

A Quarzal® termékek jellemzői és viselkedése, avagy korszerű-e még a slikeröntéssel gyártott szilika az üvegyiparban?¹

DIPL.-ING. GÜNTER FIEDERLING • Kutatás és Fejlesztés, SCHOTT AG

Érkezett: 2009. 10. 18. • Received: 18. 10. 2009.

Characteristics and behavior of the slip-cast material Quarzal® or is slip-cast fused silica still up-to-date for glass production?

The slip-cast fused silica material Quarzal® has been produced and used by SCHOTT for more than 30 years. Since 3 years Quarzal® is marketed outside SCHOTT. Quarzal® has a low glass defect potential both for solid defects and bubbles, as well as outstanding thermal shock resistance. It also shows excellent resistance to low-alkali glasses. The good solubility of Quarzal®, which is nearly 100% SiO₂ does not occur any striae in the glass products. The applied slip casting process allows the production of moldings like: feeder expendables (spout, tubes, plunger and orifice rings), tweel, flat arches, channel blocks, stirrers, burner blocks and of large components, which enable efficient furnace or forehearth designs.

Bevezetés

A mai üvegolvasztó kemencék üveggel érintkező anyagai leggyakrabban az olvasztva öntött termékek (AZS, HZFC), valamint az izosztatikusan préselt cirkonszilikátok. E tűzálló kövek jól ismert előnye az üveghőszokk elleni szembeni nagyfokú ellenállóképességük, amely a magas tömegsűrűségnek, az ebből eredő alacsony nyitott porozitásnak valamint az alkotó komponensek alacsony oldódásának köszönhető.

Sokkal kevésbé használatosak az üveggel érintkező anyagok közül a slikeröntéssel gyártott szilikák, melyek a nyitott porozitás valamint az üvegben való oldékonyságukat tekintve az előbbiektől határozottan különböznek. Gyártástechnológiai okokból a slikeröntéssel gyártott szilikák nyitott porozitása 15% körül van és a közönséges üvegben történő oldódásuk is magasabb.

A SCHOTT AG kemencetervezési részlegének egyik legfontosabb anyaga a slikeröntéssel gyártott szilika. A cég ezt a terméket Quarzal® márkanéven már több mint 25 éve gyártja belső felhasználásra.

A folyamatosan változó üvegösszetétel, a különféle olvasztókemencék nagy száma, valamint az üvegminőség javításának állandó igénye mind a Quarzal® fejlesztését ösztönző tényezők. Mind a termék tulajdonsága, mind pedig a késztermék megformázása és megmunkálása a folyamatos tökéletesítés tárgya. A következőkben egy rövid leírást adunk a gyártási folyamatról, áttekintést az anyag jellemzőiről és viselkedéséről, majd gyakorlati példákon bemutatjuk, hogy miért a Quarzal® az egyik legfontosabb és legkorszerűbb SCHOTT termék. Ezek a példák segítenek illusztrálni ennek a rendkívüli anyagnak a széleskörű alkalmazhatóságát is.

A Quarzal® előállítása

A Quarzal®-t a hagyományos slikeröntéses eljárással alakítják ki. A nyersanyag kizárólag öntött szilika, vagyis a szuszpenzió 100%-ban adalékanyag nélküli. Ez a reológiai tulaj-

donságok kézben tartása mellett azért is fontos, mert ezeknek az adalékoknak a buborékosodást okozó maradék széntartalmát ezzel ki lehet küszöbölni.

A nyersanyagok kiválasztásán kívül az előkészítési technika is fontos szerepet játszik a Quarzal® előállításában. Az extrém kemény öntött szilika nyersanyag durva aprítása során a törőpofák komoly kopásnak vannak kitéve. A koptatásból keletkező fém-maradványok hatékony eltávolítása szeparátorokkal történik. A vas és más fémszennyeződések szintjének alacsonyan tartása érdekében a SCHOTT cég egy speciális leválasztó rendszert fejlesztett ki. Golyós és vibrációs malmok biztosítják az öntött szilika finomírlését. Az őrlőtest Al₂O₃-t tartalmaz, amely ebből következően a fő szennyező a késztermékben. Tökéletesített őrlési technikával minimalizálni lehet az Al₂O₃ tartalmat. Nagyon finom őrlési folyamatok alkalmazásával a szuszpenzió nedvességtartalmát nagyon alacsonyan, kb. 15 súly%-on lehet tartani. Ezáltal a száradási és égetési zsugorodás kevesebb, mint 2%, így nagyobb blokkok is könnyen legyárthatók. A gyártható méretet nem is annyira a formázási folyamat, mint inkább a kemence méretei és a kezelési problémák korlátozzák (max. súly kb. 3 t). A tipikus SCHOTT méretek: 2,5 m × 2,0 m × 0,3 m vagy 2,0 m × 1,9 m × 0,32 m. A slikeröntés a méretes blokkok gyártásán kívül természetesen lehetővé teszi egyedi megrendelésre és speciális alkalmazásra szánt termékek elkészítését is.

