

Cementmentes monolitikus tűzálló anyagok a Busch-Hungária Kft. öntöde üstjeiben

A cikk bemutatja a cementmentes tűzálló anyagok kötésmechanizmusát, fizikai és kémiai tulajdonságait, valamint a gyakorlati alkalmazás előnyeit és hátrányait az öntödei üstök esetében.

Bevezetés

A tűzálló anyagok komplikált rendszerek. A formázatlan (monolitikus) tűzálló anyagok fizikai-kémiai tulajdonságai a kötőanyag függvényében, a hőmérséklet hatására folyamatosan változnak. A monolitikus tűzálló anyagok a különböző kötőanyagok alkalmazása alapján az 1. ábra szerint csoportosíthatók.

Az ASTM besorolása [1] alapján:

- Low Cement (CaO tartalom 1,0% – 2,5%)
- Ultra-Low Cement (CaO tartalom 0,2% – 1,0%)
- No Cement Castables (CaO tartalom 0,2%-ig)

Ezek közül a nagy alumínium-oxid alapú hidraulikus kötőanyagok a legelterjedtebbek.

A hidraulikus kötésű betonok fejlődése során a különböző adalékanyagok alkalmazása – mint például a pelyhesítő anyagok, a polimer szálak – javította a mechanikai, tűzállósági, szilárdságtani tulajdonságokat és a hőkésállóságot az alkalmazási hőmérsékleten. Más fejlesztések lehetővé tették a hidraulikus kötésű anyagok bedolgozását különböző technikákkal (szórás, vibrálás, szivattyúzás)

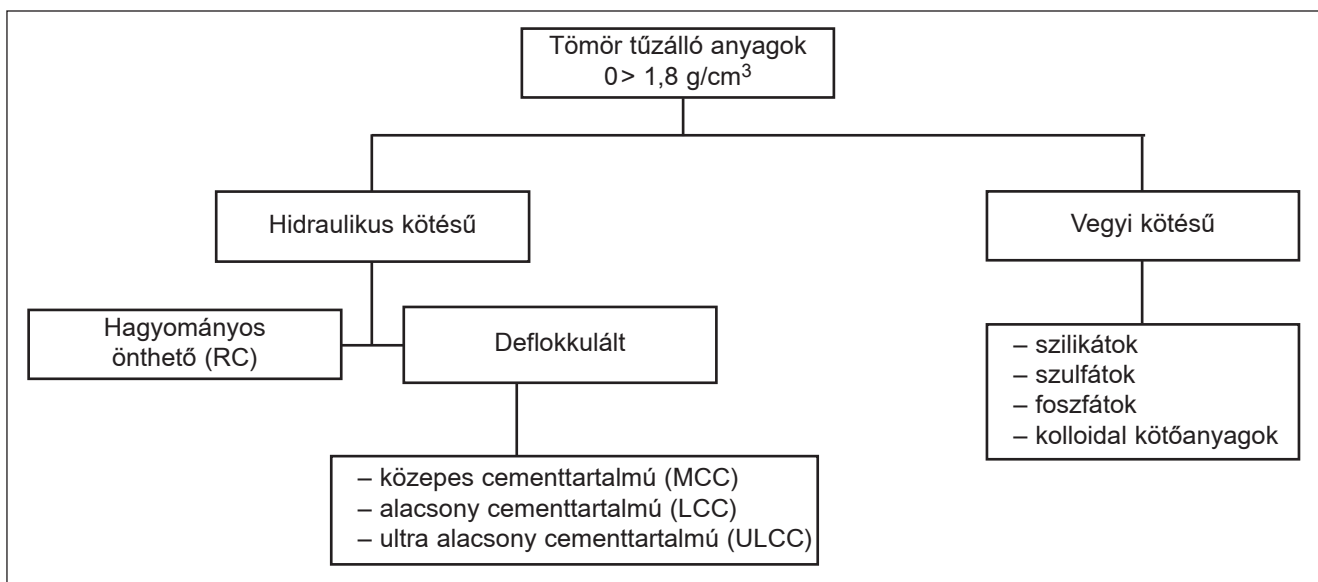
anélkül, hogy rontották volna a továbbfejlesztett jellemzőket. A fejlesztések a cementmentes tűzálló anyagok esetében napjainkban értek el olyan szintet, hogy ezen anyagok alkalmazása a gyakorlatban is egyre inkább teret nyer.

