

# Magnezjowa ceramika ogniotrwała z dodatkiem tlenku cyrkonu

DR INŻ. ROBERT KUSIOROWSKI

INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH  
ODDZIAŁ MATERIAŁÓW OGNIOTRWAŁYCH W GLIWICACH

## 1. WPROWADZENIE

Głównym składnikiem wielu odmian zasadowych materiałów ogniotrwałych jest tlenek magnezu, który przyczynia się do bardzo dobrej odporności chemicznej na działanie czynników alkalicznych takich materiałów. Wybitnie zasadowy charakter wyrobów powoduje, że są one odporne na działanie m.in. zasadowych żużli, wapna, klinkieru cementowego. Jednocześnie szybko korodują w środowisku kwaśnym. Słabą ich stroną jest również mała odporność na nagłe zmiany temperatury – wstrząsy cieplne [1, 2]. Często spotykanym rozwiązaniem tego problemu było i jest wprowadzenie drugiego składnika, jakim są spinelle i/lub substancje spinelotwórcze. Do magnezjowych mas dodaje się np. koncentrat rudy chromowej, który przyczynia się do poprawy odporności na wstrząsy cieplne przy równoczesnej poprawie odporności chemicznej gotowego wyrobu. Można również wprowadzać spinel magnezowo-glinowy [1, 3].

Mimo dobrych właściwości wyrobów zawierających w swym składzie związki chromu (wyroby  $MgO-Cr_2O_3$ ), z upływem lat pojawił się istotny problem ekologiczny. Podczas pracy takich wyrobów może łatwo tworzyć się chrom(VI), co jest istotnym zagrożeniem ekologicznym. Jak podają Lee i wsp. [4], w wyrobie magnezowo-chromitowym powstawaniu  $Cr^{6+}$  sprzyja obecność CaO w układzie oraz cykliczność zmian temperatury wyłożenia ogniotrwałego. Związki chromu(VI) są silnie toksyczne, ich inhalacja powoduje zapalenie płuc i astmę, a kontakt ze skórą – alergie i zmiany skórne. Zgodnie z Międzynarodową Agencją Badań nad Rakim (IARC), związki Cr(VI) są zaliczane do substancji kancerogennych i mutagennych. Efekt toksyczny związków chromu(VI) wynika z jego silnych właściwości utleniających, jak również z tworzenia wolnych rodników podczas redukcji Cr(VI) do Cr(III) zachodzącej w komórkach. Związki chromu(VI) są zazwyczaj łatwiej rozpuszczalne w wodzie i bioprzyswajalne, co potęguje ich działanie toksyczne [5, 6].

Wraz z drastycznym ograniczeniem stosowania materiałów typu  $MgO-Cr_2O_3$ , podejmowane są badania nad modyfikacją składu tworzyw magnezjowych, co jest wynikiem potrzeby opracowania tworzyw bezchromowych, charakteryzujących się odpowiednio dobrymi właściwościami użytkowymi, typowymi dla  $MgO-Cr_2O_3$ . Jedną z takich możliwości może być wprowadzenie tlenku cyrkonu

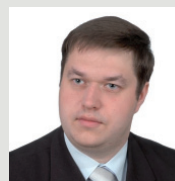
### SŁOWA KLUCZOWE

magnezjowe wyroby ogniotrwałe, tlenek cyrkonu, dodatek, właściwości, badania korozyjne

### KEYWORDS

magnesia refractory, zirconium oxide, addition, properties, corrosion study

dr inż. Robert Kusiorowski



Absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach, gdzie w 2014 roku uzyskał stopień naukowy doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej; od 2016 adiunkt w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych – Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach. W ramach pracy doktorskiej zajmował się problematyką termicznego rozkładu i utylizacji odpadów azbestowych, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów azbestowo-cementowych. Obecnie zajmuje się badaniami związanymi z modyfikowaniem zasadowych materiałów ogniotrwałych; jego zainteresowania naukowe dotyczą również obszaru wytwarzania ceramicznych materiałów budowlanych z wykorzystaniem surowców odpadowych. Autor i współautor kilkunastu publikacji naukowych.

