

Stanisław PAWŁOWSKI
Stanisław SERKOWSKI

Instytut Inżynierii Materiałowej
Politechniki Śląskiej

WŁASNOŚCI CERAMIKI OGNIOTRWAŁEJ ZBROJONEJ WŁÓKNAMI STALOWYMI

Streszczenie. Praca dotyczy zastosowania krótkich odcinków drutów stalowych do zbrojenia ceramiki ogniotrwałej. Przedstawiono dwie koncepcje technologiczne: zbrojenie betonów ogniotrwałych włóknem ze stali żarowytrzymałej, zbrojenie niewypalanych materiałów zasadowych drutami stali konstrukcyjnej. W pierwszym przypadku korzystny wpływ zbrojenia ograniczony jest temperaturą mięknięcia stali, w drugim chemiczne oddziaływanie zbrojenia i bogatej w MgO osnowy przekształca zbrojenie metaliczne w ceramiczne, włókniste formy magnezjo-ferrytu. W obydwu wersjach zabieg zbrojenia podwyższa odporność tworzywa na wstrząsy cieplne i podwyższa własności mechaniczne w całym zakresie temperatur stosowania.

1. Wprowadzenie

Jedną z metod podwyższenia wytrzymałości i odporności na zmiany temperatury jest wprowadzenie do ceramicznej osnowy włókien zbrojących. Jakkolwiek typowe dla ceramiki ogniotrwałej: kilkunastoprocentowa porowatość i szeroki przedział wielkości ziarn, uniemożliwiają uzyskanie takich efektów zabiegu zbrojenia, jakie są osiągane w typowych kompozytach ceramika - metal, to i w tym przypadku możliwe jest uzyskanie znaczącej poprawy, szczególnie w zakresie tak ważnej dla materiałów ogniotrwałych odporności na nagłe zmiany temperatury.

Przedmiotem badań były dwa typy materiałów ogniotrwałych: beton ogniotrwały z wypełniaczem szamotowym oraz niewypalane tworzywo magnezjowe.

2. Beton ogniotrwały zbrojony włóknami stalowymi

W badaniach stosowano beton typu BOS-130 i jako włókna zbrojące 25 mm odcinki drutu ze stali H25J5 o średnicy 0,2 mm w ilości od 0 do 1,5 % obj.

Próbki do badań przygotowano metodą odlewania do form z wibracyjnym zagęszczaniem tworzywa.

Przedmiotem badań były te własności, które w istotny sposób wpływają na kształtowanie odporności ceramiki na wstrząsy termiczne.

Tablica 1

Wpływ zbrojenia na wytrzymałość na zginanie, moduł sprężystości i współczynnik Poissona niewypalonego betonu ogniotrwałego

Udział włókien [% obj.]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Moduł sprężystości* [GPa]	Liczba Poissona#
0	12,3	0,24	0,28
0,5	16,8	0,31	0,17
1,0	24,1	0,34	0,17
1,5	27,6	0,35	0,16

* oznaczono z wykresu obciążenie-odkształcenie przy zginaniu

oznaczono metodą rezonansową

Wprowadzenie do betonu ogniotrwałego przypadkowo zorientowanych odcinków drutu stalowego korzystnie wpływa zarówno na wytrzymałość mechaniczną na zginanie, jak i na podwyższenie modułu sprężystości, a w szczególności sposób zbrojenia to wpływa na wartość liczby Poissona - tablica 1.

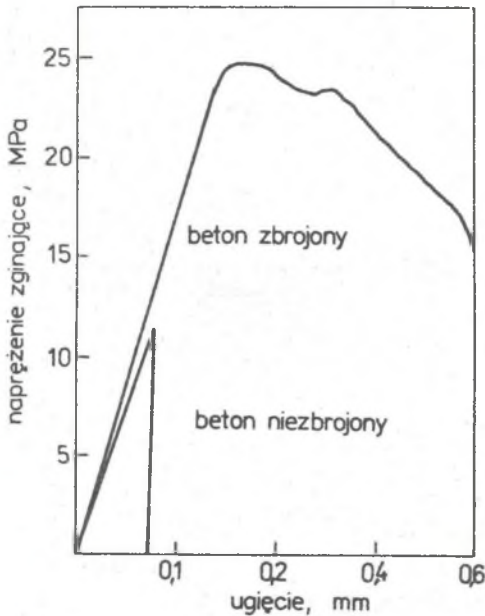
Wpływ ten uwidacznia się zarówno w ilościowym, jak i w jakościowym aspekcie w zmianie przebiegu trójpunktowego zginania - rys.1. Beton zbrojony 1% dodatkiem włókien stalowych zupełnie traci typową dla ceramiki kruchość, co wskazuje na znaczny wzrost efektywnej energii pęknięcia jako rezultat obecności metalicznego (plastycznego) zbrojenia.