A különböző típusú kémiai kötőanyagok ma már helyettesíthetik a cementeket, az alábbi előnyöket biztosítva:

- a mikroszerkezet fokozott permeabilitását (a kiszáradás során a víz gyorsabban és biztonságosabban szabadul fel),
- a jobb hőkésállóságot,
- a jobb porozitást,
- a kisebb porozitást,
- a stabil mechanikai tulajdonságokat a teljes alkalmazhatósági hőmérséklet-tartományban.

Kötési és mechanikai tulajdonságok

A hidraulikusan kötött tűzálló anyagokban használt nagy alumínium-oxid-tartalmú cement (HAC) vízzel érintkezve hidrátokat képez. Ezek a hidrátok mikrostruktúrájukban a vizet különböző formában tartalmazzák. A keletkező vegyületek szilárdsága fokozatosan növekszik, ahogy a hidratációs reakció előrehalad (hidraulikus kötés).



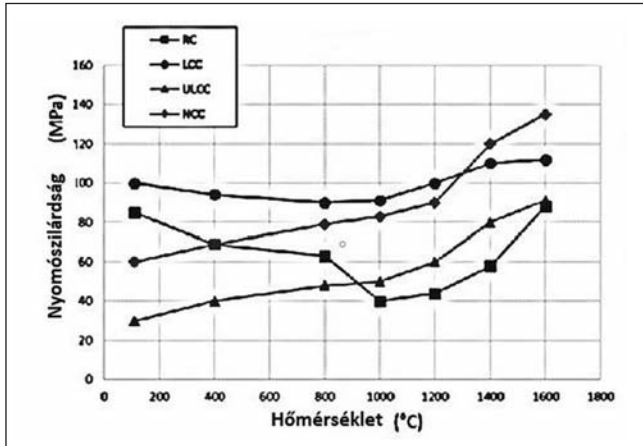
■ 1. ábra. A nem formázott, tömör tűzálló anyagok csoportosítása: RC (reguar castable) – hagyományos, MCC (medium cement castable) – közepes cementtartalmú, LCC (low cement castable) – alacsony cementtartalmú, ULCC (ultra low cement castable) – ultra alacsony cementtartalmú, NCC (no cement castable) – cementmentes

Sziklavári István 2016-ban anyagmérnök diplomát szerzett a Miskolci Egyetemen. 2018 óta a Busch-Hungária Kft. olvasztóüzemének vezetője.

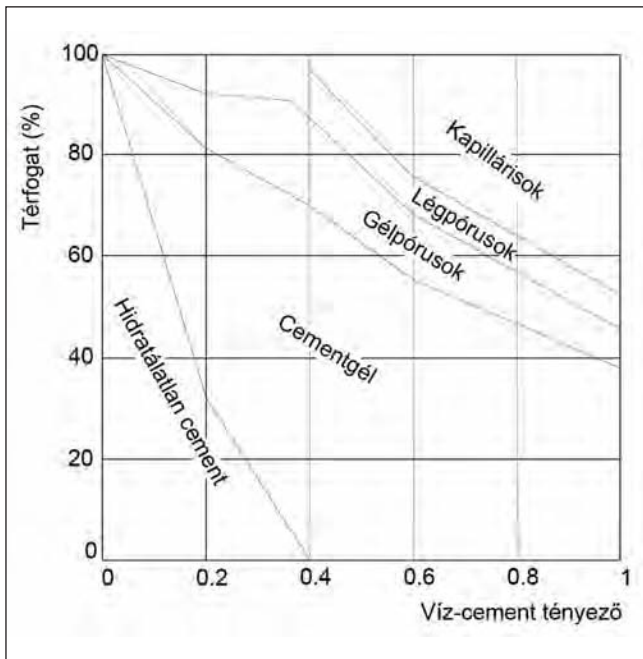
Luca Folco 2004-ben a Genovai Egyetemen vegyipari diplomát szerzett a fizikai-kémia és a kerámiaanyagok területén. A Seven Refractories Slovenia vállalatnál osztályvezetőként dolgozik.

