

## Badania właściwości betonów ogniotrwałych na obmurza ogniotrwałych urządzeń cieplnych

## Investigation of properties of refractory castables for linings of thermal facilities

### 1. Wprowadzenie

Wyroby glinokrzemianowe zarówno formowane, jak i nieformowane są podstawowym rodzajem materiałów ogniotrwałych stosowanych w urządzeniach cieplnych przemysłu cementowego, energetycznego, lub w spalarniach, w temperaturach nie przekraczających 1250°C. W urządzeniach tych, poza reakcjami ze spiekanymsadem w przypadku pieców cementowych, tworzywa glinokrzemianowe narażone są na ścieranie i intensywne oddziaływanie gazów piecowych o znacznej zawartości korozyjnych składników (1-5). Przebieg reakcji z tymi składnikami zależy od stosunku  $Al_2O_3/SiO_2$  w wyrobie. Przy stosunku  $Al_2O_3/SiO_2$  mniejszym od 1 zachodzić będzie powstawanie fazy ciekłej, już w stosunkowo niskich temperaturach, około 1000°C (tablica 1). Znaczne obniżenie temperatury pojawiania się fazy ciekłej daje tlenek potasu, tworzący z  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$  eutektykę w temperaturze 985°C, a więc o kilkaset stopni niższej niż w przypadku  $CaO$  i  $Fe_2O_3$  (tablica 2).

W wyrobach glinokrzemianowych zawierających do 30%  $Al_2O_3$  po pracy w piecach stwierdza się głównie ortoklaz i albit (tablica 3), którym towarzyszy nadtapianie tych wyrobów. W wyrobach zawierających 30% do 80%  $Al_2O_3$  wraz ze wzrostem zawartości tlenku glinu pojawiają się najpierw ortoklaz i albit, a następnie leucyt, kaliofililit i nefelin. Powstawaniu leucytu, kaliofililitu i nefelinu towa-

### 1. Introduction

Aluminosilicate materials, both shaped and unshaped ones, constitute the primary type of refractory materials used in thermal vessels in the cement industry, power industry, or incinerating plants in the temperature ranges up to 1250°C. In these vessels, besides reactions with the sintered charge, as in case of cement kilns, aluminosilicate materials are exposed to abrasion and an intense influence of furnace gases with significant content of  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $Cl$ ,  $SO_2/SO_3$ ,  $K_2O$  and  $Na_2O$  (1-5). The course of corrosive reactions depends on the  $Al_2O_3/SiO_2$  ratio in the products. In case of an  $Al_2O_3/SiO_2$  ratio lower than 1, these reactions will lead to formation of a liquid phase already at significantly low temperatures of about 1000°C (Table 1). The appearance of liquid phase in the significantly lower temperature is caused by potassium oxide which forms with  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$  an eutectic mixture at the temperature of 985°C, thus several hundred degrees lower than in case of  $CaO$  and  $Fe_2O_3$  (Table 2).

In operating conditions, in aluminosilicate refractories containing up to 30% of  $Al_2O_3$ , formation of orthoclase and albite is mainly found (Table 3) which leads to partial melting of these materials. In refractories containing 30% to 80% of  $Al_2O_3$ , along with the increase of aluminium oxide content, orthoclase and albite appear first, followed by leucite, kaliophililit and nepheline. The formation

Tablica 1 / Table 1

WYBRANE DANE DOTYCZĄCE UKŁADÓW  $Al_2O_3-SiO_2-R_2O$  (11)

SELECTED DATA CONCERNING  $Al_2O_3-SiO_2-R_2O$  SYSTEMS (11)

Układ System	Faza - temperatura topnienia Phase - melting point °C	Trójkąt współtrwałości Co-stability triangle	Punkt zerozmienny Zero-variable point °C
$Al_2O_3-SiO_2-K_2O$	Ortoklaz / orthoclase - $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ - 1150 inkongr./incongr. Leucyt / leucite - $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ - 1693 kongr./congr. Kaliofililit / kaliophililit - $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ - 1758 kongr./congr.	S- $A_3S_2$ -KAS <sub>6</sub> $A_3S_2$ -KAS <sub>6</sub> -KAS <sub>4</sub> $A_3S_2$ -KAS <sub>4</sub> -A A-KAS <sub>4</sub> -KAS <sub>2</sub>	985 eutektyka/eutectoid 1140 perytektyka/peritectoid 1315 perytektyka/peritectoid 1556 eutektyka/eutectoid
$Al_2O_3-SiO_2-Na_2O$	Albit / albite - $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ - 1118 kongr./congr. Nefelin / nepheline - $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ - 1526 kongr./congr.	S- $A_3S_2$ -NAS <sub>6</sub> $A_3S_2$ -NAS <sub>6</sub> -A A-NAS <sub>6</sub> -NAS <sub>2</sub>	1050 eutektyka/eutectoid 1104 perytektyka/peritectoid 1063 perytektyka/peritectoid

A =  $Al_2O_3$ , S =  $SiO_2$ , K =  $K_2O$ , N =  $Na_2O$

Tablica 2 / Table 2

WYBRANE DANE DOTYCZĄCE UKŁADÓW POTRÓJNYCH  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -DOMIESZKA (11, 12)

SELECTED DATA CONCERNING THREE COMPONENTS SYSTEMS  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -ADDMIXTURE (11, 12)

Zawartość Content $Al_2O_3$ , %	Domieszka Admixture	Faza powstająca z domieszki (nazwa, temp. topnienia) Phase appearing from the admixture (name, melting point) °C	Trójkąt współtrwałości Co-stability triangle	Punkt zerozmienny Zero-variable point °C
	CaO	CS (wolastonit/wollastonite) - 1554 kongr./congr.	S - $CAS_2$ - CS	1170 eut.
< 72		$CAS_2$ (anortyt/anorthite) - 1550 kongr./congr.	S - $A_3S_2$ - $CAS_2$	1345 eut.
	$Fe_3O_4$	F'F (magnetyt/magnetite) - 1590 kongr./congr.	S - $A_3S_2$ - F'F	1380 eut.
	FeO	F'A <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (ferrokordieryt / ferrocordierite) - >1550 kongr./congr.	S - $A_3S_2$ - F'A <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	1210 perit.
	CaO	$CAS_2$ (anortyt/anorthite) - 1550 kongr./congr.	A - $A_3S_2$ - $CAS_2$	1512 perit.
>72	$Fe_3O_4$	F'F (magnetyt/magnetite) - 1590 kongr./congr.	A - $A_3S_2$ - F'F	~ 1450 perit.
	FeO	F'A <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (ferrokordieryt / ferrocordierite), - >1550 kongr./congr.) F'A (hercynit/hercynite) - 1750	$A_3S_2$ - F'A <sub>2</sub> S <sub>5</sub> - F'A A - $A_3S_2$ - F'A	1205 perit. 1380 perit.

A =  $Al_2O_3$ , S =  $SiO_2$ , C = CaO, F' = FeO, F =  $Fe_2O_3$

rzyszy wzrost objętości dochodzący nawet do 30%, co może łatwo doprowadzić do zniszczenia wyrobów (1, 6). W wyrobach zawierających powyżej 80%  $Al_2O_3$  tworzą się gliniany sodu i potasu oraz  $\beta$ -korund, czemu towarzyszy również wzrost objętości dochodzący do 17% (1, 6, 7).

W celu poprawy odporności na oddziaływanie alkaliów, zaleca się wykorzystanie zjawiska obtapiania powierzchni kształtek przez umiejętne stosowanie wyłożyń glino-krzemianowych, o określonej zawartości  $Al_2O_3$  od 28% do 80% w zależności od oczekiwanego poziomu temperatur. Jednocześnie wyroby te poddaje się także nasycaniu związkami glinowymi, czy ogniotrwałym materiałem tlenkowym, w celu zmniejszenia ich porowatości (1, 2, 7). Niektórzy zalecają wprowadzanie do wyrobów szamotowych pylastą krzemionkę, doprowadzając poprzez to do wytworzenia większej ilości fazy szklistej, obniżającej porowatość wyrobów, a tym samym ograniczającej wnikanie do wnętrza wyrobu niskotopliwych soli alkaliów (8). W celu zwiększenia odporności wyrobów glino-krzemianowych na oddziaływanie alkaliów coraz częściej stosuje się wyroby glinokrzemianowe z dodatkiem węgliku krzemu (4, 5, 9, 10). Węgiel krzemu zawarty w wyrobach glinokrzemianowych w atmosferze utleniającej pieca ulega rozkładowi, a uwalniany krzem

of leucite, kaliophilite and nepheline is accompanied with up to 30% growth of volume which leads to brick destruction (1, 6). In materials containing more than 80%  $Al_2O_3$ , alkaline aluminates and  $\beta$ -alumina are formed, what is also accompanied with up to 17% growth of volume (1, 6, 7).

