

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE

VANADOVÁ KOROZE ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

ONDŘEJ FLORIAN

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE

# VANADOVÁ KOROZE ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ

VANADIUM CORROSION OF REFRACTORY MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

ONDŘEJ FLORIAN

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. PETR PTÁČEK, Ph. D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0691/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Ondřej Florian	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.	
Konzultant:		

### Název bakalářské práce:

Vanadová koroze žárovzdomých materiálů

### Zadání bakalářské práce:

Studium vanadové koroze keramických žárovzdomých hmot.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 10.5.2013

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Ondřej Florian  
Student(ka)

-----  
doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

-----  
prof. Ing. Jaromír Havilca, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Práce se zabývá studiem mechanismu vanadové koroze vysocehlinitých žárovzdorných materiálů ve spalovacích reaktorech na výrobu syntézního plynu a jejího vlivu na vlastnosti, které nastávají v důsledku změny chemického a mineralogického složení, ale také struktury materiálu, např. rekrytalizací skelné fáze a vyhořívání uhlíku ve střepu. Průběh procesu byl vyhodnocen s použitím metod termické analýzy, rentgenové difrakce a elektronové mikroskopie.

## **ABSTRACT**

The bachelor thesis is focused on the influence of vanadium corrosion process on the corrosion and properties of high-alumina refractory products used in gasified on production of synthesis gas from a carbon feedstock, water on oxygen. The composition, properties of refractory product and mutual interaction of corrosion processes was investigated by method of thermal analysis, X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Vanadová koroze, žáruvzdorné materiály, mullit, termická analýza

## **KEYWORDS**

Vanadium corrosion, refractories, mullite, thermal analysis

FLORIAN, O. *Vanadová koroze žáruvzdorných materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 46 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

### ***Poděkování:***

*Za cenné rady a všestrannou pomoc patří mé poděkování vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Petru Ptáčkovi, Ph.D.*

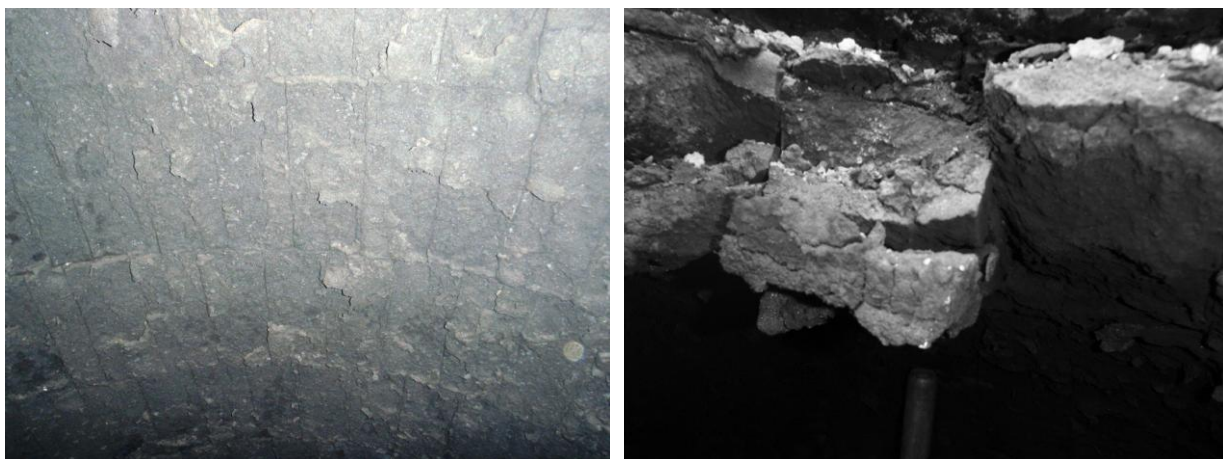
# OBSAH

1. Úvod.....	6
2. Teorie .....	7
2.1 Žárovzdorné keramické materiály.....	7
2.1.1 Technická žárovzdorná keramika.....	7
2.1.2 Žárovzdorné materiály pro průmyslové pece.....	10
2.1.3 Netvarové žárovzdorné materiály .....	12
2.2 Vlastnosti žárovzdorných materiálů.....	12
2.2.1 Mechanické vlastnosti .....	12
2.2.2 Chemické vlastnosti .....	13
2.3 Metody zjišťování koroze žárovzdornin .....	14
2.3.1 Statické metody .....	15
2.3.2 Dynamické metody .....	16
2.3.3 Ostatní metody .....	18
3. Experimentální část.....	19
3.1 Vzorek a úprava vzorku .....	19
3.2 Zkoušky a analýzy.....	20
3.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	20
3.2.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD) .....	21
3.2.3 Rentgenová fluorescenční analýza (XRF).....	21
3.2.4 Simultánní TG-DTA a EGA .....	22
3.2.5 Žárová mikroskopie (ŽM).....	23
3.2.6 Stanovení kritéria hutnosti .....	23
3.2.7 Měření tepelné vodivosti .....	24
4. Výsledky a diskuse.....	25
4.1 SEM.....	25
4.2 Rentgenová difrakční analýza .....	28
4.3 Rentgenová fluorescenční analýza .....	32
4.4 Simultánní TG-DTA a EGA.....	35
4.5 Žárová mikroskopie.....	36
4.6 Kritéria hutnosti.....	37
4.7 Tepelná vodivost .....	37
5. Závěr .....	38
6. Literatura .....	39
7. Přílohy .....	41

## 1. ÚVOD

Moderní silikátový, hutnický a jiná odvětví průmyslu, kde je třeba vyrábět a zpracovávat při velmi vysokých teplotách se vyznačuje velmi velkými ekonomickými a provozními náklady, které jsou úzce spojeny s materiály použitými při výrobě. Tyto materiály se označují jako žáruvzdorné, a s výjimkou některých ocelí nebo vysokoteplotních kompozitů, se jedná o čistě keramické materiály.

Keramické žáruvzdorné materiály se vyznačují velmi vysokou chemickou odolností a odolností vůči žáru. I přes tyto výborné vlastnosti, které je předurčují jako vyzdívky do různých typů pecí, konvertorů, reaktorů aj. zařízení, dochází i u těchto materiálů vlivem již zmíněné vysoké teploty a velmi často agresivního prostředí k jejich poškození nebo i zničení vlivem koroze (Obr. 1.1).



**Obr. 1.1:** Poškozená vyzdívka pece na výrobu syntézního plynu vlivem vanadové koroze (a), vypadávající část vyzdívky pece (b).

Jedním z mnoha druhů koroze, který u těchto materiálů nastává, je tzv. vanadová koroze. Tento typ koroze se uplatňuje především v reaktorech na výrobu syntézního plynu.

Syntézní plyn je směsí plynů sestávající se hlavně z vodíku a oxidu uhelnatého, velmi často bývá přítomen také oxid uhličitý. Tato směs se využívá pro výrobu amoniaku a metanolu, dále je uplatňována jako meziprodukt při syntéze syntetické nafty pro použití jako mazivo nebo mazací olej.

Žáruvzdorný materiál je za těchto podmínek vystavený působení vysoké teploty, kovům rozpuštěným ve vstupní surovině (Fe, Ni, V) a nečistotám obsažených v syntézním plynu, které se do něj dostali při předchozím zpracování, zejména pak alkáliím a síře. Proces tohoto druhu koroze navíc zintenzivňují redukční podmínky, které v reaktoru při výrobě syntézního plynu parciální oxidací panují.

## 2. TEORIE

### 2.1 Žáruvzdorné keramické materiály

Žáruvzdorné materiály jsou materiály, jejichž žáruvzdornost je rovna nebo vyšší než žároměrka 150, což představuje ekvivalentní teplotu 1500 °C. Základními surovinami pro výrobu těchto materiálů jsou převážně oxidy, jejich sloučeniny a jejich směsi, mezi používané neoxidové suroviny lze zařadit karbid křemíku SiC a uhlík v různých formách [1].

#### 2.1.1 Technická žáruvzdorná keramika

Jedná se o typ žáruvzdorných keramických materiálů na bázi jednoduchých látek s vysokou teplotou tání, určených pro speciální vysokoteplotní aplikace. Na rozdíl od žáruvzdorných materiálů pro běžné použití v průmyslových pecích jde vesměs o keramiku s jemnou strukturou a náročnými požadavky jednak na výrobní proces a vlastnosti výrobků, u nichž se samozřejmě kromě vysoké odolnosti vůči teplotě uplatňují také vlastnosti mechanické, elektrické aj.

Do této kategorie žáruvzdorných materiálů patří především oxidové žáruvzdorné materiály a keramika na bázi nestechiometrických sloučenin jako jsou karbidy, nitridy, boridy a silicidy [2].

##### 2.1.1.1 Oxidové žáruvzdorné materiály

Tímto pojmem se vyznačují materiály tvořené zcela nebo převážně jediným žáruvzdorným oxidem. Společným znakem těchto materiálů je, že základní výchozí látkou je syntetický oxid definovaných vlastností.

Příprava směsí probíhá suchým nebo mokřím mletím s minimální kontaminací dalšími nežádoucími látkami. Práškový výchozí materiál se pouze transformuje slinutím v hutný jemnozrný polykrystalický materiál s vysokou pevností. Někdy se slinutí napomáhá přidávkem malého množství dalších látek, hlavní fázi produktu zůstává však příslušný oxid: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ve své α formě – korund), BeO, MgO, ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub> aj.

Výhodou těchto materiálů je, že díky jednoduchosti složení a použití syntetických surovin lze lépe kontrolovat jejich přípravu během výrobního procesu a tím lze zmenšit kolísání vlastností na minimum [1,2].

##### 2.1.1.1.1 Keramika na bázi oxidu hlinitého

Tento druh keramiky bývá nazýván jako tzv. korundová keramika, podle přírodního minerálu korundu. Jedná se o nejpoužívanější druh oxidové keramiky.

Dělí se podle obsahu oxidu hlinitého většinou do čtyř skupin. Patří sem materiály s obsahem 80 až 86 hmotn. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dále s obsahem 87 až 95 hmotn. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, s obsahem 96 až 99 hmotn. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a s obsahem vyšším než 99 hmotn. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Obsah oxidu hlinitého a příměsí v materiálu výrazně ovlivňuje výsledné vlastnosti korundové keramiky.

Mezi prakticky významné vlastnosti patří zejména: vysoká pevnost a tvrdost, elektrická izolačnost, žáruvzdornost, vysoká teplotní odolnost, poměrně velká tepelná vodivost a odolnost vůči plynům (kromě fluoru), kapalinám (včetně kyseliny fluorovodíkové) a taveninám. Mechanická pevnost a tvrdost korundové keramiky roste se zvyšujícím obsahem oxidu hlinitého stejně jako koeficient délkové roztažnosti a tepelná vodivost.



Slinování korundové keramiky probíhá buď v přítomnosti kapalné fáze, nebo v pevné fázi, podle obsahu příměsí ve směsi.

Je účelné rozlišovat dva typy slinutého korundu:

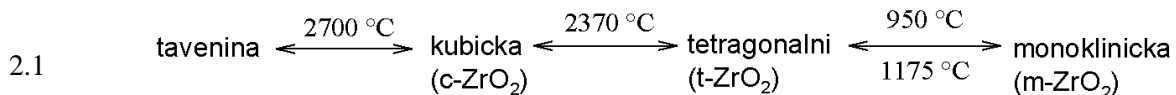
- A) Čistý korund, kde se obsah nečistot pohybuje nejvýše v desetinách procent a u něhož se dosahuje mezních vlastností;
- B) Slinutý korund, obsahující přísady, jež mají usnadnit slinování. Jejich obsah se řádově pohybuje v procentech, průměrně okolo 5 %.

Směsi s nižším obsahem oxidu hlinitého mají ve vsázce plavený kaolín nebo vysoce kaolinitický jíł, mastek nebo uhličítany alkalických zemin. Materiály s vysokým obsahem oxidu hlinitého nad 99 % se slinují s přísadou 0,1 až 0,5 hmotn. % MgO nebo hořečnatých sloučenin, které se při výpalu rozloží na MgO. Tato přísada je rovněž prostředek blokující nežádoucí růst velkých krystalů na úkor malých [1,2].

### 2.1.1.1.2 Keramika na bázi oxidu zirkoničítého

Po slynutém korundu je nejrozšířenější keramika na bázi  $ZrO_2$ , který má teplotu tání  $2710\text{ }^\circ\text{C}$  a používá se jako vysoce žáruvzdorný materiál tam, kde  $Al_2O_3$  žáruvzdorností nestačí. Nevýhodou oproti ostatním druhům oxidů této skupiny je skutečnost, že při  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  přechází nízkoteplotní monoklinická modifikace na tetragonální za značné objemové změny, což je příčinou nepoužitelnosti výrobků z čistého oxidu zirkoničítého.

Použití  $ZrO_2$  v keramických materiálech je silně ovlivněno již zmíněným polymorfismem tohoto oxidu. Ten je zřejmý z následujícího schématu, kde jsou uvedeny tři krystalické modifikace  $ZrO_2$  a teploty jejich přeměny (rovnice 2.1):



Přídavkem 5 až 15 mol. % kubicky krystalizujících oxidů, např. CaO nebo  $Y_2O_3$ , lze však dosáhnout toho, že se  $ZrO_2$  převede na kubický pevný roztok, který je stálý v celém teplotním rozsahu (v čistém stavu je kubická modifikace stálá nad  $2300\text{ }^\circ\text{C}$ ). Tohoto principu se právě využívá při výrobě zirkoničíté keramiky.

Směs  $ZrO_2$  s přísadou se předem kalcinuje na  $1500$  až  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  nebo elektricky taví a teprve ze stabilizovaného a mletého kalcinátu se tvarují výrobky. Úplného slinutí se dosáhne až při  $1900\text{ }^\circ\text{C}$  [1,2].

### 2.1.1.1.3 Keramika na bázi oxidu berylnatého

Tento typ keramiky se vyznačuje mimořádně vysokou tepelnou vodivostí, předčí jej pouze grafit a některé kovy. Odtud pochází vysoká odolnost k teplotním rázům, jež je hlavní prakticky využitelnou vlastností. Mezi další využití tohoto typu materiálů patří použití slinutého BeO v jaderných rektorech, kde se uplatňuje jeho vysoký účinný průřez pro rozptyl neutronů [2].

### 2.1.1.2 Keramika na bázi karbidů a nitridů

Potřeba dosáhnout extrémně vysokých teplot a kombinací neobvyklých vlastností pro technické aplikace vedla k vývoji těchto typů materiálů, které mají vedle oxidů nejvyšší teplotu tání ze všech známých látek. Od oxidů se liší svoji chemickou povahou, zatímco u oxidů převažuje iontová vazba, kdy strukturní mříž tvoří velké kyslíkaté ionty s kationty umístěnými v mezerách mezi nimi, u těchto typů sloučenin převažuje vazba kovalentní (např.: SiC, B<sub>4</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) nebo kovová (např.: TiC, WC, TiN) [2].

#### 2.1.1.2.1 Karbidy

Jedná se nestechiometrické sloučeniny vyznačující se vysokou teplotou tání ze známých látek, např. HfC a TaC asi 3900 °C. Mezi další vlastnosti patří extrémní tvrdost, dobrá tepelná a elektrická vodivost a vysoká stabilita, kromě odolnosti k oxidaci, ta je však u mnohých karbidů vyšší než u kovů se srovnatelnou teplotou tání. Největší význam mají karbidy křemíku, boru, přechodných prvků, vzácných zemin a aktinoidů.

Nejpoužívanějším z karbidů je karbid křemíku SiC, který se již dlouho využívá pro svou vysokou tvrdost jako brusný materiál a to buď ve formě prášku, nebo jako součást rychlořezných nástrojů. Tento karbid se vyskytuje buď v nízkoteplotní kubické modifikaci β-SiC nebo v hexagonální α-SiC. Karbid křemíku se vyrábí redukcí SiO<sub>2</sub> uhlíkem (koksem) v elektrické peci při teplotě 2200 °C, lze ho také připravit indukčním, laserovým nebo plazmovým ohřevem tekavých sloučenin křemíku a uhlíku, nebo tepelným rozkladem organokřemičitých látek.

Dalším technicky významným karbidem je B<sub>4</sub>C, který taje až při teplotě 2350 °C. Je vysoce tvrdý a odolný vůči abrazi, využívá se k leštění kovu apod. Karbid boru je po diamantu a borazonu (kubická modifikace BN) nejtvrdějším materiálem. Připravuje se z oxidu boritého B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebo kyseliny borité H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> s petrokoksem nebo grafitem v odporové nebo obloukové peci [1,2].

#### 2.1.1.2.2 Nitridy

Stejně jako karbidy má většina nitridů formu nestechiometrických sloučenin, které mají po karbidech nejvyšší teplotu tání. Vyznačují se křehkostí, tvrdostí, odolností vůči oxidaci pouze do teploty 1000 °C, patří mezi izolanty a to i za vysokých teplot, zatímco některé (např. TiN) jsou dobrými vodiči.

Nitrid boru BN se vyznačuje velmi vysokou tvrdostí a je znám ve třech modifikacích. První má hexagonální strukturu podobnou grafitu (tzv. bílý grafit) a je velmi dobrým izolantem. Druhou formou je tzv. borazon s kubickou strukturou podobnou diamantu. Vzniká zahříváním hexagonální formy za vysoké teploty a tlaku (podobně jako diamant) a vyznačuje se extrémní tvrdostí překračující tvrdost diamantu. Třetí forma je romboedrická.

Nitrid křemíku Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se vyznačuje dobrou tepelnou odolností a nízkou tepelnou roztažností, takže má dobrou odolnost vůči teplotním rázům. Neoxiduje se do 1200 °C a rozkládá se až při 1900 °C. Keramika ve srovnání s kovy je křehká, ale lze dosáhnout vysoké lomové houževnatosti díky vláknité mikrostruktuře. Keramika z nitridu křemíku se připravuje reakčním slinováním, žárovým lisováním a slinováním [1,2].

## 2.1.2 Žáruvzdorné materiály pro průmyslové pece

Žáruvzdorná keramika pro průmyslové pece představuje samostatnou skupinu materiálů, jež se ve srovnání s technickou žáruvzdornou keramikou vyznačuje zpravidla větším počtem fází a hrubozrnnou strukturou, tvořenou většími částicemi ostřiva, spojenými jemnější mezihmotou (malta, tmel).

Základní vlastností těchto typů materiálů, je stejně jako u technických keramických materiálů, schopnost odolávat vysokým teplotám. Předpokladem je, že všechny pevné fáze mají vyšší teplotu tání, než je teplota použití. Tavenina smí být při této teplotě přítomna jen v takovém množství nebo musí mít takovou viskozitu, aby nezpůsobila deformaci.

Nejvyšší teplotu tání mezi známými látkami mají karbidy, nitridy, boridy a oxidy. Protože první tři skupiny látek jsou v atmosféře za vysokých teplot nestálé, je většina žáruvzdorné keramiky založena na oxidech.

Pro hrubou žáruvzdornou keramiku, která se vyrábí ve velkém množství, je však použití čistých surovin příliš nákladné. Výchozí suroviny jsou nejčastěji přírodního původu a obsahují menší či větší množství příměsí nebo nečistot.

