

Właściwości termiczne i termomechaniczne jako kryterium doboru materiałów ogniotrwałych w piecach szklarskich

DR INŻ. RENATA SUWAK

INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH
ODDZIAŁ MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH W GLIWICACH

Wprowadzenie

Powiązanie przemysłu szklarskiego z sektorem: budowlanym, spożywczym, rozlewniczym stwarza stałe możliwości tak w zakresie rozwoju produkcji szkła, jak i wzrostu konkurencyjności wynikającego ze wzrostu wymagań środowiskowych oraz cen energii. Aby sprostać nowym wyzwaniom przemysł szklarski musi modernizować działające jednostki produkcyjne lub budować nowe. Wymaganie co do niezawodności eksploatacyjnej pieca szklarskiego odnosi się bezpośrednio do wymagań jakościowych wobec zabudowanych w nim materiałów ogniotrwałych i podyktowane jest nie tylko rodzajem wytapianego szkła, ale również rodzajem strefy pieca, w której materiały te mają pracować. O złożoności warunków pracy w procesie produkcji szkła decydują trzy główne etapy: topienia, formowania i dalszego przetwarzania. Warunki te charakteryzują dominujące oddziaływania korozyjne, naprężenia cieplne i obciążenia mechaniczne. Doskonale technologii produkcji materiałów ogniotrwałych przeznaczonych do budowy pieców szklarskich ma na celu przede wszystkim otrzymanie materiałów o coraz lepszej odporności korozyjnej, wysokiej ogniotrwałości, wytrzymałości mechanicznej oraz niezmienności wymiaru i kształtu ze wzrostem temperatury, a w odniesieniu do materiałów izolacyjnych ma prowadzić do skutecznego ograniczenia straty ciepła.

Materiały ogniotrwałe stosowane w piecach szklarskich

W opracowaniach dotyczących analizy stosowania i pracy materiałów ogniotrwałych w przemyśle szklarskim [1–3] podano przesłanki do stwierdzenia, że pomimo zagrożeń możliwy jest dalszy wzrost produkcji szkła w Polsce. Wśród tych przesłanek są m.in. wielkie potrzeby termomodernizacji i budownictwa mieszkaniowego. Przemysł szklarski podzielony jest na sektory w zależności od rodzaju wytwarzanych produktów. Sektory te częściowo pokrywają się i dzielą na: szkło opakowaniowe, szkło płaskie, włókno szklane ciągłe, szkło gospodarcze, szkło specjalne (w tym szkło wodne), wełnę mineralną (z dwoma podsektorami, wełnę szklaną i wełnę

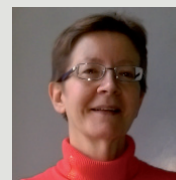
SŁOWA KLUCZOWE

materiały ogniotrwałe, przewodność cieplna, rozszerzalność cieplna, praca pęknięcia

KEYWORDS

refractories, thermal conductivity, thermal expansion, work of fracture

dr inż. Renata Suwak



Kierownik Techniczny, na stanowisku adiunkta, w Laboratorium Badań Materiałów Ogniotrwałych Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych – Oddziału Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach. Absolwentka Wydziału Matematyczno-Fizycznego Politechniki Śląskiej oraz studiów doktoranckich na Wydziale Inżynierii Materiałowej tejże uczelni. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań termicznych i termomechanicznych różnych materiałów ceramicznych w zakresie możliwości technicznych, od metodyki badania po walidację metody. Obecnie zajmuje się badaniami pracy pęknięcia w wysokiej temperaturze oraz badaniami wyrobów z węglem.

e-mail: r.suwak@icimb.pl

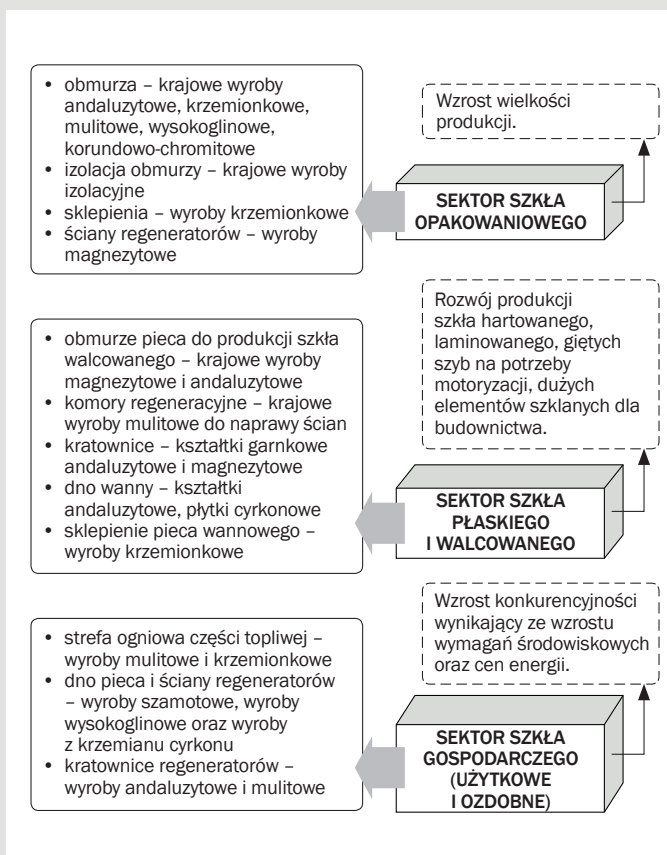
STRESZCZENIE

Doskonale technologii produkcji materiałów ogniotrwałych stosowanych do budowy pieców szklarskich związane jest z dążeniem do niezawodności eksploatacyjnej tych pieców. Wymagania jakościowe wobec stosowanych materiałów wynikają ze złożoności warunków ich pracy, które charakteryzują trzy podstawowe oddziaływania: dominujące oddziaływania korozyjne, naprężenia cieplne i obciążenia mechaniczne. W artykule przedstawiono wnioski z okresowej analizy stosowania i pracy materiałów ogniotrwałych w przemyśle szklarskim, które określają m.in. kryteria doboru tych materiałów. Podstawowe właściwości, takie jak: skład, gęstość i porowatość decydują o właściwościach termicznych i termomechanicznych materiału m.in.: przewodności cieplnej, rozszerzalności i skurczliwości cieplnej, ogniotrwałości pod obciążeniem, pełzaniu przy ściskaniu. Przedstawiono bezpośrednią zależność wybranych właściwości od temperatury i obciążenia mechanicznego. Wskazano na istotne znaczenie właściwości termicznych i termomechanicznych jako kryterium doboru oraz kryterium oceny pracy zastosowanych materiałów. Zaproponowano badanie pracy pęknięcia jako dodatkowego kryterium, które pozwala określić podatność materiału na propagację obecnych w nim mikropeęknięć w zależności od temperatury.