In order to improve the resistance of alkalis, it is recommended to employ the corrosion phenomenon where the bricks' surface is glazed by an appropriate application of aluminosilicate linings of a specific content of  $Al_2O_3$  (from 28 to 80%) depending on operating temperature ranges. Simultaneously, in order to decrease the porosity, these materials are also saturated with aluminium compounds or a refractory oxide material in the order (1, 2, 7). It is also recommended to introduce silica fume into fireclay refractories, in order to form larger amount of glass phase which decreases the brick porosity, thus limiting the penetration of low-melting alkali salts into the brick (8). In order to increase the resistance of aluminosilicate materials to alkalis corrosion, it is more and more often suggested to use aluminosilicate refractories with an addition of silicon carbide (4, 5, 9, 10). Silicon carbide introduced into aluminosilicate refractories decomposes in oxidizing atmosphere. Freed silicon will react with potassium and sodium oxides, thus forming low-melting alkali

Tablica 3 / Table 3

FAZY POWSTAJĄCE W WYROBACH GLINOKRZEMIANOWYCH W WYNIKU ODDZIAŁYWANIA ZWIĄZKÓW ALKALIÓW (1, 3)

PHASE FORMED IN ALUMINA SILICA REFRACTORIES UNDER THE INFLUENCE OF ALKALI COMPOUNDS (1, 3)

Rodzaj materiału glinokrzemianowego Type of aluminosilicate material	Faza powstająca przy wzrastającej ilości tlenków alkaliów Phase appearing with the increasing amount of alkali oxides
Wyroby kwarcowo-szamotowe o zawartości $Al_2O_3$ poniżej 30 % Siliceous fireclay refractories with less than 30 % of $Al_2O_3$	Ortoklaz / orthoclase - $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ Albit/albite - $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
Wyroby szamotowe i wysokoglinowe o zawartości 30 ÷ 80 % of $Al_2O_3$ Fireclay and high alumina refractories with 30 ÷ 80 % of $Al_2O_3$	Ortoklaz / orthoclase - $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ Leucyt / leucite - $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ Kaliofililit / kaliophilite - $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ Albit / albite - $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ Nefelin / nepheline - $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
Wyroby wysokoglinowe o zawartości powyżej 80 % $Al_2O_3$ High-alumina refractories with over 80 % of $Al_2O_3$	$\beta$ -korund / $\beta$ -alumina - $K_2O(Na_2O) \cdot 11 Al_2O_3$ glinian / aluminates - $K_2O(Na_2O) \cdot Al_2O_3$

reaguje z tlenkami potasu i sodu tworząc krzemiany alkaliów, o niskich temperaturach topnienia nie przekraczających 1000°C (4, 11).

W pracy niniejszej przedstawiono jeden z etapów badań, mających na celu opracowanie technologii betonów o wyższej odporności na ścieranie i na działanie alkaliów, w zakresie temperatur nie przekraczających 1250°C. Badania dotyczą wpływu specjalnych mikrododatków wprowadzanych do mieszanek betonowych, przygotowywanych z dwóch głównych składników: andaluzytu i węgla krzemu, na właściwości betonów. W tym celu badano zmiany właściwości fizycznych i technologicznych betonów w zależności od temperatury wypalania oraz odporności na oddziaływanie alkaliów.

## 2. Materiały i metody badań

Badania obejmowały betony o małej zawartości cementu glinowego (13). Głównymi składnikami mieszanek betonowych były andaluzyt, o składzie chemicznym podanym w tablicy 4, i węgiel krzemu o zawartości SiC minimum 98,5%.

Skład mieszanek betonowych, obejmujących domieszki, przedstawiono w tablicy 5. Mieszanki betonowe zawierały ten sam dodatek proszku korundowego T 60 o uziarnieniu poniżej 45 mm i reaktywnego tlenku glinu CTC 30. Zawartość cementu glinowego CA 270 wynosiła od 3% do 5%. Do mieszanek betonowych dodawano tę samą ilość różnych specjalnych mikrododatków: SFA1 – mikrokrzemionkę, SFA2 – cement glinowy, SFA3 – polifosforan sodowy i SFA4 – mieszaninę opartą o węgiel krzemu. W celu zapewnienia odpowiedniej urabialności mieszanki betonowej dodawano także domieszki dyspergująco-upłynniające.

Skład ziarnowy wszystkich betonów dobrano wykorzystując krzywą ziarnową opartą na modelu Dingera i Funka, przy stałym współczynniku rozkładu ziarnowego  $n$  wynoszącym 0,22 (14). Maksymalny wymiar ziarna kruszywa andaluzytowego nie przekraczał 6 mm, a minimalny był większy od 0,0001 mm. Maksymalny wymiar ziarna węgla krzemu wynosił 1 mm.

Próbki betonów do badań przygotowano zgodnie z normą EN 1402-5:2003, zachowując warunki mieszania i zagęszczania wirowym dotychczas dotychczas betonów glinokrzemiano-wych, z upłynniaczem. Ilość dodawanej wody zapewniała uzyskanie konsystencji betonów o rozplywie minimum 80% po 30 min (EN 1402-4:2003). Po zaformowaniu i związaniu, próbki betonów przechowywano w temperaturze 20°C przez 24 godziny, a następnie suszono w temperaturze 110°C przez 24 godziny.

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD CHEMICZNY ANDALUZYTU

CHEMICAL COMPOSITION OF ANDALUSITE

Składnik Component	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO + MgO
% masowy %mass	59,9	38,3	0,6	0,35	0,15	0,28

silicates with melting points below 1000°C (4, 11).

This paper presents one stage of the research conducted in order to elaborate castables with higher resistance to abrasion and influence of alkalis in the temperature range of 800°C to 1250°C. The presented results concern the influence of special micro-additives introduced into castable mixes (prepared on the basis of two main components: andalusite and silicon carbide) on the properties of castables. With this end in view the changes in physical and technological properties of castables depending on the firing temperature and their resistance to the influence of alkalis were tested.

## 2. Materials and testing methods

The research was conducted on low cement castables (13). The main components of castable mixes were andalusite, with its chemical composition given in Table 4, and silicon carbide with the content of SiC of minimum 98.5% mass.

The composition of castable mixes including the additives is presented in Table 5.

Castable mixes also contained the same amounts of fine Tabular Alumina T 60 fraction < 45 mm and Reactive Alumina CTC 30. The content of Calcium Aluminate Cement CA 270 was from 3% to 5%. The same amount of various special micro-additives: SFA1 – silica fume, SFA2 – cement, SFA3 – phosphate solid and SFA4 – mix based on silicon carbide. In order to provide appropriate workability of castable mixes some dispersing defloculant admixtures were added.

Grain size distribution for all types of castables was fixed according to Dinger and Funk's model with the size distribution modulus  $n$  equal 0.22 (14). The maximum andalusite aggregate size was 6 mm and minimum size was 0.0001 mm. The maximum grain size for silicon carbide was 1 mm.

The samples of castables for testing were prepared according to the EN 1402-5:2003 standard, preserving the conditions for mixing and consolidation by vibrating given for aluminosilicate castables with the defloculant admixture. The amount of added water ensured the consistence of castable expressed by a flowing coefficient of 80% minimum after 30 min. Castable samples after forming and bonding were stored for 24 hours at the temperature of 20°C, and then were dried for 24 hours at the temperature of 110°C.

Bulk density, apparent porosity, cold crushing strength, and permanent linear change for the castable samples were determined after drying at the temperature of 110°C and after firing for 5 hours at temperatures of 800°C, 1000°C, 1200°C and 1400°C.

Cold modulus of rupture for the castable samples was determined after drying at the temperature of 110°C. Hot modulus of rupture was determined after firing for 5 hours at temperatures of 800°C, 1000°C, 1200°C and 1400°C.

Tablica 5 / Table 5

SKŁAD BETONÓW

CASTABLES COMPOSITION

Składnik Component	Beton / Castable, mass%				
	A	B	C	D	E
Kruszywo / Aggregate:					
Andaluzyt / Andalusite up to 6 mm	43	44	43	44	42
Węglik krzemu / Silicon carbide up to 1 mm	30	30	30	30	30
Pył / Fines < 45 μm					
Korund / Tabular Alumina T 60, < 45 μm	10	10	10	10	10
Reaktywny tlenek glinu Reactive Alumina CTC 30	12	10	10	10	10
Proszki / Special fine additives:					
SFA1		3			
SFA2			3		
SFA3				3	
SFA4					3
Cement glinowy Calcium Aluminate Cement CA 270	5	3	4	3	5
Domieszki dyspergująco-upłynnijające Dispersing deflocculant admixture	1	1	1	1	1
Woda / Water	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5

Gęstość pozorną, porowatość otwartą, wytrzymałość na ściskanie, trwałą zmianę liniową próbek betonów oznaczano po ich wysuszeniu w temperaturze 110°C i po prażeniu przez 5 godzin w temperaturach: 800°C, 1000°C, 1200°C i 1400°C.