e-mail: r.kusiorowski@icimb.pl; robert.kusiorowski@interia.pl

### STRESZCZENIE

Praca prezentuje wyniki badań nad zastosowaniem tlenku cyrkonu jako dodatku modyfikującego właściwości magnezjowych wyrobów ogniotrwałych. Celem pracy było opracowanie nowego tworzywa ogniotrwałego z układu  $MgO-ZrO_2$  o wysokiej odporności na wstrząsy cieplne przy jednocześnie wysokiej odporności na korozję. W badaniach zastosowano dostępny handlowo klinkier magnezjowy otrzymywany z solanek oraz tlenek cyrkonu w formie jednoskośnej (baddeleyitowej). Zbadano wpływ uziarnienia mas oraz określono wpływ wprowadzanego tlenku cyrkonu na podstawowe właściwości tworzyw modyfikowanych dodatkiem  $ZrO_2$ , tj. skurczliwość całkowitą, gęstość pozorną, porowatość otwartą, wytrzymałość na ściskanie, przepuszczalność gazową oraz odporność na wstrząsy cieplne (cykle wodne). Dla wybranych tworzyw przeprowadzono również badania odporności na korozję wobec dwóch różnych zestawów korozyjnych, charakterystycznych dla odmiennych obszarów stosowania. Dokonano również obserwacji mikrostruktury otrzymanych tworzyw metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Uzyskano tworzywa o dobrej stabilności wymiarowej (skurczliwość wypalania poniżej 1%), wytrzymałości na ściskanie 50–70 MPa, porowatości otwartej 14–16% i odporności na wstrząsy cieplne 8–10 cykli (950°C – woda). Dodatek tlenku cyrkonu poprawiał odporność korozyjną tworzyw.

### SUMMARY

#### Magnesia refractory with zirconium oxide addition

Results of the study concerning  $ZrO_2$  as a modifying agent of magnesia refractory are presented. The aim was to develop a new  $MgO-ZrO_2$  refractory material with high thermal shock resistance and corrosion resistance. In the experiments, commercially available synthetic magnesia clinker and monoclinic zirconia (baddeleyite form) were used. The effect of ceramic mass grain size distribution and the introduced amount of zirconium oxide on the properties of  $MgO-ZrO_2$  ceramics was determined. Properties of final samples such as linear shrinkage, open porosity, apparent density, cold crushing strength, gas permeability and thermal shock resistance (water cycles) were measured. For selected materials, corrosion resistance against two different corrosive agents was determined. Microstructure of obtained ceramics was also investigated by SEM. The obtained ceramics revealed: good dimensional stability (firing shrinkage less than 1%), high cold crushing strength of 50–70 MPa, typical open porosity (14–16%) and high values of thermal shock resistance (8–10 water cycles). The addition of zirconia was proved to enhance the corrosion resistance of ceramics.

ZrO<sub>2</sub> do masy ceramicznej jako składnika modyfikującego. Jest to jeden z najbardziej interesujących tlenków ogniotrwałych (temperatura topnienia ok. 2700°C). Ponadto ZrO<sub>2</sub> odznacza się bardzo wysoką odpornością na korozję wywołaną przez żuźle i stopy. Zgodnie z układem fazowym MgO-ZrO<sub>2</sub> [7], tlenek cyrkonu nie tworzy z tlenkiem magnezu związków, jednak – co ważne – może dojść do trwałej stabilizacji regularnej odmiany ZrO<sub>2</sub> w podwyższonej temperaturze przy około 15–16% molowych MgO. Wprowadzenie tlenku cyrkonu do wyrobu magnezowego i jego wypalenie w odpowiednio wysokiej temperaturze spowoduje zatem z jednej strony stabilizację odmiany regularnej ZrO<sub>2</sub> i ograniczy niekorzystny efekt wynikający z przemian polimorficznych tlenku cyrkonu [8], z drugiej strony powinno także prowadzić do wyraźnego podwyższenia odporności korozyjnej.

Celem pracy było zbadanie wpływu uziarnienia wprowadzanego tlenku cyrkonu (baddeleyit) na właściwości i mikrostrukturę tworzywa ogniotrwałego z układu MgO-ZrO<sub>2</sub>. Oczekiwano uzyskać materiał o wysokiej odporności na wstrząsy cieplne przy jednoczesnej wysokiej odporności na korozję, przeznaczony do stosowania w regeneratorach pieców szklarskich oraz w piecach obrotowych przemysłu cementowego.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. Surowce

W badaniach – jako surowiec podstawowy – zastosowano komercyjnie dostępny, syntetyczny klinkier magnezowy, który uzyskuje się z wód solankowych. W charakterze dodatku modyfikującego wykorzystano dostępny na rynku krajowym tlenek cyrkonu w odmianie jednokształnej. W przypadku surowca MgO maksymalna wielkość ziarna wynosiła do 5 mm. Surowiec cyrkononośny stosowano w postaci gruboziarnistej (o medianie uziarnienia wynoszącej 0,1 mm) bądź w formie drobnoziarnistej (o medianie uziarnienia wynoszącej 10 μm). Surowce zastosowane do badań technologicznych zostały przebadane pod względem składu chemicznego metodą XRF (tab. 1).