Vzhledem k jejich účelu použití musí tyto materiály splňovat určitá kritéria, mezi která patří:

- a) Schopnost odolávat vysoké teplotě bez porušení chemického nebo fyzikálního.
- b) Termofyzikální chování: pevnost, deformace pod zatížením (ČSN EN 993-12[7]), odolnost k teplotním rázům, otěruvzdornost.
- c) Chemická interakce: koroze vysokoteplotními taveninami a plyny, interakce mezi různými druhy materiálů.

V praxi se však obvykle žáruvzdorné materiály rozdělují podle obsahu  $\text{SiO}_2$  a dvojmocných oxidů na kyselé, neutrální a zásadité (bazické). Mezi kyselé patří dinas a kyselý šamot, mezi neutrální výrobky korundové, mulitové, chromitové a forsteritové. Mezi zásadité výrobky magnezitové, chrommagnezitové a dolomitové [1,2,5].

### 2.1.2.1 Žáruvzdorné materiály v soustavě $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

Tradičním materiálem této skupiny je šamot. V podstatě jde o výrobek z jílu, který je ve směsi zčásti jako plastická složka, druhá část je přepálená jako hrubší ostřivo označované jako šamot, odtud také název výsledného výrobku. Podle druhu výchozích surovin a jejich úpravy se získá materiál různé kvality.

Obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se v šamotu pohybuje v rozmezí 15 až 46 %. Horní mez odpovídá obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v čistém dehydroxylovaném kaolinitu. Vyšší obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  svědčí o jeho zavedení nejílovou surovinou. Vyšší obsah  $\text{SiO}_2$  pochází buď z jílové suroviny, nebo byl zaveden jako křemen. Šamotový materiál s obsahem  $\text{SiO}_2$  nad 60 % se nazývá kyselý šamot.

Základní surovinou pro výrobu šamotu je kaolín, žáruvzdorné jíly a tzv. lupky, což jsou jíly s tvrdou vrstevnatou konzistencí, zpevněné geologickým tlakem.

Výhodou kyselého šamotu jsou menší objemové změny při výpalu, neboť smrštění jílových složek je kompenzováno expanzí při modifikačních přeměnách  $\text{SiO}_2$ , což umožňuje podstatně snížit podíl ostřiva v tomto materiálu.

Hranice obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je u šamotových výrobků okolo 46 hmot. %, což odpovídá teoretickému obsahu kaolinitu se žáruvzdorností 1770 °C. Pokud zvýšíme obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nad tuto mez, dosáhneme zvýšení žáruvzdornosti. Dostáváme tak další typ výrobků.

Prvním z nich je šamot obohacený kalcinovaným nebo taveným  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  50 až 60 %. Oxid hlinitý v těchto směsích reaguje za vzniku mullitu při objemové expanzi, zároveň se spotřebováním  $\text{SiO}_2$  snižuje množství vzniklé taveniny. Výrobky jsou použitelné do teploty 1500 °C.

Druhým typem jsou výrobky silimanitové a mullitové s obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  60 až 75 %, označované jako vysocehlinité. Silimanitové označení je oprávněné, jen pokud byl jako výchozí surovina použit silimanit, neboť v produktu se vždy tvoří mullit. Nejčastěji se používá přírodní cyanit, který má při přeměně na mullit silnou expanzi, proto je nutné jej kalcinovat. Tyto materiály vynikají objemovou stálostí při použití. Jejich pracovní teplota se pohybuje mezi 1770 až 1850 °C.

Třetím typem jsou korundové žáruvzdorné materiály. Jedná se o hrubé korundové ostřívo (tavený korund nebo vysoce kalcinovaný  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), které je pojeno jílem nebo kaolinem. Obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je zde nad 80 %, teplota použití je do 1600 °C [2].

### **2.1.2.2 Dinas**

Dinas je žáruvzdorný materiál s obsahem více než 93 %  $\text{SiO}_2$ . Vyrábí se z přírodních křemenců obsahující nad 96 %  $\text{SiO}_2$  převážně ve formě křemene, jež se při výpalu přeměňuje za poklesu hustoty na cristobalit a tridymit. To jsou vedle zbytků nepřeměněného křemene hlavní krystalické fáze produktu, který se vytváří při objemové expanzi. Slinovací proces je tedy překryt objemovými změnami modifikací  $\text{SiO}_2$ .

Charakteristickou vlastností dinasu je žáruvzdornost, odolnost proti deformaci v žáru, vysoká odolnost k náhlým změnám teploty nad 600 °C a vysoká objemová stálost. Uvedené kombinace výhodných vlastností učinily dinas klasickým materiálem pro samonosné klenby pecí na vysoké teploty [2].

### **2.1.2.3 Bazické žáruvzdorné materiály**

Názvem bazické se označují materiály a strusky s vysokým poměrem obsahu dvojmocných oxidů ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) k obsahu  $\text{SiO}_2$ . Žáruvzdorné materiály tohoto druhu zahrnují jako hlavní typy výrobky magnezitové, magnezit-chromové, chrommagnezitové a dolomitové [2].

#### **2.1.2.3.1 Magnezitové materiály (M)**

Patří k nejrozšířenějším žáruvzdorným materiálům v hutnictví, protože odolávají velmi vysokým teplotám a korozním vlivům. Název pochází od minerálu magnezitu  $\text{MgCO}_3$ , který je zároveň základní přírodní surovinou při výrobě. Ve výrobcích je přítomen jako krystalický  $\text{MgO}$  – periklas, jenž je hlavní žáruvzdornou fází a nositelem odolnosti proti korozi oxidy železa a bazickými taveninami.

V čistém stavu má teplotu tání 2826 °C a neprodělává během zahřívání a chlazení žádné polymorfni přeměny. Nevýhodou je jeho vysoká teplotní roztažnost (největší mezi žáruvzdornými oxidy), která přes poměrně vysokou tepelnou vodivost způsobuje nízkou odolnost vůči teplotním náhlým změnám teplot [2].

#### **2.1.2.3.2 Magnezit-chromové materiály (MCr)**

Pro materiály magnezit-chromové se rozlišuje 6 skupin a to MCr 30 až MCr 80. Tento typ žáruvzdorných materiálů se vyznačuje především vysokou únosností v žáru a odolností proti náhlým změnám teploty. Také jsou velmi odolné vůči působení strusky [1,5].

### 2.1.2.3.3 Vápenato-hořečnaté (dolomitové) materiály (D)

Označují se písmenem „D“ a obsahují méně než 40 % MgO, vápenaté materiály mají obsah  $\text{CaO} \geq 70 \%$  [1].

### 2.1.3 Netvarové žáruvzdorné materiály

Netvarové žáruvzdorné materiály slouží ke zhotovení monolitických vyzdívek pecí, pro horké a studené opravy, také jako malty k spojování tvarovek aj. V podstatě jde o směsi žáruvzdorného ostřiva s anorganickým pojivem, které materiál zpevní při normální teplotě a umožní nezávadný výpal „in situ“ při uvedení pece do provozu. K jejich výhodám patří jednoduchá konstrukce a způsob zhotovení vyzdívků beze spár, velmi dobrá odolnost k teplotním rázům i lepší tepelná izolačnost v porovnání s vyzdívkami zhotovených z tvarovek. Určitou nevýhodou tohoto materiálu je nutnost přesného dodržení technologického postupu. Též uvedení agregátu do provozu vyžaduje delší dobu kvůli důkladnému sušení a výpalu, který je většinou doprovázen mineralogickými a chemickými změnami [1].

Podle použití se dělí na:

- a) Žáromonolity
- b) Malty a tmely (spojovací materiál)
- c) Opravářenské směsi
- d) Nátěry

Důležitou roli hraje u netvarových materiálů druh vazby. Podle druhu se dělí na materiály s vazbou:

- a) Keramickou (vzniká slinutím střepe)
- b) Hydraulickou (založena na hydrátech, používá se portlandský nebo hlinitanový cement)
- c) Organicko-chemickou (CMC, PVAI, sulfitový louh)
- d) Anorganicko-chemickou (vodní sklo, fosforečná vazba)

## 2.2 Vlastnosti žáruvzdorných materiálů

Vlastnosti keramických žáruvzdorných materiálů jsou většinou velmi závislé na jejich struktuře, která bývá úzce spjata s vlastnostmi výchozích surovin a použitou technologií [1].

### 2.2.1 Mechanické vlastnosti

S přihlédnutím na aplikaci žáruvzdorné keramiky lze považovat za nejdůležitější mechanické a reologické vlastnosti za zvýšených teplot, dále odolnost vůči teplotním rázům a odolnost proti korodujícím látkám. Žáruvzdorná keramika je v průmyslových zařízeních vystavena nejčastěji tlakovému namáhání, proto se nelze divit, že rozhodující zde není její pevnost za normální teploty, ale její chování v žáru [2].

## 2.2.2 Chemické vlastnosti

Keramika má zpravidla vynikající odolnost proti působení chemických činidel a to i za vysokých teplot. To souvisí s termodynamickou stabilitou jednotlivých fází keramického materiálu. Při působení některých chemických činidel na keramický materiál však mohou probíhat chemické reakce s jednotlivými pevnými fázemi za vzniku nových sloučenin. Tyto reakce nejsou prakticky spojeny se vznikem elektrického proudu.

Elektrochemická koroze se běžně u keramiky nevyskytuje. Produkty reakcí se často tvoří na rozhraní jednotlivých fází a většinou nakonec dochází k jejich rozpuštění v kapalně fázi.

Koroze keramiky tedy probíhá:

- a) Chemickou reakcí se vznikem nové sloučeniny
- b) Rozpuštěním jedné nebo více fází

Rozeznává se koroze:

- a) Plynná (nerovnoměrná, selektivní, mezikrystalická)
- b) Kapalinová – rovnoměrná

Plynná koroze probíhá bez přítomnosti kapalné většinou při vysokých teplotách.

Kapalinová koroze probíhá v roztocích jak elektrolytů, tak neelektrolytů, a má charakter chemické koroze. Uplatňuje se také při působení roztavených solí kovů i silikátových tavenin.

Nerovnoměrná nebo místní koroze je vyvolána různou rychlostí koroze v jednotlivých fázích materiálu. Usnadňuje ji nerovnoměrnost rozdělení fází a pórovitosti v materiálu. Nerovnoměrná koroze je z hlediska mechanické stability těles nebezpečnější než koroze rovnoměrná.

Selektivní koroze probíhá v jedné fázi materiálu.

Mezikrystalická koroze je vyvolána nižší korozní odolností hraniční spojovací fáze. Uplatňuje se zejména u oxidových materiálů, kdy hraniční fáze obsahuje více příměsí a porů než fáze základní.

Mechanismus koroze je funkcí:

1. Vlastností materiálu (mikrostruktura, chemické složení, velikost a kvalita kontaktního povrchu)
2. Charakteru korozního prostředí (aktivní, neaktivní)

Vnějších faktorů (teplota, tlak, rychlost proudění korodující kapaliny) [1].

### 2.2.2.1 Koroze keramiky plyny

Působení korozně neaktivních plynů na keramické materiály se projevuje prakticky až při teplotách blízkých teplotě tání jejich složek. Jedná se vlastně, s výjimkou oxidu křemičitého, o jejich sublimaci viz Tab. 2.1.

**Tab. 2.1:** Teploty tání a sublimace vybraných oxidů

Oxid	BeO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Teplota tání $t_t$ (°C)	2530	2800	1726	2050	2570
Teplota počátku sublimace $t_s$ (°C)	2400	1900	1800*	1750	1700

Poznámka: \* teplota počátku vypařování

Korozně aktivní plyny vyvolávají chemickou reakci se vznikem nové sloučeniny. Takovým příkladem je například chlor. Dalším příkladem koroze plyny je redukce oxidu křemičitého vodíkem, při níž vzniká plynný oxid křemnatý a voda podle následující rovnice (2.2):

Korozní působení plynů na keramické materiály většinou zvyšuje přítomnost vlhkosti. Čistá voda v podmínkách blízkých svému kritickému bodu (teplota 300 °C a tlak 10MPa) má na keramické materiály podobné účinky jako alkalické hydroxidy[1,6].

### **2.2.2.2 Korozie keramiky kapalinami**

Korozivnímu působení kapalin nejméně odolává skelná fáze keramických materiálů. Otevřené póry tento proces usnadňují, protože zvětšují aktivní povrch. Silikátová skla mají slabé hygroskopické vlastnosti. Zejména na čerstvých lomových plochách, kde jsou přerušeny vazby mezi ionty, se adsorbuje voda. U málo odolných skel se vyluhují ionty alkalických prvků, tzv. modifikátory skelné mřížky. Protony  $\text{H}^+$  naopak difundují do skla. Jedná se o iontově výměnný proces, který má difúzní charakter a zpomaluje se s časem. Ze skelné mřížky uvolněné ionty zůstávají na povrchu nebo karbonizují oxidem uhličitým a postupně se odplavují. S nárůstem tloušťky vrstvy chudé na alkalické ionty se zvyšuje korozivní odolnost skla.

S ohledem na stabilitu mřížky je křemičitá skelná fáze dostatečně odolná proti působení vodných roztoků většiny kyselin. Její odolnost proti působení alkalických roztoků je podstatně nižší. Hydroxylové skupiny  $\text{OH}^-$  rozštěpí dlouhé křemičité řetězce a tvoří se polykřemičité kyseliny s krátkými řetězci. Dalším působením alkalického činidla vzniká kyselina křemičitá a její soli, které jsou snadno rozpustné ve vodě. Vyluhování křemičité skelné fáze potom uvolní krystalické fáze střepu. Rychlost této koroze tedy závisí na rychlosti působení hydroxylových aniontů  $\text{OH}^-$  na křemičitou mřížku skelné fáze [8].

Korozie keramiky kyselinou fluorovodíkovou HF probíhá obdobným mechanismem. Rychlost této koroze je však podstatně vyšší, než je rychlost koroze skla alkalickými hydroxidy [1,6].

Důležitým faktorem při korozi keramických materiálů působením kapalin je charakter rozpouštění těchto materiálů v dané kapalině. V případě, že se všechny složky rozpouštějí stejnou rychlostí, hovoříme o tzv. kongruentním rozpouštění. Jako inkongruentní označujeme případ, kdy se jednotlivé složky rozpouští nerovnoměrnou rychlostí. Nejprve se rozpustí fáze, která je v přímém kontaktu s danou kapalinou, poté podléhají rozpouštění následující jiné fáze daného materiálu [9].

### **2.2.2.3 Korozie keramiky taveninami**

Ke korozi keramických materiálů taveninou dochází většinou při vysokých teplotách. Rozhodující je možnost vzniku taveniny mezi přítomnými složkami, její korozivní účinek na přítomné krystalické fáze, na vniknutí do pórů a na jejím erozním působení. K maximální korozi dochází na styku pevné fáze s taveninou a plynnou fází, tedy např. v místě hladiny taveniny.

Podstatný vliv na korozní odolnost keramických materiálů za vysokých teplot má vznik eutektické taveniny mezi přítomnými složkami. Eutektické taveniny zpravidla vznikají při podstatně nižších teplotách, než jsou teploty tání jednotlivých složek [1,4].

## **2.3 Metody zjišťování koroze žárovzdornin**

V principu se tyto metody dělí podle charakteru pohybu korozivního média na statické, u kterých se nepohybuje vybrané korozivní médium a na dynamické, kde je záměrně vyvolán pohyb korozivní složky.

### **2.3.1 Statické metody**

Jedná se o skupinu zkoušek, kde nedochází k vzájemnému nucenému pohybu mezi kapalinou a zkoušenou žárovzdorninou. Přirozená konvekce taveniny se tedy neuvažuje [3].

#### **2.3.1.1 Ponořovací metody**

Při nejčastějším způsobu zkoušky odolnosti žárovzdorniny proti korozi se ponoří jeden nebo více vzorků do roztavené skloviny nebo strusky. Jako korozní prostředí se však používá též roztavený uhličitan sodný, síran sodný, siřičitan sodný apod.

Vzorky používané k těmto zkouškám jsou protáhlého tvaru, obvykle čtvercového nebo kruhového průřezu. Korozivní zkoušky probíhají obvykle za vysokých teplot (1400 až 1500 °C). Doby zkoušek se pohybují od několika minut až do několika dní.

Velikost koroze se vyhodnocuje v podstatě třemi způsoby:

1. Určením hloubky koroze (měřením tloušťky vzorku v původním stavu a po korozi)
2. Měřením úbytku vzorku (vyjádřeno buď úbytkem hmotnosti, nebo objemu vzorku)
3. Sledováním vlastností a chemického složení korozivního média

Výhodou vyhodnocení stupně koroze podle bodu 1 a 2 je jeho jednoduchost. Určitou nevýhodou je, že na povrchu vzorků ulpívá vrstva korozivního média, která zvětšuje podíl nezreagovaných částí, tloušťka ulpělé vrstvy bývá většinou konstantní, a proto lze jednoduše provádět aproximační korekce.

Třetí způsob se často využívá tehdy, má-li se zjistit, jak se změní vlastnosti a složení taveniny produkty koroze. Je to důležité pouze tam, kde korozní prostředí je vlastně výrobním produktem. Konkrétně jde především o výrobu skla [3].

#### **2.3.1.2 Ponořovací trámečková metoda**

Vzorky používané k této zkoušce jsou protáhlého tvaru, obvykle čtvercového nebo kruhového průřezu. Jejich rozměr se pohybuje nejčastěji mezi 10×10×30 mm a 20×20×200 mm [3].

#### **2.3.1.3 Ponořovací impregnační metoda**

Princip této metody záleží na impregnaci vzorku taveninou. Nasycený roztok je pak podroben cyklickým změnám teploty nad teplotou měknutí skloviny i pod ní. Vzorek se vyhodnotí tak, že se porovná se vzorkem, který prošel stejnými změnami teploty, avšak bez impregnace taveninou.

Tato metoda je vhodná zvláště ke zkoušení vyzdívkových tvarovek, které jsou vystaveny změnám teploty [3].

#### **2.3.1.4 Kelímková metoda**

Při této zkoušce je možné ze sledovaného materiálu vytvarovat kelímek, ten se vypálí a naplní korozivním médiem. Většinou se však odřízne příslušně velká část konvenčně vyráběné tvarovky, vyvrtá se do ní otvor a do něho se naplní korodující činidlo. Otvor má obvykle průměr 45 až 50 mm a hloubku 40 až 50 mm. Teplota zkoušky se pohybuje mezi 1350 až 1500 °C a výdrž činí 1 až 24 hodin [3].



### **2.3.1.5 Modelová pec**

Při této metodě se z žárovzdorného materiálu vytvoří zmenšený jednoduchý model konkrétního typu pece (sklářská, metalurgická, oblouková). To prostoru takto vzniklé pece se přivede konkrétní korozivní médium ve formě taveniny, tento proces se zopakuje v daném počtu cyklů a následně se vyhodnotí rozsah koroze.