Wytrzymałość na zginanie w temperaturze otoczenia oznaczano po wysuszeniu w temperaturze 110°C. Natomiast wytrzymałość na zginanie w różnych temperaturach oznaczano po prażeniu przez 5 godzin w temperaturach: 800°C, 1000°C, 1200°C i 1400°C.

Przepuszczalność gazów przez próbki betonów oznaczano po prażeniu przez 5 godzin w temperaturach: 800°C, 1000°C, 1200°C i 1400°C.

Właściwości próbek betonów oznaczano stosując metody podane w następujących normach:

- gęstość pozorną – EN 993-1,
- porowatość otwarta – EN 993-1
- wytrzymałość na ściskanie – EN 993-5,
- wytrzymałość na zginanie w temperaturze otoczenia – EN 993-6,
- wytrzymałość na zginanie w wysokich temperaturach – EN 993-7,
- trwałą zmianę liniową – EN 1402-6,
- przepuszczalność gazów – EN 993-4.

Do pomiaru odporności na wstrząsy cieplne zastosowano próbki sześciennie o wymiarze boku 64 mm, po wyprażeniu w temperaturach 1000°C lub 1400°C, przez 5 godzin. Odporność na wstrząsy cieplne określano liczbą cykli ogrzewania i gwałtownego chłodzenia próbek w wodzie, przebiegających bez pojawiania się pęknięć. Próbki ogrzewano do temperatury 950°C i wygrzewano w tej

Gas permeability was determined after firing for 5 hours at temperatures of 800°C, 1000°C, 1200° and 1400°C.

Sample properties were determined according to:

- bulk density – EN 993-1,
- apparent porosity – EN 993-1
- cold crushing strength – EN 993-5,
- cold modulus of rupture – EN 993-6,
- hot modulus of rupture – EN 993-7,
- permanent linear change – EN 1402-6,
- gas permeability – EN 993-4.

The measurement of thermal shock resistance was conducted on cubical samples with the side of 64 mm after firing at temperatures of 1000°C or 1400°C for 5 hours. Thermal shock resistance was determined by a number of cycles of heating and vehement cooling of samples in water until fractured. The samples were heated up to 950°C and soaked for 40 minutes. Then the samples

were removed from the oven, vehemently cooled in water for 5 minutes, and then left in air for 5 minutes. Afterwards the cycle of heating and cooling was repeated.

The testing of the corrosive influence of alkalis to castables was conducted in the air atmosphere. The slag test, based on the ASTM C 454-83 standard, was conducted on cubical samples with the side of 50 mm with a hole bore in the middle with a 22 mm drill to the depth of 25 mm. Then the samples were fired at the temperature of 1200°C for 5 hours. Into each of the so-prepared crucibles 8 g of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was poured. The influence of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was evaluated visually after heating the samples up to 1000°C and soaking at this temperature for 5 hours. The degree of destruction was determined by repeating the test for three times, each time filling the hole in the tested material with the same amount of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Properties of samples after drying at the temperature of 110°C for 24 hours

The properties of castable samples dried for 24 hours at the temperature of 110°C are presented in Table 6. The samples of castables without the SFA (A) and with micro-additives SFA2 (C) and SFA4 (E) prove a significantly higher cold crushing strength in comparison with the castable samples B and D. The D sample after drying has a very low cold crushing strength. The C and E castable samples have the lowest open porosity.

#### 3.2. Properties of samples after firing

Bulk density of samples gradually decreases along with an in-

temperaturze 40 minut. Następnie próbki wyjmowano z pieca i gwałtownie chłodzono w wodzie przez 5 minut, z kolei pozostawiano je 5 minut w powietrzu i ponownie powtarzano cykl ogrzewania i chłodzenia.

Badania wpływu alkaliów na betony przeprowadzono w atmosferze powietrza. Próbę żuźlową przeprowadzano zgodnie z normą ASTM C 454 – 83, na próbkach sześciennych o boku 50 mm z wywierconym w środku zagłębieniem o średnicy 22 mm i głębokości 25 mm. Następnie próbki wypalano w temperaturze 1200°C przez 5 godzin. Do tak przygotowanych „tygli” wsypywano po 8 g  $K_2CO_3$ . Wpływ  $K_2CO_3$  oceniano wzrokowo po podgrzaniu próbek do temperatury 1000°C i wygrzewaniu w tej temperaturze przez 5 godzin. Stopień zniszczenia oceniano po trzykrotnym powtarzaniu próby, przy czym za każdym razem wprowadzano do wgłębienia tę samą ilość  $K_2CO_3$ .

### 3. Wyniki badań i dyskusja

#### 3.1. Właściwości próbek po wysuszeniu w temperaturze 110°C przez 24 godziny

Właściwości próbek betonów wysuszonych w temperaturze 110°C przez 24 godziny przedstawiono w tablicy 6. Próbki betonów bez dodatku SFA (A) i z mikrododatkiem SFA2 (C) i SFA4 (E) wykazują znacznie większą wytrzymałość na ściskanie w porównaniu do próbek B i D. Próbka D ma bardzo małą wytrzymałość na ściskanie po wysuszeniu. Próbki betonów C i E mają najmniejszą porowatość otwartą.

#### 3.2. Właściwości próbek po prażeniu

Gęstość pozorna próbek zmniejsza się stopniowo wraz ze wzrostem temperatury prażenia aż do 1200°C (rys. 1). Zmniejszenie gęstości pozornej próbek betonów prażonych w 800°C w stosunku do próbek suszonych w 110°C (tablica 6) jest prawdopodobnie wynikiem rozkładu hydratów tworzących wiązanie hydrauliczne.

Tablica 6 / Table 6

WŁAŚCIWOŚCI BETONÓW SUSZONYCH W 110°C PRZEZ 24 h  
PROPERTIES OF CASTABLE AFTER DRYING 24 h AT 110°C

Właściwość Property	Beton / Castable				
	A	B	C	D	E
Gęstość pozorna Bulk density, g/cm <sup>3</sup>	2,75	2,70	2,77	2,75	2,79
Porowatość otwarta Apparent porosity, %	14,4	14,5	12,1	14,0	12,6
Wytrzymałość na ściskanie Cold crushing strength, MPa	65,4	36,3	76,7	6,9	52,3
Wytrzymałość na zginanie Cold modulus of rupture after drying at 110°C, MPa	10,4	5,4	9,4	2,3	10,8
Trwała zmiana liniowa Permanent linear change, %	0	0	0	0	0

crease of firing temperature (Fig. 1).

Lower bulk density of castable samples fired at the temperature of 800°C in comparison to the samples dried at the temperatures of 110°C (Table 6) is probably the result of decomposition of hydrates forming the hydraulic bond. At higher temperatures the change of bulk density is related to the changes in the microstructure which leads to an insignificant increase of bulk density of castable fired at the temperature of 1400°C.

The changes of the apparent porosities of samples A, B, C, and D are quite similar (Fig. 2) as the firing temperature increases. The significant changes of apparent porosity of the samples dried at the temperatures of 110°C (Table 6) and the samples fired at the temperatures of 800°C is probably the result of decomposition of hydrates. The E samples containing the micro-additive SFA4 demonstrate small changes of apparent porosity along with the firing temperature. At the same time this castable showed the lowest apparent porosity after firing at the temperatures of 800°C, 1000°C and 1200°C. However, the apparent porosity of the sample fired at the temperature of 1400°C slightly increased and reached the level similar to the B sample.

The E castable samples containing the micro-additive SFA4 after firing at the temperatures of 800°C, 1000°C and 1200°C demonstrate the highest cold crushing strength (Fig. 3). However, the cold crushing strength of the E castable sample fired at the temperature of 1400°C decreases and is very close to the cold crushing strength of the C castable sample. The samples of B and C castables containing accordingly micro-additives SF1 and SF2 demonstrate similar changes in the cold crushing strength depending on the firing temperature. The D castable sample containing the micro-additive SF3 after firing at the temperatures of 800°C, 1000°C and 1200°C demonstrates a very low cold crushing strength, below 18 MPa. The cold crushing strength of this sample increases after firing at the temperature of 1400°C what is probable related to the process of sintering and formation of ceramic bond.

The changes of modulus of rupture of castable samples dried at the temperature of 110°C and its determination at the ambient temperature (cold modulus of rupture) and increased temperatures (hot modulus of rupture) are similar to the changes of cold crushing strength (Table 6, Fig. 3 and 4). The E castable sample

containing the micro-additive SFA4 demonstrates the highest hot modulus of rupture at the temperatures of 800°C and 1200°C. The samples of A and C demonstrated similar changes of hot modulus of rupture, yet the first one demonstrated the highest hot modulus of rupture at the temperature of 1400°C.