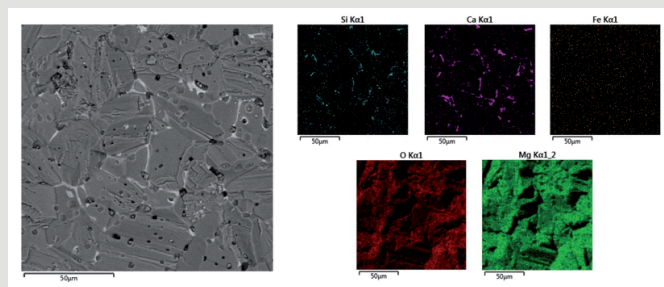
Tab. 1. Skład chemiczny surowców zastosowanych w badaniach.

Składnik	Zawartość [% mas.]		
	Klinkier magnezowy	Tlenek cyrkonu – gruboziarnisty (Zr1)	Tlenek cyrkonu – drobnoziarnisty (Zr2)
Strata prażenia	0,26	0,20	0,30
SiO <sub>2</sub>	0,16	0,37	0,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	0,20	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,52	0,12	0,12
TiO <sub>2</sub>	<0,01	0,10	0,10
CaO	0,85	0,53	0,53
MgO	97,59	0,21	0,22
K <sub>2</sub> O	0,01	<0,01	<0,01
Na <sub>2</sub> O	<0,01	<0,01	<0,01
MnO	0,09	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,30	0,28
ZrO <sub>2</sub>	-	96,29	96,43
HfO <sub>2</sub>	-	1,62	1,62

Zastosowany klinkier magnezowy charakteryzował się małą zawartością domieszek. Zawartość głównego składnika – tlenku magnezu – przekraczała 97%. W przypadku surowców magnezowych stosowanych do produkcji zasadowych wyrobów ogniotrwałych istotny jest jednak stosunek drugorzędnych składników, tj. CaO i SiO<sub>2</sub> (C/S), który rzutuje na tworzenie się faz współistniejących z peryklazem (MgO) w procesie wypalania. Wyznaczony stosunek masowy C/S dla zastosowanego klinkieru magnezowego był wysoki

i wynosił ok. 5,3. Zgodnie z klasyfikacją Nadachowskiego [3], zastosowany klinkier lokuje się na granicy grupy piątej i szóstej, w wyniku czego w gotowym wyrobie poza peryklazem (MgO) należy oczekiwać przede wszystkim takich związków jak 2CaO·SiO<sub>2</sub> (krzemian dwuwapniowy), 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (brownilleryt), 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (feryt dwuwapniowy) oraz MgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (magnezoferyt).

Użyty do badań klinkier magnezowy odznaczał się drobnokrystaliczną budową ziaren peryklazu o dość dobrej ich jednorodności wymiarowej. W klinkierze dominowały bezpośrednie zrosty międzykryształowe kryształów peryklazu, nie obserwowano wyraźnych izolowanych kryształów. Faza pośrednia występująca pomiędzy ziarnami peryklazu – w której dominowały związki Ca i Si – pojawiała się lokalnie w niewielkiej ilości (rys. 1).



Rys. 1. Obrazy SEM klinkieru magnezowego wraz z mapą rozkładu pierwiastków w mikroobszarze.

### 2.2. Otrzymywanie tworzyw ceramicznych

Badania technologiczne rozpoczęto od doboru optymalnego uziarnienia surowców (klinkierów magnezowych) z punktu widzenia podstawowych właściwości otrzymywanych ogniotrwałych tworzyw magnezowych. W tym też celu przygotowano cztery zestawy surowcowe (oznaczone jako A, B, C, D) o zmiennym udziale frakcji grubej i pyłowej. Założono skład ziarnowy mas, który odpowiadał następującym krzywom kumulacyjnym wg Andreassena:

- dla masy (A):  $P = (di/D)^{0,37}$ ;
- dla masy (B):  $P = 0,1 + 0,9(di/D)^{0,37}$ ;
- dla masy (C):  $P = 0,15 + 0,85(di/D)^{0,37}$ ;
- dla masy (D):  $P = 0,2 + 0,8(di/D)^{0,37}$ ;

gdzie: P to zsumowany udział ziaren (w % mas.) o wymiarach nie większych niż  $d \leq D$ ; d to dowolnie wybrany rozmiar ziaren (w mm), spełniających warunek  $0 < d \leq D$ ; D to górna granica uziarnienia masy (w mm).