SUMMARY

Thermal and thermomechanical properties as selection criteria of refractory materials in glass furnaces

Improving the technology of refractory materials used in the construction of glass furnaces associated with the desire to operational reliability of the furnaces. The quality requirements for materials used stem from the complexity of their working conditions, which are characterized by three basic impacts: the dominant influence corrosion, thermal stress and mechanical stress. The article presents the conclusions from the periodic review of the application and working of refractory materials in the glass industry, which specify, among others, criteria for selection of these materials. The basic properties such as: composition, density and porosity determine the thermal and thermomechanical properties of the material, among others: thermal conductivity, thermal expansion and shrinkage, refractoriness under load, creep compression under load. It shows a direct correlation of the selected properties of the temperature and mechanical stress. It indicated the importance of thermal and thermo-mechanical properties as the selection criterion and the criterion of evaluation of the materials used. It proposed to examine the work of fracture as an additional criterion which allows to determine the susceptibility of the material to propagate existing microcracks depending on the temperature.



Rys. 1. Przykłady zastosowań materiałów ogniotrwałych w piecach szklarskich [1–3].

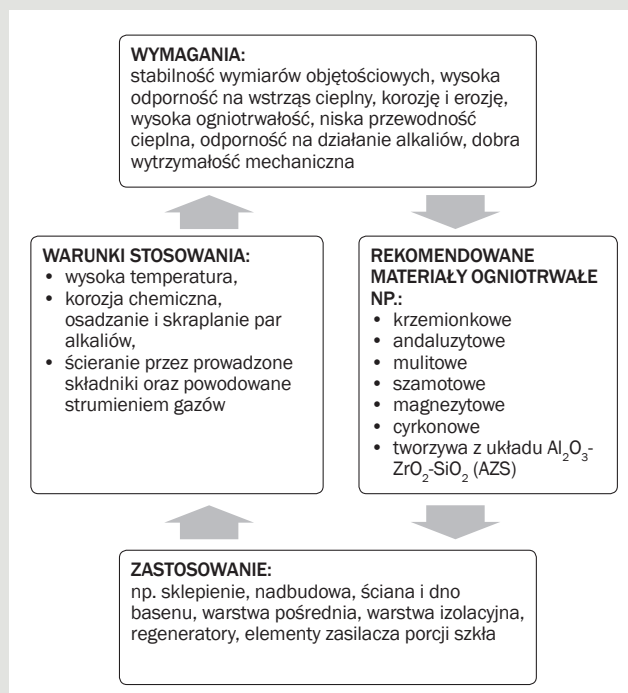
kamienną), włókno ceramiczne i fryty. Kierunek rozwoju danego sektora ma wpływ na dobór stosowanych materiałów. Na rys. 1 podano przykłady zastosowań materiałów ogniotrwałych w wybranym sektorze.

Okresowa analiza stosowania i pracy materiałów ogniotrwałych w przemyśle szklarskim wzbogaca wiedzę m.in. na temat materiałów nowej generacji, jak np.: topione materiały z układu $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ zawierające 33–41% ZrO_2 , materiały zawierające 30–90% Cr_2O_3 , materiały mulitowo-cyrkonowe i topione glinokrzemianowe. Dzięki tym analizom łatwiejszy jest właściwy dobór materiału w wybranej strefie pieca. Ogólne przyporządkowanie rekomendowanych materiałów do wybranego zastosowania przedstawia rys. 2. Główne czynniki charakteryzujące złożoność warunków pracy materiałów ogniotrwałych w piecu szklarskim, takie jak: obciążenia termiczne i mechaniczne, pary alkaliów i korozja generują wymagania jakościowe wobec materiału przed jego zastosowaniem.

Właściwości materiałów ogniotrwałych stosowanych w piecach szklarskich

Od materiałów ogniotrwałych stosowanych do budowy pieców szklarskich oczekuje się możliwie najdłuższego czasu ich eksploatacji i braku możliwości zanieczyszczenia masy szklanej m.in. w wyniku korozji trzonu i ścian wanny.

Właściwy dobór materiału ogniotrwałego do konkretnych warunków jego zastosowania powinien uwzględniać plan wstępnych badań laboratoryjnych i rzetelną interpretację ich wyników, często powiązanych z mikrostrukturą badanego materiału, rozumianą jako budowa ziarnowa w skali nano- i mikrometrycznej. Budowa ziarnowa w tym ujęciu zależy od wykorzystania immanentnych cech surowca i zastosowanej metody przetwarzania, co wykazano na przykładzie surowca andaluzytowego w pracy [4]. Dostęp do poszerzonych i rzetelnych charakterystyk materiałów ogniotrwałych ma szczególne



Rys. 2. Przyporządkowanie rekomendowanych materiałów ogniotrwałych do określonego zastosowania w piecu szklarskim [1–3].

znaczenie dla efektywnego projektowania pieca szklarskiego, jakkolwiek koszt badań i aprobaty wyrobów stanowią istotną część bilansu każdego projektu. Zakres badań i stosowane metody badań należy dobrać tak, aby uzyskać najbardziej niezawodną ocenę właściwości wyrobu przy możliwie niskich nakładach. Przykłady zastosowania niektórych metod badania wyrobów topionych o wysokiej zawartości ZrO_2 służących ocenie ich właściwości opisano w pracy [5].