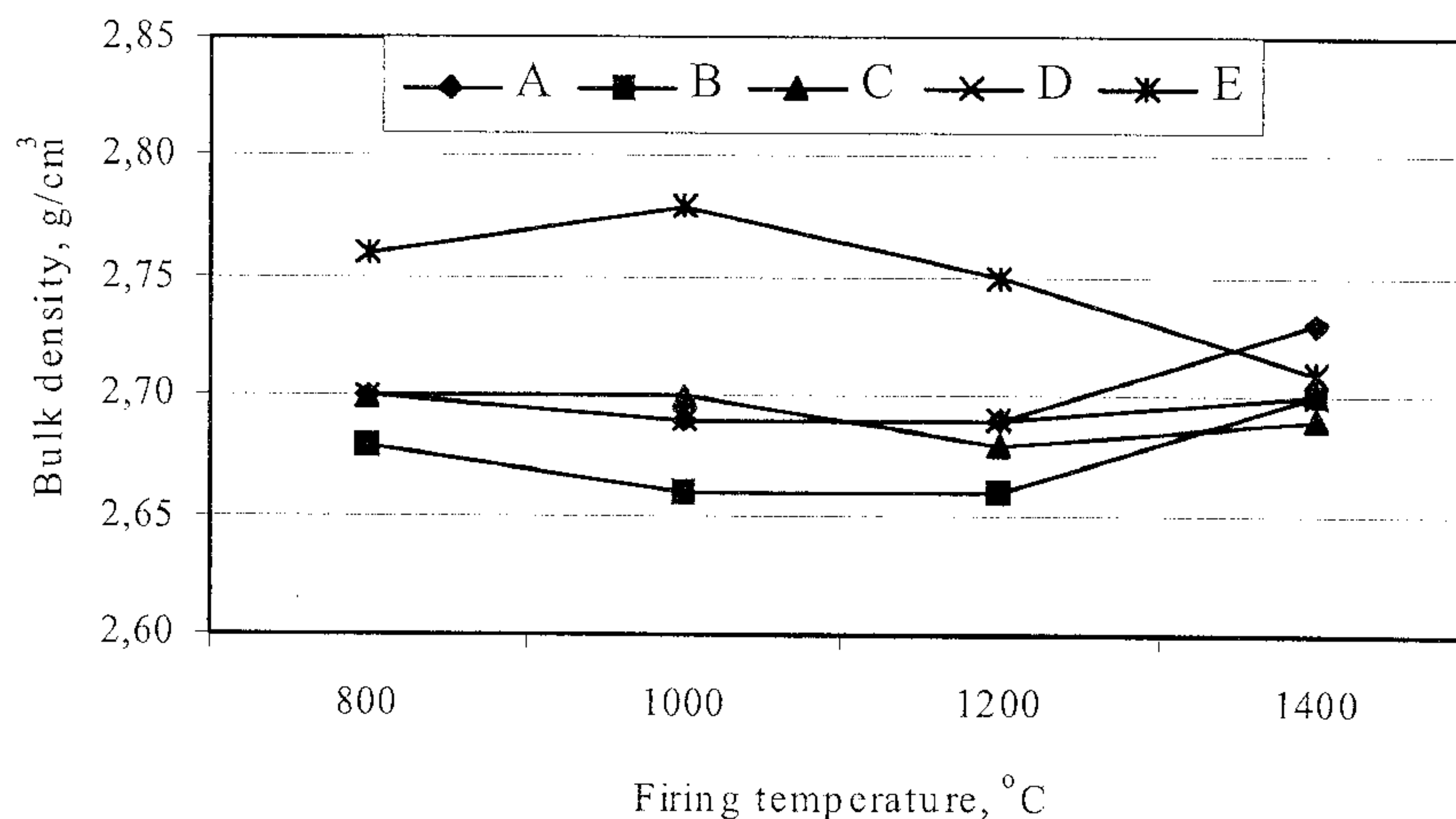
W wyższych temperaturach zmiana gęstości pozornej związana jest ze zmianami mikrostruktury, co prowadzi do nieznacznego wzrostu gęstości pozornej betonu prażonego w temperaturze 1400°C.

Przebieg zmian porowatości otwartej próbek A, B, C i D ze wzrostem temperatury prażenia jest bardzo podobny (rys. 2). Znaczna zmiana porowatości otwartej próbek wysuszonych w 110°C (tablica 6) po prażeniu w 800°C jest prawdopodobnie wynikiem rozkładu hydratów. Niewielkie zmiany porowatości otwartej wraz z temperaturą prażenia, wykazały próbki betonu E zawierające mikroaddatek SFA4. Jednocześnie beton ten wykazał najmniejszą porowatość po wyprażeniu w temperaturach 800°C, 1000°C i 1200°C. Natomiast porowatość próbki po wyprażeniu w 1400°C nieznacznie wzrosła i osiągnęła poziom zbliżony do próbki B.

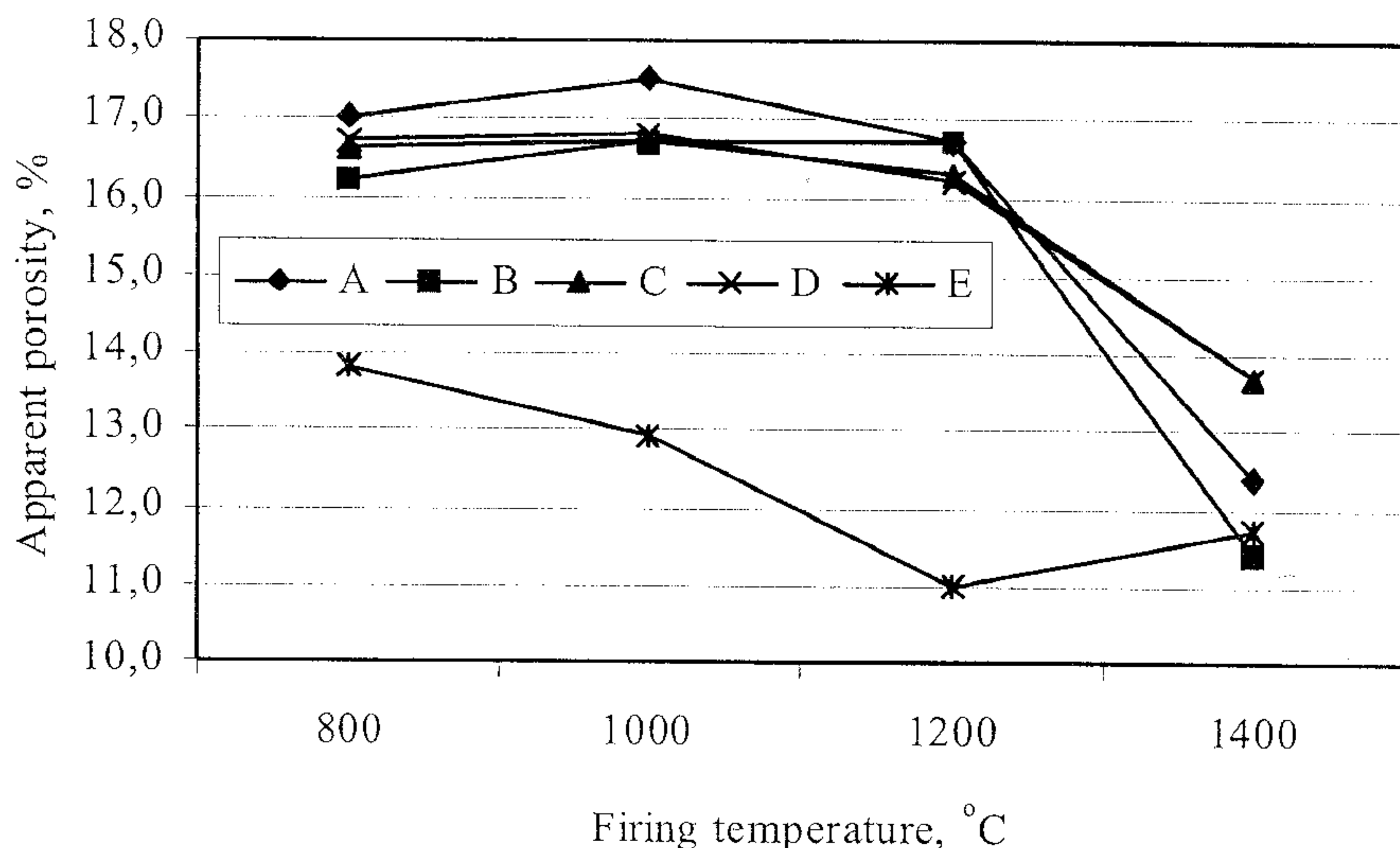
Po wyprażeniu w temperaturach 800°C, 1000°C i 1200°C wytrzymałość na ściskanie próbki betonu E zawierającej mikroaddatek SF4 jest największa (rys. 3). Natomiast po prażeniu w temperaturze 1400°C wytrzymałość na ściskanie próbki betonu E ulega zmniejszeniu i jest bardzo bliska wytrzymałości próbki betonu C. Próbkę betonu D z mikroaddatkiem SF3 osiąga bardzo małą wytrzymałość na ściskanie mniejszą od 18 MPa po prażeniu w temperaturach 800°C, 1000°C i 1200°C. Po wyprażeniu w temperaturze 1400°C wytrzymałość na ściskanie tej próbki wzrasta, co należy przypuszczalnie wiązać z procesem spiekania z utworzeniem wiązania ceramicznego.