Kránicz Flórián 1983-ban a miskolci Nehézipari Műszaki Egyetemen kohómérnöki diplomát szerzett. Jelenleg a Grafitech Kft.-nél dolgozik.

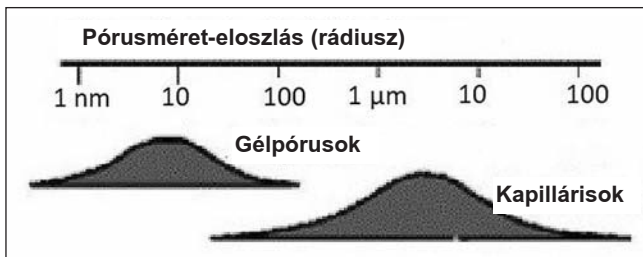
A hidraulikusan kötött monolit tűzálló anyagok kötési rendszere ideiglenes, hőmérséklet függő. A hevítés során a hidrátok átalakulása a mechanikai szilárdság csökkenését vonja maga után, a magas hőmérsékleten létrejövő keramikus kötés kialakulásáig. A kis szilárdság az RC típus egyik ismert alkalmazási határa a közepes hőmérsékleti tartományban. Az LCC és az ULCC termékek fejlesztése során alkalmazott technológiai módosítások – mint például a fajlagos szemcseméret-eloszlás



■ 2. ábra. Hideg nyomószilárdság a felfűtési hőmérséklet függvényében, különféle kötési móddal készült tabular alumíniumbetonok esetén [7]



■ 3. ábra. A víz-cement tényező hatása a cementkő összetételére



■ 4. ábra. A gélpórusok és a kapillárisok jellemző méreteloszlása

javítása, a deflokkuláló szerek alkalmazása és a cementtartalom csökkentése – hatásosan enyhítették ezt a problémát.

A koloid kötőanyagokkal rendelkező cementmentes (NCC) kötőanyag lehetővé teszi a cement elhagyását a keverékből, ezért sem hidrátok, sem kristályvíz nem keletkezik. A kötési mechanizmus egy – a határfelületeken létrejövő – „szol” előzetes képződésén alapul. A szárítás vagy a kifűtés során nem semmisül meg semmilyen ideiglenes kötés, a kötési szilárdság folyamatosan növekszik. Ennek eredményeképpen az NCC tűzálló termékek szilárdsága jóval stabilabb minden hőmérsékleti tartományban a hidraulikusan kötött tűzálló anyagokhoz képest (2. ábra).

Porozitás-permeabilitás-kifűtés

A hidrátkötés során létrejövő cementkő jellemző összetétele a 3. ábrán látható. A cementkő térfogatának egy részét a különböző típusú pórusok teszik ki.

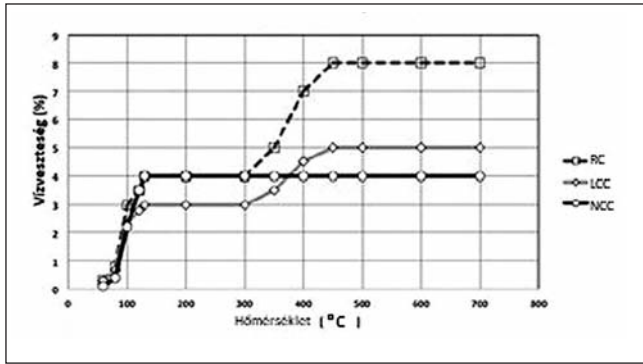
A porozitás (4. ábra) a szilárduló vagy megszilárdult beton térfogategységében lévő folytonossági hiány, mely létrejöhet kapillárisok, légbuborékok és légzárványok formájában.

Az alábbi pórusok a legjellemzőbbek.