Przewidywania te potwierdzają w pełni wyniki pomiarów efektywnej energii pęknięcia metodą Nakayamy [1], przeprowadzonych na beleczkach o wymiarach 40x40x160 mm - tablica 2.

Wprowadzenie do betonu 1% objętościowego krótkich odcinków drutu stalowego powoduje 30-krotne podwyższenie efektywnej energii pęknięcia. Tak silny wzrost pęknięcia energii uzyskuje się dzięki niezbyt mocnemu połączeniu włókien zbrojących z ceramiczną osnową. Zniszczenie takiej struktury kompozytowej wiąże się z zużyciem dużej ilości energii na proces wyciągania włókien z osnowy [2]. Z tego też względu najkorzystniejsze efekty uzyskuje się stosując możliwie cienkie włókna. Ten sam efekt można więc osiągnąć przy znacznie mniejszym objętościowo dodatku włókien stalowych, gdyby zredukowano ich średnice. Doświadczalna weryfikacja tego wniosku była niemożliwa z uwagi na niedostępność drutu o mniejszej średnicy.

Spodziewany na podstawie uzyskanych wyników znaczny wzrost odporności na nagłe zmiany temperatury potwierdziły wyniki badań tej odporności

metodą tzw. testu pierścieniowego [3].



Rys. 1 Przebieg zniszczenia przy zginaniu betonu bez dodatku włókien zbrojących i 1% ich dodatkiem

dla danej stali, z której wykonany jest drut zbrojący, możliwe jest eksploataowanie betonu nim zbrojonego, z zachowaniem wszystkich korzystnych cech zbrojonego tworzywa.

Na rys. 3 przedstawiono wpływ temperatury na wytrzymałość betonu zbrojonego i niezbrojonego.

Ze wzrostem temperatury zmniejsza się różnica między wytrzymałością betonu zbrojonego i niezbrojonego. W maksymalnej temperaturze pracy efekt wzmacniający jest już pominalnie mały, ale w temperaturach niższych jest znaczący. Szczególnie ważne dla praktycznego wykorzystania jest podwyższenie wytrzymałości na zginanie w zakresie średnich temperatur - 500 - 1000°C - w których betony zamieniają wiązania hydrauliczne na tworzące się w miarę temperatury wiązania ceramiczne.

Wprowadzenie do betonu przypadkowo zorientowanych odcinków drutów stalowych nie może mieć bardzo silnego wpływu na wzrost własności mechanicznych i jest to efekt towarzyszący, świadczący o tym, że zbrojenie zachowuje swój wpływ do najwyższych temperatur, do jakich możliwe jest jego stosowanie z uwzględnieniem typu stopu.

Test ten polega na pomiarze szybkości propagacji pęknięć w próbce w kształcie pierścienia, w wyniku silnego gradientu temperatury - rys. 2.

Próbka betonu niezbrojonego pęka na wskroś już po dwóch cyklach ogrzewania jej wnętrza do temperatury 1300°C.