Na podstawie uzyskanych wyników podstawowych właściwości otrzymanych tworzyw magnezowych wytypowano dwa rodzaje uziarnienia masy do dalszego etapu, związanego z wprowadzaniem do masy tlenku cyrkonu. Tlenek ten był wprowadzany do masy w ilości 2 bądź 4% mas. Tlenek cyrkonu gruboziarnisty wprowadzano do masy razem z frakcją poniżej 0,5 mm, podczas gdy ZrO<sub>2</sub> drobnoziarnisty z frakcją pyłową poniżej 0,06 mm.

Proces otrzymywania tworzyw ceramicznych był jednakowy dla obu przypadków (badania doboru uziarnienia oraz badania z wprowadzaniem tlenku cyrkonu). Przygotowano masy ceramiczne poprzez odważenie wymaganej ilości niezbędnych surowców i ich dokładne wymieszanie w mieszarce laboratoryjnej. W momencie sporządzania masy ceramicznej wraz z frakcją najgrubszą klinkieru magnezowego wprowadzano dodatek ługu posulfitego w ilości 3,5% mas. w stosunku do sumy suchych składników. Z tak przygotowanych mas metodą jednoosiowego prasowania formowano próbki w postaci walców o średnicy i wysokości 50 mm. W celu odwiertzenia masy stosowano dwustopniowy cykl prasowania. Porcję masy ceramicznej umieszczano w formie, po czym sprasowywano

pod ciśnieniem odpowietrzającym 60 MPa, a następnie pod ciśnieniem właściwym 120 MPa. Po uformowaniu kształtki kondycjonowano przez dobę w temperaturze otoczenia, a następnie w 120°C przez 4 godziny. Uformowane kształtki wypalano w piecu gazowym w założonej temperaturze 1660°C, z przetrzymaniem w tej temperaturze przez okres 4 godzin.

### 2.3. Badania właściwości uzyskanych tworzyw

Po wypaleniu, uzyskane tworzywa magnezowe poddawano badaniom ich podstawowych właściwości użytkowych. Oznaczano: skurczliwość liniową wypalania, porowatość otwartą, gęstość pozorną, wytrzymałość na ściskanie, przepuszczalność gazową (zgodnie z odpowiednimi częściami normy serii PN-EN 993). Każdą z właściwości tworzywa oznaczano na minimum trzech próbkach, uznając za wynik końcowy wartość średnią wyników cząstkowych. Otrzymane tworzywa badano również pod kątem odporności na wstrząsy cieplne (OWT). Badanie to polegało na cyklicznym ogrzewaniu w piecu (950°C/25 min) i studzeniu próbek w wodzie (3 min). Cykle powtarzano do chwili utraty przez próbkę 20% pierwotnej masy. Za wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną (w zaokrągleniu do jedności) z trzech równoległych pomiarów liczby cykli.

### 2.4. Badania korozyjne

Badania odporności na korozję przeprowadzono metodą tyglową, dla wybranych tworzyw. Próbkę do badań miały postać walców z otworem o  $\varnothing = 20$  mm i głębokości 20 mm. W otworze tym umieszczano około 7 g zestawu korozyjnego i ręcznie zaprasowano w otworze. Przygotowano dwa zestawy korozyjne (tzw. „szklarski” i „cementowy”) o składzie przedstawionym w tab. 2. Skład zestawu „szklarskiego” miał na celu odzwierciedlić warunki panujące w regeneratorych pieców szklarskich i dobrano na podstawie wcześniejszych badań prowadzonych w Instytucie [9]. Natomiast zestaw „cementowy” tak dobrano, by przybliżał warunki w piecu cementowym – uwzględniając zarówno składniki klinkieru cementowego oraz składniki pochodzące z atmosfery pieca, która również wpływa na przebieg procesów korozyjnych i związana jest m.in. z obiegiem alkaliów [2]. W atmosferze pieców cementowych z reguły występuje znaczna przewaga potasu nad sodem [2], stąd też w składzie tego zestawu korozyjnego ujęto również siarczan potasu, wzbogacający układ w alkalia. Zwiększono znacznie zawartość  $K_2O$  i  $SO_3$ , który w atmosferze pieca krąży jako  $SO_2$ , aby stworzyć drastyczne oddziaływanie tych dwóch składników.

Próbki z zestawem korozyjnym wypalano w 1400°C przez 6 godz. (zestaw „szklarski”) bądź w 1500°C przez 10 godz. (zestaw „cementowy”). Po ostudzeniu próbek, przecinano je wzdłuż wysokości walca. Przecięte fragmenty przemywano wodą, aby obmyć z pyłu i uwidocznić skorodowaną powierzchnię, następnie suszono i planimetrowano obszar korozji. Procentowy udział nieskorodowanej powierzchni próbki przyjęto jako miarę odporności korozyjnej tworzywa, tj. im większą wartość uzyskano poprzez splanimetrowanie, tym większą odpornością na korozję charakteryzowało się dane tworzywo.