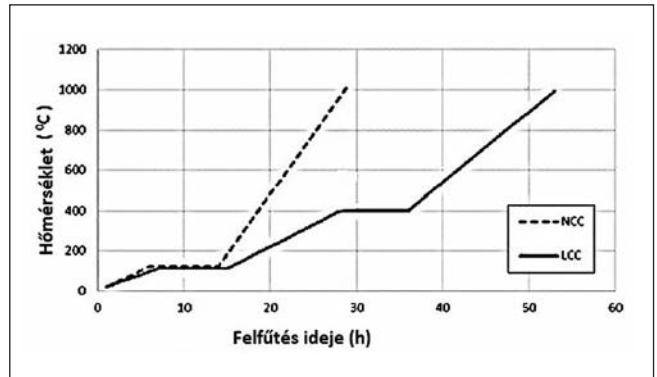
Gélpórusok: A cementgélben lévő és a mikrokristályos hidráttermék közti tér, amely a cement és a víz reakciója során jön létre. A gélpórusok átmérője 1-10 nm közötti.

Kapillárisok: A kémiai vízigényen felül adagolt víz elpárolgása után keletkező hajszálcsövek rendszere. A kapillárisok átmérője 1-10 μm közötti.

A hidraulikus kötésű tűzálló anyagok – különösen az LCC és az ULCC – sűrűsége nagy, gázáteresztő képessége csekély. A kötési mechanizmus során kialakuló nagy sűrűségű, kristályvíz tartalmú hidrátok tömítőanyagként viselkednek a felfűtés során. Ezért, ha a felfűtés sebessége miatt több vízgőz képződik, mint amennyi a pórusokon keresztül el tud távozni, és a gőznyomás meghaladja az tűzálló anyag aktuális szilárdsági értékét, robbanás következhet be [2]. Földgázzal történő felfűtés során a füstgázban vízgőz található, a metán égése miatt. A falazatban lévő szabad és kötött vizekből származó vízgőz az alacsonyabb parciális nyomású területek, azaz a kemence fegyverzete felé áramlik. Ha a fegyverzeten nem tud keresztüljutni, és parciális nyomása nagyobb lesz, mint a füstgázban lévő vízgőz parciális nyomása, a falazaton keresztül megindul az áramlás vissza a kemencétér felé. Jellemzően a 450-550 °C körüli térhőmérséklet a legveszélyesebb. A víz gyorsabb és biztonságosabb eltávozása céljából polimerszálakat adagolnak a hidraulikusan kötött anyagokhoz, melyek kiszáradás közben, majd a hevítés hatására összezsugorodnak, megolvadnak, mikropórus hálózatot hagyva maguk után, ahol a víz, illetve vízgőz eltávozhat, csökkentve a gőznyomást. A polimer szálak javítják, megkönnyítik az ilyen jellegű tűzálló anyagok kifűtését. Nagyobb hatásuk csak azután érzékelhető, ha összezsugorodnak és megolvadnak, vagyis miután a hőmérséklet meghaladja a 120 °C-ot [4], [5]. A koloid kötődésű NCC talán legfontosabb jellemzője a nagy gázáteresztő képesség [3], [4], [6].



■ 5. ábra. A vízvesztés mértéke a melegítés során, alumínium-oxidból készült normál (RC), kis cementtartalmú (LCC) és cement nélküli betonok (NCC) esetén [7]



■ 6. ábra. Javasolt felfűtési görbék 230 mm vastagságú NCC, illetve LCC típusú anyagokra [7]

során víz vagy az adalékanyagokkal, vagy keverővíz formájában juthat be a falazatba. Egyes monolitikus anyagok esetén a gyártók megengedik a kedvezőbb bedolgozhatóság miatt a folyékony kötőanyag mellett keverővíz adagolását is. A felfűtés során nagyon kevés víz marad a tűzálló anyagban 100 °C felett, mivel a kötési rendszer nem tartalmaz vizet.

Ez a sajátos viselkedés jól látható az 5. ábrán, amely három különböző kötésű alumínium-oxidból készült anyagra vonatkozik.