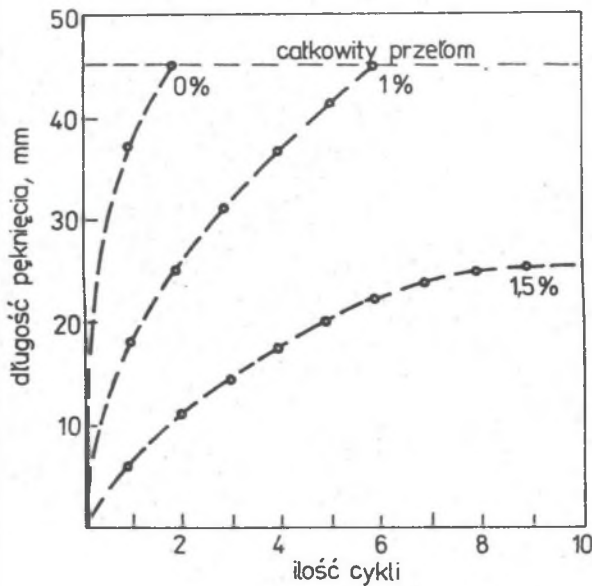
Przełom termiczny w betonie zbrojonym powiększa się ze znacznie mniejszą szybkością i jego propagacja zostaje zahamowana po 8 cyklach na głębokości równej w przybliżeniu połowie grubości badanego pierścienia.

Cykliczne ogrzewanie zbrojonego betonu nie wpłynęło na osłabienie funkcji zbrojenia. Do temperatury dopuszczalnej

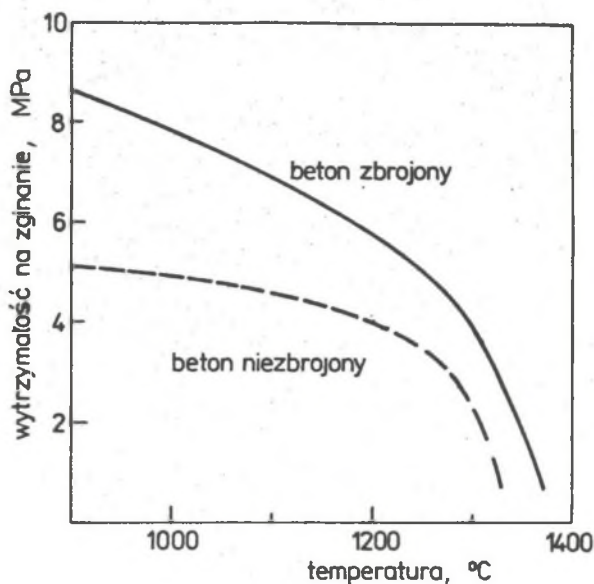
Tablica 2

Wpływ zbrojenia na efektywną energię pęknięcia betonu ogniotrwałego

Udział zbrojenia [% obj.]	Głębokość karbu [m]	Praca zniszczenia [Nm]	Efektywna energia pęknięcia [J/m ²] pomiar średnia
0	0,015	0,103	42,9
	0,016	0,097	51,5
	0,020	0,075	46,8
1	0,013	3,282	1491,8
	0,016	2,979	1567,9
	0,020	2,889	1518,3



Rys.2 Szybkość rozchodzenia się przełomu termicznego w próbkach pierścieniowych, mierzona w kierunku promieniowych, (na wykresie podano zawartość włókien zbrojących wyrażoną w % obj.)



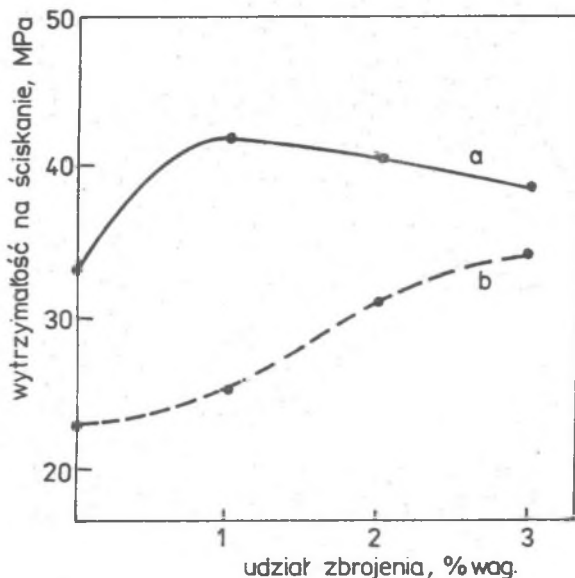
Rys.3 Zależność wytrzymałości mechanicznej na zginanie zbrojonego i niezbrojonego betonu od temperatury

Zbrojenie w niezwykle silnym stopniu uodparnia beton na niszczące działanie nagłych zmian temperatury. Obecność w betonie włókien stalowych hamuje propagację pęknięć wywołanych gradientem temperatury. Tworzywo takie może więc pracować przez długie okresy czasu w miejscach szczególnie narażonych na szoki termiczne, gdzie konwencjonalne materiały ulegają bardzo szybkiemu zniszczeniu.