Stupeň koroze se vyhodnotí tak, že se proměří hloubka koroze na několika charakteristických místech tvarovky a vypočte se příslušný průměr. Dále se zjišťuje odkorodovaný objem, a to nejčastěji vysypáním vhodným materiálem do úrovně původní stěny a zjištěním objemu zásypu, což se nejsnáze provede vážením. Na řezu zkoušení tvarovky se pak hodnotí hloubka proniknutí taveniny [3].

### **2.3.1.6 Metody používající korodující látky v podobě prášku nebo par**

Jde o druhy zkoušek, jejichž pomocí je možné provádět i výběr žárovzdornin především pro horní stavbu sklářských, popřípadě metalurgických pecí, tj. pro místa, která nejsou v přímém kontaktu s taveninou.

Princip statické zkoušky tohoto typu je v působení strusky nebo skloviny, která se v nadrcené podobě obvykle slisuje do tabletky a umístí se na zkoušeném vzorku. Roztavené korozivní médium vniká částečně do vzorku a částečně stéká po plochách žárovzdorniny. Někdy se kolem položené tabletky vytvaruje prstenec ze žárovzdorné malty, aby se zabránilo stékání po svislých plochách.

Hodnotí se hloubka roztaveného otvoru, plocha penetrace na řezu nebo hloubka vytvořených brázd při stékání po svislých stěnách [3].

## **2.3.2 Dynamické metody**

U dynamických zkoušek nastává vždy kromě přirozené konvekce taveniny též vzájemný nucený pohyb mezi taveninou a zkoušenou žárovzdorninou. Může se pohybovat jednak žárovzdornina, což bývá častěji, jednak korodující tavenina [3].

### **2.3.2.1 Ponořovací metody**

Základem těchto korozních zkoušek je koroze jednoho nebo více vzorků ponořených do taveniny, vzorky přitom rotují.

Ostatní podmínky bývají analogické statickým testům. Frekvence otáček se pohybuje od několika za minutu až do několika tisíc za minutu. Používá-li se několik vzorků současně, je frekvence otáček maximálně několik desítek za minutu. Je prokázáno, že hodnota koroze je úměrná druhé odmocnině z počtu otáček [3].

Podle provedení rozlišujeme několik typů:

- a) Trámečková ponořovací metoda
- b) Trámečková ponořovací metoda s rotací kelímku
- c) Trámečková ponořovací metoda s průtokem taveniny

### 2.3.2.2 Impregnační ponořovací metoda

Při této zkoušce je vzorek žárovzdorniny podroben střídavému ponořování a vyjímání z roztavené strusky. Koroze se stanoví určením hmotnostní ztráty v závislosti na počtu cyklů [3].

### 2.3.2.3 Kelímková metoda

Dynamické zkoušky se realizují tím, že se udělá ve dnu kelímku otvor a korozní médium se stále doplňuje. Koroze se vyhodnotí jednak na řezu kelímku, jak je uvedeno u statistické zkoušky, jednak z rozšíření výtokového otvoru [3].

### 2.3.2.4 Modelová pec

Zkouška záleží ve zhotovení modelové vany malých rozměru, níž jsou stěny vyloženy z bloků zkoumané žárovzdorniny. Tyto zkoušky se více blíží skutečnosti než analogické statické metody, protože lépe odpovídají skutečným podmínkám tj. proudění, teplotním spádům apod. Jsou však časově náročnější a nákladnější.

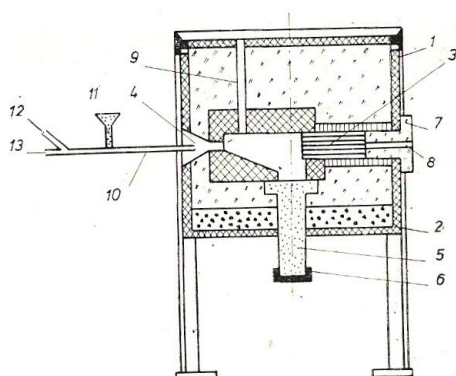
Sleduje se hloubka koroze, popřípadě vzhled a textura vzorku v závislosti na čase. Pro dlouhou dobu trvání a experimentální obtíže se tento druh zkoušky používá zřídka [3].

### 2.3.2.5 Metody používající korodující látky v podobě prášku nebo par

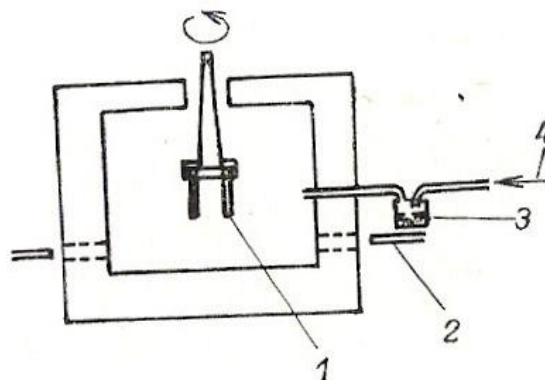
Dynamického efektu při těchto zkouškách dosahujeme rozprašováním strusek, skel, popřípadě solí, nebo vháněním par těkavých korozních solí, popřípadě jejich složek. Cílem ve srovnání se statistickou metodou je zvýšit korozivní účinek a tedy urychlit zkoušku. Je však nutné vědět, že se zde z velké části uplatní i erozivní efekt. Uspořádání vlastní zkoušky může být různé.

Jeden z praktických způsobů provádění vidíme na Obr. 2.1. Drcená struska 11 je vháněna do hořáku 10 a je rozprašována na vzorky 3. Roztavená struska pak stéká do trubky 5. Pro posouzení odolnosti vůči korozi se vyhodnocuje úbytek hmotnosti na exponované ploše vzorku.

Další možností je použití vzorku ve tvaru trámečků uchycených ve speciálním držáku, který rotuje kolem osy. Na vzorky je vzduchem foukáno korozní činidlo v práškovém stavu z trubky chlazené vodou (Obr. 2.2). Vyhodnocuje se úbytek trámečku, jak již bylo popsáno při ponořovacích zkouškách [3].



Obr. 2.1: Zkoušení koroze vháněním práškové strusky na stěny pece



Obr. 2.2: Zkoušení koroze vháněním práškové strusky na rotující vzorky

### **2.3.3 Ostatní metody**

Jedná se o nepřímé metody sledující například smáčení žárovzdorného materiálu taveninou, měřením kontaktního úhlu nebo metody založené na měření elektromotorického napětí na rozhraní tavenina-žárovzdornina nebo techniky sledující porozitu [3].

#### ***2.3.3.1 Metody používající korodující látku i zkoumanou žárovzdorninu v práškovém stavu***

Tyto metody se používají v několika variantách. Nejčastěji se smísí obě složky navzájem v různém poměru. Jako tavící složka se nejčastěji používá struska, lze použít i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Z namíchaných směsí se obvykle vylisují vzorky, které se zahřívají na potřebnou teplotu. Po tepelné expozici se stanoví změny rozměrů vzorků, jejich deformace a též jejich fázové složení pomocí rentgenové analýzy. V některých případech se slinuje nadrcená žárovzdornina a korozivní látka zcela odděleně.

Dále je možnost tabletky slinované z obou složek položit na sebe, přitom se korozivní látka častěji umísťuje nahoře, a sledovat vzájemnou reakci na kontaktu.

K této skupině metod patří též zkoušky, kdy se z namleté žárovzdorniny a z namleté korozivní látky připraví v různém vzájemném poměru žároměrky a sleduje se pak žároměrná shoda, tj. stanoví se vlastně žárovzdornost směsi o příslušném vzájemném poměru. Je třeba upozornit, že silně závisí na granulometrii namísených složek [3].

#### ***2.3.3.2 Metody založené na změření jedné vlastnosti***

Tyto metody se zakládají na proměření určité vlastnosti, které bezprostředně souvisí s interakcí mezi taveninou a žárovzdorninou. Předpokládá se, že zjištěná vlastnost je v přímém vztahu k velikosti koroze [3].

##### **2.3.3.2.1 Měření elektromotorické síly**

Při této metodě se měří potenciál vznikající na fázovém rozhraní vlivem reakce taveniny s žárovzdorninou. Údajně větší hodnotě potenciálu by měla odpovídat větší rychlost koroze. Hodnoty potenciálu však silně závisí na pevné atmosféře nad hladinou taveniny [3].

##### **2.3.3.2.2 Měření úhlu smáčení**

Jde o měření kontaktního úhlu, vznikajícího jako výsledek rovnováhy sil povrchového napětí na rozhraní fází. Podle většiny autorů je koroze slabší, je-li kontaktní úhel větší, tj. je-li smáčivost menší. Měření smáčivosti se velmi často používá pro různé žárovzdorniny v kontaktu s kovy [3].

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této části bakalářské práce jsou popsány zkoušky a metody použité pro stanovení vlivu vanadové koroze na složení a vlastnosti vysocehlinitého žárovzdorného materiálu na bázi mullitu. Konkrétně se jednalo o vysocehlinitou hutnou tvarovku, kterou vyrábí společnost P-D Refractories CZ a.s. a prodává ji pod obchodním označením A 70 ME, která spadá pod výrobní skupinu OPADUR – vysocehlinité kameny na bázi mullitu.

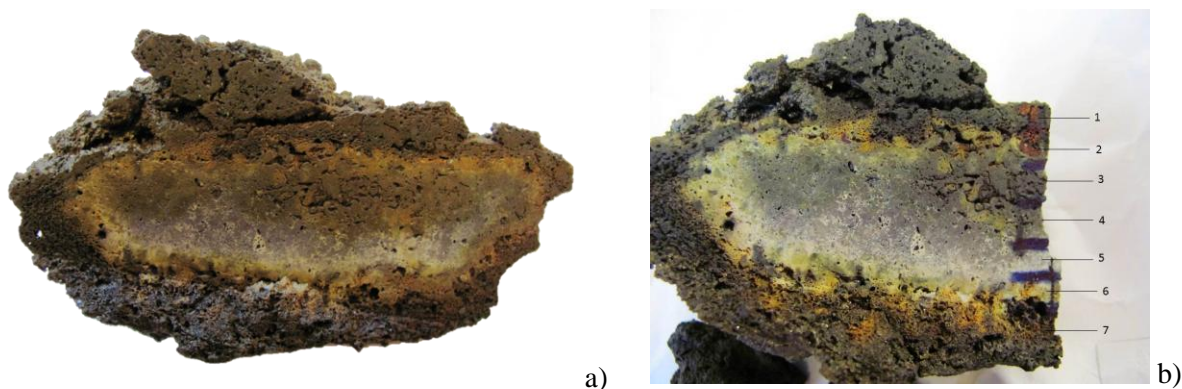
Vlastnosti a složení původního výrobku deklarované výrobcem popisuje Tab. 3.1.

**Tab. 3.1:** Vlastnosti a složení materiálu A 70 ME

A 70 ME		
Objemová hustota	kg/m <sup>3</sup>	2600
Zdánlivá pórovitost	%	17
Pevnost za normální teploty	MPa	80
Chemické složení	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% 75
	SiO <sub>2</sub>	% 23
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% 0,3
Žárovzdornost při zatížení – T <sub>0,5</sub>	°C	> 1650
Žárovzdornost	ISO	> 178
Přípustné objemové změny při 1500 °C/5hodin	%	+/- 0,1
Odolnost proti teplotním šokům	cyklus	> 50
Tepelná roztažnost při 1000 °C	%	0,5

#### 3.1 Vzorek a úprava vzorku

Vzorek mullitové žárovzdorné tvarovky A 70 ME napadený vanadovou korozí po 32 000 pracovních hodin v pyrolýzním reaktoru na výrobu syntézního plynu s provozní teplotou 1400 °C byl pro potřeby jednotlivých analýz rozdělen na menší části odpovídající jednotlivým vrstvám vzorku, které byly poté dále rozemlety na vibračním mlýnku HK 40, (Laboratory Equipment). Vzorek zasažený vanadovou korozí a místa jednotlivých řezů jsou zobrazeny na Obr. 3.1.



**Obr. 3.1:** Vzorek mullitové žárovzdorné tvarovky zasažený vanadovou korozí (a), místa odběru pro fázové a chemické složení materiálu (b).

## 3.2 Zkoušky a analýzy

Průběh koroze byl vyhodnocen s použitím skenovací elektronové mikroskopie (SEM), kvantitativní práškové rentgenové difrakční analýzy (XRD), rentgenové fluorescence (XRF), termické analýzy (simultánní TG-DTA a EGA) a žárově mikroskopického stanovení (ŽM). Zjišťován byl také vliv na vodivost tepelnou a kritéria hutnosti.

### 3.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie vanadovou korozi zasažených vzorků žáruvzdorné keramiky byla provedena pod zpětně odraženými elektrony (BSE) s použitím elektronového mikroskopu JEOL JSM-7600F. Při zvětšení 150krát byla sledována textura řezu vzorkem tvarovky. Změny ve složení materiálu tvarovky a chemické složení korozních produktů bylo zjišťované vlnově disperzní analýzou (WDX). Před vlastní analýzou byl povrch vzorku zvedivěný vrstvou zlata.



*Obr. 3.2: Mikroskop JEOL JSM-7600F.*



*Obr. 3.3: EVO LS 10.*

Rozložení prvků ve vrstvě korozního produktu bylo mapováno s použitím skenovacího elektronového mikroskopu (EVO LS 10).



### 3.2.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Stanovení kvantitativního fázového složení jednotlivých vrstev vzorku podle Obr. 3.1(b) bylo provedeno s použitím práškové rentgenové difrakční analýzy (X'pertEmpyrean, PANalytical) s Cu(K $\alpha$ ) katodou s použitím budícího napětí 40 kV a proudu 40 mA.

Pro účely stanovení byl materiál vzorků a – f jemně pomletý na vibračním mlýnu (HK 40, Laboratory Equipment).



a)



b)

**Obr. 3.4:** Přístroj X'pertEmpyrean použitý pro stanovení fázové složení vzorků žárovzdorného materiálu (a) a pohled na goniometr se zásobníkem vzorků (b).

### 3.2.3 Rentgenová fluorescenční analýza (XRF)

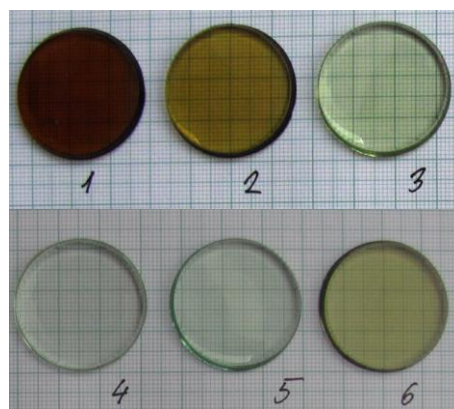
Chemické složení materiálu z místa odběru (Obr. 3.1) bylo stanovené rentgenovou fluorescenční analýzou (přístroj EX-6600 SD, Obr. 3.5) metodou tavené perly. Vzorek jemně mletého materiálu o hmotnosti 1 g byl v Pt kelímku důkladně smísen s 8 g tavidla (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), a předěn do taveniny pomocí tavicího zařízení (Vulcan2MA, Obr. 3.5), při maximální teplotě 1500 °C. Tepelný režim tavení se sestával z následujících kroků:

1) Předehřátí	180 s
2) předtavení	240 s
3) Tavicí krok	120 s
4) Tavicí krok 2	240 s
5) Míchání	10 s
6) Prodleva mezi mícháním A odléváním	10 s
7) odlévání	7 s
8) chlazení	360 s

Vylitím taveniny na Pt misku se připravila perla (Obr. 3.6) použitá pro stanovení chemického složení vzorku v místě odběru (Obr. 3.1(b)).



a)



*Obr. 3.6: Perly pro XRF analýzu*



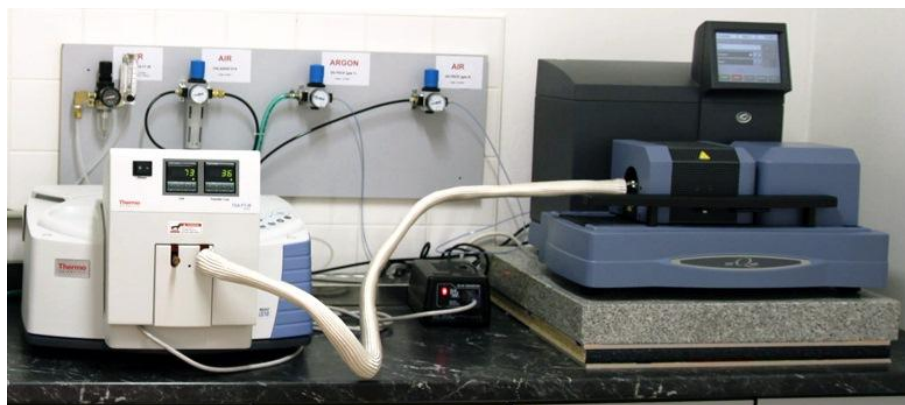
b)

*Obr. 3.5: Rentgenová fluorescence (a) a tavící zařízení (b).*

### 3.2.4 Simultánní TG-DTA a EGA

Termické stanovení, které zahrnuje termogravimetrickou analýzu (TGA), diferenční termickou analýzu (DTA) a termickou analýzu s detekcí uvolněných plynů (EGA), bylo provedeno s použitím termického analyzátoru SDT Q600, TA Instruments, který propojuje vyhřívanou kapilárou (200 °C) s měřicí celou IR spektrometru (iS10, ThermoScientific).

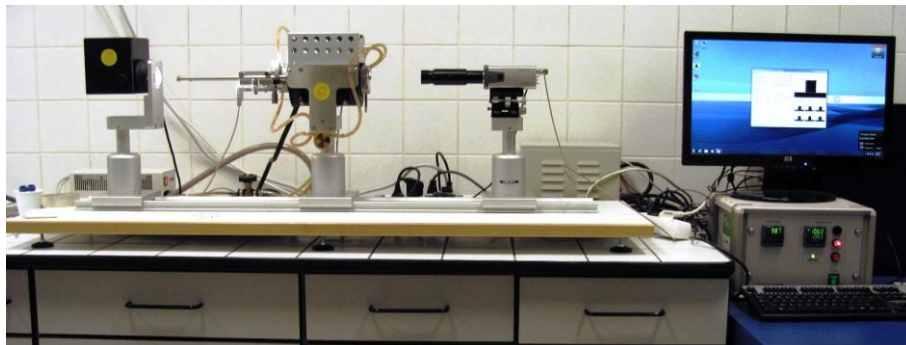
25 mg vzorku bylo naváženo do Pt kelímku, který byl zahříván rychlostí 10 °C×min<sup>-1</sup> v oxidační atmosféře (vzduch bez CO<sub>2</sub> bez a vodní páry, 100 ml/min). Plynné produkty rozkladu jsou vyhřívanou kapilárou unášeny do měřicí cely IČ spektrometru, kde bylo analyzováno jeho složení.



*Obr. 3.7: Analyzátor SDT Q600*

### 3.2.5 Žárová mikroskopie (ŽM)

Pomocí ručního lisu bylo vytvarováno zkušební tělísko ve tvaru válečku o výšce 3 mm a průměru podstavy 1 mm, které bylo umístěno na korundový substrát a po vložení do žárového mikroskopu EM201 (Leitz) zahříváno rychlostí  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  na teplotu  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve statické atmosféře.