Tab. 2 Skład chemiczny zestawów korozyjnych.

Zawartość składnika [% mas.]									
Zestaw „cementowy”									
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Strata prażenia w 1025°C	
9,12	2,27	1,11	29,05	0,43	24,01	0,11	26,70	6,96	
Zestaw „szklarski”									
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>	Strata prażenia w 700°C
33,04	2,66	0,05	3,38	2,39	0,09	25,24	1,64	13,38	18,10

## 3. Wyniki badań i ich omówienie

### 3.1. Dobór uziarnienia

Właściwości uzyskanych tworzyw w badaniach doboru uziarnienia mas przedstawiono w tab. 3. Wszystkie otrzymane tworzywa cechowały się bardzo małą całkowitą skurczliwością liniową wypalania, mierzoną zarówno po średnicy, jak i wysokości wypalonych próbek. Wszystkie otrzymane tworzywa magnezowe charakteryzowały się zmianami w wymiarach sięgającymi maksymalnie 0,5%, co może świadczyć o dużej stabilności wymiarowej takich wyrobów. Nie stwierdzono związku pomiędzy ilością wprowadzanej frakcji pyłowej (poniżej 0,06 mm) do masy ceramicznej a zmianami liniowymi wypalonego tworzywa. Dla wszystkich uzyskanych tworzyw (masy A=D) wartości skurczliwości wypalania były praktycznie na tym samym poziomie.

Zwiększenie udziału frakcji pyłowej w przygotowanych masach wpłynęło natomiast w nieznaczny sposób na wartości porowatości otwartej i gęstości pozornej tworzyw ceramicznych. Stwierdzono nieznaczny wzrost porowatości otwartej (z 15,0 dla masy A do 16,7% dla masy D), a w konsekwencji niewielki spadek gęstości pozornej wyrobu (odpowiednio z 2,85 do 2,83 g/cm<sup>3</sup>). Z drugiej strony badania wykazały, że zwiększeniu ilości frakcji pyłowej w masie ceramicznej towarzyszył wzrost wytrzymałości na ściskanie (w przybliżeniu o 10%, z ok. 50 do ok. 55 MPa), przy jednoczesnym wyraźnym obniżeniu przepuszczalności gazowej (z ok. 2,8 do 1,4 nPm). Dla wszystkich otrzymanych tworzyw wartości odporności na wstrząsy cieplne były wysokie i kształtowały się na poziomie 8–9 cykli wodnych.

Tab. 3. Właściwości otrzymanych tworzyw po wypaleniu, w badaniach doboru uziarnienia.

Oznaczenie masy	Skurczliwość liniowa wypalania [%]		Gęstość pozorną [g/cm <sup>3</sup> ]	Porowatość otwarta [%]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Przepuszczalność gazowa [nPm]	OWT [liczba cykli]
	$\varnothing$	h					
A	0,3	0,5	2,85	15,0	49	2,82	8
B	0,3	0,4	2,84	15,7	51	1,85	9
C	0,3	0,5	2,84	15,8	55	1,86	9
D	0,3	0,5	2,83	16,7	56	1,39	8

Zwiększenie udziału najdrobniejszej frakcji w masie D, zgodnie z przyjętym składem ziarnowym, pozwoliło na szczelniejsze wypełnienie wolnych przestrzeni pomiędzy ziarnami grubszymi, które w trakcie procesu wypalania łatwiej ulegały spieczeniu, co w konsekwencji przyczyniło się do lepszego przenoszenia obciążeń mechanicznych w uzyskanym po wypaleniu tworzywie – stąd obserwowany wzrost wytrzymałości na ściskanie.

Równocześnie, zwiększeniu udziału drobnych ziaren w masie towarzyszyły najprawdopodobniej zmiany we wzajemnym połączeniu porów, tj. zwiększeniu uległ udział w tworzywie najdrobniejszych porów, co przełożyło się w bezpośredni sposób na warunki przepływu gazu przez materiał w badaniu przepuszczalności gazowej. Przepuszczalność, ze względu na mniejszą średnicę porów i ich

zawiły sposób połączenia, gaz trudniej penetrował materiał; tym samym obserwowano wyraźny spadek wartości przepuszczalności gazowej otrzymanego tworzywa. Znaczenie tego parametru jest istotne w kontekście odporności korozyjnej kształtek ogniotrwałych. Jest rzeczą oczywistą, że im większa objętość porów, tym intensywniejsze będzie wnikanie czynnika korozyjnego w głąb tworzywa i zwiększona powierzchnia kontaktu materiał – czynnik korozyjny, a w efekcie, szybsze zużywanie się materiału ogniotrwałego.