W praktyce plan badań ogranicza się do podstawowych właściwości takich, jak: skład chemiczny i fazowy, gęstość pozorną i porowatość otwarta, wytrzymałość na ściskanie, rozszerzalność cieplna i przewodność cieplna. W tabeli 1 podano podstawowe właściwości najczęściej stosowanych materiałów ogniotrwałych.

Powszechnie wiadomo, że skład i cechy fizyczne surowca do produkcji materiału ogniotrwałego wpływają na właściwości produktu

Tab. 1. Podstawowe właściwości materiałów ogniotrwałych najczęściej stosowanych w piecach szklarskich [3].

Rodzaj materiału ogniotrwałego	Gęstość pozorną, g/cm ³	Porowatość otwarta, %	Porowatość całkowita, %
Materiały z Al_2O_3 – odlewane (94% Al_2O_3 ; 4,3% SiO_2)	3,44	0,5	10,5
– prasowane izostatycznie (99,5% Al_2O_3 ; 0,1% SiO_2)	3,85	0	3,0
Materiały mulitowe – odlewane (72% Al_2O_3 ; 26% SiO_2)	2,8	8,0	-
– prasowane izostatycznie (73% Al_2O_3 ; 25% SiO_2)	2,98	1,0	6,0
Wyroby krzemionkowe (≥96% SiO_2 ; >1,5% CaO) (98,4% SiO_2 ; 0,8% CaO)	1,780+1,900 1,875	18+24 18	- -
Wyroby odlewane z topionej krzemionki (>99% SiO_2 ; 0,1% CaO)	1,900	13,5	14,8
Materiały $Cr_2O_3-Al_2O_3$ prasowane (87,9+67% Al_2O_3 ; 9,8+29,5% Cr_2O_3)	3,2+3,3	16+14	-
Materiały $Al_2O_3-Cr_2O_3-ZrO_2$ prasowane (70+75% Al_2O_3 ; 16+10% Cr_2O_3 ; 7% ZrO_2)	3,2+3,15	14+19	-
Materiały z krzemianu cyrkonu (63+65% ZrO_2)	4,25+4,35	0,3+0,5	5,0+6,0

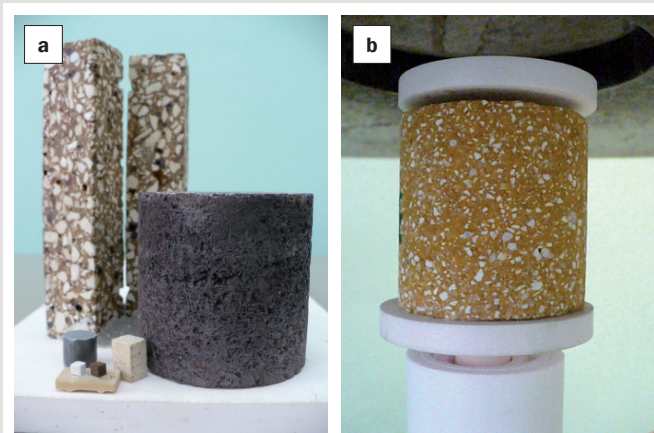
finalnego. Skład, gęstość i porowatość wyrobu wpływają na jego właściwości wytrzymałościowe oraz na właściwości termiczne i termomechaniczne m.in.: rozszerzalność cieplną, ogniotrwałość pod obciążeniem i przewodność cieplną. Właściwości te wyznacza się najczęściej metodami znormalizowanymi, przy czym głównym kryterium wyboru metody powinna być reprezentatywność próbki do badania oraz parametry techniczne badania odpowiadające warunkom pracy materiału, jak np.: atmosfera (redukcyjna, utleniająca), szybkość ogrzewania, czas przetrzymania w temperaturze badania, stosowane obciążenie itd.

W dalszej części przedstawiono metodę i wyniki badań rozszerzalności cieplnej oraz przewodności cieplnej niektórych materiałów ogniotrwałych stosowanych w piecach szklarskich.

Ponadto zaproponowano badanie pracy pęknięcia do oceny efektywności pracy materiału ogniotrwałego w warunkach wysokiej temperatury i stałego obciążenia mechanicznego.

Rozszerzalność cieplna

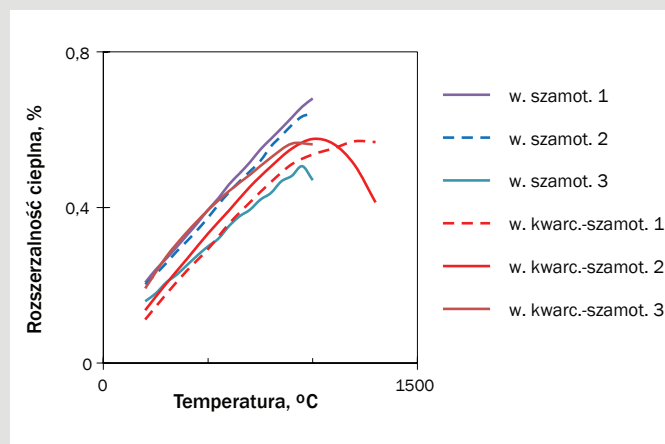
Rozszerzalność cieplna charakteryzuje odwracalne rozszerzenie się wyrobu podczas ogrzewania i jest jednym z parametrów warunkujących odbiór partii wyrobów. Naprężenia cieplne, mechaniczne i procesy korozji występujące w wyłożeniach pieców szklarskich mogą znacząco zaburzyć stabilność tego parametru [6]. Rozszerzalność cieplną można oznaczać różnymi metodami, co wiąże się m.in. z różnorodnością wymiaru i kształtu próbki do badania, jak ilustruje to rys. 3a. Rozszerzalność cieplną wyrobów ogniotrwałych wyznacza się m.in. metodą różnicową [7], mierząc różnicę położenia podkładki dolnej i górnej, między którymi umieszczona jest badana próbka, jak na rys. 3b.