*Obr. 3.8: Žárový mikroskop EM201 (Leitz)*

Na základě fotografického záznamu jsou pak vyhodnocovány definované teplotní body:

- 1) Bod sintrace (slinutí) – dochází ke smrštění, aniž se zaoblí hrany zkušebního tělíska.
- 2) Bod měknutí – zaoblují se hrany zkušebního tělíska nebo dochází k puknutí.
- 3) Bod polokoule – tvar kapky, nyní vzorek zaujme tvar polokoule.
- 4) Bod tečení – teplota, při které výška zkušebního tělíska poklesne na jednu třetinu původní výšky.

K těmto bodům se někdy přidává i tzv. bod koule, který je charakterizován zaoblením profilu zkušebního tělíska.

Závislost relativní změny výšky ( $\Delta h$ ) na teplotě (rovnice 3.1) se označuje jako křivka žárové mikroskopická (ŽMK).

$$3.1 \quad \Delta h = \frac{h_t - h_0}{h_0} \cdot 100\%$$

Proložením lineárních úseků se získají jednotlivé teploty. (počátku smršťování, počátku slinování, konce slinování a počátku deformace).

### 3.2.6 Stanovení kritéria hutnosti

Na vzorku korozi pozměněného materiálu, byla stanovena objemová hmotnost (OH), nasákavost (N) a zdánlivá hustota (ZH).

Objemová hmotnost je dána podílem hmotnosti vzorku vůči jeho objemu včetně otevřené i uzavřené porozity. Stanovena byla metodou dvojího vážení na vzduch a ve vodě. Měření bylo provedeno při teplotě  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , které odpovídá hustota vody  $0,997\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Po vážení byly otevřené póry ve vzorku naplněny vodou s použitím metody nasáknutí varem. Postup spočívá v ponoření vzorku do vroucí vody na 1 h, po uplynutí této doby se vzorek ponechá ponořený ve vodě dalších 24 hodin. Následně se z jeho povrchu vlhkou houbičkou odstraní přebytečná voda a vzorek se znovu zváží.



Navýšení hmotnosti odpovídá hmotnosti vody zaplňující otevřenou porozitu a příslušná hodnota se označuje jako nasákavost. Z těchto údajů byla vypočtena zdánlivá porozita (PZ) podle následujícího vztahu:

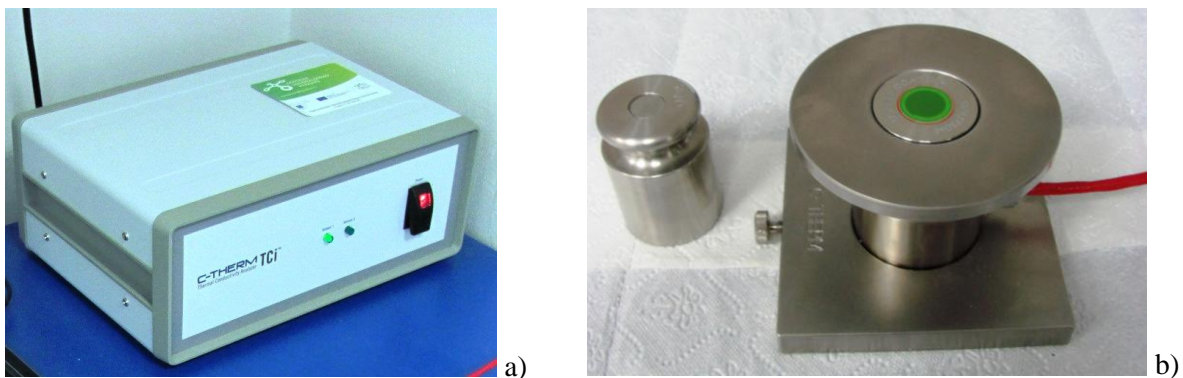
$$3.2 \quad PZ = N \cdot OH$$

Po nasáknutí vodou se vzorek opět zváží ve vodě a z rozdílu hmotnosti na vzduchu a ve vodě se vypočítá tzv. zdánlivá hustota.

### 3.2.7 Měření tepelné vodivosti

Měření tepelné vodivosti korozi pozměněného materiálu tvarovky bylo provedeno pomocí analyzátoru tepelné vodivosti C-THERM (TCi). Vzorek byl umístěn na podstavec s čidlem, na jehož povrch byla nanesena vrstva kontaktního silikonového oleje typu 120 a následně pro lepší stabilitu zatížen závažím.

Měření u korozi zasaženého vzorku tvarovky bylo provedeno na třech místech a to na horní, dolní a střední části. Jednotlivé výsledky byly poté porovnány s tepelnou vodivostí korozi nezměněného materiálu tvarovky A 70 ME.



**Obr. 3.9:** Analyzátor tepelné vodivosti C-THERM (TCi) (a), měřící podstavec a závaží (b)

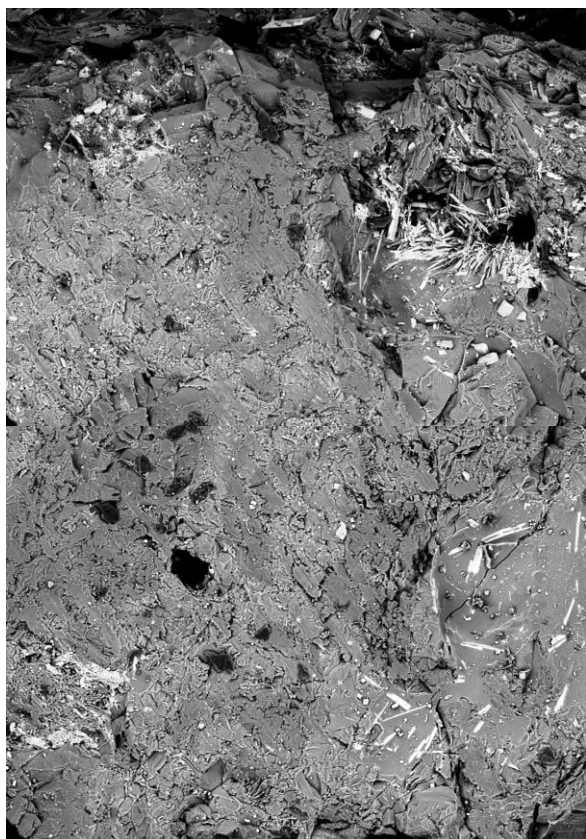
## 4. VÝSLEDKY A DISKUSE

V této části práce jsou popsány a diskutovány výsledky mapující vliv vanadové koroze na složení a vlastnosti vysocehlinitých žáruvzdorných materiálů stanovené na základě rozborů a zkoušek popsaných v oddílu 3.

### 4.1 SEM

Textura řezu korozi zasaženého vzorku při různém zvětšení je na Obr. 4.4. Povrch vzorku tvoří silně porézní vrstva korozních produktů prorostlá jehličkovitými krystaly, které podle výsledků prvkové analýzy (Obr. 4.9, 4.10 a 4.15) obsahují velké množství vanadu. Důsledkem hydrolyzy obsahuje okolí těchto krystalů zvýšený obsah sodíku, ze kterých místy vykristalizoval NaCl. Tyto krystaly byly rentgenovou difrakční analýzou (Obr. 4.7; 4.8 a 4.13) identifikovány jako směsný oxid sodno-trivanadičný, který odpovídá minerálu Bannermanitu. Tato vrstva také obsahuje značné množství uhlíku, který jí udílí tmavě černé zbarvení a železa.

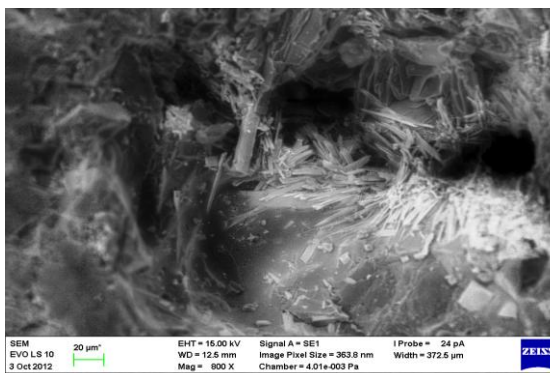
Vrstvou prochází vertikální praskliny, které patrně vznikly při ohřívání již zkorodované vyzdívky (najíždění reaktoru při odstávce), neboť v kroku chlazení se tvoří trhliny s povrchem rovnoběžné.



**Obr. 4.1:** Povrchová korozní vrstva, kterou prochází trhlinka orientovaná vertikálně na stěnu reaktoru.



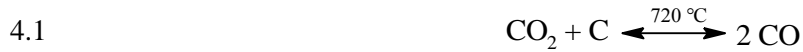
**Obr. 4.2:** Detail korozní vrstvy – krystaly oxidu sodno-trivanadičného pokrývající povrch dutiny ve vrstvě korozivních produktů.



**Obr. 4.3:** Detail korozní vrstvy – oblast použitá pro prvkovou analýzu. V pravém horním rohu je vidět krystal halitu.

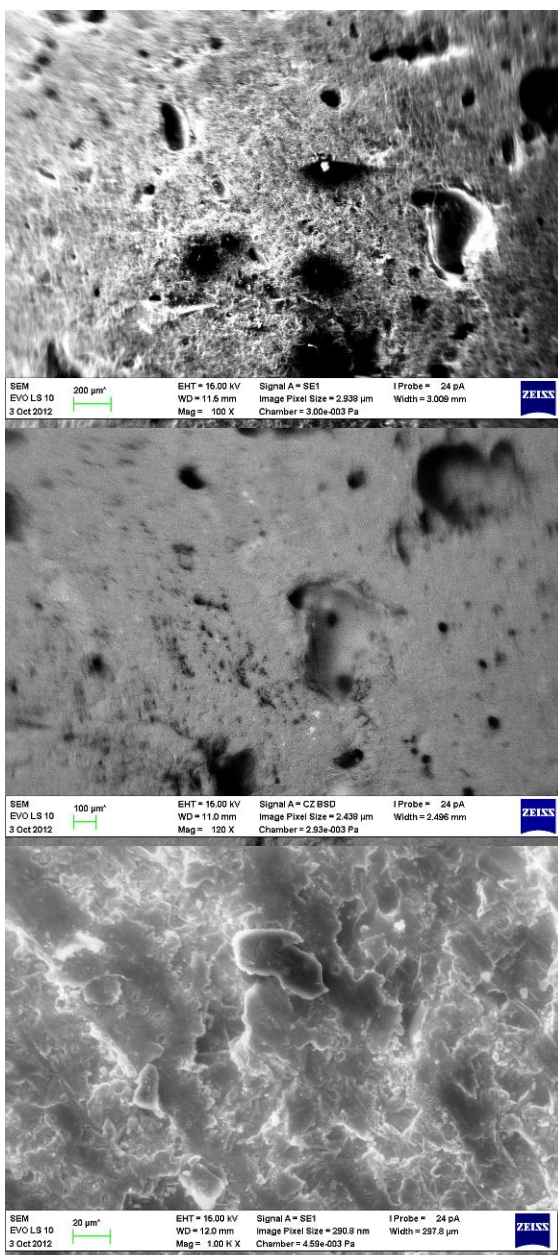


Na uhlík bohatší oblasti se na snímku (Obr. 4.1) z elektronového mikroskopu jeví jako tmavší. Detailněji je to viditelné Obr. 4.2 a Obr. 4.3. Vedle uhlíku jemně rozptýleného ve skelné fázi, obsahuje střep větší uhlíková zrna, která se ve střepu vyloučila v důsledku rovnováhy Boudouardovy reakce, kterou popisuje následující rovnice:

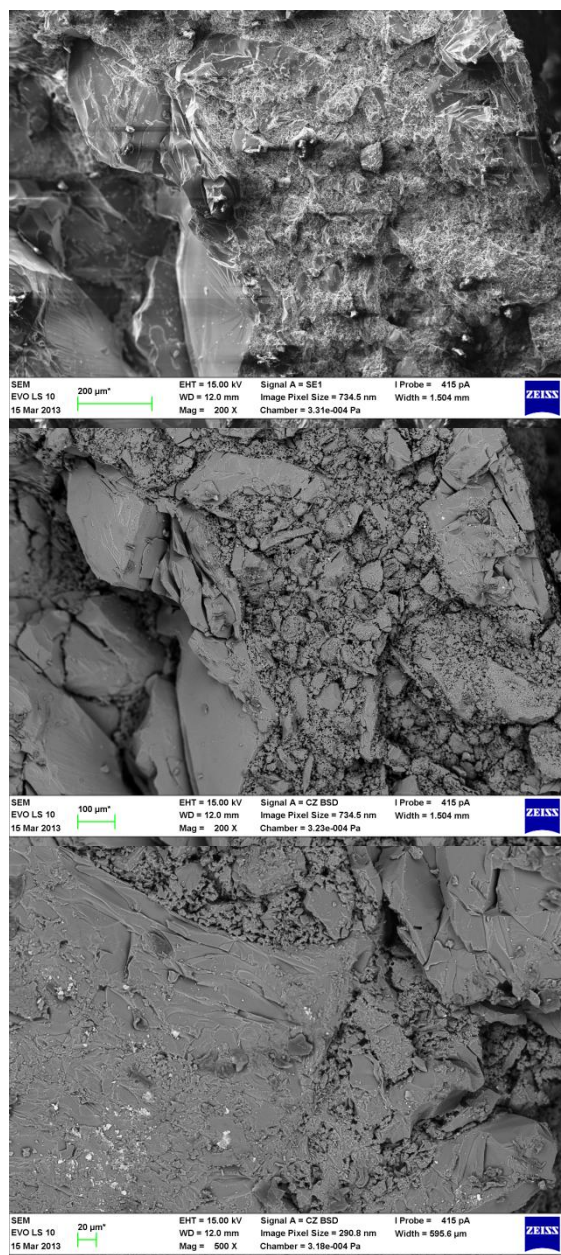


Směrem do objemu obsah vanadu klesá a tím také zastoupení jeho hlavního zdroje bannermanitu a roste množství železa v korozivním produktu, což potvrzují i výsledky z XRF analýzy (Obr. 4.16; 4.17; 4.18 a 4.19) a XRD analýzy (Obr. 4.9; 4.10; 4.11 a 4.12).

Jednotlivé zastoupení prvků zobrazuje série barevných snímků získaných vlnově disperzní analýzou, které nalezneme v Tab. 4.1.



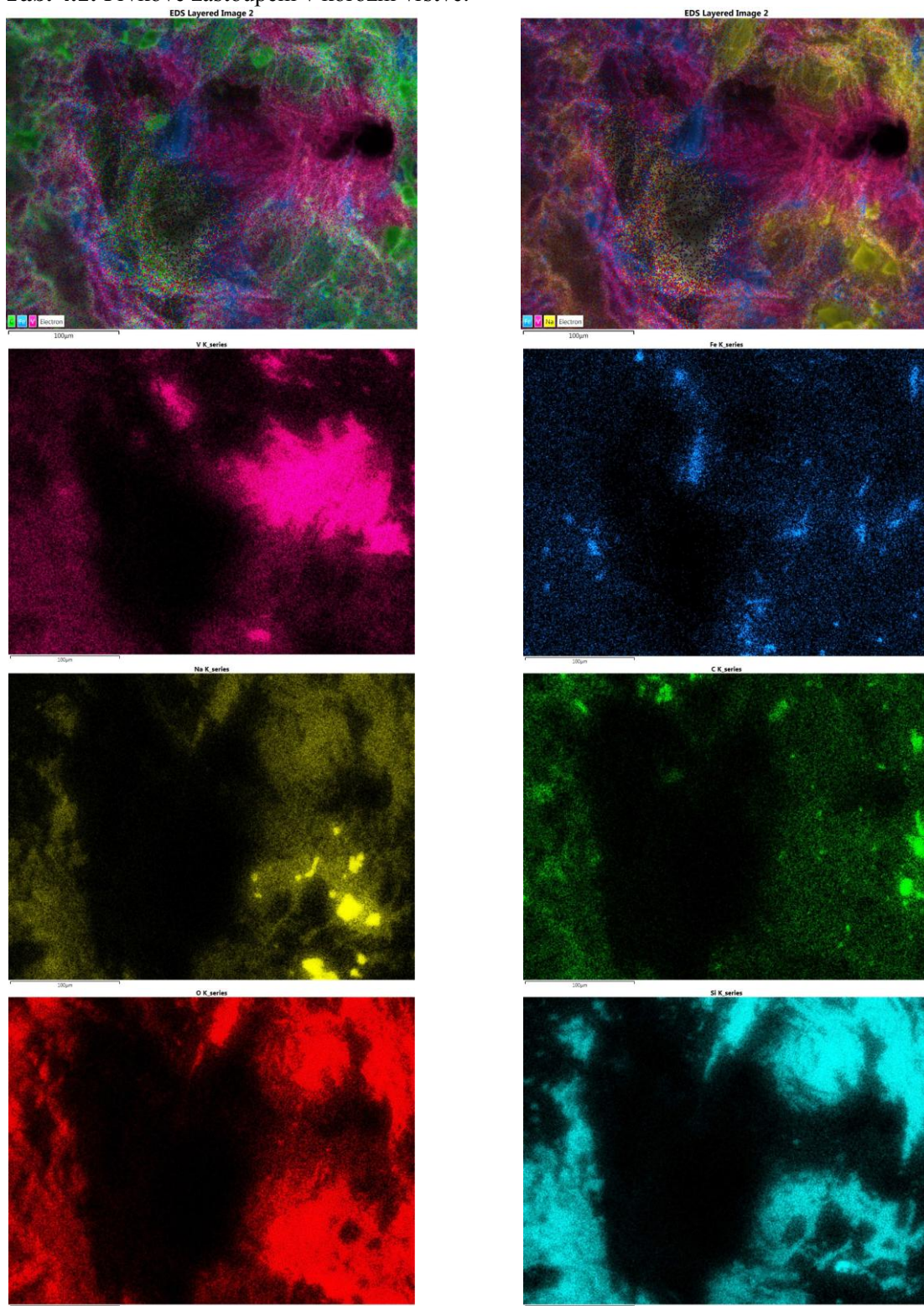
**Obr. 4.4:** Textura vzorku tvarovky zasaženého korozí při různých zvětšeních



**Obr. 4.5:** Textura korozí nezasaženého vzorkupři různých zvětšeních



**Tab. 4.1:** Prvkové zastoupení v korozní vrstvě.



Barevná identifikace prvků: V – růžová, Fe – tmavě modrá, Na – žlutá, C – zelená, O – červená, Si – světle modrá

SEM celého průřezu vzorkem je v příloze (Tab. 7.1), ze které je dobře patrné, že vrstva korozních produktů je silně porézní, má vyšší obsah skelné fáze. Na SEM korozi nezasáženého vzorku jsou zřetelně jiná zrna mulitového ostřiva obklopená mnohem jemnější mullitovou maticí.