W przypadku mas wzbogaconych w frakcję pyłową (masy B, C i D) zaobserwowano również pojawienie się niewielkiej ilości spękań na otrzymanych próbkach po wypaleniu (na poboczniczy walca, równoległe do podstaw). Ich ilość i długość zwiększała się wraz ze wzrostem ilości frakcji pyłowej wprowadzanej do mas ceramicznych, stąd też zauważalny nieznaczny wzrost porowatości otwartej. Spękania te powstały najprawdopodobniej jako efekt rozwarstwień, powstałych w czasie prasowania, w wyniku zamknięcia powietrza w obszarze frakcji drobnoziarnistej.

Na podstawie uzyskanych wyników do dalszych badań wytypowano dwa tworzywa (składy ziarnowe) stosowane z dodatkiem tlenku cyrkonu: skład A – ze względu na najmniejszą porowatość otwartą oraz największą gęstość pozorną oraz skład D – ze względu na wyraźnie mniejszą, korzystniejszą w kontekście badań korozyjnych, wartość przepuszczalności gazowej.

### 3.2. Wpływ tlenku cyrkonu

Wyniki uzyskane dla otrzymanych tworzyw z układu MgO-ZrO<sub>2</sub> przedstawiono w tab. 4. Gęstość pozorną tworzyw systematycznie wzrastała wraz ze zwiększeniem udziału tlenku cyrkonu w masie, co wynikało z wprowadzania coraz to większej ilości ZrO<sub>2</sub> o dużej gęstości rzeczywistej (gęstość ZrO<sub>2</sub> 5,56 g/cm<sup>3</sup>; gęstość MgO 3,56 g/cm<sup>3</sup>; [2]).

Tab. 4. Właściwości otrzymanych tworzyw z układu MgO-ZrO<sub>2</sub> po wypaleniu.

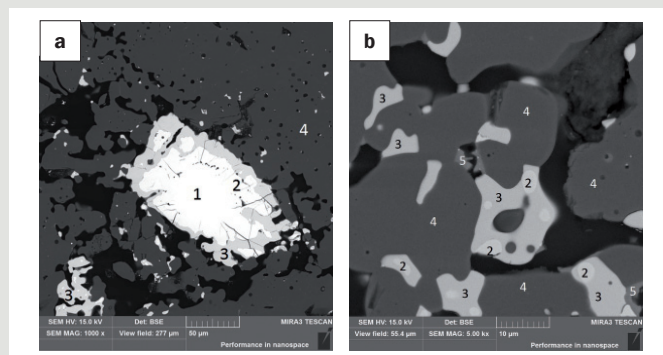
Oznaczenie masy	Skurczliwość liniowa wypalania [%]		Gęstość pozorną [g/cm <sup>3</sup> ]	Porowatość otwarta [%]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Przepuszczalność gazowa [ln Pm]	OWT [liczba cykli]
	Ø	h					
0A	0,4	0,5	2,85	15,1	50	2,45	8
2Zr1A	0,4	0,4	2,88	15,1	62	2,73	8
4Zr1A	0,4	0,4	2,92	14,8	58	2,89	10
2Zr2A	0,9	0,6	2,90	14,2	64	2,99	9
4Zr2A	0,9	0,6	2,93	15,3	62	4,27	8
0D	0,5	0,5	2,83	16,5	58	1,33	9
2Zr1D	0,5	0,4	2,87	15,9	62	1,90	10
4Zr1D	0,7	0,4	2,88	16,3	64	1,86	9
2Zr2D	0,7	0,6	2,88	15,3	68	1,87	10
4Zr2D	1,0	0,6	2,92	15,1	66	2,26	10

Podobnie jak dla badań związanych z doбором uziarnienia, także i w tej części badań wszystkie otrzymane tworzywa charakteryzowały się niewielką całkowitą skurczliwością liniową wypalania. Maksymalne zmiany liniowe sięgały do 1%. W przypadku tej części badań wykazano nieco większe wartości skurczliwości liniowej wypalania dla tworzyw powstałych z mas ceramicznych z dodatkiem tlenku cyrkonu drobnoziarnistego Zr2, co można powiązać z łatwiejszym przereagowaniem drobnoziarnistego tlenku cyrkonu ze związkami wapnia obecnymi w klinkierze magnezjowym. W rezultacie tej reakcji powstawał cyrkonian wapnia (CaZrO<sub>3</sub>), którego obecność

w tworzywie jest korzystna (rys. 2). Odnacza się on bardzo wysoką temperaturą topnienia (2345°C), wykazuje stabilność struktury i nie podlega przemianom polimorficznym.