Rys. 3. Próbki do badania rozszerzalności cieplnej (a), próbka w urządzeniu do pomiaru rozszerzalności cieplnej metodą różnicową (b) [7].

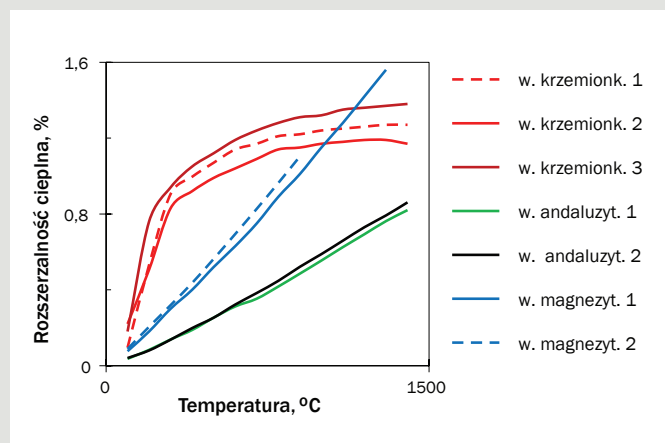
Na rys. 4 i 5 przedstawiono charakterystyki rozszerzalności cieplnej wybranych wyrobów ogniotrwałych stosowanych w piecach szklarskich. Charakterystyki wyznaczono metodą różnicową w latach 2000–2013 na próbkach wyrobów pochodzących z różnych partii [7]. W grupie wyrobów szamotowych zaobserwowano zróżnicowanie wartości rozszerzalności cieplnej, podczas gdy dla wyrobów kwarcowo-szamotowych zróżnicowanie dotyczyło temperatury odpowiadającej maksymalnej rozszerzalności próbek. Wśród materiałów ogniotrwałych najniższa rozszerzalność cieplna charakteryzuje m.in. materiały szamotowe i mulitowe. Zmiany wymiarów wyrobów krzemionkowych mają charakter specyficzny, związany z polimorfizmem SiO_2 [6]. Materiały krzemionkowe zbudowane są głównie trydymitu, który jest fazą stabilną w temp. $870\div 1470^\circ\text{C}$, krystalitu i kwarcu (tzw. kwarc resztkowy). Konwersji kwarcu w trydymit i krystalit, która zachodzi w temp. powyżej 870°C , towarzyszy wzrost objętości

do ok. 14%. Dlatego oprócz badania rozszerzalności cieplnej najczęściej oznacza się w próbkach tego samego wyrobu zawartość kwarcu resztkowego. Zróżnicowanie rozszerzalności cieplnej wyrobów krzemionkowych przedstawione na rys. 5 wynika najprawdopodobniej ze zróżnicowania ilościowego składu fazowego tych wyrobów.



Rys. 4. Rozszerzalność cieplna wyrobów szamotowych i kwarcowo-szamotowych (opr. autorki).

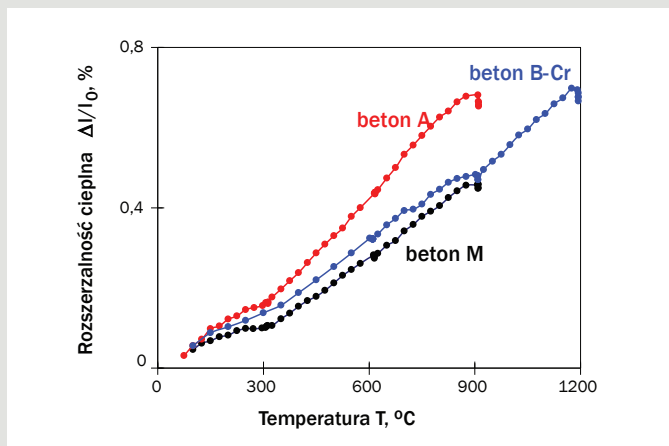
Na rys. 5 przedstawiono dla porównania wartości rozszerzalności cieplnej wyrobów andaluzytowych i magnezytowych, dla których zróżnicowanie wartości rozszerzalności cieplnej wyrobów pochodzących z różnych partii jest małe. W odniesieniu do wyrobów andaluzytowych zróżnicowanie to może być związane z jakością surowca andaluzytowego [4].



Rys. 5. Rozszerzalność cieplna wyrobów krzemionkowych, andaluzytowych i magnezytowych (opr. autorki).

Badania rozszerzalności cieplnej wyrobów niewypalanych np. betonów zwracają uwagę na fakt, że podczas pierwszego wygrzewania wyrobu niewypalanego zachodzą w nim przemiany, prowadzące do otrzymania wyrobu wypalonego o innej rozszerzalności cieplnej. Dlatego w odniesieniu do pierwszego pomiaru nie mamy do czynienia ze zjawiskiem odwracalnego rozszerzania się wyrobu co potwierdziły badania betonu: andaluzytowego (A), mulitowego (M) oraz boksytowego z dodatkiem chromu (B-Cr). Na rys. 6 przedstawiono wyniki pomiaru rozszerzalności cieplnej niewypalanych betonów, ogrzewanych z szybkością $2^\circ\text{C}/\text{min}$ i wygrzewanych przez 2 godziny w temperaturze 300°C , 600°C i 900°C oraz 1200°C dla betonu B-Cr.