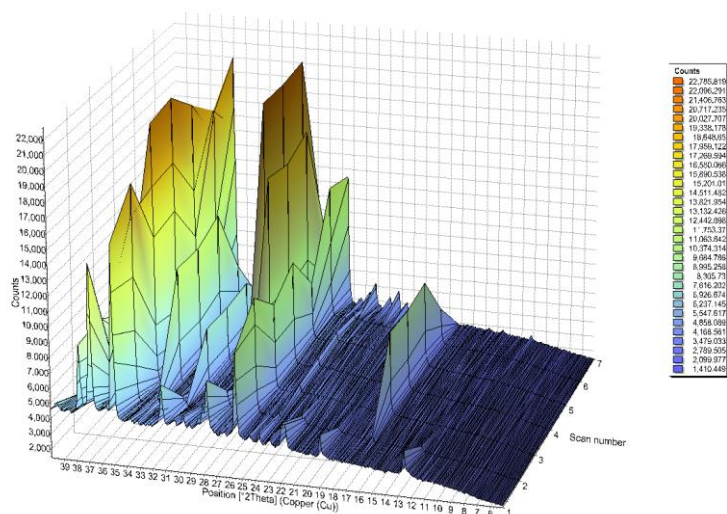
## 4.2 Rentgenová difrakční analýza

Fázové složení vzorků koroze pozměněného materiálu odebraných z jednotlivých vrstev tvarovky podle Obr. 3.1 bylo zjišťováno pomocí práškové rentgenové difrakční analýzy. Difraktogram je pro jednotlivé vzorky Obr. 4.7 až 4.13. Rietveldovou analýzou pak byla kvantitativně vyhodnocena změna obsahu jednotlivých fází v průřezu tvarovkou. Výsledky shrnuje Tab. 4.2 a Obr. 4.6.

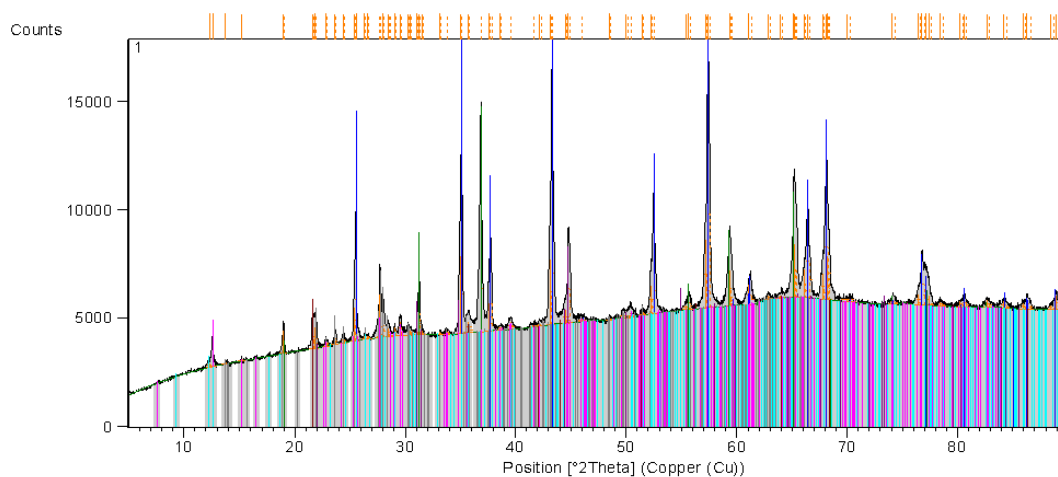
**Tab.4.2:** Složení jednotlivých vrstev zkorodované žárovzdorné tvarovky.

Fáze	Chemické složení [%]	Vzorek						
		1	2	3	4	5	6	7
Korund	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44	68	37	38	29	64	58
Albit	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	27	12	-	-	-	-	18
Cristobalit	c-SiO <sub>2</sub>	1	1	-	-	-	-	1
Hercynit	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	16	5	-	-	-	-	2
	NaO <sub>8</sub> V <sub>3</sub>	5	3	-	-	-	-	3
	FeS	1	-	-	-	-	-	-
Bannermanit	(Na,K) <sub>x</sub> V <sub>x</sub> O <sub>15</sub>	4	-	-	-	-	-	-
Mullite	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2SiO <sub>2</sub>	-	11	60	57	65	32	-
Cohenit	Fe <sub>3</sub> C	-	-	3	3	4	4	-
Rutil	TiO <sub>2</sub>	-	-	1	1	1	-	-
Nephelit	Na <sub>3</sub> KAl <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>16</sub>	-	-	-	-	-	-	16
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	2

Výsledky fázového rozboru potvrzují, že vanad se koncentruje v povrchových vrstvách tvarovky ve formě bannermanitu. Je také zřejmé, že tyto korozi nejvíce zasažené vrstvy neobsahují mullit, naopak je zde zvýšený obsah korundu. Je tedy zřejmé, že dochází k jeho inkongruentnímu rozkladu, při kterém vzniká korund a křemičitá tavenina, z níž při chlazení vykrytalizují živce a cristobalit. O tom svědčí vysoká koncentrace albitu v povrchové vrstvě. Přítomnost hercynitu, karbidu (Fe<sub>3</sub>C) a sulfidu železa (FeS) svědčí o tom, že k alkalické a vanadové korozi docházelo za redukčních podmínek. Ty rovněž potvrzují přítomnost grafitu ve vrstvě korozních produktů, která plyne z Obr. 4.1. Lze tak předpokládat vznik eutektických tavenin při 200 až 300 °C nižších teplotách než v podmínkách oxidačních.

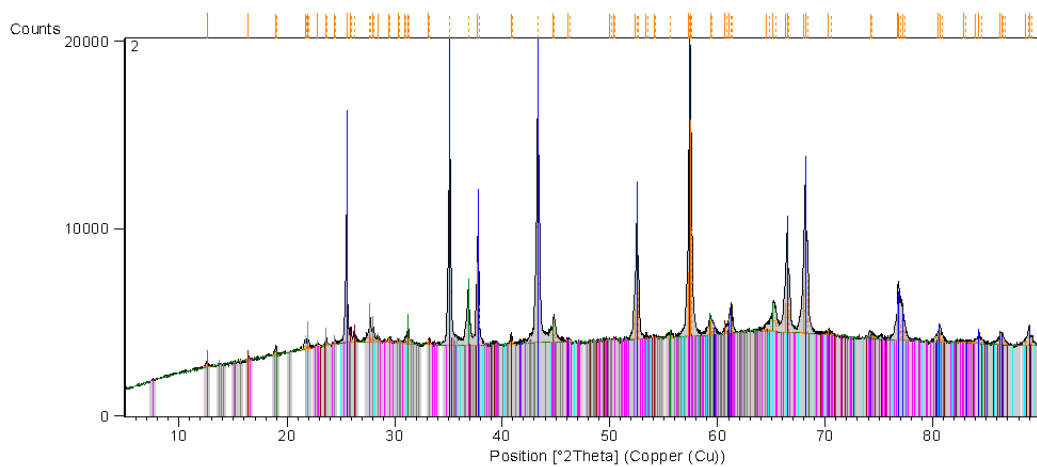


**Obr. 4.6:** 3D graf fázového složení jednotlivých vrstev tvarovky.



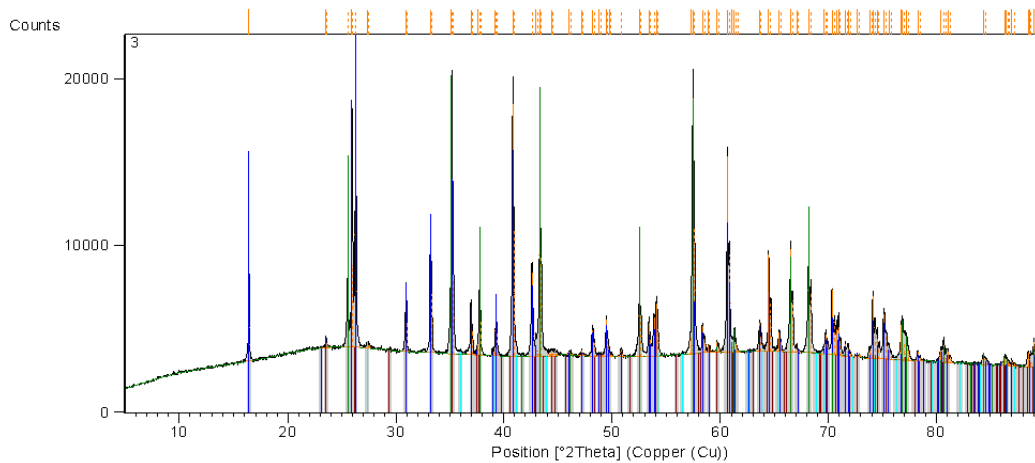
Peak List
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Aluminum Oxide; Corundum, syn; SQ: 44 [%]; Rhombohedral; R-3c
Na <sub>4</sub> 99 Ca <sub>4</sub> 91 ( Al <sub>11</sub> 488 Si <sub>2</sub> 506 O <sub>8</sub> ); Sodium Calcium Aluminum Silicate; Albite, calcian; SQ: 27 [%]; Anorthic; C-1
SiO <sub>2</sub> ; Silicon Oxide; Cristobalite beta high; SQ: 1 [%]; Cubic; Fd-3m
Fe <sub>73</sub> Mg <sub>29</sub> Al <sub>11</sub> 81 O <sub>4</sub> ; Iron Magnesium Aluminum Oxide; Hercynite, magnesian, syn; SQ: 16 [%]; Cubic; Fd-3m
Fe S; Iron Sulfide; SQ: 3 [%]; Orthorhombic; Pnma
Na <sub>1</sub> 2 ( V <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ); Sodium Vanadium Oxide; SQ: 5 [%]; Monoclinic; P21/m
Na <sub>33</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; Sodium Vanadium Oxide; Bannermanite, syn; SQ: 4 [%]; Monoclinic; A2/m

Obr. 4.7: Složení vzorku číslo 1



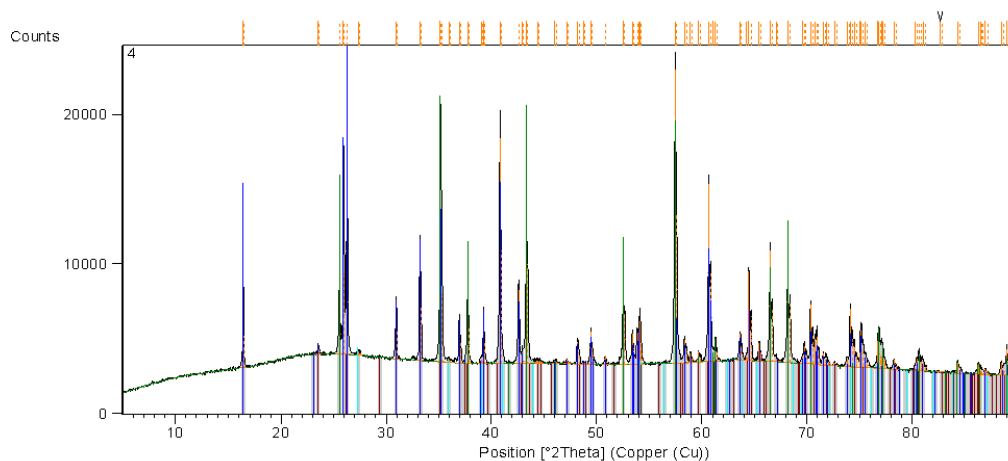
Peak List
Fe <sub>73</sub> Mg <sub>29</sub> Al <sub>11</sub> 81 O <sub>4</sub> ; Iron Magnesium Aluminum Oxide; Hercynite, magnesian, syn; SQ: 5 [%]; Cubic; Fd-3m
Al <sub>4</sub> 54 Si <sub>1</sub> 46 O <sub>9</sub> 73; Aluminum Silicon Oxide; Mullite, syn; SQ: 11 [%]; Orthorhombic; Pbam
Na ( Al Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ); Sodium Aluminum Silicate; Albite; SQ: 12 [%]; Anorthic; C-1
Na <sub>1</sub> 2 ( V <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ); Sodium Vanadium Oxide; SQ: 3 [%]; Monoclinic; P21/m
SiO <sub>2</sub> ; Silicon Oxide; SQ: 1 [%]; Tetragonal; P41212
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Aluminum Oxide; SQ: 68 [%]; Rhombohedral; R-3c

Obr. 4.8: Složení vzorku číslo 2



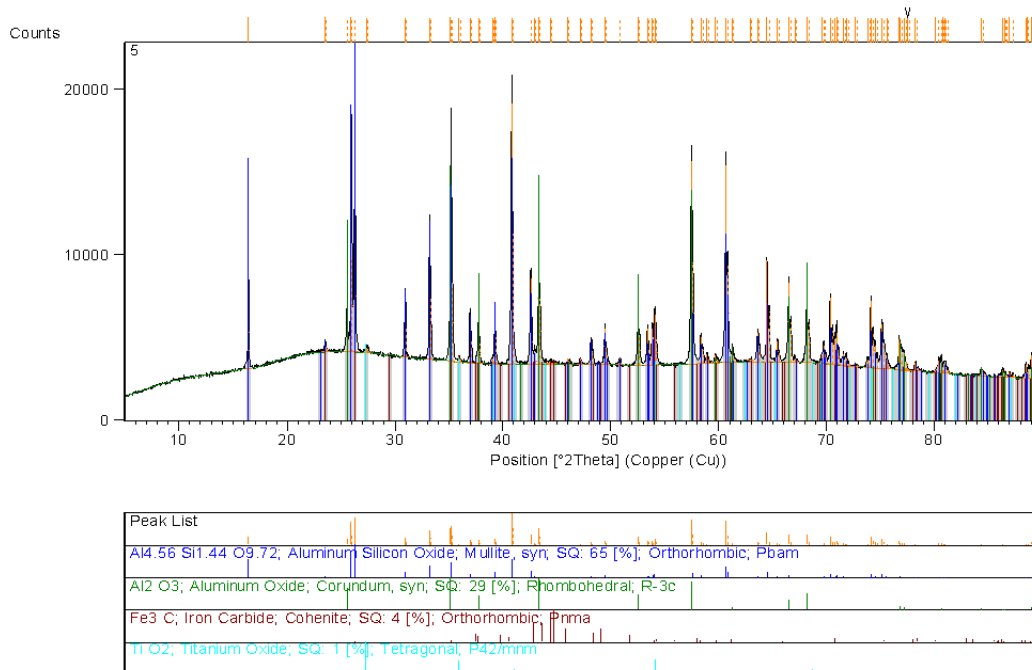
Phase	Chemical Formula	Weight %	Crystal System	Space Group
Al4.56Si1.44O9.72	Aluminum Silicon Oxide, Mullite, syn	60 [%]	Orthorhombic	Pbam
Al2O3	Aluminum Oxide	37 [%]	Rhombohedral	R-3c
Fe3C	Iron Carbide, Cohenite	3 [%]	Orthorhombic	Pnma
TiO2	Titanium Oxide	1 [%]	Tetragonal	P42/mnm

**Obr. 4.9:** Složení vzorku číslo 3

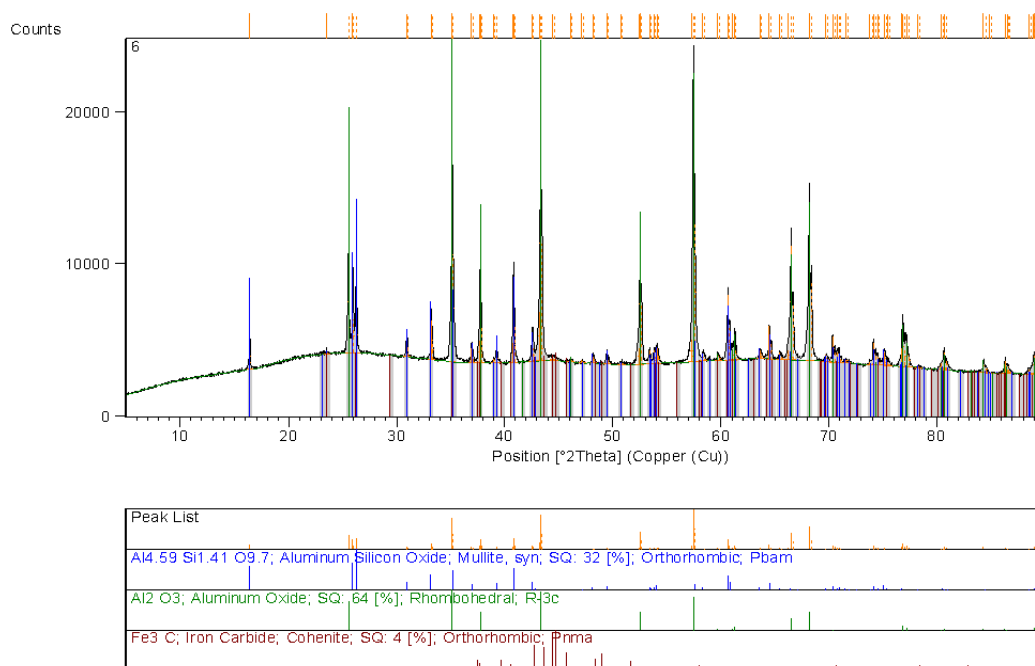


Phase	Chemical Formula	Weight %	Crystal System	Space Group
Al4.56Si1.44O9.72	Aluminum Silicon Oxide, Mullite, syn	57 [%]	Orthorhombic	Pbam
Al2O3	Aluminum Oxide, Corundum	38 [%]	Rhombohedral	R-3c
Fe3C	Iron Carbide, Cohenite	3 [%]	Orthorhombic	Pnma
TiO2	Titanium Oxide	1 [%]	Tetragonal	P42/mnm

