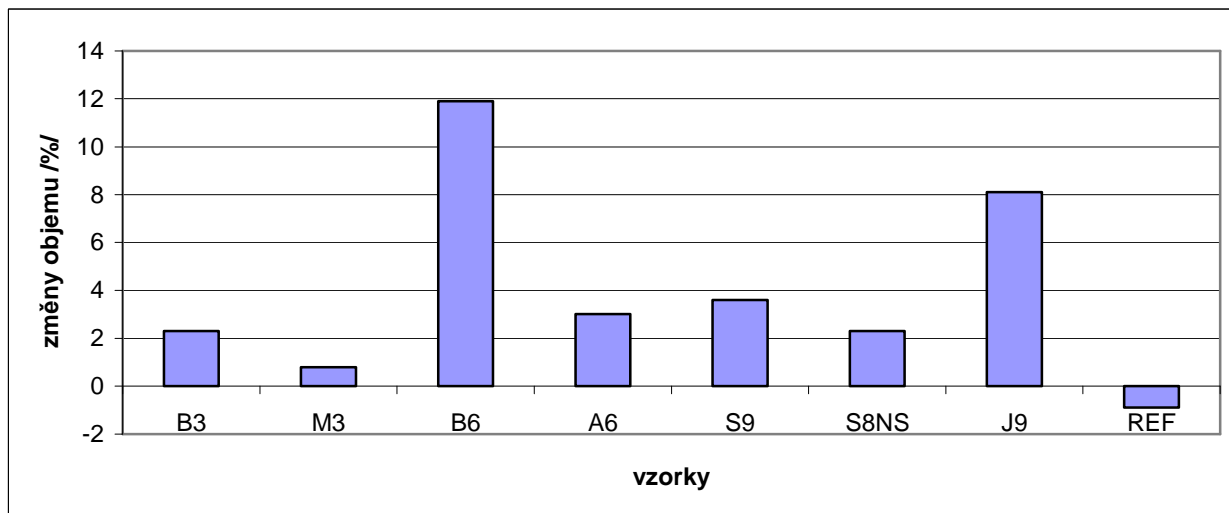
B3	M3	B6	A6	S9	S8NS	J9	REF
1,76	0,25	3,64	0,85	1,87	1,16	4,18	1,4



Graf 1. Změny hmotnosti materiálů po expozici na 1100 °C/500 h, v parní atmosféře

Tab. 8 Změny objemu/%/

B3	M3	B6	A6	S9	S8NS	J9	REF
2,3	0,8	11,9	3	3,6	2,3	8,1	-0,9



Graf 2. Změny objemu vzorků po expozici na 1100 °C/500 h, v parní atmosféře

### 3.4. VYHODNOCENÍ

LCC žárobeton s 30% SiC má větší nárůst hmotnosti i objemu než mulitový materiál se stejným obsahem SiC. Obdobné výsledky jsou i při srovnání LCC žárobetonu a andaluditového materiálu s 60% SiC. Větší nárůst objemu i hmotnosti znamená nižší odolnost vůči oxidaci.

Nové materiály s obsahem SiC > 80% byly porovnávány s materiálem s keramickou vazbou (J9) a referenčním vzorkem z pokročilé keramiky (REF). Zde je vidět, že materiál pokročilé keramiky má lepší odolnost vůči oxidaci. Naopak materiál s keramickou vazbou (J9) má nižší odolnost než nové materiály (S9, S8NS).

## 4. ODOLNOST NÁHLÝM ZMĚNÁM TEPLŮT

Jako doplňující informaci zde uvádíme výsledky zkoušky odolnosti vůči teplotním změnám. Použili jsme metodu temperace vzorků velikosti válečků (průměr 50, v=50mm) a následné ochlazování vodou (dle normy DIN 51068-1) [7]. Testovali jsme pouze nové materiály. Po uvedeném množství cyklů jsou vzorky beze změn.

Tab. 9 Odolnost vůči teplotním šokům

	M3	A6	S9	S8NS
Počet cyklů	40	40	40	40

## 5. PŘÍKLADY DOSAVADNÍCH APLIKACÍ A OČEKÁVANÉ VÝHLEDY

S ohledem na zaměření produkce společnosti se největší uplatnění nových žárovzdorných tvarovek s podílem SiC a s potlačenou oxidací nachází ve vyzdívkách:

- kotlů pro spalování biomasy
- při stavbě kamen/např. keramické rošty/
- spalovny komunálního odpadu
- krematoria
- pálící pomůcky
- metalurgie barevných kovů

S ohledem na vytvářecí technologii litím je zde možnost výroby širokého spektra tvarů jak z hlediska hmotnosti, tak komplikovanosti.

## 6. ZÁVĚR

Byly představeny nové typy pálených žárovzdorných tvarovek s různými podíly SiC, u kterých je deklarována zvýšená odolnost oxidaci přítomného SiC. V předloženém příspěvku byly porovnány jejich vlastnosti (především odolnost proti oxidaci) s některou běžnou produkcí. Stručný závěr zní, že jejich vlastnosti leží mezi běžnou produkcí LCC žárobetonů s obdobným podílem SiC a výrobky pokročilé keramiky.

### Literatura:

- [1] J.Ulbricht, Fr. Tomšů, Bonding systém in SiC-containing refractory castables, XV.Conference on Refractory Castables 2005.
- [2] Jan Hlaváč, Základy technologie silikátů, SNTL Praha 1981.
- [3] A.P. da Luz, M.A.L.Braulio, V.C. Pandolfelli, Refractory Castable Engineering, Göller Verlag 2015
- [4] I.Elstner, D.Grimm, H.Kinne, S.Mulch, Korrosionsvorgänge an feuerfesten Werkstoffen in kommunalen Müllverbrennungsanlagen , cfi/DKG 72/1995/.
- [5] W.Schulle, Probleme, Möglichkeiten und Trends bei der Zustellung von Müllverbrennungsanlagen, Interacem No.6, 1999.
- [6] ASTM 863-00 Standard Test Method for Evaluating Oxidation Resistance of Silicon Carbide Refractories at Elevated Temperatures.
- [7] DIN 51068-1 Bestimmung des Widerstandes gegen schroffen Temperaturwechsel.