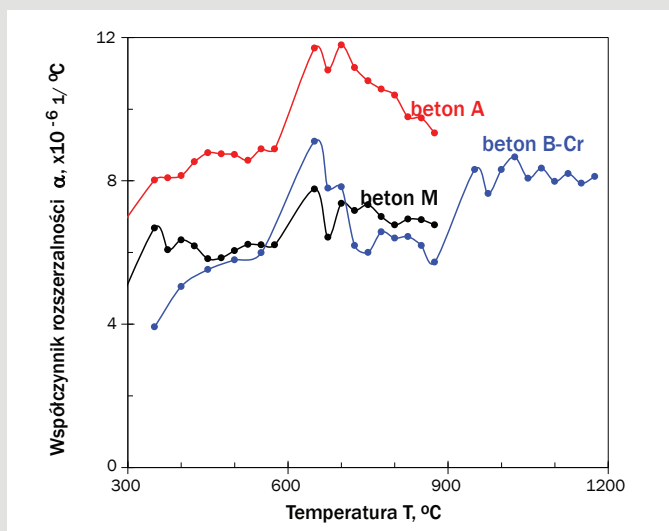
Maksymalną temperaturę wygrzewania ustalono w oparciu o obliczenia w programie Fact-Sage temperatury pojawienia się fazy ciekłej w osnowie betonu. Przyjęto, że osnowę stanowią składniki



Rys. 6. Rozszerzalność cieplna betonów: andaluzytowego (A), mulitowego (M) oraz boksytowego z dodatkiem chromu (B-Cr), ogrzewanych z szybkością 2°C/min i wygrzewanych przez 2 godziny w temperaturze 300°C, 600°C i 900°C (opr. autorki).

betonu o uziarnieniu mniejszym niż 0,1 mm.

Ponieważ w praktycznej ocenie wyrobów (np. do obliczeń R_{st}) stosuje się średni współczynnik rozszerzalności cieplnej, to obliczono na podstawie pomiaru rozszerzalności cieplnej wartość tego współczynnika w funkcji temperatury i przedstawiono na rys. 7.

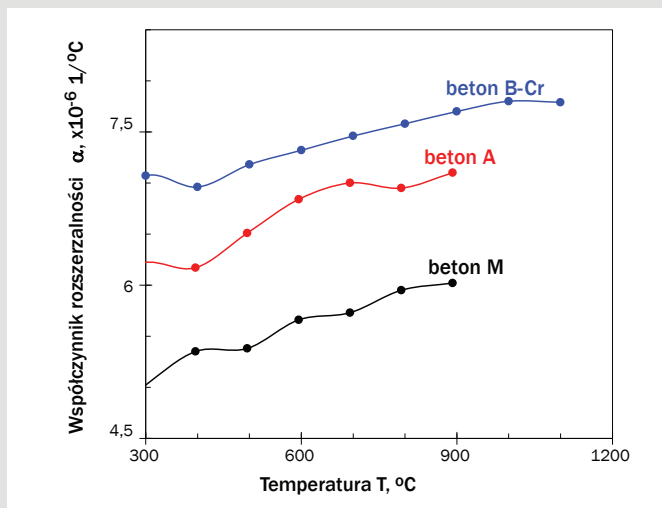


Rys. 7. Współczynnik rozszerzalności cieplnej betonów: andaluzytowego (A), mulitowego (M) oraz boksytowego z dodatkiem chromu (B-Cr) ogrzewanych z szybkością 2°C/min i wygrzewanych przez 2 godziny w temperaturze 300°C, 600°C i 900°C (opr. autorki).

Współczynnik $\alpha(T)$ betonów wykazuje zmienność w zakresie temp. 600–900°C, największą dla betonu andaluzytowego i boksytowego z dodatkiem chromu. Pomiar rozszerzalności cieplnej powtórzono na tych samych próbkach betonów i uzyskano inny przebieg zależności $\alpha(T)$. Współczynnik $\alpha(T)$, w ponownym pomiarze, charakteryzuje w przybliżeniu liniowa zależność od temperatury – przedstawiona na rys. 8. Najwyższe wartości otrzymano dla betonu boksytowego z dodatkiem chromu: od $7 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ do $7,75 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$, najniższe zaś dla betonu mulitowego: od $5 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ do $6 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$.

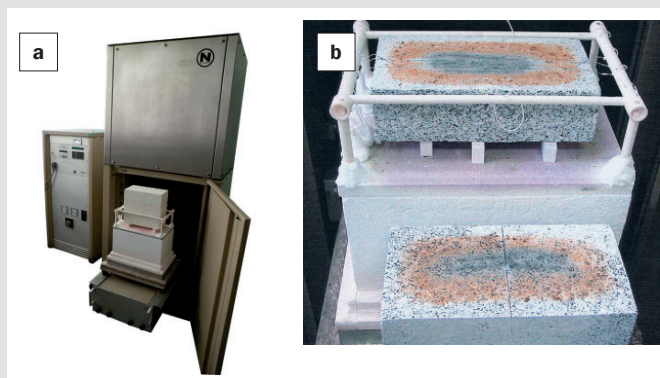
Przewodność cieplna

Przewodność cieplna jest parametrem niezbędnym w obliczeniach rozkładu temperatury w konstrukcji pieca szczególnie na etapie projektowania, doskonalenia i remontu lub naprawy pieca. W pomiarach przewodności cieplnej wyrobów ogniotrwałych stosuje się



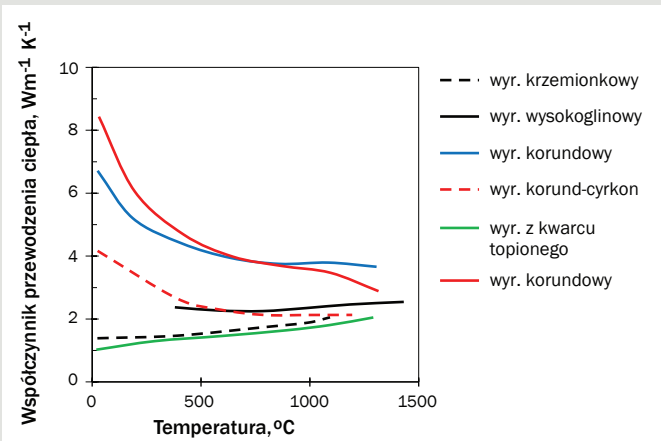
Rys. 8. Współczynnik rozszerzalności cieplnej betonu andaluzytowego (A), mulitowego (M) oraz boksytowego z dodatkiem chromu (B-Cr) podczas powtórnego ogrzewania z szybkością 2°C/min (opr. autorki).