A kevés víz és a nagy gázáteresztő képesség miatt csökkennek azok a veszélyek, melyek a hidraulikusan kötött anyagok felfűtése során alakulhatnak ki, és a felfűtés időtartama is lerövidül. Ennek illusztrálására a 6. ábrán az NCC anyag javasolt felfűtési görbéjét hasonlítjuk össze egy hagyományos LCC anyag felfűtési görbéjével

Gyakorlati alkalmazás

Az öntödei üstök alkalmazása során fellépő igénybevétel az egyik legkeményebb igénybevételi forma a tűzálló anyagok számára. Nem könnyű olyan tűzálló belés kialakítása, mely egyszerre rendelkezik kiváló ellenálló képességgel a következő hatásokkal szemben:

- hő,
- mechanikai igénybevétel (erózió),
- kémiai igénybevétel (korrózió).

1. táblázat. Beépítési módok

Megnevezés	Tégla falazatok	Monolitikus falazatok	Monoform idomok
Beépítés hatása az anyagminőségre	Kevésbé érzékeny	Érzékeny	Kevésbé érzékeny
Bedolgozáshoz szükséges szakértelem	Magas szak tudás szükséges	Alacsonyabb szak tudás szükséges	Nem igényel
Sablonozás beépítéskor	Esetenként szükséges	Esetek többségében szükséges	Nem szükséges
Bedolgozás időigénye	Időigényes	Kevésbé időigényes	Alacsony
Felfűtési / Száritási idő	Gyors	Lassú	Gyors
Rugalmasság	Gyenge	Kiváló	Rugalmatlan
Tárolhatósági idő	Hosszú	Alacsony	Hosszú
Raktárkészlet költsége	Magas	Alacsony	Közepes
Falazat anyagköltsége	Alacsony	Közepes	Magas

Ezek mellett ugyanakkor könnyen beépíthető, kifűthető, karbantartható és gazdaságos működést biztosít.

Üstök esetében gyakorlatilag három különböző beépítési mód közül választhatunk:

- téglás (rég, jól ismert),
- monolitikus (döngölt, öntött, szórt) döngölt – 1914 Plibrico öntött – 1932 La Farge-aluminát cement 1908 szórt – 1984 TAKASHIMA patent,
- monoform – napjainkban.

A beépítési módok kiválasztásához az 1. táblázat ad segítséget. A kiválasztás szempontjai igen egyszerűek. Az a legjobb, amelyik az adott technológiai környezetnek és szabályozásoknak megfelel és költséghatékony.

A monolit tűzálló anyagokból készült szerkezeteket általában a bedolgozás helyszínén kell az alkalmazott anyagok és a kialakított falszerkezet ismeretében, szabályozott körülmények között kiszáritani és kiegészíteni a használatbavételük előtt, az idő előtti meghibásodások elkerülése érdekében. Többek között ez a feltétel teszi nehezsévé a hagyományos hidraulikus kötésű anyagok üzembevételét.

Elméleti tudás használata a gyakorlati életben

Egy-két érdekes adat:

RC anyagok vízszükséglete: ~ 10-12% m/m

LCC anyagok vízszükséglete: ~ 6-8% m/m

ULCC anyagok vízszükséglete: ~ 4-6% m/m

Általában a vízmennyiség fele a hidrátkötések kialakulásához, a másik fele a bedolgozhatóság miatt szükséges. Ennek a vízmennyiségnek kell eltávoznia a szárítás és a felfűtés alatt.

Ha utánaszámolunk, 1 kg vízből képződött gőz térfogata 125 °C-on ~ 1800 liter.

Ha egy üstbe beépített tűzálló anyag mennyisége 1 t (ami nem is olyan sok, mindössze egy kisebb üst anyagmennyisége), abból ~180 m³ vízgőz képződik. Ez a mennyiség távozik el a felfűtés alatt a monolitikus anyagból, ha RC tűzálló anyagról beszélünk.

A bedolgozáshoz olyan keverőgép szükséges, mely képes megkeverni a javasolt vízmennyiséggel is a monolitikus anyagot. A megfelelő folyósság eléréséhez adagolt többlet víz drasztikusan rontja a szilárdságot és feleslegesen növeli a nagyméretű kapilláris pórusok mennyiségét, ahová az olvadt fém és salak képes behatolni, elősegítve ezzel a korróziós folyamatokat és a tűzálló bélés idő előtti tönkremenetelét.