Szennyezők	ppm
Al ₂ O ₃	3600*
CaO	66
CoO	<20
Cr ₂ O ₃	<20
Na ₂ O	<10
MgO	79
Fe ₂ O ₃	19
TiO ₂	<20

*Speciális esetben alacsonyabb Al₂O₃ is lehetséges

¹ A 2009. április 28-án, Budapesten megrendezett Üvegyipari Szakmai Konferencián elhangzott előadás alapján.

1. táblázat A Quarzal® főbb szennyezői
Table 1. Main contaminants of Quarzal®

A Quarzal® jellemzői

A Quarzal® tulajdonságait elsősorban a szuszpenzió szemcse-méret-megoszlása, előkészítése, valamint az égetés hőmérséklete (kb. 1100 °C) határozza meg. Magasabb égetési hőmérséklet kristályosodást okoz (az öntött szilika kristobalittá alakul), ami az alkotóelemek tönkretételét okozhatja (lásd alább is). Az 1. táblázat mutatja, hogy a Quarzal® fő szennyezője az alumínium, ugyanakkor a vas és a titán, melyek a több vegyértékűségük miatt befolyással vannak a hólyagképződésre, csak kis mennyiségben vannak jelen. Az összességében nagyon csekély szennyezőkkel a Quarzal®-t a kristobalittól olvadáspontjához (1723 °C) közeli hőmérsékleten is lehet alkalmazni. A 2. táblázat a két jelentősebb Quarzal® minőség jellemző tulajdonságait mutatja. A terméknek ezenkívül nagyon jó a hőállósága, amely az alacsony hőtágulási együttható (az öntött szilikához hasonlóan: $0,5 \times 10^{-6}$ 1/K) eredménye. A Quarzal® legfőbb sajátossága, hogy nagyon kis mértékben hajlamos üveghibák okozására. Az a hátránya, miszerint elég jól oldódik üvegolvadékokban, egyben előnyére is válik, mivel a szilika negatív hatások nélkül oldódik a szilikát-üvegolvadékokban. Összevetve a ZrO₂-tartalmú, üveggel érintkező tűzálló anyagokkal, a vizuális üveghibák (pl. kövek) előfordulási esélye sokkal kisebb. AZS-anyagok alkalmazása során egy ZrO₂-ban feldúsult reakció-fázis alakul ki, melyről részecskék (pl. hőmérséklet változtatás esetén elsősorban huzal) hajlamosak leválni. A Quarzal® előnyösen kombinálható platina ötvözetekkel is, és nagyon jól bevált hordozóanyagként nemesfém alkatrészekhez az üvegyipar számára. Ezek az alkatrészek azon kívül, hogy jó mechanikai ellenállóképességgel rendelkeznek, vészhelyzetben is kiválóan működnek, azaz nem kell őket azonnal kicserélni.

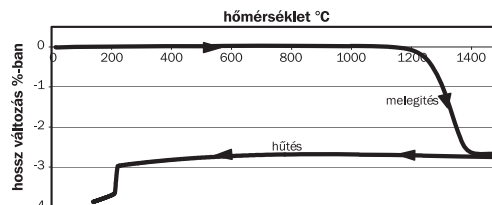
	N típus	G típus
Tömegsűrűség (g/cm ³)	1,9	2,0
Látszólagos porozitás (térf. %)	13,0	10,0
Max. szemnagyság (mm)	1,0	6,0
Hajlító szilárdság (hideg)	12,0	14,0
Hajlító szilárdság (meleg) (900 °C) 24 óra után 1450 °C-on	22	19
Égetési zsugorodás T > 1250 °C (%)	< 4,5	< 3,0
Jellemző termékek	Vékony falú alkatrészek	Nagy méretű blokkok
Alkalmazások	Tégelyek Felépítmény	Üveggel érintkező elemek