m.in. metodą gorącego drutu [8], w której gorący drut jest dodatkowym liniowym źródłem ciepła. Zasada tej metody opiera się na pomiarze różnicy temperatury między dwoma punktami wewnątrz próbki, z których jeden jest blisko gorącego drutu w środku objętości próbki, a drugi – w ściśle określonej odległości od gorącego drutu. Na rys. 9a przedstawiono urządzenie firmy Netzsch do pomiaru przewodności cieplnej tą metodą. Planujący badania termiczne lub termomechaniczne przed zastosowaniem wyrobu powinien wybierać takie metody badań, których warunki realizacji są podobne do warunków zastosowania – dotyczy to zarówno temperatury, jak i atmosfery badania. Brak tej potrzeby skutkuje nieraz uszkodzeniem układu pomiarowego, czego przykład przedstawiono na rys. 9b. Zlecono zbadanie przewodności cieplnej próbki betonu o gęstości $9,856 \text{ g/cm}^3$ w zakresie do temp. 1400°C. Podczas badania w temp. 1100°C doszło do uszkodzenia obwodu pomiarowego gorącego drutu, gdyż – jak się okazało się po zbadaniu składu fazowego części „kolorowej” próbki przedstawionej na rys. 9b – głównymi składnikami betonu był korund oraz SiC.

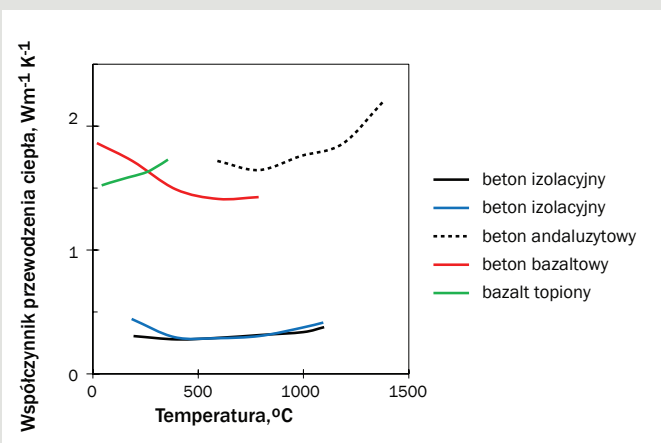


Rys. 9. Urządzenie do pomiaru przewodności cieplnej metodą gorącego drutu (a), ze zdjęciem próbki betonu niewypalanego, w którym nastąpiło przerwanie obwodu pomiarowego (b).

Na charakter zależności przewodności cieplnej od temperatury wyrobu ogniotrwałego ma wpływ skład wyrobu oraz gęstość i porowatość. Z przedstawionych na rys. 10 i 11 zależności przewodności cieplnej od temperatury wynika możliwość kształtowania tego parametru.



Rys. 10. Przewodność cieplna wyrobów stosowanych w piecach szklarskich: wyrób krzemionkowy (gęstość pozorna $1,81 \text{ g/cm}^3$), wyrób wysokoglinowy (gęstość pozorna $2,74 \text{ g/cm}^3$), wyrób korundowy (gęstość pozorna $3,03 \text{ g/cm}^3$, $3,00 \text{ g/cm}^3$), wyrób korundowo-cyrykonowy (gęstość pozorna $3,00 \text{ g/cm}^3$), wyrób z kwarcu topionego (gęstość pozorna $1,90 \text{ g/cm}^3$) (opr. autorki).



Rys. 11. Przewodność cieplna betonów izolacyjnych (gęstość pozorna: $0,94 \text{ g/cm}^3$, $1,15 \text{ g/cm}^3$), betonu bazaltowego i andaluzytowego (gęstość pozorna odpowiednio: $2,64 \text{ g/cm}^3$ i $2,56 \text{ g/cm}^3$), bazaltu topionego (gęstość pozorna $2,87 \text{ g/cm}^3$) w zakresie temperatury pracy do 350°C (opr. autorki).

Praca pęknięcia

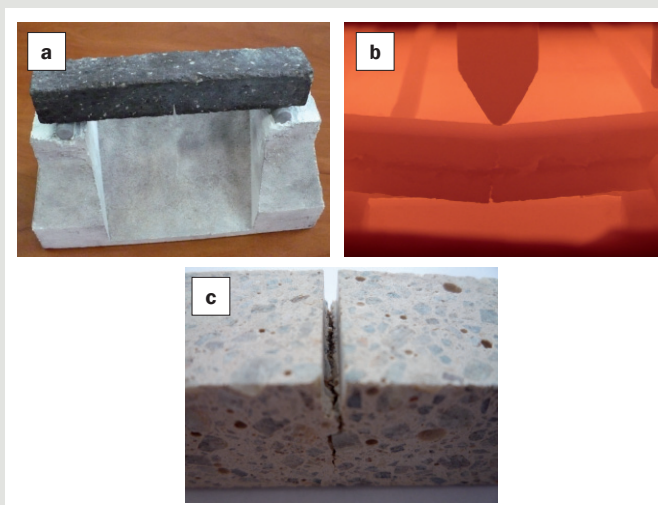
Większość materiałów ceramicznych charakteryzuje naturalna kruchość, dlatego są one podatne na pęknięcie w warunkach oddziaływania wysokiej temperatury lub nagłych zmian temperatury środowiska. Wzrost odporności na pęknięcie można uzyskać np. poprzez modyfikację właściwości materiału prowadzącej do podwyższenia progu inicjacji pęknięcia w wyniku naprężenia cieplnego. Można też skupić się na obszarze, w którym rozprzestrzenia się pęknięcie prowadzące do zmiany właściwości materiału i w ten sposób pominać zagadnienie inicjowania pęknięcia. Początkowo energię pęknięcia wiązano głównie z nowopowstającą powierzchnią przełamu w wyniku propagacji pęknięcia. Obecnie wiadomo, że w materiale zachodzą również nieodwracalne procesy rozgałęziania, mostkowania lub rozdzielania rozchodzącego się pęknięcia i energia odkształceń sprężystych spowodowanych nagłą zmianą temperatury jest równoważna energii powierzchniowej powstających pęknięć. Odporność materiału na zniszczenie w wyniku quasi statycznej propagacji pęknięcia opisują znane z prac Hasselmana parametry odpornościowe R_4 i R_{st} . Wyrażenia opisujące te parametry zawierają wielkość charakteryzującą energię powierzchniową równą dwukrotnej wartości pracy pęknięcia.