Analogicznie do mas bez dodatku ZrO<sub>2</sub>, właściwości tworzyw powstałych z mas ceramicznych ze zwiększoną zawartością frakcji pyłowej w porównaniu do mas bogatych w gruboziarniste składniki (porównanie serii A i D dla identycznej zawartości i rodzaju wprowadzanego ZrO<sub>2</sub>) wykazało spadek gęstości pozornej oraz wzrost porowatości otwartej tworzywa. Zwiększenie ilości frakcji pyłowej w masie ceramicznej powodowało także wzrost wytrzymałości na ściskanie przy jednoczesnym obniżeniu przepuszczalności gazowej.

Ważnych informacji dostarczyło porównanie właściwości uzyskanych tworzyw w zależności od ilości i formy wprowadzonego do masy tlenku cyrkonu. Dodatek 2% mas. ZrO<sub>2</sub> w każdym przypadku podwyższył wartości wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do tworzywa referencyjnego. Dalszy wzrost udziału ZrO<sub>2</sub> już nie wpływał w tak wyraźny sposób na ten parametr. Porównując rodzaj wprowadzanego tlenku cyrkonu, wyraźnie lepszą wytrzymałością na ściskanie odznaczały się tworzywa ceramiczne otrzymane z dodatkiem Zr2, tj. w postaci drobnoziarnistej, co można tłumaczyć lepszym przereagowaniem z domieszkami obecnymi w klinkierze magnezjowym.



Rys. 2. Obrazy SEM mikrostruktury tworzywa: (A) 2Zr1A, pow. 1000x; (B) 2Zr2A, pow. 5000x. Objaśnienie: 1 - ZrO<sub>2</sub>; 2 - CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub>; 3 - CaZrO<sub>3</sub>; 4 - MgO; 5 - krzemian Ca i Mg.

Potwierdzeniem tego faktu były obserwacje SEM (rys. 2). W przypadku zastosowania formy gruboziarnistej tlenku cyrkonu (Zr1) zaobserwowano występowanie nieprzereagowanego rdzenia ziarna oraz spękaną otoczkę faz cyrkonianowych wokół tego rdzenia (rys. 2a). Badania składu chemicznego w mikroobszarze wykazały różny skład poszczególnych warstw. Wnętrze ziarna stanowił tlenek cyrkonu. Ponieważ do badań zastosowano ZrO<sub>2</sub> w odmianie jednoskośnej (niestabilizowanej), w trakcie wypalania i późniejszego schładzania nie doszło do całkowitej stabilizacji odmian wysokotemperaturowych ZrO<sub>2</sub>. W wyniku różnicy w rozszerzalności cieplnej poszczególnych odmian powstały naprężenia, które zostały zrelaksowane w postaci charakterystycznych spękań. Otoczki wokół rdzenia stanowiły w głównej mierze związki tlenu, cyrkonu i wapnia. Wapń pochodził z domieszek towarzyszących peryklazowi w zastosowanym klinkierze magnezjowym. Badanie składu chemicznego w mikroobszarach wykazało obecność CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub> w warstwie przejściowej (środkowej). Związek ten jest fazą pośrednią typu Φ1 opisywaną wzorem ogólnym – (Me,Zr)<sub>5</sub>O<sub>9</sub>. Faza ta jest charakterystyczna dla materiałów stabilizowanych tlenkiem wapnia i powstaje w trakcie obróbki cieplnej. Faza typu Φ1 wywodzi się z roztworu stałego CaO w ZrO<sub>2</sub> [10]. Z kolei warstwa zewnętrzna ziarna charakteryzowała się składem, dla którego stosunek atomowy Ca:Zr:O wynosił około 1:1:3, co wskazywało na obecność cyrkonianu wapnia CaZrO<sub>3</sub>. Dla tworzyw powstałych z dodatkiem tlenku cyrkonu w postaci drobnoziarnistej (rys. 2b) w obserwacjach mikrostruktury nie