3. Niewypalane tworzywo magnezjowe zbrojone włóknami stalowymi

Próbki do badań wykonano z klinkieru magnezjowego o następującym składzie chemicznym:

SiO_2	- 1,42
Al_2O_3	- 0,77
Fe_2O_3	- 1,75
CaO	- 0,62
MgO	- 94,60 % wag.



Rys.4 Wpływ zbrojenia na wytrzymałość mechaniczną na ściskanie chemicznie wiązanych tworzyw magnezjowych po wypaleniu w temperaturze 1700°C (a) i w stanie nie wypalonym

o uziarnieniu: 70 % frakcji 0-3 mm i 30 % mączki.

Klinkier został dobrany pod kątem możliwości wprowadzenia dodatkowych ilości tlenków żelaza bez niebezpieczeństwa zwiększenia ilości faz niskotopliwych.

Jako zbrojenie stosowano 10 - 20 mm długości odcinki drutu o średnicy 0,2 mm ze stali średniowęglowej.

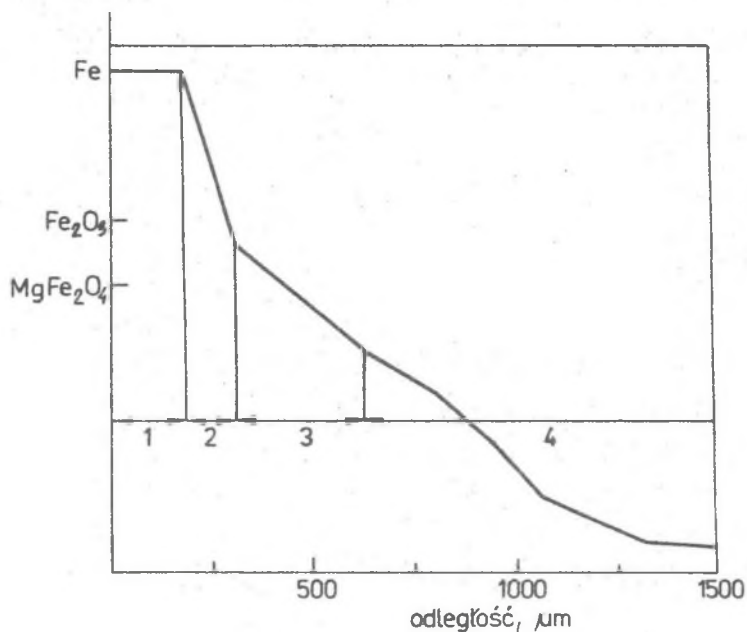
Próbki do badań formowano pod ciśnieniem 120 MPa, a jako dodatek chemicznie wiążący stosowano $MgSO_4$.

Badanie wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono na próbkach zawierających 0 - 3 % wag. włókien zbrojących i wypalanych w temperaturze 1700°C przez 4 godziny.

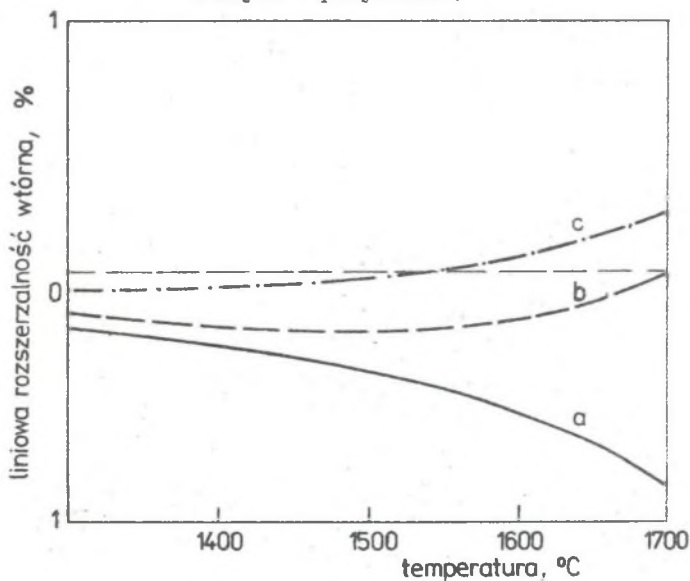
Badano też wytrzymałość próbek nie wypalanych - rys.4 .