Zmiany wytrzymałości na zginanie próbek betonów wysuszonych w 110°C oznaczone w temperaturze otoczenia i w wysokich temperaturach są podobne do zmian wytrzymałości na ściskanie (tablica 6, rys. 3 i 4). Próbka betonu E zawierająca mikroaddatek SFA4 wyróżnia się największą wytrzymałością na zginanie w temperaturze 800°C i 1200°C. Próbkę betonu A i C wykazały podobne zmiany wytrzymałości na zginanie aczkolwiek pierwsza osiągnęła największą wytrzymałość w 1400°C. Próbka betonu B zawierająca mikroaddatek SFA1 wykazuje największą wytrzymałość na zginanie w 1000°C i dobrą w 1200°C.

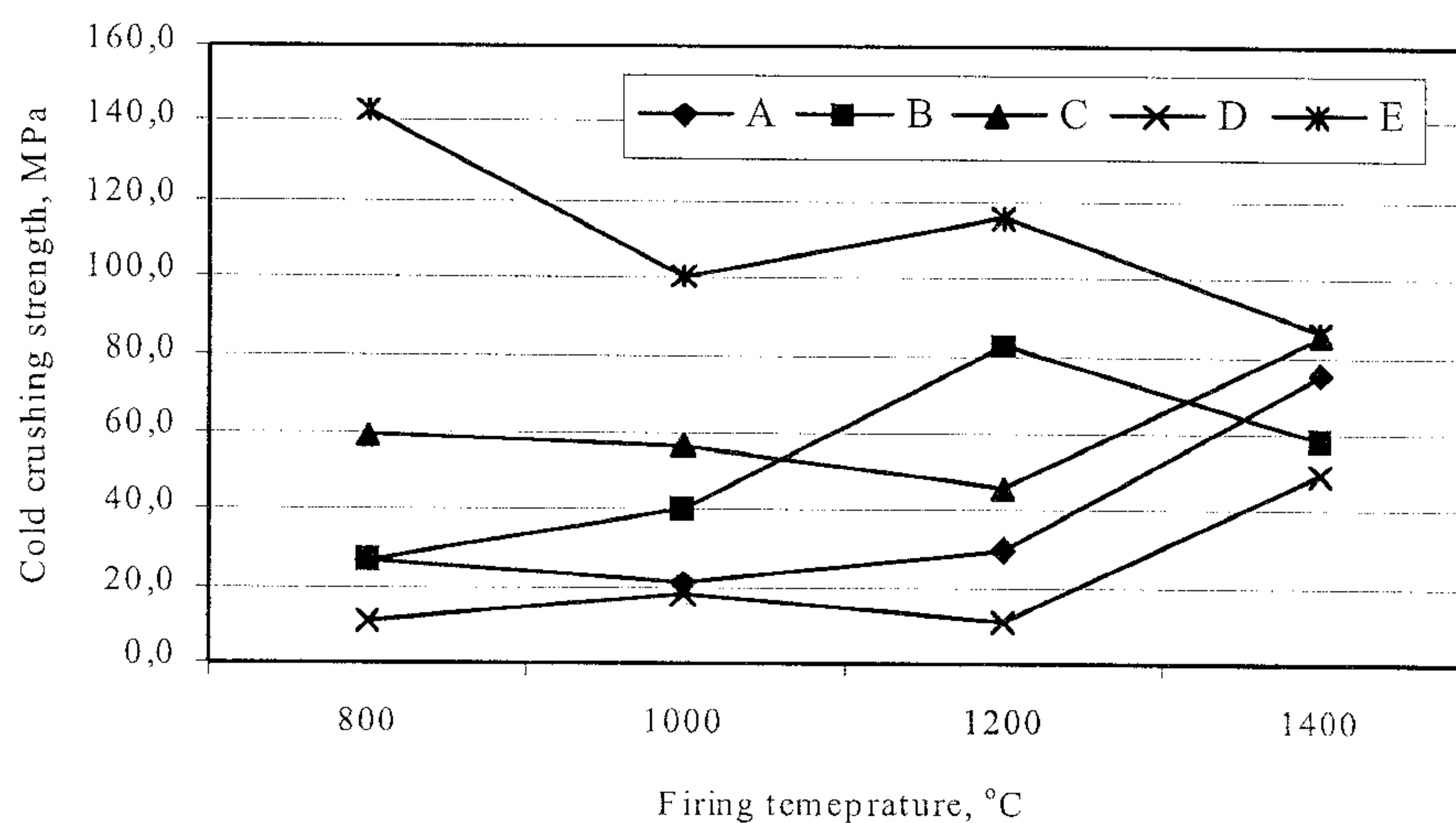
Wszystkie betony charakteryzują się niską liniową skurczliwością prażenia w zależności od temperatury, poniżej 1% (rys. 5). Betony B i C wykazują najmniejsze zmiany wymiarów liniowych, mniejsze od 0,5%.



Rys. 1. Zmiany gęstości pozornej próbek betonu w zależności od temperatury prażenia  
Fig. 1. Evolution of bulk density of castable samples with the firing temperature



Rys. 2. Zmiany porowatości otwartej próbek betonu w zależności temperatury prażenia  
Fig. 2. Evolution of apparent porosity of castable samples at firing temperature



Rys. 3. Zmiany wytrzymałości na ściskanie próbek betonu prażonych w różnych temperaturach  
Fig. 3. Evolution of cold crushing strength of castable samples at firing temperature

The B castable sample containing the micro-additive SFA1 demonstrates the highest hot modulus of rupture at the temperature of 1000°C and good at the temperature of 1200°C.

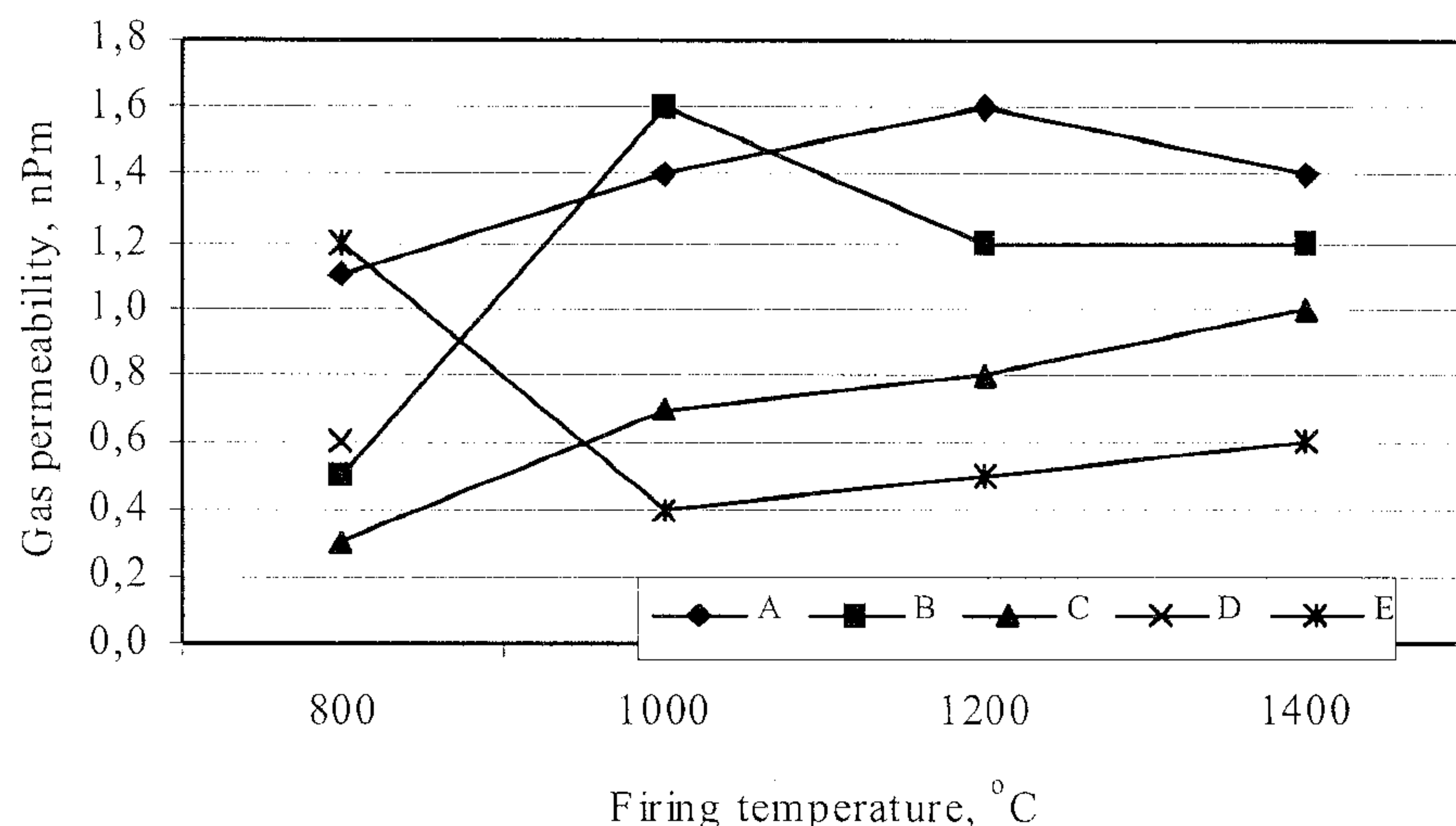
Przepuszczalność gazów w przypadku betonu E jest bardzo mała, najniższa ze wszystkich betonów po prażeniu w temperaturach 1000°C, 1200°C i 1400°C, mniejsza od 0,6 nPm<sup>3</sup>) (rys. 6). Próbki betonu C wyprażone w temperaturach 800°C, 1000°C, 1200°C i 1400°C wykazują przepuszczalność gazów mniejszą od 1 nPm, a próbki betonów A i B mniejszą od 1,6 nPm. Próbki betonów B i C mają najmniejszą przepuszczalność gazów w temperaturze 800°C, odpowiednio 0,5 nPm i 0,3 nPm.