**Obr. 4.10:** Složení vzorku číslo 4

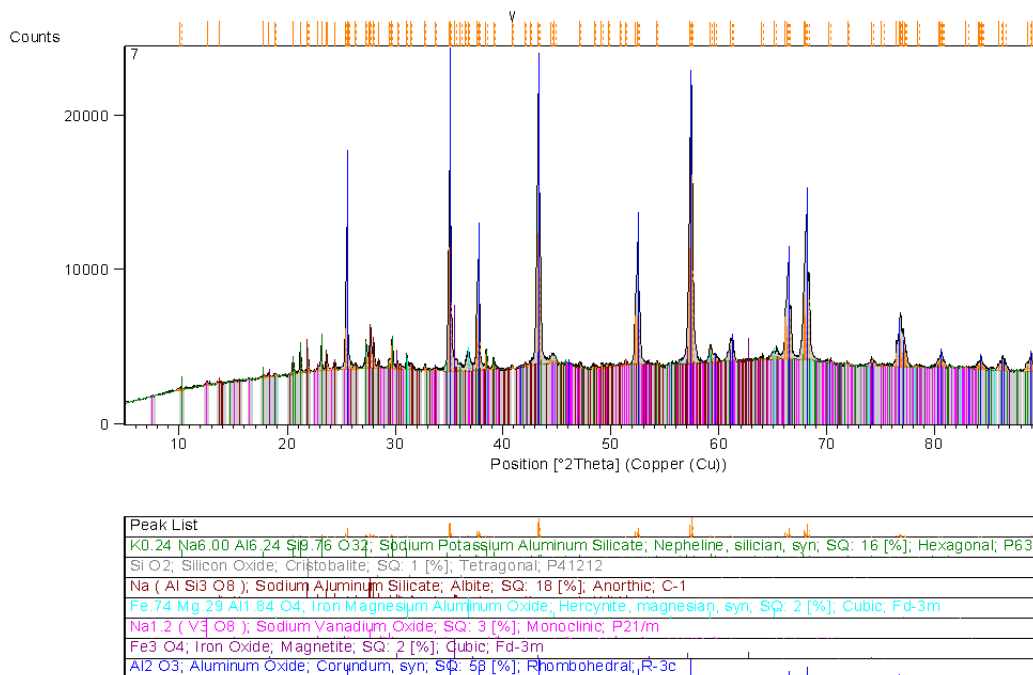


**Obr. 4.11:** Složení vzorku číslo 5



**Obr. 4.12:** Složení vzorku číslo 6

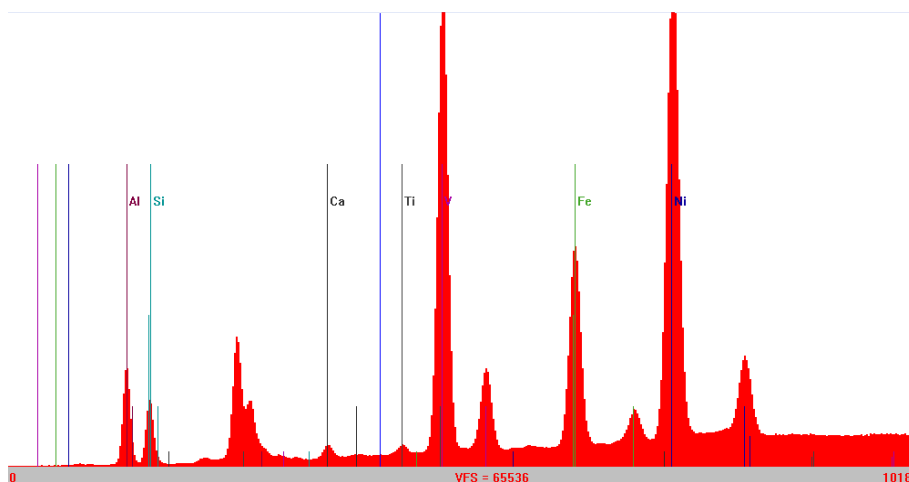




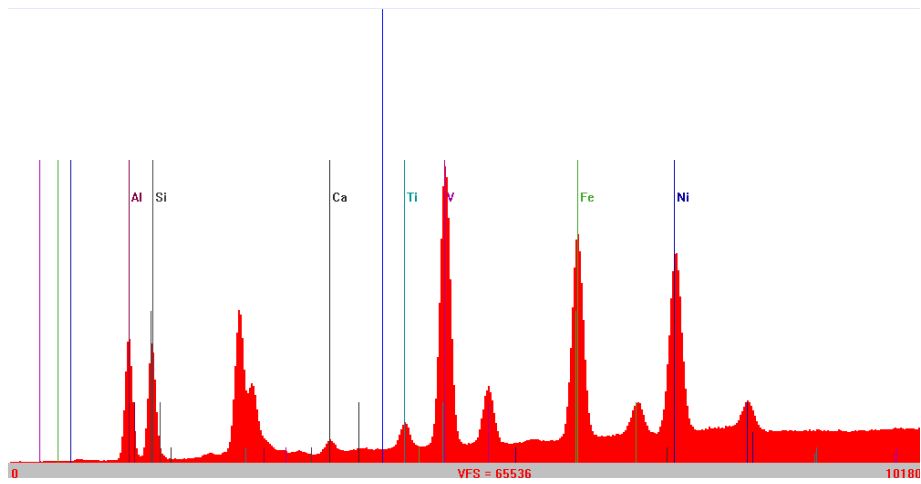
**Obr. 4.13:** Složení vzorku číslo 7

### 4.3 Rentgenová fluorescenční analýza

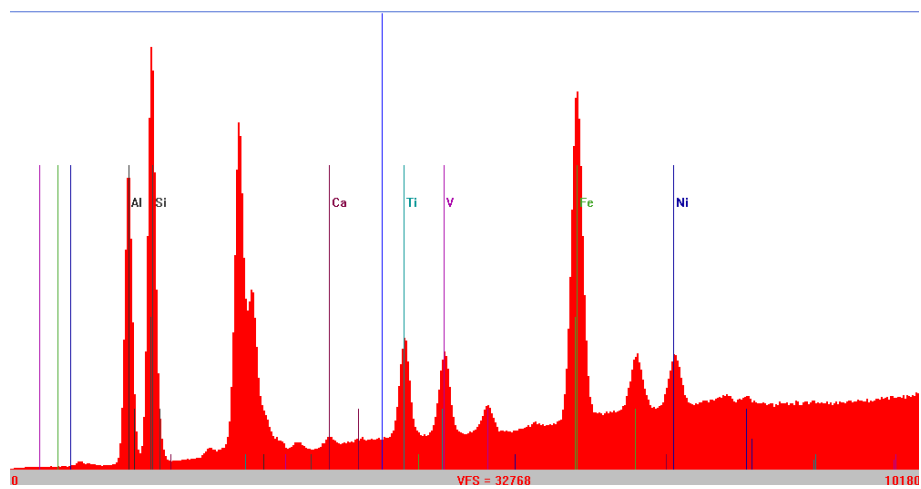
Výsledky rentgenové fluorescenční analýzy ve shodě s předchozím potvrzují pokles koncentrace vanadu v hlubších vrstvách tvarovky, naznačují však, že vedle alkálií, vanadu a železa je vyzdívka vystavena působení, ve zpracovávané surovině obsaženému, niklu. Protože se jej však nepodařilo identifikovat pomocí XRD, dá se předpokládat, že je rozpuštěný ve skelné fázi nebo mnohem pravděpodobněji tvoří tuhý roztok s FeS.



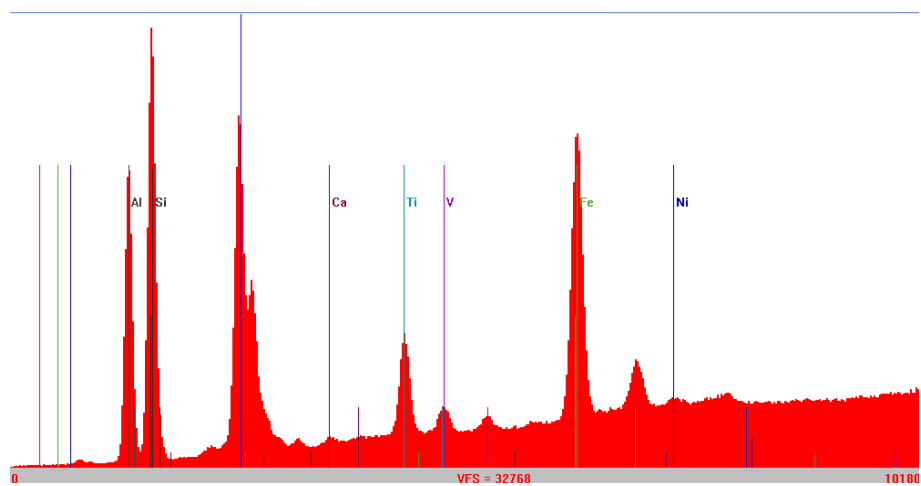
**Obr. 4.14:** Vzorek číslo 1



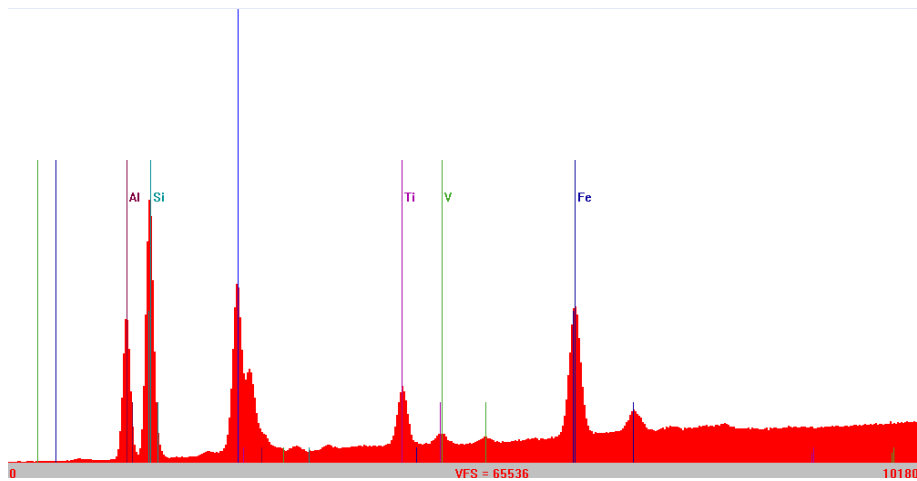
*Obr. 4.15: Vzorek číslo 2*



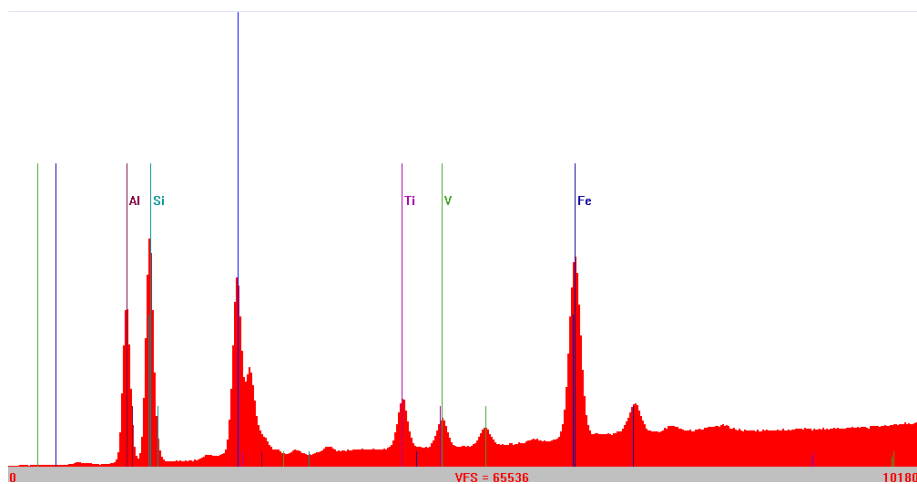
*Obr. 4.16: Vzorek číslo 3*



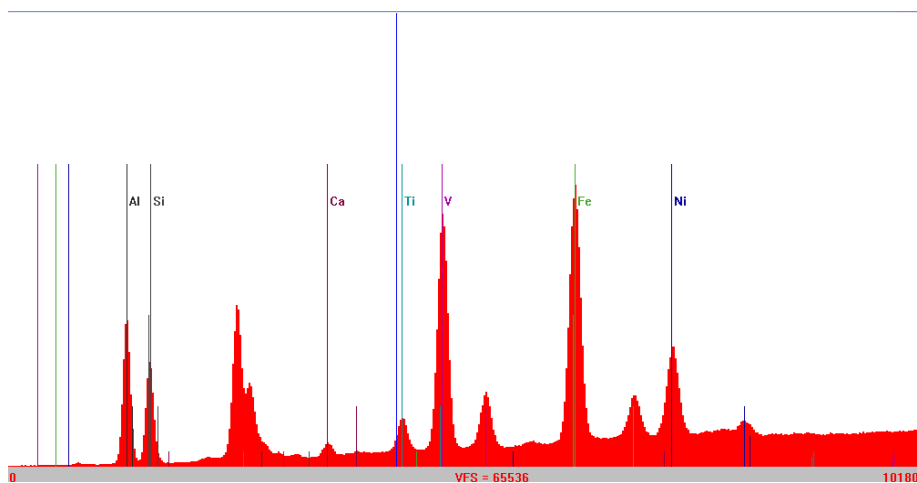
*Obr. 4.17: Vzorek číslo 4*



*Obr. 4.18: Vzorek číslo 5*



*Obr. 4.19: Vzorek číslo 6*

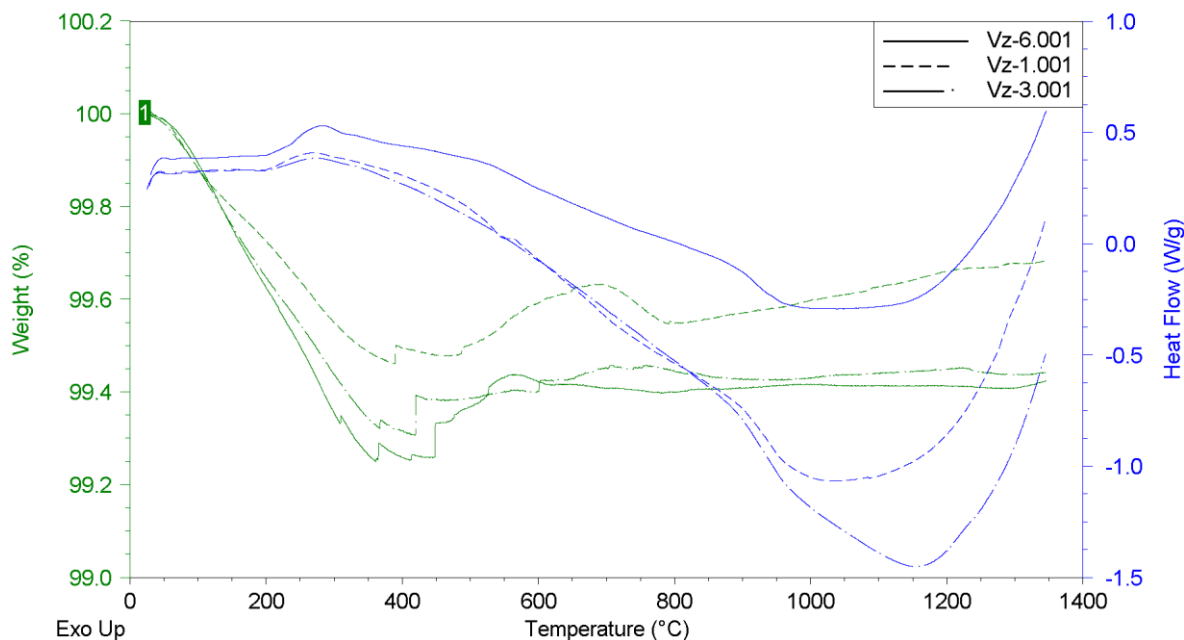


*Obr. 4.20: Vzorek číslo 7*

NiS zvyšuje množství kapalné fáze tvorbou eutektické taveniny, které se v tomto systému mohou tvořit již při 910 °C.

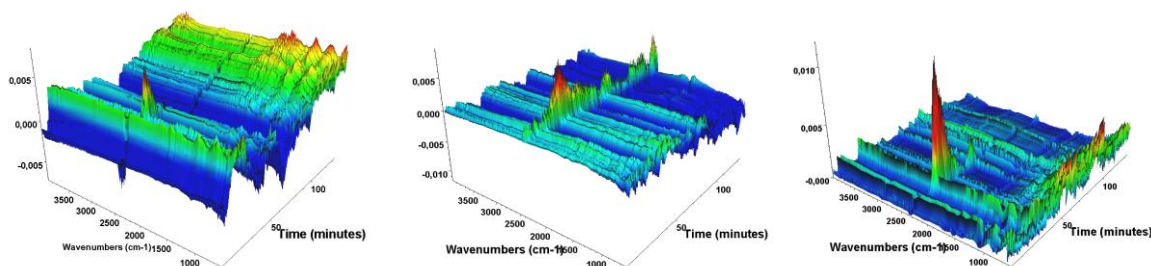
#### 4.4 Simultánní TG-DTA a EGA

TG-DTA analýza vzorků 1, 3 a 6 je na Obr. 4.21. V rozmezí teploty 200 až 400 °C dochází k vyhořívání uhlíku obsaženého ve střeptu usazeného, který se na infračerveném spektru záznamu EGA projeví pásy oxidu uhličitého, úbytek hmotnosti vzorku způsobený vyhoříváním nepřevyšuje 1 %. Nejvyšší intenzita vývoje CO<sub>2</sub>, přibližně dvojnásobná byla naměřena u vzorku 6.



**Obr.4.21:** DTA vzorků 1,3 a 6

Od teploty 500 °C dochází k rozkladu magnetitu. Oxidace se projeví nárůstem hmotnosti vzorku v řádu desetin procenta.



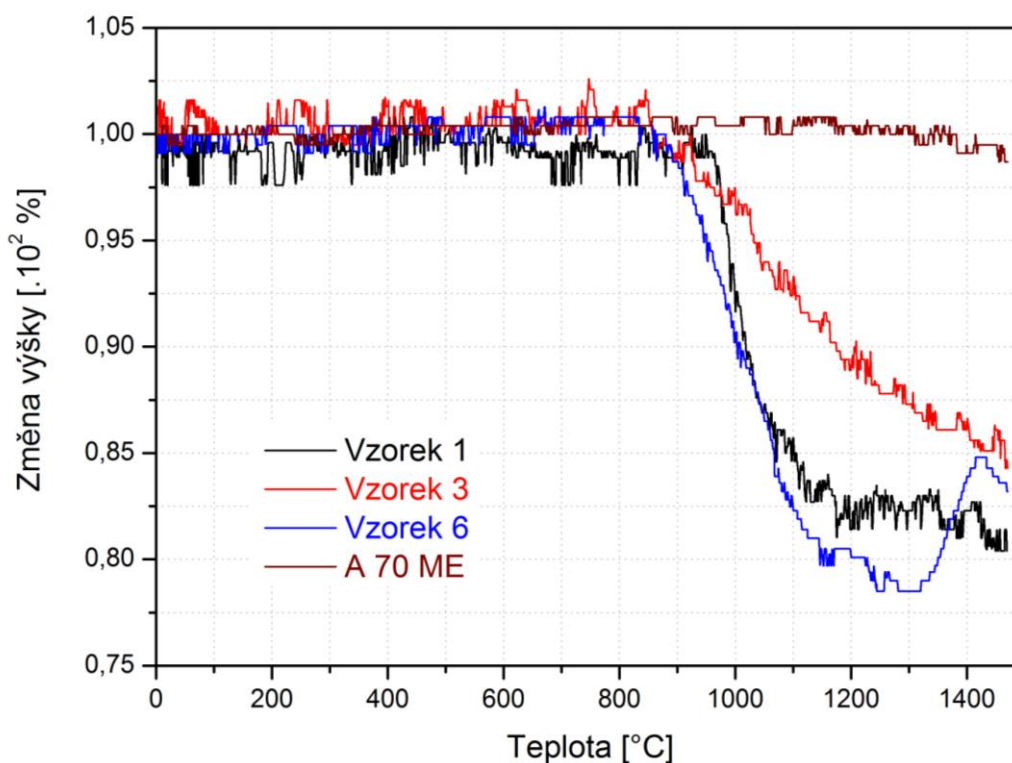
**Obr.4.22:** EGA vzorků 1,3 a 6

Od teploty 900 °C se objevuje široký endotermní pík indikující tvorbu taveniny. Teplota maxima tohoto píku je ve shodě s výsledky žárové mikroskopie (viz. Kapitola 4.5) nejvyšší u vzorku číslo 3.