Wpływ zbrojenia na wytrzymałość jest silniejszy w przypadku materiału niż niewypalonego - przyrost wytrzymałości ponad 50 % - niż próbek wypalanych w przypadku których maksimum przyrostu wytrzymałości uzyskuje się przy 1 % dodatku zbrojenia. W całym zakresie dodatków włókien zbrojących wytrzymałość wyrobów zbrojonych jest wyższa niż materiału nie zbrojonego.

W czasie wypalania badanych próbek następuje utlenienie włókien stalowych i reakcja powstających tlenków żelaza z peryklazem.



Rys.5 Liniowy rozkład Fe w otoczeniu drutu zbrojącego tworzywo magnezjowe (1-drut stalowy, 2-tlenki Fe, 3-magnezjoferryt, 4-roztwór stały magnezjoferrytu w peryklazie)



Rys.6 Zależność wtórnej rozszerzalności liniowej od temperatury wypalania dla chemicznie wiązanych tworzyw magnezjowych: niezbrojonych (a) i zbrojonych 2(b) i 3(c) procentowym dodatkiem włókien stalowych

Pełne przereagowanie zbrojenia w próbce zawierającej 3 % dodatek włókien stalowych zwiększa ilość magnezjoferrytu z 2,19 do 7,29 % przy związanym z tym obniżeniem zawartości peryklazu.

Badania ogniotrwałości pod obciążeniem wykazały tę samą temperaturę mięknięcia dla wszystkich, zbrojonych i niezbrojonych próbek, równą 1550°C , co potwierdza prawidłowość doboru klinkieru.

Prowadzone z wykorzystaniem mikroanalizatora rentgenowskiego badania koncentracji Fe w otoczeniu pojedynczego elementu zbrojącego pozwalają wyjaśnić przebieg procesu przekształcenia się metalicznego zbrojenia w produkt ceramiczny. Jak wynika z badań tego rozkładu - rys.5 - zachodzący dość wolno proces utleniania drutu zachodzi z porównywalną szybkością z relacją powstałych tlenków Fe a peryklazem, w wyniku czego tworzy się warstwa magnezjoferrytu. W ten sposób stalowe włókno przekształca się w powstające w jego miejsce zwarte, polikrystaliczne i wydłużone formy magnezjoferrytu.

Procesy, o których mowa odgrywają istotną rolę w kształtowaniu zmian objętości w toku spiekania - rys.6.

Zbrojenie, a właściwie jego reakcja z ceramiczną osnową umożliwia kompensację skurczliwości spiekania, a nawet umożliwia uzyskanie niewielkiej wtórnej rozszerzalności, co jest niezwykle istotne w stosowaniu materiałów niewypalanych.

Mierzona tradycyjną metodą odporność na zmiany temperatury w przedziale $20 - 850 - 20^{\circ}\text{C}$ wykazała, że materiał zbrojony zarówno 2 jak 3 % dodatkami włókien stalowych jest trzykrotnie bardziej odporny na szoki termiczne od tworzywa niezbrojonego.

4. Podsumowanie

Przedstawiono dwie koncepcje zastosowania cienkich drutów stalowych do zbrojenia tworzyw ogniotrwałych. Głównym celem tego zabiegu jest podwyższenie odporności ceramiki ogniotrwałej na niszczące działanie nagłych zmian temperatury.