2. táblázat Quarzal® minőségek
Table 2. Quarzal® qualities

A Quarzal® viselkedése

A Quarzal®-ból készült alkatrészek viselkedése nagyban függ az üzemi hőmérséklettől. 1150 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten a Quarzal® megmarad az eredeti – azaz öntött szilika – állapotában. Következésképpen megmarad az öntött szilikára jellemző alacsony hőtágulási együttható és hasonlóképpen a kiváló hőállóság. 1150 °C-nál magasabb hőmérséklet és hosszú tartózkodási idő kristályosodást okoz, azaz az öntött szilika nagy hőmérsékleten stabil kristobalittá alakul. A térfogatváltozás elhanyagolható (3. táblázat). Azonban a kristályosodásnak megvan az a hátránya, hogy a kristobalittól polimorf transzformációt szenved. Üzemi hőmérsékletéről

szobahőmérsékletre történő hűtés közben, kb. 260 °C-nál, a nagy hőmérsékleten stabil kristobalitt alacsony hőmérsékleten stabilá alakul, ami egy 2–2,8%-os térfogatcsökkenéssel is együtt jár. Ez a térfogatváltozás feszültséget okoz, amely könnyen tönkreteszti a Quarzal® alkatrészt. Ez azt jelenti, hogy azokat a Quarzal® alkatrészeket, melyek egy bizonyos ideig 1150 °C-on működnek nem lehet lehűtés után újra felhasználni.



3. táblázat A Quarzal® jellemző zsugorodási viselkedése
Table 3. Characteristic shrinking behavior of Quarzal®

Felhasználási területek

1. Üveggel érintkező blokkok

Az üveggel érintkező anyagok kiválasztásának legfontosabb szempontjai a meghatározott körülményeknek megfelelő tartósság, az üveghibák okozására való hajlam kérdése, valamint a költségek. A Quarzal® jó alternatívának bizonyul alacsony alkáliatartalmú (<5%) üvegek esetén. Ilyen üvegeknél a Quarzal® olvasztókádák élettartama jó néhány év. A Quarzal® kádák alkalmasak a gyakori keverékváltoztatásokra is. Ilyenkor jelentkezik előnyként a kiváló hőállóság – függetlenül attól, hogy kialakult a kristobalitt vagy sem – valamint a blokkok felületéről hiányzó – vizuális hibákat okozó – reakció-fázis. Így az üvegösszetételt üveghibák megjelenése nélkül, nagyon gyorsan lehet változtatni.

A teljesen Quarzal®-ból épített kádaknál a zsugorodás az első pillanatban problémának tűnhet. Valóban, a kötések a meleg zónában megnyílnak, de ahogy azt a 1. ábra is mutatja, ezek nem okoznak szükségszerűen problémát.

Quarzal®-ból csatorna blokkok is készülhetnek a feederekben, különösen boroszilikát üvegek részére.



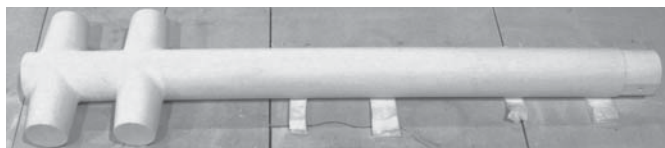
1. ábra Kemence 5 éves kampány után
Fig. 1. Kiln after a 5-year campaign

2. Keverők

A slikeröntéses technológia lehetővé teszi az egyszerű ill. bonyolultabb Quarzal® formák elkészítését, mi több, megfelelő mechanikai utómunkálatokkal keverőket és plungereket lehet könnyen gyártani (2. ábra). Ezeknek az alkatrészeknek nagy előnye a slikeröntött szilika anyagok által biztosított kiváló hőállóságuk. A keverők néhány óra alatt kicserélhetők. Az ellenállóképességet illetően pedig hosszú élettartam várható alacsony alkáli üvegekben, míg a magas alkália és az ólom erősen korrodálják ezeket az anyagokat.