Analýza koroze zasaženého materiálu tvarovky A 70 ME nebyla provedena, neboť základní složení mullit a korund neprodělává žádné modifikační změny až do teploty tání a její chování je v zásadě shodné s referenčním vzorkem DTA.

## 4.5 Žárová mikroskopie

Žárově-mikroskopická analýza vzorku materiálů pocházejícího z obou okrajů (vzorek 1 a 6), střední části tvarovky (vzorek 3) a čistého materiálů (A 70 ME) je na Obr. 4.23. Nejnižší teplotu počátku slinování má vzorek 3 a to i přesto, že je zde obsah korozních produktů nejnižší. Naopak vzorky 1 a 6 mají v uvedeném pořadí teplotu počátku slinování vyšší o 165 a 50 °C. Průběh slinování je zde však mnohem rychlejší a tvoří se velké množství taveniny, které se projeví zaoblením hran zkušebního tělíska, tj. bodem deformace. U těchto vzorků tak nedochází k pomalému slinutí, které se na materiálu projeví jako dodatečná délková změna, ale k rychlému selhání po roztavení křemičité fáze a živců.



**Obr.4.23:** Průběh žárově-mikroskopické analýzy u vzorků 1,3,6 a čistého materiálu

Přehled definovaných teplotních bodů uvádí Tab. 4.3. Z výsledků ŽM lze usoudit, že povrchová vrstva korozních produktů (z pracovní strany vyzdívky, tzv. „hot face“) taje inkongruentně a tvoří se značné množství taveniny, zatímco hlubší vrstvy slinují bez výrazných deformací. Povrchové vrstvy tvarovky, které byly původně orientované k záložní vyzdívce, vykazují průběh typický pro větší obsah skelné fáze (Tab. 7.1 a Tab. 7.2)

**Tab. 4.3:** Porovnání definovaných teplotních bodů.

Vzorek materiálu z vrstvy	Teplota [°C]					
	Počátku smršťování	Počátku slinování	Konce slinování	Počátku deformace	Slinování	Deformace (měknutí)
1	---	965	---	---	975	1355
3	---	850	---	---	900	---
6	810	900	1315	1425	925	1275
A 70 ME	1175	---	---	---	---	---
Stanovení	Z křivky ŽMK				Obrazový záznam	

Tepelná vodivost materiálu je tak výrazně snížena, vzhledem k žárovzdornosti, která klesá ze 178 pod 100. Porovnáním s výsledky DTA (Obr. 4.21) plyne, že slinování probíhá za účasti kapalné fáze.

## 4.6 Kritéria hutnosti

Přehled výsledků stanovení podává Tab. 4.4. Porovnáním s hodnotami pro korozi nezasážený vzorek (Tab. 3.1), plyne, že objemová hmotnost vzorku se nezměnila, klesla však zdánlivá porozita vzorku. Z toho plyne, že se v průběhu korozního procesu zvyšuje podíl uzavřené porozity a materiál je tak lépe slinutý. Tento fakt potvrzují výsledky ze stanovení tepelné vodivosti.

**Tab. 4.4:** Kritéria hutnosti zkorodovaného a čistého materiálů.

	Korozi pozměněný materiál	A 70 ME
objemová hmotnost (OH) [kg/m <sup>3</sup> ]	2600	2600
nasákavost (N) [%]	3,89	-
zdánlivá hustota (ZH) [kg/m <sup>3</sup> ]	2780	-
zdánlivá porozita (PZ) [%]	14,3	17

## 4.7 Tepelná vodivost

Přehled výsledků měření udává Tab. 4.5. Z výsledků je patrné, že vzniklá vrstva korozních produktů výrazným způsobem snižuje tepelnou vodivost materiálu. Nejmenší hodnota tepelné vodivosti byla naměřená u horního okraje materiálů tvarovky, což jest část, která je v přímém kontaktu s prostředím panujícím v reaktoru, a je tím pádem nejvíce ovlivňována vznikajícími korozními produkty. S poklesem množství korozních produktů se tepelná vodivost nepatrně zvyšuje.

K výraznému zhoršení tepelně vodivostních vlastností zkorodovaného materiálů přispívá vzniklá skelná fáze obsahující bubliny, což na druhou stranu do jisté míry pozitivně působí na snížení rychlosti vzniku dalších korozivních produktů.

Dále dochází k růstu stupně slinutí a poklesu otevřené porozity.

**Tab. 4.5:** Tepelné vodivosti korozi pozměněného a čistého materiálu tvarovky

Vzorek materiálu	Horní okraj	Střední část	Dolní okraj	A 70 ME
Tepelná vodivost [W/m.K]	1,1	1,7	2,4	3,2

## 5. ZÁVĚR

Původní tvarovka obsahuje dle informací uvedených výrobcem 75 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tab. 3.1), což dle fázového diagramu odpovídá rovnovážnému složení 83 % mullitu a 17 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Složení korozního produktu (Tab. 4.2) ukazuje, že množství mullitu je v důsledku korozního procesu značně sníženo, zejména pak v povrchových vrstvách tvarovky. Obsah korundu naopak vzrůstá. Korozí tedy zahajuje inkongruentní rozpouštění mullitu, jehož důsledkem vzniká viskózní živcová tavenina a korund. Dochází tak k značné alkalické korozí tvarovky.

Takto vzniklá živcová tavenina, vzhledem k rozdílným koeficientům tepelné roztažnosti způsobuje vznik difuzní bariéry, která v kombinaci s vysokou porovitostí korozivní vrstvy může způsobit odpadnutí této vrstvy, což má za následek odhalení nového povrchu na kterém může korozí dále probíhat. Živce zde působí jako tavivo snižující žárovzdornost z původních 178 na 100.

Povrchové vrstvy tvarovky rovněž obsahují crystobalit jehož přítomnost je možné vysvětlit odmísením křemičité taveniny, ze které může při ochlazení vykristalizovat.

Proces korozí dále zintenzivňují redukční podmínky, které s kovy rozpuštěnými v surovině, jejichž mocnoství závisí na parciálním tlaku kyslíku, zejména železo a vanad, vytváří nízkotající eutektika, snižující tepelnou stabilitu vyzdívky. Dokladem redukčních podmínek je přítomnost hercynitu,  $\text{Fe}_3\text{C}$  ve formě cohenitu a volného uhlíku, který je ve střepu vyloučen Boudoarovou reakcí. Tento fakt dokládají výsledky ze simultánní TG-DTA a EDA (Obr. 4.21 a Obr. 4.22).

Na průběhu korozí se podílí také sloučeniny síry, které zpracovávaná surovina obsahuje. Vzniklý sulfan ve vyzdívce reaguje se železem a niklem a vytváří sulfidy.

Vanad se zakoncentrovává v povrchových vrstvách tvarovky, kde krystalizuje ve formě bannermanitu. Směrem do objemu obsah vanadu klesá a tím také zastoupení jeho hlavního zdroje bannermanitu a roste množství železa a snižuje se koncentrace niklu.

Z žárově-mikroskopické analýzy je patrné, že se výrazně liší teploty slinování čistého materiálu a korozí zasažené tvarovky. Teploty slinování zkorodovaného vyzdívky vykazují rozdílné hodnoty podle místa odběru. Nejnižší teplotu počátku slinování má vzorek odebraný ze střední části a to i přesto, že je zde obsah korozních produktů nejnižší. Naopak vzorky z okrajových částí mají teplotu počátku slinování vyšší. Průběh slinování je zde však mnohem rychlejší a tvoří se velké množství taveniny, jak dokazuje obrazový záznam z žárově-mikroskopické analýzy umístěný v příloze (Tab. 7.2).

Výsledky ze stanovení tepelné vodivosti a kritérií hutnosti naznačují, že na částech tvarovky vystavených přímému působení korozivních mechanismů dochází k vzniku velkého množství, těmito mechanismy vytvořených produktů, které velmi výrazně snižují tepelnou vodivost a nepatrně snižují zdánlivou porozitu.

Porovnáním hodnot objemových hmotností korozí pozměněného materiálu a čistého materiálu A 70 ME je patrné, že vznik korozivních produktů nemá žádný vliv na toto kritérium.

## 6. LITERATURA

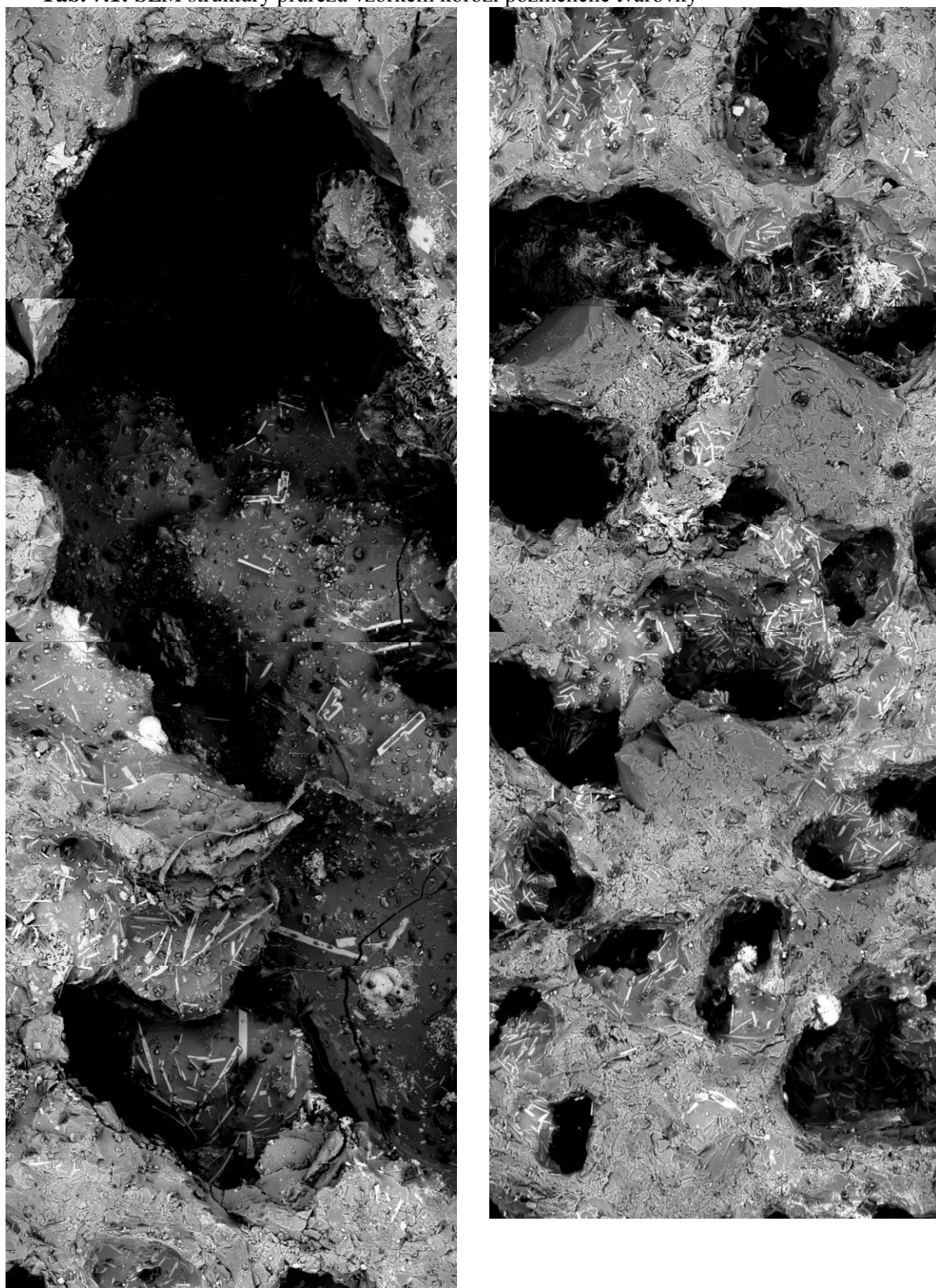
- [1] KUTZENDÖRFER, J., HANYKÝŘ, V.: *Technologie keramiky*. 2. vyd. Praha: Vega s.r.o., 2002. 287 s. ISBN 80-900860-6-3.
- [2] HLAVÁČ, J.: *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. upravené Praha: SNTL, 1988. 520 s. ISBN 04-816-88.
- [3] ŠAŠEK, J. a kolektiv: *Laboratorní metody v oboru silikátů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1981. 328 s. ISBN 04-824-81.
- [4] KUTZENDÖRFER, J.: *Koroze žárovzdorných materiálů*. 1. vyd. Praha: Silikátová společnost ČR, 1998. 34 s. ISBN 80-02-01204-6.
- [5] KALLAUNER, O.: *Chemická technologie žárnin*. 1.vyd. Praha: Technicko-vědecké vydavatelství, 1951. 272 s.
- [6] HANYKÝŘ, V., HAVRDA, J.: *Speciální technologie keramiky I*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 1991. 173 s. ISBN 80-7080-135-2
- [7] seznamcsn.unmz.cz/Detailnormy.aspx?k=52361. ÚNMZ[online]. ÚMNZ ©2013. [cit. 2013-03-15]. Dostupné z <http://seznamcsn.unmz.cz/Detailnormy.aspx?k=52361>
- [8] ILER, R.: *The chemismy of silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. 1. vyd. USA, 1979, ISBN 0-471-02404-X
- [9] ŠATAVA, V.: *Fyzikální chemie silikátů II*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1987. 207 s.
- [10] SZCZERBA, J. Chemical corrosion of basic refractories by cement kiln materials. *Ceramics International*. 2010, roč. 36, č. 6, s. 1877–1885, DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.03.019
- [11] PRIGENT, P., BOUCHETOU, M.L., POIRIER, J. Andalusite: Anamazing refractory raw materiál with excedent corrosion resistance to sodium vapours. *Ceramics International*. 2011, roč. 37, č. 7, s. 2287–2296, DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.03.024
- [12] NAKANO, J., SRIDHAR, S., BENNET, J., et. all. Interactions of refractory materials with molten gasifier slags. *International journal of hydrogen energy*. 2011, roč. 36, č. 7, s. 4595 - 4604, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.117
- [13] FERNÁNDEZ, B., ALMANZA, J.M., RODRÍGUES, J.L., et. all. Corrosion mechanisms of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  by  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and vanadium slag. *Ceramics International*. 2011, roč. 37, č. 8, S. 2973–2979, DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.05.118
- [14] BONDAR, V.V., LOPATIN, S.I., STOLYAROVA, V.L. High-Temperature Thermodynamic Properties of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  System, *Inorganic Materials*, 2005, roč. 41, č. 4, s. 362–369, DOI: 10.1007/s10789-005-0138-5

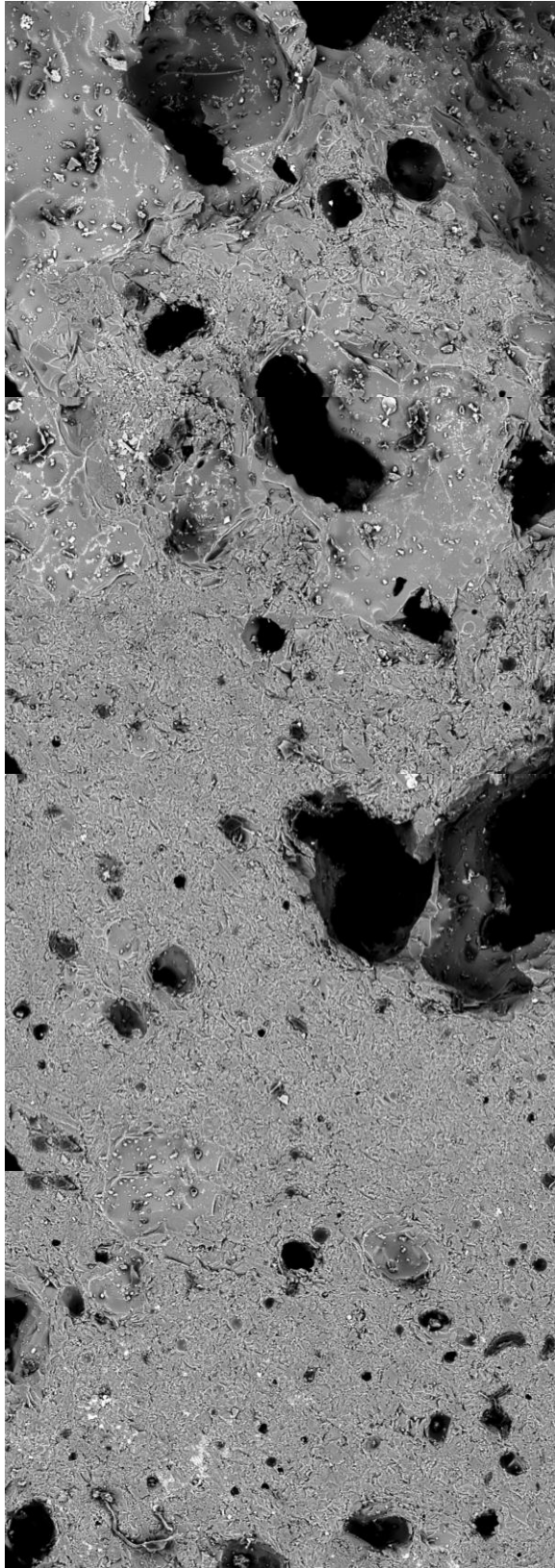
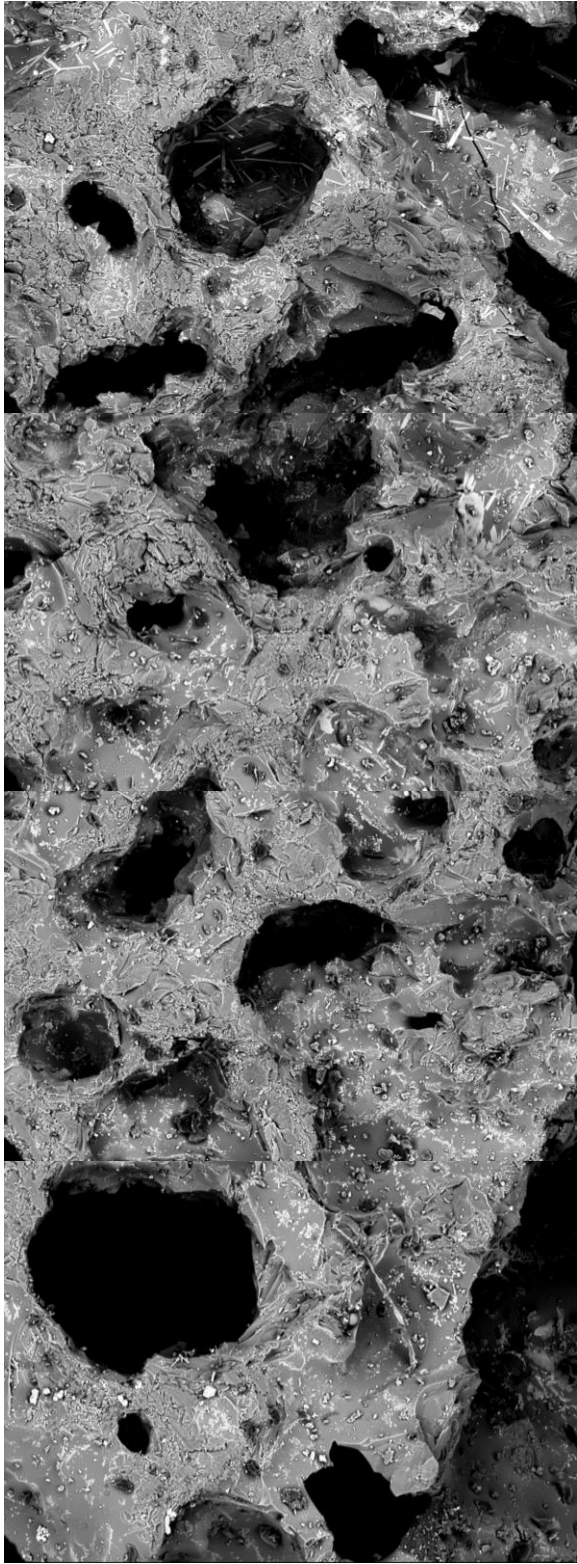