Stosując druty ze stali żarowytrzymałej do zbrojenia betonów, a więc tworzyw, które ze zbrojeniem nie reagują do temperatury stosowania danej stali, uzyskuje się doskonałe efekty w postaci znacznego wzrostu odporności na zmiany temperatury i podwyższenia wytrzymałości mechanicznej, głównie w zakresie niebezpiecznych dla betonów temperatur $500-1000^{\circ}\text{C}$.

Zbrojenie chemicznie wiązanych wyrobów magnezjowych odcinkami drutu ze zwykłej stali nie daje tak silnego wzrostu odporności na zmiany temperatury, jaki obserwuje się w betonach ogniotrwałych, ale i w tym przypadku wpływ zbrojenia jest znaczący. Przemiany fizykochemiczne związane z utlenianiem się włókien zbrojących i późniejszej reakcji tlenków Fe z MgO wpływają bardzo korzystnie na kształtowanie się zmian objętości

w czasie spiekania się wyrobów w warunkach pracy oraz znaczny wzrost wytrzymałości szczególnie wyrobów nie wypalonych.

Przedstawione w niniejszym opracowaniu korzyści wynikające ze zbrojenia niewielkimi ilościami drutów stalowych ceramiki ogniotrwałej są zaledwie zasygnalizowane.

Mechanizm wpływu zbrojenia na poszczególne własności użytkowe wskazuje na ogromne możliwości optymalizacji tego zabiegu na drodze zmniejszania średnicy stosowanych do zbrojenia drutów. Stosowanie znacznie cieńszych drutów umożliwi osiągnięcie jeszcze lepszych rezultatów przy zredukowaniu ilości wprowadzonego zbrojenia.

Rozwój badań jak i też wdrożenie tego efektywnego sposobu poprawy własności ceramiki ogniotrwałej jest uwarunkowany dostępnością cienkich drutów stalowych w różnych asortymentach, gdyż aktualnie druty o wymaganych średnicach 0,1 mm i mniej są aktualnie niedostępne na rynku krajowym.

Dość duże zapotrzebowanie na tego rodzaju włókna dla szerokiego zastosowania w ceramice nie tylko ogniotrwałej ale i budowlanej wymaga podjęcia produkcji tego typu włókien najbardziej ekonomiczną metodą przez rozwłóknianie ciekłej stali. Do zastosowania, o którym tutaj mowa, nie są bowiem potrzebne ciągłe druty produkowane metodami przeróbki plastycznej.

LITERATURA

- [1] Nakayama J.: J. Amer. Ceram. Soc. 9, 497, 1974.
- [2] Pawłowski S. i in. Proceedings of VII-th Conference on Refractory Concretes, 27-29.05. 1980 Karlovy Vary /36-45.
- [3] Barcody E.M., Simons E.M., Duckworth D.H.: J. A. er. Cer. Soc. 1,38, 1975.

PROPERTIES OF REFRACTORY CERAMICS REINFORCED BY STEEL FIBRES

Summary

This paper is concerned with the application of short sections of steel wires for reinforcement of refractory ceramis. Two technological concepts have been presented reinforcement of refractory concrete by creep-resisting steel fibres, reinforcement of unburnt basic materials by construction steel wires. The first suggested concept is limited by steel softening temperature while the second one is limited by the chemical reinforcement interaction rich of MgO matrix and it changes metallic reinforcement into ceramic one. In both cases reinforcement increases material's thermal shock resistance and improves machanical properties. as for as applying different temperatures is concerned.

СВОЙСТВА ОГНЕУПОРНОЙ КЕРАМИКИ АРМИРОВАННОЙ СТАЛЬНОЙ ПРОВОЛОКОЙ

Резюме

Работа относится к использованию стальной проволоки армирующей огнеупорную керамику. В работе обсуждено две технологические идеи: армирование огнеупорных бетонов волокном из жаропрочной стали и армирование волокнами из конструкционной стали необжигаемых основных огнеупоров. В первом типе огнеупора полезное влияние армирования ограничено температурой мягчения стали, во втором типе химическое взаимодействие армирования с основой обогатенной в MgO переменяет стальные волокна в керамические волокнистые формы магнезиоферрита. Армирование повышает сопротивление термошоком и повышает механические свойства в целой области температур применения.