Wyniki pomiarów odporności na wstrząsy cieplne próbek betonów przedstawiono w tabelicy 7. Próbki betonów prażone w temperaturze 1000°C przez 5 godzin wykazują bardzo zróżnicowaną odporność na wstrząsy cieplne (tabelica 7). Próbki betonów B i E wykazały największą odporność na wstrząsy cieplne. Dobrą odporność osiągnęły próbki z betonów A i C, natomiast bardzo małą odpornością na wstrząsy cieplne charakteryzowały się próbki betonu D. Wszystkie próbki betonów prażone w 1400°C przez 5 godzin, mają bardzo dobrą odporność na wstrząsy cieplne.

### 3.3. Odporność betonów na oddziaływanie węgla potasu

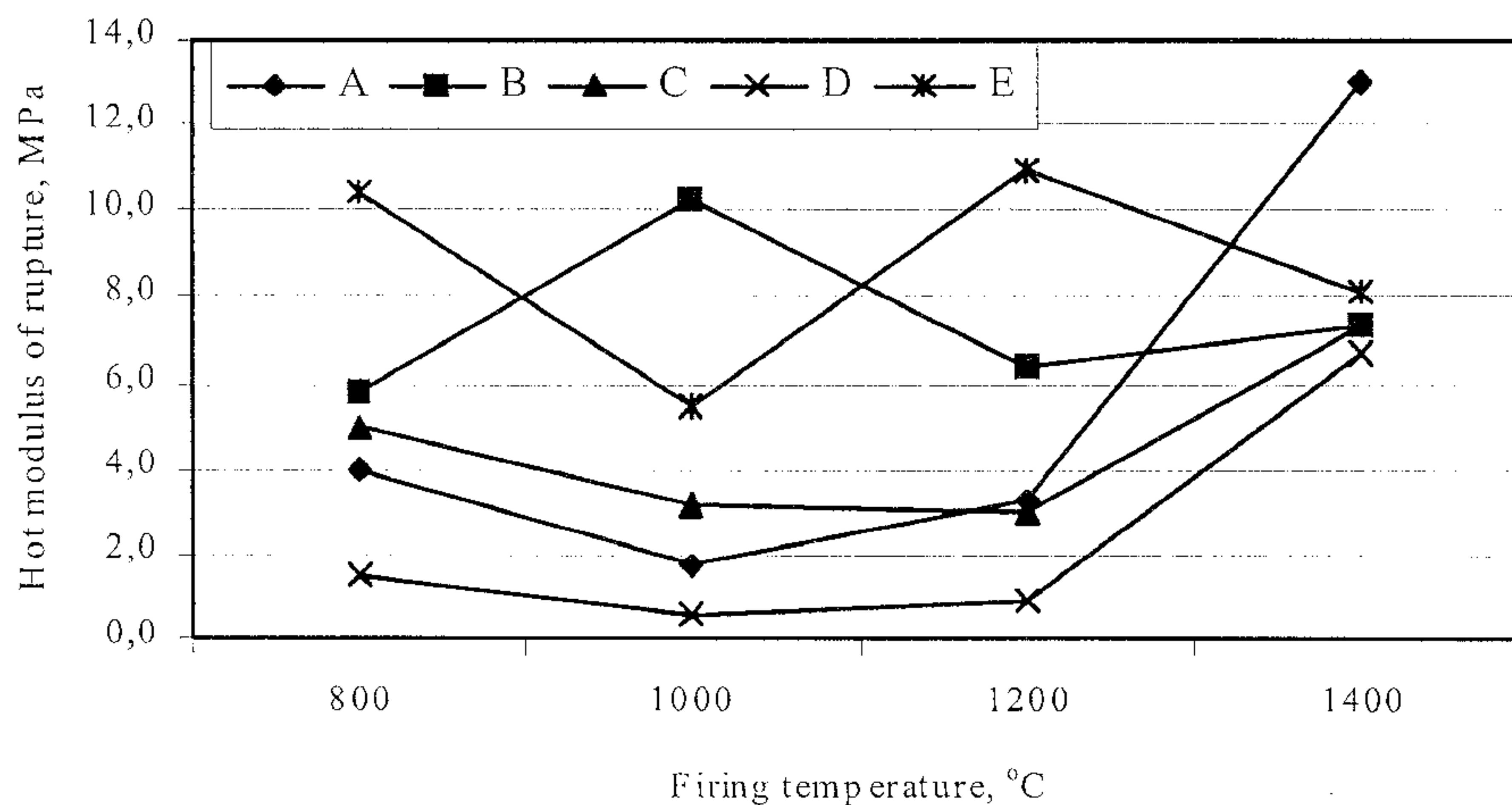
Badaniami korozyjnego oddziaływania węgla potasu metodą tygłową objęto próbki betonów A, B, C i E. Pominięto beton D z uwagi na jego bardzo małą wytrzymałość mechaniczną. Na rys. 7 przedstawiono makroskopowy wygląd wybranych próbek betonów A, B, C i E, po trzecim cyklu oraz ich przekrój poprzeczny.