A jó anyagválasztás hatása a Busch-Hungária Kft. üstjeinek esetén

A tűzálló anyagok költségei az öntödék működési költségeit tekintve, annak mindössze 2-5%-át teszik ki (7. ábra). Mégis ezek az anyagok azok, melyek döntően befolyásolják az energiafogyasztási, a karbantartási és a bérköltségeket. Jó anyagválasztással ezek a költségek jelentősen csökkenthetők.

Bedolgozási tapasztalatok

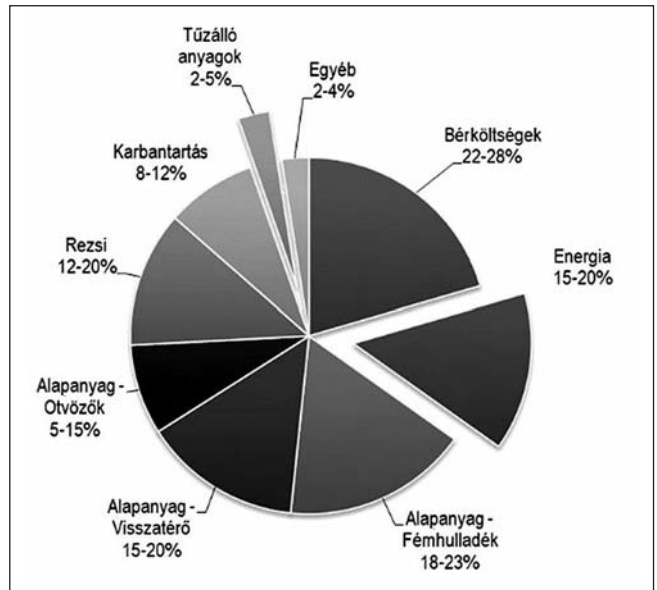
Busch-Hungária Kft. esetében az üstök bonyolultabb alsó geometriai részén a megfelelő plaszticitás, bedolgozhatóság elérése érdekében a folyékony kötőanyag javasolt mennyiségének felső részarányával, míg az egyszerűen bedolgozható helyeken az alsó részarány használatával érték el a legjobb eredményeket. Mindezek mellett előnyként jelentkezett a könnyű salaktalanítás.

A megoldás hátránya, hogy nehéz a bontás, kb. 600 adag után bedagad az anyag, és néhány centiméterrel kiemelkedik az üstpáncélból.

Az anyagok korrekt bedolgozásával az üstök falzatának élettartamát 300 adagról sikerült 800-1000 adagra emelni.

Összefoglalás

Az utóbbi évek fejlesztési munkáinak köszönhetően egyre több felhasználási területen alkalmazhatók eredményesen a vegyi kötésű monolitikus tűzálló anyagok.



7. ábra. Öntödék működési költségeinek megoszlása

Előnyeik:

- kedvezőbb a pórusok mennyisége, mérete,
- könnyebb és gyorsabb a kifűthetőség,
- magasabb szilárdság az üzemi hőmérsékleten,
- kevesebb a fém és a salak penetráció,
- hosszabb az élettartam.

Hátrányaik:

- a folyékony kötőanyag fagyra érzékeny, szállítása, tárolása ellenőrzött körülményeket igényel,
- a tárolási idő rövidebb,
- a kezdeti szilárdság alacsonyabb.

A fenti információk ismeretében, a megfelelően kiválasztott cementmentes monolitikus tűzálló anyag gazdaságos üzemeltetést biztosít a felhasználónak.

Irodalom

- [1] ASTM (C 401-91) Standard Classification of Alumina and Alumina-Silica Castable Refractories
- [2] A. Hiroshi: Journal Tech. Association Refractories, Japan, 2004, 24 (2), 115–119.
- [3] Ismael M.R.: Colloidal silica as a nanostructured binder for refractory castables
- [4] Zetterström, J.-M. Auvray, C. Wöhrmeyer, C. Parr: UNITECR 2015. Enhancement of permeability for a rapid dry-out of refractory castables
- [5] Innocentini M. D. M. et al.: J. Am. Ceram. Soc. 2002 85(8) 2110–2112.
- [6] Braulio M. A. L. et al.: Refractories World Forum, 2011 3(3), 135–141. Colloidal alumina as a novel castable bonding system refractories
- [7] SEVEN Refractories R&D