Pracę pęknięcia można wyznaczyć z wykorzystaniem metody trójpunktowego zginania [9-11]. Praca pęknięcia materiałów

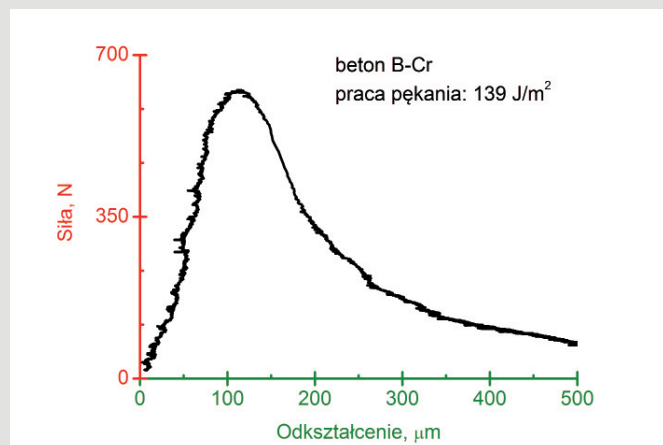
ogniotrwałych zależy od temperatury, powyżej której materiały te przechodzą ze stanu kruchego do stanu plastycznego, a przejście to prowadzi zazwyczaj do zjawiska nazywanego pelzaniem materiału.

Na rys. 12 przedstawiono stanowisko do trójpunktowego zginania, które znajduje się w urządzeniu umożliwiającym nakładanie obciążenia na próbkę ze stałą szybkością przesuwania się obciążnika. Przyjmuje się, że zadana szybkość przesuwania się w dół obciążnika, działającego ze zmienną siłą na próbkę, odpowiada szybkości odkształcenia się próbki. Próbka ugina się pod wpływem nacisku z góry przez obciążnik przemieszczający się bardzo wolno ze stałą zadaną szybkością i w tym czasie następuje „rozwieranie się” pęknięcia w wierzchołku karbu (o określonej grubości i głębokości) wykonanego w dolnej części próbki.

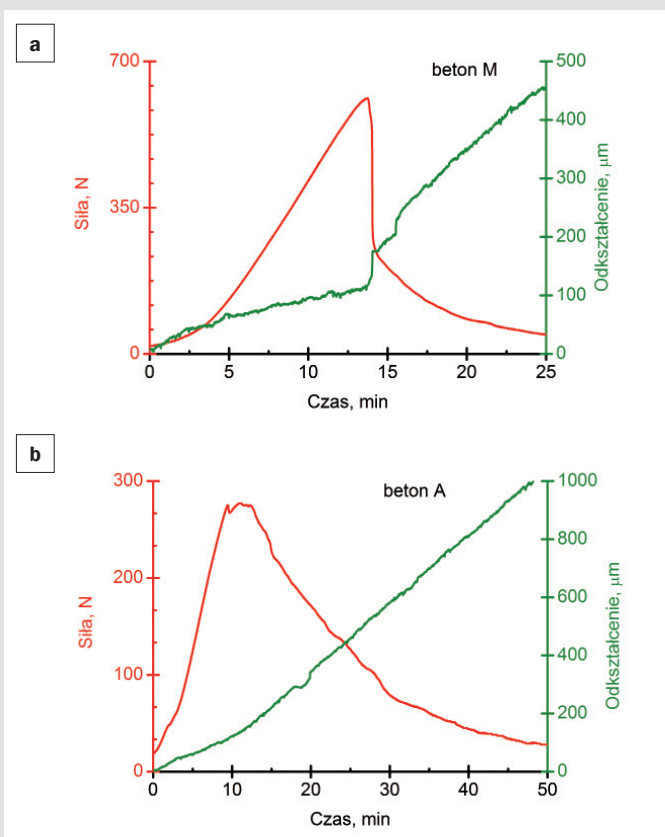
Wykonane badania przebiegu kruchego pęknięcia różnych materiałów ogniotrwałych wykazały zróżnicowanie materiałów pod względem reakcji na naprężenie zewnętrzne i szybkości poszczególnych etapów propagacji pęknięć. Przebieg kruchego pęknięcia betonu boksytowego z dodatkiem chromu przedstawia krzywa w układzie *siła-odkształcenie*, jak na rys. 13, ponieważ pole pod tą krzywą jest niezbędne do obliczenia pracy pęknięcia. Badano betony: mulitowy (M), andaluzytowy (A) i boksytowy z dodatkiem chromu (B-Cr), dla których praca pęknięcia może być dodatkowym kryterium doboru tych materiałów do warunków pracy [10].



Rys. 12. Stanowisko do pomiaru pracy pęknięcia metodą trójpunktowego zginania [9] (a), sposób obciążania próbki (b), próbka po badaniu pracy pęknięcia (c).



Rys. 13. Przebieg kruchego pęknięcia próbki betonu boksytowego z dodatkiem chromu (B-Cr) w temp. 600°C (opr. autorki).



Rys. 14. Zależność siła-czas-odkształcenie otrzymana w badaniu pracy pęknięcia próbek betonu mulitowego (M) i andaluzytowego (A) w temp. 600°C (opr. autorki).

Szybkość rozwoju mikropęknięć przedstawia dopiero krzywa w układzie siła-czas-odkształcenie przedstawiona na rys. 14 dla betonu mulitowego (M) i betonu andaluzytowego (A), które były przedmiotem badań rozszerzalności cieplnej metodą różnicową (opisanych wcześniej). Fluktuacje obserwowane na inii odkształcenia są odzwierciedleniem wzajemnego oddziaływania elementów układu pomiarowego i próbki.