Po pierwszym prażeniu powierzchnia górna i boczne próbki z be-

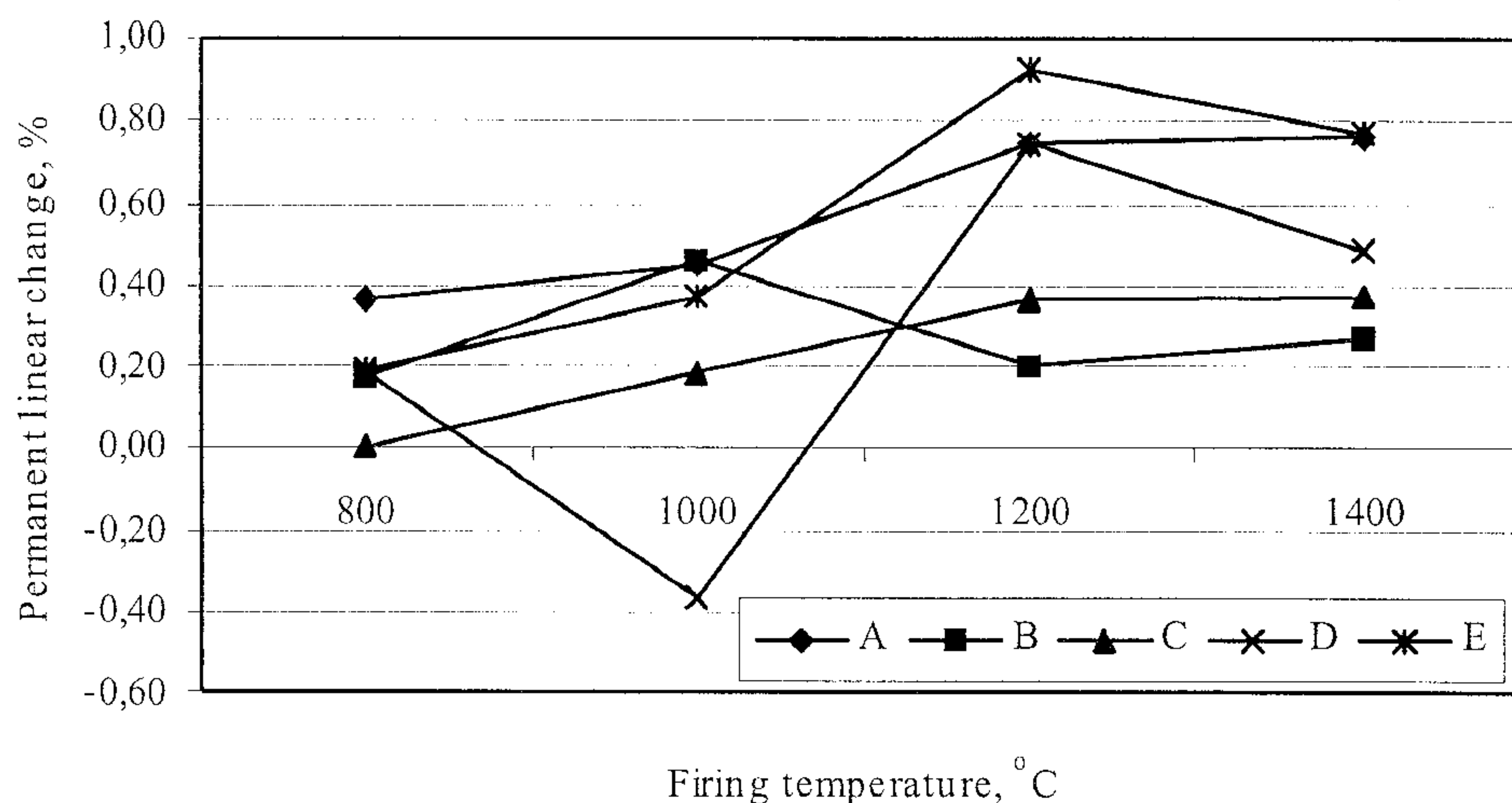


Rys. 6. Zmiany przepuszczalności gazów próbek betonu w zależności od temperatury  
Fig. 6. Evolution of gas permeability of castable samples at firing temperature

<sup>3</sup>) 1 μ<sup>2</sup> = 10 nPm



Rys. 4. Zmiany wytrzymałości na zginanie próbek betonu w podwyższonej temperaturze  
Fig. 4. Evolution of hot modulus of rupture of castable samples at firing temperature



Rys. 5. Zmiany wymiarów liniowych próbek betonów w zależności od temperatury  
Fig. 5. Evolution of permanent linear change of castable samples at firing temperature

All the castables are characterized by low permanent linear changes in dependence on firing temperatures, below 1% (Fig. 5). The B and C castables show the lowest permanent linear changes, below 0.5%.

Gas permeability of the E castable is very low and the lowest among all the castables after firing at temperatures of 1000°C, 1200°C and 1400°C, below 0.6 nPm (Fig. 6). The C castable samples fired at the temperatures of 800°C, 1000°C, 1200°C and 1400°C demonstrate gas permeability below 1 nPm, and the A and B castable samples demonstrate gas permeability below 1.6 nPm. The B and C castable samples demonstrate the lowest gas permeability at the temperature of 800°C, i.e. 0.5 nPm and 0.3 nPm, respectively.

The results of thermal shock resistance of castable samples are presented in Table 7. The castable samples fired for 5 hours at the temperature of 1000°C demonstrate very diverse thermal shock resistances (Table 7). The

tonu E zostały pokryte cienką warstwą szkła. Na powierzchni próbek pojawiły się pojedyncze mikropęknięcia.

Po drugim cyklu prażenia na powierzchni próbek betonów A i C pojawiły się kolejne mikropęknięcia. Próbki E i B wykazały mniejsze zmiany. Powierzchnie boczne tych próbek, pokryte były cienką warstwą szkła. Na powierzchni próbki B obserwowano małe mikropęknięcia. Na powierzchni próbki betonu E makroskopowo nie obserwowano się zwiększenia ilości mikropęknięć.

Na powierzchni próbki betonu A po trzecim cyklu prażenia zwiększyła się rozwartość mikropęknięć, co było prawdopodobnie wynikiem dalszego pęcznienia. Na powierzchniach próbek betonów E, B i C nie obserwowano się zwiększenia ilości mikropęknięć. Na przekroju poprzecznym próbek widać przypowierzchniową warstwę reakcyjną. W przypadku próbki betonu E, powstała bardzo cienka zwarta warstwa utrudniająca przebieg reakcji z potasem. Z obserwacji można wnioskować, że warstwa ta powstała już w pierwszym cyklu prażenia i ona prawdopodobnie spowodowała dobrą odporność na korozyjne oddziaływanie węgla potasu. W pozostałych próbkach widać większy zasięg zmian korozyjnych.

Badania rentgenograficzne warstw reakcyjnych próbek betonu wykazały, że powodem powstawania mikropęknięć jest przede wszystkim krystalizacja nowych faz leucytu i kaliofillitu.

#### 4. Podsumowanie

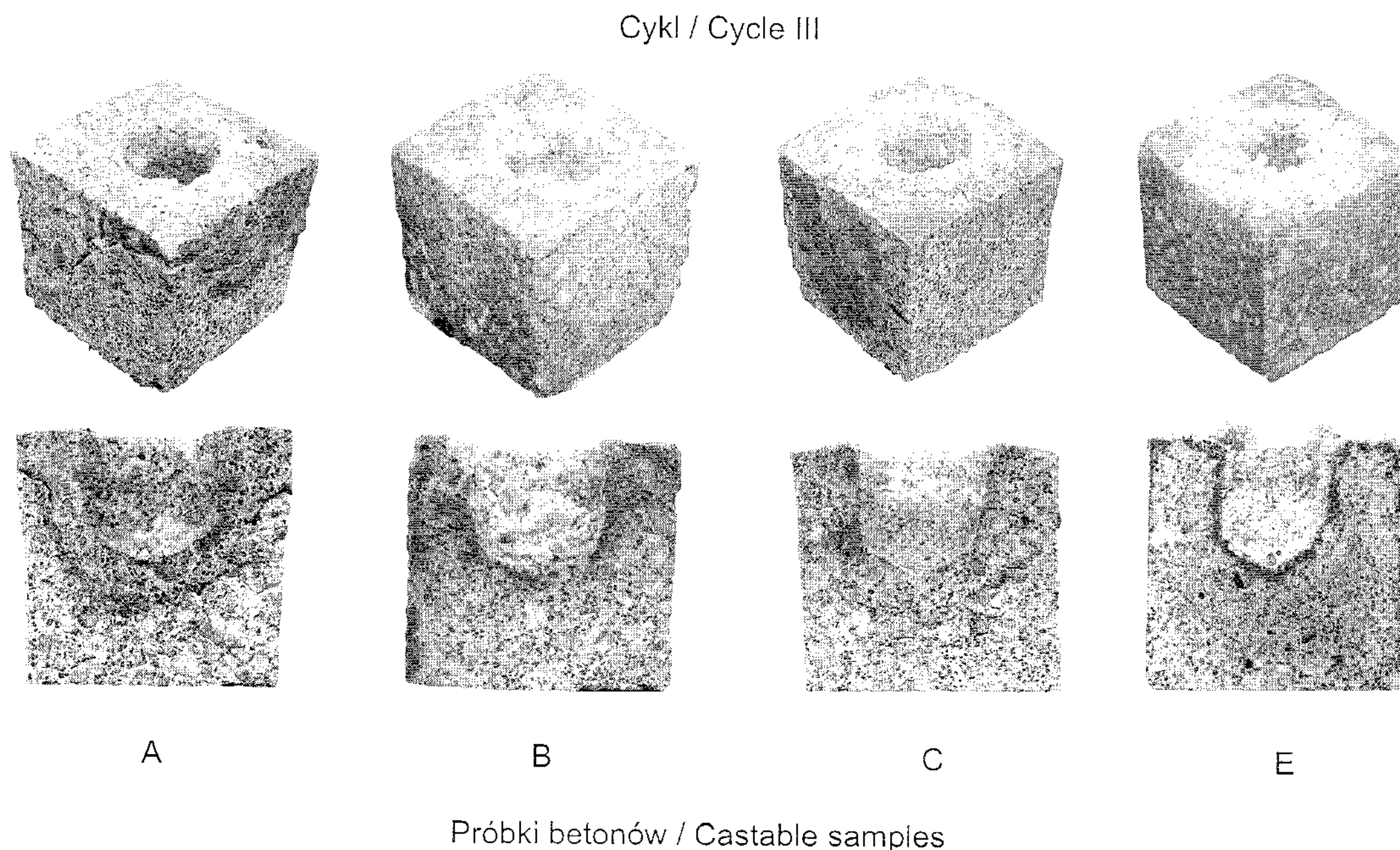
Na podstawie wyników badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Wprowadzone do podstawowej mieszanki betonowej A specjalne mikrodotatki: mikrokrzemionka, cement glinowy lub mieszanina węglików (beton B, C i E), poza mikrodotadkiem polifosforanu sodowego (beton D), wpływały korzystnie na kształtowanie właściwości betonu.
2. Skurczliwość prażenia betonów A, B, C i E w temperaturach 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C była znacznie mniejsza od dopuszczalnej skurczliwości w temperaturze stosowania, to jest 1,5% (EN 1402-1:2003).
3. Beton podstawowy A miał największą porowatość otwartą, przepuszczalność gazów i najmniejszą wytrzymałość mechaniczną po prażeniu w temperaturach 800°C, 1000°C i 1200°C w po-