- [15] POIRIER, J., QUAFSSAOUI, F., ILDEFONSE, J.P., et. all. Analysis and interpretation of refractory microstructures in studies of corrosion mechanisms by liquid oxides. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, roč. 28, č. 8, s. 1557–1568, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.10.012
- [16] HIRATA, T., AKIYAMA, K., YAMAMOTO, H. Corrosion resistance of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ceramics by molten sodium sulphate–vanadiumpentoxide. *Journal of Materials Science*. 2001, roč. 36, č. 24, s. 5927 – 5934, DOI: 10.1023/A:1012941129678
- [17] HEMBERGER, Y., BERTHOLT, CH., NICKEL, K.G. Wetting and corrosion of yttria stabilized zirconia by molten slags. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012, roč. 32, č. 11, s. 2859–2866, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.005
- [18] LAVRENKO, V.O., PANASYUK, A.D., GRIGOREV, O.M., et. all. High-temperature oxidation of ZrB<sub>2</sub>-SiC and ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrSi<sub>2</sub> ceramics up to 1700 °C in air. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2012, roč. 51, č. 3-4, s. 217–221, DOI:10.1007/s11106-012-9420-7
- [19] LULEVANOV, S.V., NARTSEV, V.M., DOROGANOV, V.A., et. all. Aspects of the corrosion of refractories in structured aggressive media. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2012, roč. 53, č. 4, s. 226–228, DOI:10.1007/s11148-012-9510-6
- [20] RICHARD, T., POIRIER, J., REVERTE, C., et. all. Corrosion of ceramics for vinasse gasification in supercritical water. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012, roč. 32, č. 10, s. 2219–2233, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.007
- [21] PRIGENT, P., BOUCHETOU, M.L., POIRIER, J., et. all. Corrosion of oxide bonded silicon carbide refractories by molten salts in solid waste-to-energy facilities. *Ceramics International*. 2012, roč. 38, č. 7, s. 5643–5649, DOI:10.1016/j.ceramint.2012.04.007
- [22] MITHUN, N., SANDIPAN, S., BANERJEE, K., et. all. Densification behavior and properties of alumina–chrome ceramics: Effect of TiO<sub>2</sub>. *Ceramics International*. 2013, roč. 39, č. 1, s. 227–232, DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.06.013
- [23] STJERNBERG, J., OLIVAS-OGAZ, M.A., ANTTI, M.L., et. all. Laboratory scale study of the degradation of mullite/corundum refractories by reaction with alkali-doped deposit materials. *Ceramics International*. 2013, roč. 39, č. 1, s. 791- 800, DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.06.094
- [24] MEDVEDOVSKI, E. Influence of corrosion and mechanical loads on advanced ceramic components. *Ceramics International*. 2013, roč. 39, č. 3, s. 2723-2741, DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.09.040
- [25] TIAN, B., KITA, H., HYUGA, H., et. all. Join in of B<sub>4</sub>C by Al–Si infiltrated TiC tape: Effect of Sicon tent on joint microstructure and corrosion resistance. *Materials Science and Engineering*. 2012, roč. 539, s. 238-242, DOI: 10.1016/j.msea.2012.01.088
- [26] CEYLANTEKIN, R., AKSEL, C. Improvements on corrosion behaviours of MgO-spinel composite refractories by addition of ZrSiO<sub>4</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012, roč. 32, č. 3, s. 727-736, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.005

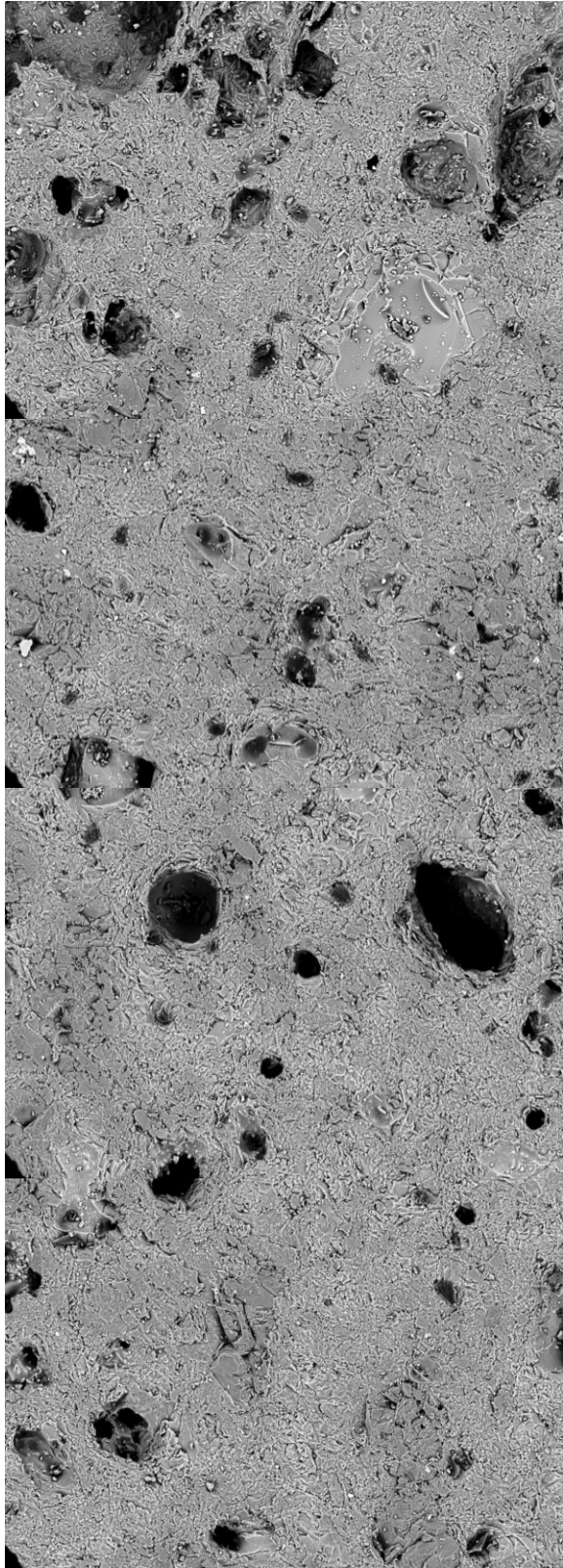
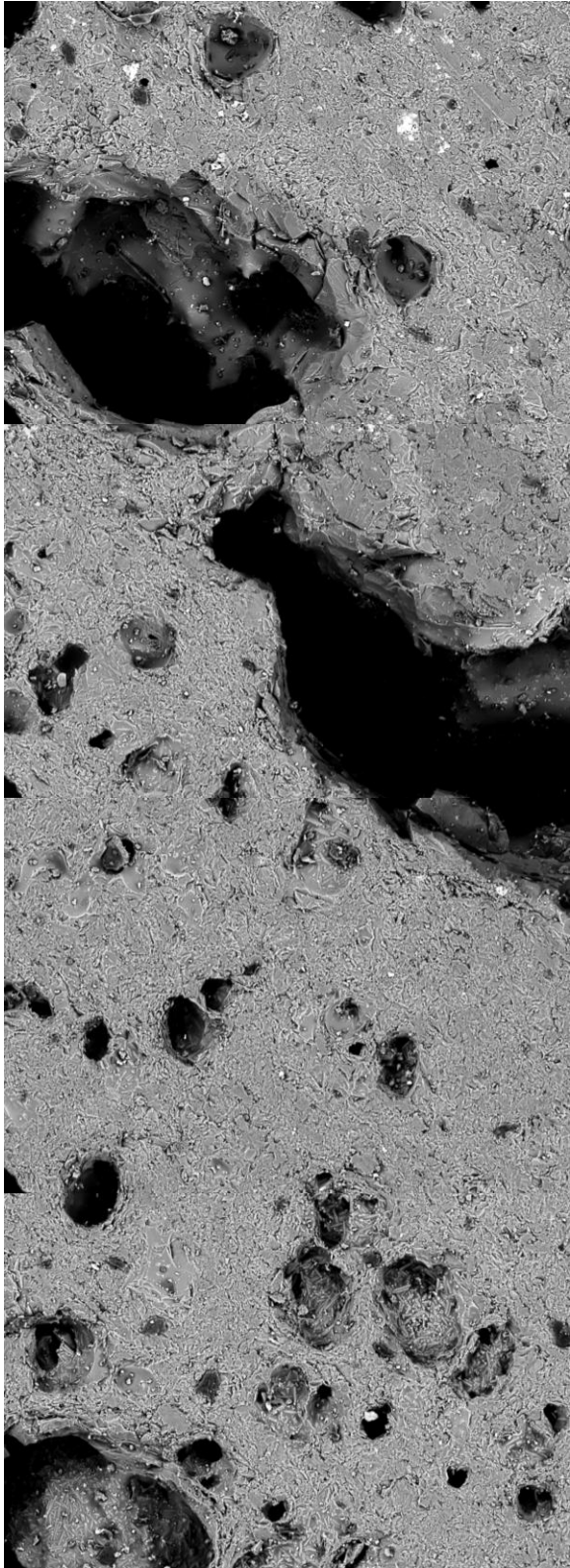
## 7. PŘÍLOHY

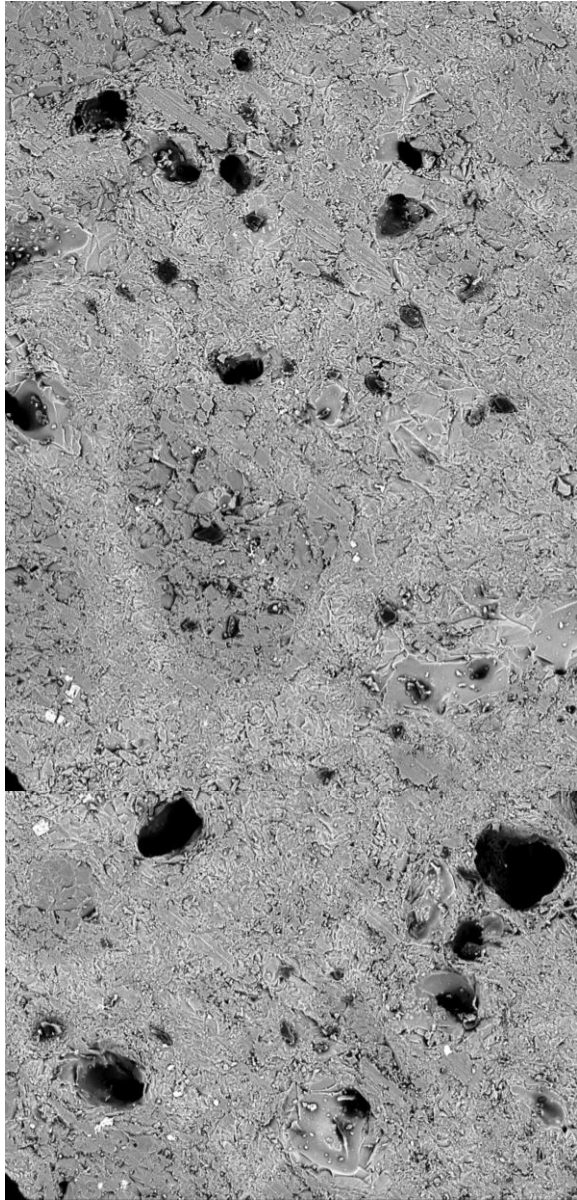
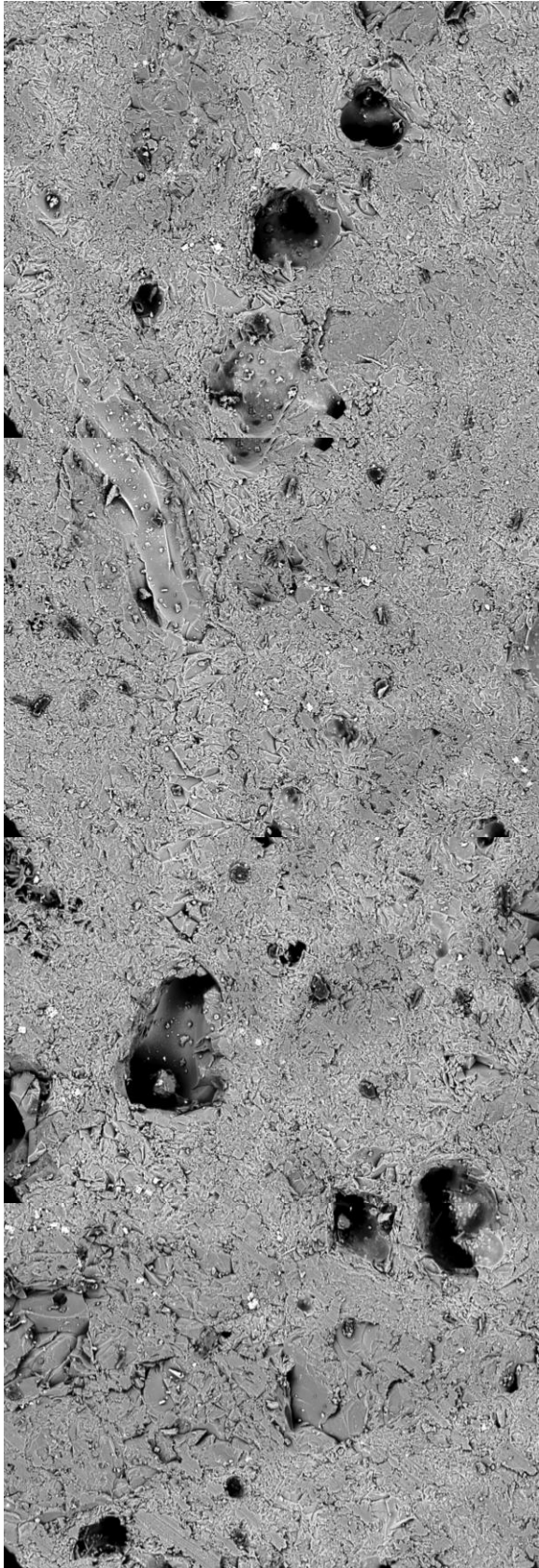
**Tab. 7.1:** SEM struktury průřezu vzorkem korozi pozměněné tvarovky





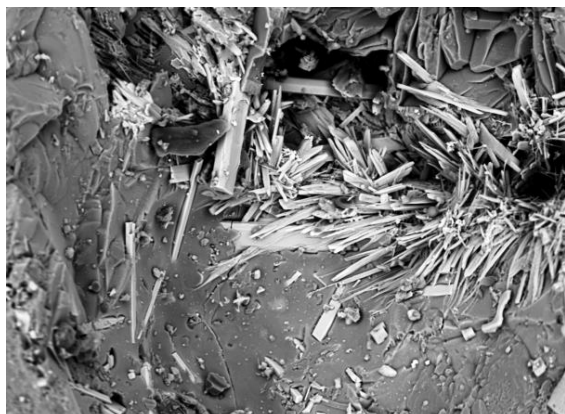




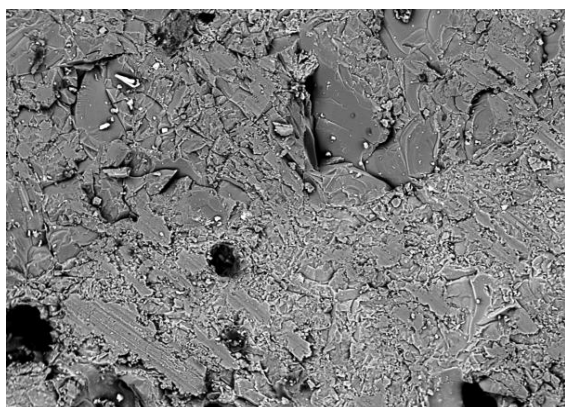


**Tab. 7.2:** Obrazový záznam žárově-mikroskopického stanovení

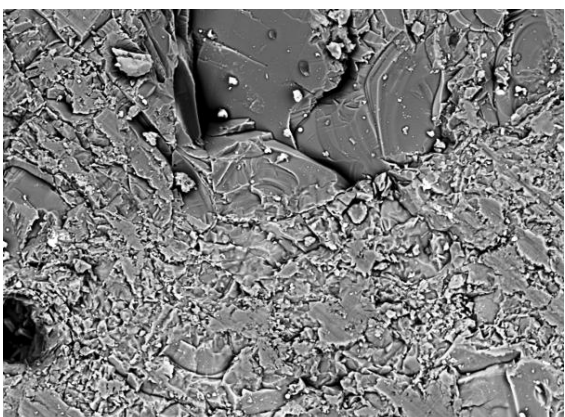
Vzorek 1	Vzorek 3	Vzorek 6
Teplota počátku deformace	Teplota slinování	Teplota deformace (měknutí)



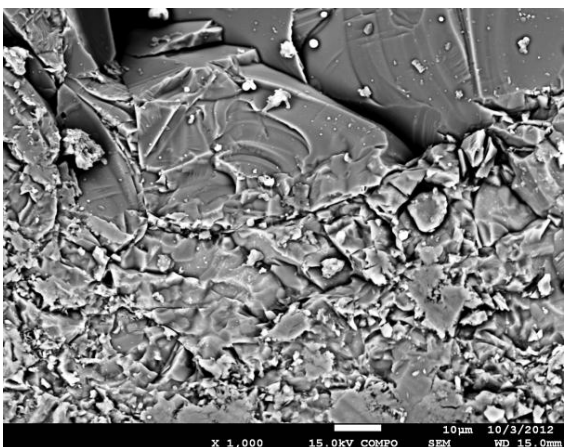
Vrstva korozivních produktů. V dutinách jsou patrné jehlicovité krystaly bannermanitu.



SEM oblasti pro prvkovou analýzu.



Rozhraní mezi vrstvou korozivních produktů a vrstvou tvarovky



Rozhraní – detail zobrazující prasklinu procházející rozhraním mezi vrstvou korozivních produktů a materiálem tvarovky, která vznikne důsledkem rozdílu v koeficientech teplotní roztažnosti. Při teplotním šoku nebo namáháním rozdílem teplot při odstávce reaktoru hrozí nebezpečí odpadnutí vrstvy.