W próbce betonu mulitowego (M) obserwowano w temp. 600°C wystąpienie skokowego pęknięcia o długości ok. 60 µm, podczas gdy w próbce betonu andaluzytowego (A) następował prawie liniowy wzrost pęknięcia. Do propagacji pęknięcia w próbce betonu M potrzebna była większa siła niż w próbce betonu A. Badania prowadzone w ramach pracy [10] pokazały zróżnicowanie między przebiegiem kruchej pęknięcia próbek tego samego rodzaju materiału. W badaniach wpływu temperatury na przebieg kruchej pęknięcia betonów obserwowano wyraźną zmianę linii odkształcenia w funkcji czasu [10]. Obliczona wartość pracy pęknięcia dla obu próbek betonów M i A w temp. 600°C wyniosła 90,6 J/m² i 136,6 J/m².

PODSUMOWANIE

- Badania termiczne i termomechaniczne materiałów ogniotrwałych stosowanych w piecach szklarskich dotyczą przede wszystkim charakteryzowania wyrobów przeznaczonych do zabudowy w określonych strefach pieca na etapie projektowania konstrukcji pieca, modernizacji, remontu lub naprawy.
- Wyniki badania rozszerzalności cieplnej stanowią jedno z kryteriów odbioru partii wyrobu do zastosowania w hucie szkła. Rzadziej dotyczy to przewodności cieplnej wyrobów stosowanych głównie na izolację. Mając jednak na względzie fakt stałego oddziaływania naprężeń cieplnych i mechanicznych w wyłożeniu pieca szklarskiego, celowe jest planowanie szerszego zakresu badań wyrobów przed ich zamontowaniem i uzyskanie tą

drogą rzetelnych informacji o właściwościach termicznych i termomechanicznych tych wyrobów. Dotyczy to również rozważnego planowania badań w odniesieniu do wyrobów niewypalanych.

- W badaniach termicznych i termomechanicznych niezbędne jest właściwe określenie maksymalnej temperatury badania i planowanie badań w warunkach odpowiadających warunkom pracy tych wyrobów.
- Przedstawione badanie pracy pęknięcia obok badania modułu Younga dostarcza informacji o szybkości poszczególnych etapów propagacji pęknięć a rejestracja przebiegu kruchej pęknięcia materiałów ceramicznych w formie zależności siła-czas-odkształcenie różnicuje materiały pod względem reakcji na naprężenie zewnętrzne. Tak, jak parametry R i R' charakteryzujące odporność na wstrząsy cieplne zależą od współczynnika rozszerzalności cieplnej i przewodności cieplnej, tak parametr R''' decydujący o rozprzestrzenianiu się raz zainicjowanych pęknięć zależy od energii pęknięcia. Parametr R_{st}, opisujący odporność materiału na zniszczenie w wyniku quasi statycznej propagacji, wyrażony jest za pomocą pracy pęknięcia, liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej i modułu Younga.
- Proponowane badania termiczne i termomechaniczne mają wpływ na szacowanie odporności na zniszczenie wyrobów stosowanych w piecach szklarskich. Badania pracy pęknięcia betonów potwierdziły duże zróżnicowanie wyrobów, które może mieć związek z obecnością wad teksturalnych w postaci pustek, koncentracji porów lub szczelin. Obecność tych wad jest istotnym czynnikiem, który może wpłynąć na przyspieszenie procesu zużycia bloków topionych stosowanych w wyłożeniach waniek szklarskich. Zastosowanie metod nieniszczących umożliwia eliminację wadliwych bloków przed ich zabudową.

LITERATURA

- [1] Analiza stosowania i pracy materiałów ogniotrwałych w urządzeniach cieplnych u użytkowników krajowych obejmująca okres 2006 roku, Sprawozdanie Nr 3554/300873/BT/BL/2007, ICiMB, Oddział Materiałów Ogniotrwałych
- [2] Aktualne kierunki stosowania materiałów ogniotrwałych – Analiza stosowania materiałów ogniotrwałych, Sprawozdanie Nr 3657/100380/BT/BL/2010, ICiMB, Oddział Materiałów Ogniotrwałych
- [3] Analiza stosowania i pracy materiałów ogniotrwałych w urządzeniach cieplnych głównych użytkowników za okres 2012 r., Sprawozdanie Nr 3764/2N014S13/BT/2012, ICiMB, Oddział Materiałów Ogniotrwałych
- [4] Wala T., Podwórny J., Suwak R., Stec K. (2009), Wpływ minerałów domieszkowych na wybrane własności andaluzytu, „Materiały Ceramiczne”, 61 (4), 288–294
- [5] Zborowski J. (2011), Characteristic of Refractories Applied in Glass Tanks, „Materiały Ceramiczne”, 63 (1), 16–21
- [6] Nadachowski F. (1995), Zarys technologii materiałów ogniotrwałych, Śląskie Wydawnictwo Techniczne
- [7] PN-EN 993-19, Metody badań zwartych formowanych wyrobów ogniotrwałych – Część 19: Oznaczanie rozszerzalności cieplnej metodą różnicową
- [8] PN-EN 993-15, Metody badań zwartych formowanych wyrobów ogniotrwałych – Oznaczanie przewodności cieplnej metodą gorącego drutu (układ równoległy)
- [9] Suwak R., Rawluk M. (2010), Zastosowanie trójpunktowego zginania do badania przebiegu odkształcenia betonu ogniotrwałego w wysokiej temperaturze, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych”, 3 (6), 90–103
- [10] Suwak R., Wojsa J. (2014), The Effect of Temperature on the Course of Refractory Castables Cracking, „Key Engineering Materials”, 592/593, 769–772
- [11] Wojsa J., Podwórny J., Suwak R. (2013), Thermal shock resistance of magnesia-chrome refractories – experimental and criteria evaluation, „Ceramic International”, 39, 1–12