Tablica 7 / Table 7

#### ODPORNOŚĆ BETONÓW NA WSTRZĄSY CIEPLNE THERMAL SHOCK RESISTANCE OF CASTABLES

Temperatura prażenia Temperature of firing	Beton / Castable ilość cykli / quantity of cycles				
	A	B	C	D	E
1000°C	16	30	21	3	30
1400°C	> 30	30	30	30	30



Rys. 7. Wygląd wybranych próbek betonów poddanych korozji  $K_2CO_3$

Fig 7. Castable samples after corrosion of  $K_2CO_3$  in crucible test

samples of B and E castables demonstrated the highest thermal shock resistance. The samples of A and C castables demonstrated good thermal shock resistance. The sample of D castable demonstrated very low thermal shock resistance. All castable samples fired for 5 hours at the temperature of 1400°C demonstrated very good thermal shock resistance.

#### 3.3. Resistance of castables to the influence of potassium carbonate

The corrosion testing of the influence of potassium carbonate with the crucible method was conducted on the samples of A, B, C, and E castables. The D castable was omitted in the testing because of its very low mechanical strength. Fig. 7 presents the macroscopic view and the cross-section of A, B, C, and E castable samples after the 3rd cycle of corrosion.

After the 1st cycle of corrosion the upper and lateral surfaces of the E castable sample were covered with a thin glass layer. On the sample surfaces individual micro cracks appeared.

After the 2nd cycle of testing further micro cracks appeared on the surface of the A and C castable samples. The E and B dem-



równaniu do betonów B, C i E. Beton ten miał najmniejszą odporność na działanie potasu.

4. Beton C zawierający mikrododatek cementu glinowego miał lepsze właściwości fizyczne i termomechaniczne w porównaniu do betonu A, ale wykazywał również małą odporność na działanie potasu.
5. Beton B zawierający dodatek mikrokrzemionki i E zawierający mikrododatek mieszaniny węglików miały najlepsze właściwości fizyczne i termomechaniczne po prażeniu w temperaturach 800°C, 1000°C i 1200°C. Betony te wykazały bardzo dobrą odporność na działanie potasu.
6. Beton E miał najmniejszą porowatość otwartą i najlepszą wytrzymałość mechaniczną po wyprażeniu w temperaturach 800°C, 1000°C i 1200°C oraz najmniejszą przepuszczalność gazów po prażeniu w temperaturach 1000°C i 1200°C. Beton ten wykazał najlepszą odporność na działanie potasu.

## Literatura / References

1. H. Leupold, K. Santowski, K. Wieland, Improvement of Resistance to Alkali Attack of Refractory Materials of the  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  System for Temperatures up to 1300°C in Rotary Cement Kilns. *Interceram*, 33, Special Issue, 29-32, (1984).
2. M. Robert, Refractory Materials Resistant to Corrosion by Alkalis in the Cement Industry. *Interceram*, 33, Special Issue, 37-39, (1984).
3. J. Szczerba, Glinokrzemianowe materiały ogniotrwałe – ich jakość i odporność na czynniki korozyjne w piecach przemysłu cementowego i wapienniczego. *Cement Wapno Gips*, XLVI/LX, 2, 64-71, (1993).
4. N. A. Stone, W. Wright, D. Hay, N. Rockelmann, B. J. Collins, Alkali attack of refractories suitable for the transition chamber of a cement kiln. *Proceedings UNI-TECR'99*, Berlin - Germany, 212-214, (1999).
5. K. Beimdiek, H. J. Klischat, "REFRA-Line" - aktueller Stand des feuerfesten mono-lithischen Auskleidungs-Systems für die stationären Anlagenteile von Zementdrehöfen. *Refrakoloquium Berlin 2000*, 73-90, (2000).
6. G. Routschka, Pocket Manual. *Refractory Materials*. 2nd Edition, Vulkan-Verlag Es-sen 2004.
7. M. Geith, C. Majcenovic, A. Wiry, Spezialimprägnierung von tonerdereichen Steinen zur Erhöhung der Alkalibeständigkeit. *Zement Kalk Gips*, 11, 638-645, (2001).
8. F. Ozeki, K. Tokunaga, H. Kozuka, Y. Kajita, T. Honda, Study on refractories affected by utilization of leaping wastes in cement rotary kiln. *Proceedings UNITECR '01*, Cancún México, 669-684, (2001).
9. H. J. Klischat, H. Liever, H. Wirsing, Alkalibeständige Zustellung der Sicherheitszone von chemisch belasteten Zement- und Kalkdrehöfen. *ZKG International*, 55, 6, 66-75, (2002).
10. A. P. Tassot, M. Webb-Janich, M. Häwecker, New refractory solution for the cement industry. *Proceedings UNITECR'03*, Japan, 35-38, (2003).
11. *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society, Printed in USA, 1964.
12. F. Nadachowski, *Zarys technologii materiałów ogniotrwałych*. Śląskie Wydawnictwo Techniczne, Katowice 1995.
13. EN 1402-1:2003 Unshaped refractory products - Part 1: Introduction and classification.
14. J. E. Funk, D. R. Dinger, Particle Size Control for High-Solids Castable Refractories. *American Ceramic Society Bulletin*, 73, 66-69, (1994).

onstrated the smallest changes. The lateral surfaces of these samples are covered with a thin glass layer. Small micro cracks can be observed on the surface of the B sample. No extra micro cracks were observed on the surface of the E sample.

The micro cracks on the surface of the A sample widen after the 3rd testing cycle, which probably is the result of further swelling. No extra micro cracks were observed on the surface of the E, B and C samples. In the cross-sections of samples the surface reaction layer can be seen. In the E castable sample a very thin compact layer appeared, which made the reaction with potassium difficult. The conclusions from observations are that layer had appeared already in the first testing cycle and probably decided on the very good resistance to the corrosive influence of potassium carbonate. A larger range of the corrosion changes is visible in the other samples.

The X-ray diffraction analyses of reaction layers of castable samples proved that the reason for micro cracks formation is most of all the crystallization of the new phases of leucite and kaliophilite.

## 4. Conclusions

The following conclusions may be drawn from the result of the research:

1. The special micro-additives: silica fume, cement or carbide mix (castables B, C, E), except for micro-additives solid phosphate (D castable) introduced into the basic A castable mix had a favourable influence on castable properties.
2. Shrinkage of castables A, B, C, and E fired at temperatures of 800°C, 1000°C, 1200°C and 1400°C was significantly lower than the acceptable shrinkage at the operating temperature, up to 1.5% (EN 1402-1:2003).
3. The basic A castable demonstrated the highest apparent porosity and gas permeability, and the lowest cold crushing strength after firing at the temperatures of 800°C, 1000°C and 1200°C in comparison to the B, C and E castables. That castable demonstrated the lowest resistance to alkalis attack.
4. The C castable, containing micro additive of cement demonstrated better physical and thermo-mechanical properties in comparison to the A castable. On the other hand, it demonstrated low resistance to alkalis attack.
5. The B castable containing the micro additive of silica fume and the E castable containing the micro additive of carbide mix demonstrated the best physical and thermo-mechanical properties after firing at the temperatures 800°C, 1000°C and 1200°C. These castables demonstrated very good resistance to alkalis attack.
6. The E castable demonstrated the lowest apparent porosity, the highest mechanical strength at the firing temperatures of 800°C, 1000°C and 1200°C and the lowest gas permeability after firing at the temperatures of 1000°C and 1200°C. This castable showed the highest resistance to alkalis attack.