2a. ábra Kis keverő
Fig. 2a. Small mixer



2b. ábra 2m hosszú keverő, keverési átmérő 400 mm
Fig. 2b. 2 m long, 400 mm diameter mixer

3. Boroszilikát üvegeknél alkalmazott cseppgyűrűk (szájdarabok)

Az alacsony alkáli tartalmú üvegek tipikus példája a Duran® üveg. Korábban az öblösüveg gyártásához használt Duran® üvegeknél nemesfém-ből gyártott cseppgyűrűket alkalmaztak. Manapság csaknem az összes cseppgyűrű Quarzal®-ból készül. A Quarzal® gyűrűk bevezetésének gátja volt a kezdetben fellépő hólyagosodási probléma. A bizonyos időközönként előforduló hólyagosodás oka az üveggel érintkező felület nyitott porozitása, viszont a hólyagosodást speciális anyagszerkezettel minimalizálni lehetett. A 3b. ábra egy szájdarabot mutat használat után. Látható, hogy a kb. 1250 °C-on alkalmazott alkatrész kopása elhanyagolható, ami több hónapnyi működést tesz lehetővé.



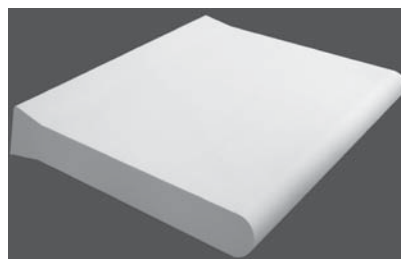
3a. ábra Quarzal® speciális cseppgyűrű
Fig. 3a. Special Quarzal® drop-ring



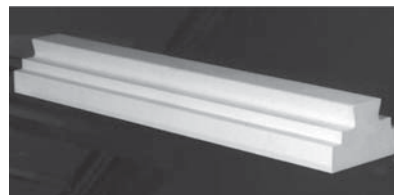
3b. ábra Quarzal® cseppgyűrű 12 heti használat után
Fig. 3b. Quarzal® drop-ring after 12 weeks of use

4. Fogyóeszközök

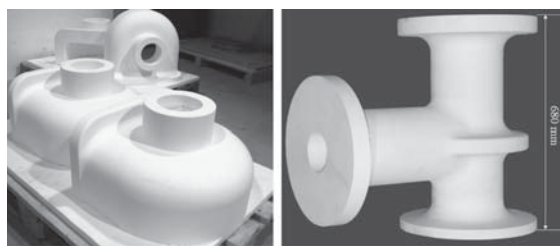
Ahogy korábban is említettük a Quarzal®-t kiváló hőlékésállósága, valamint a nagyon kismértékű üveghiba okozó hajlama alkalmassá teszi arra, hogy az üvegformázási folyamatokban fogyóeszközként szerepeljen. A floatüveg gyártásban a tűzálló gátakhoz (4. ábra) kizárólag öntött szilikát használnak, de áthidaló elemek (5. ábra) is készülhetnek Quarzal®-ból.



4. ábra Tűzálló gát (tweel)
Fig. 4. Refractory barrier

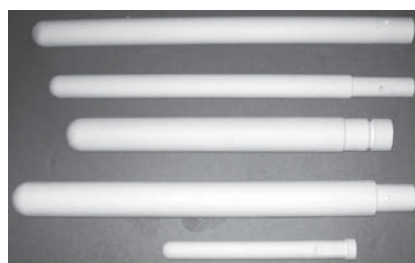


5. ábra Áthidaló elem
Fig. 5. Bridging element



6. ábra Különféle csészék
Fig. 6. Various dishes

A boroszilikát öblösüveg gyártásban előszeretettel használják a Quarzal®-t mint csészét (6. ábra), plungert (7. ábra) vagy égőkövet ill. csészefedő követ. A Quarzal® a jó hőlékésállósága miatt üveg-olvasztó fazekaskemencék anyagaként is használható, mivel ezeknek a felfűtése nem úgy történik, mint az agyag esetében: itt nem szükséges a fazekat speciális felfűtő kemencében feltemperálni.



7. ábra Különböző méretű plungerok
Fig. 7. Plungers of different size

5. Egyéb alkalmazási lehetőségek

Az üveggel közvetlenül érintkező anyagként történő felhasználásán kívül a slikeröntött anyagokat többféle célra, pl. a síküveg gyártásban hűtőhengerként is fel lehet használni. A kiváló hőlékésállósága miatt a Quarzal®-t égetési segédanyagokként – pl. síküveg hajlításánál vagy profil kialakításánál – is alkalmazzák. A nagy tisztasága miatt pedig speciális hőkezelések során (kalcinálás) vagy laboratóriumban burkolatokat és tégelyeket készítenek gyakran Quarzal®-ból.