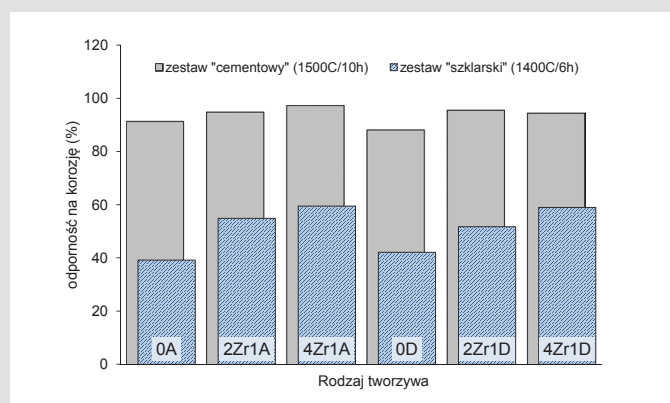
stwierdzono obecności samego  $ZrO_2$ . Identyfikowano fazę pośrednią typu  $\Phi 1 CaZr_4O_9$  oraz  $CaZrO_3$ . Ponadto miejscami uwidoczniła się obecność krzemianów wapnia i magnezu.

Zwiększenie ilości  $ZrO_2$  w masach ceramicznych do 4% mas. przyczyniło się natomiast do wzrostu przepuszczalności gazowej, co można było powiązać z tworzeniem się większej liczby mikropęknięć we wnętrzu tworzywa i rozluźnieniu struktury materiału. Jest to zgodne z badaniami Ceylantekina i Aksela [11, 12], w których wykazano, że wprowadzenie coraz to większej ilości  $ZrO_2$  do układu przyczyniło się do obniżenia wytrzymałości mechanicznej tworzyw. Było to spowodowane powstawaniem zbyt dużej ilości mikropęknięć (w wyniku różnic w rozszerzalności cieplnej tlenku cyrkonu i peryklazu), które to zaczęły łączyć się wzajemnie ze sobą, osłabiając tym samym wyrób. Fakt ten można również powiązać z pojawieniem się mikropęknięć w obrębie samych tylko ziaren tlenku cyrkonu wprowadzonego w postaci gruboziarnistej (seria Zr1).

Otrzymane tworzywa z układu  $MgO-ZrO_2$  charakteryzowały się wysoką odpornością na wstrząsy cieplne, kształtującą się na poziomie 8–10 cykli wodnych i podobną do tworzyw referencyjnych, tj. bez dodatku  $ZrO_2$ . Nie stwierdzono zależności pomiędzy ilością a formą wprowadzonego tlenku cyrkonu.

### 3.3. Badania korozyjne

Wybrane tworzywa poddano również badaniom korozyjnym wobec dwóch różnych mediów korozyjnych, tzw. „szklarskiego” i „cementowego” (tab. 2). Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Porównanie odporności na korozję wybranych tworzyw z układu  $MgO-ZrO_2$ .

Dodatek  $ZrO_2$  zwiększał odporność zasadowych tworzyw na czynniki korozyjne. Zarówno dla mas bogatych w frakcję gruboziarnistą (seria A), jak i pyłową (seria D) odporność uzyskanych tworzyw z dodatkiem tlenku cyrkonu była większa w porównaniu do tworzyw bez takiego dodatku. Największy wzrost odporności wykazano przy 2-procentowym dodatku tlenku. Dalsze zwiększenie ilości wprowadzanego do masy ceramicznej tlenku cyrkonu do 4% mas. nie poprawiało już w tak wyraźny sposób odporności korozyjnej, szczególnie wobec zestawu „cementowego”, jakkolwiek obserwowano nieznaczny wzrost liczbowy tego parametru.

Z racji zasadowego charakteru chemicznego wyroby bez dodatku tlenku cyrkonu odznaczały się bardzo wysoką odpornością korozyjną na tę mieszanekę korozyjną, sięgającą 90%. Wprowadzenie  $ZrO_2$  poprawiało ten parametr o dodatkowych kilka procent. Można zatem uznać, że tworzywa te będą spełniać wymagania stawiane przez przemysł cementowy i będzie można je stosować w charakterze wymurówki pieców cementowych w strefie spiekania, gdzie panują najwyższe temperatury.

W odniesieniu do zestawu „szklarskiego” badania korozyjne przeprowadzone były z myślą o zastosowaniu tworzyw  $MgO-ZrO_2$  w regeneracjach pieców szklarskich, do zabudowy górnych rzędów, gdzie podczas pracy panują najostre warunki. Przeprowadzone badania wykazały również możliwość ich stosowania w takim miejscu – wszystkie otrzymane tworzywa z  $ZrO_2$  odznaczały się dobrą odpornością na korozję (powyżej 50%) wyraźnie lepszą w porównaniu do tworzywa odniesienia, bez dodatku tlenku cyrkonu, co szczególnie uwidoczniło się dla tworzyw ceramicznych z 2-procentowym dodatkiem. W porównaniu do korozji zestawem „cementowym” wartości liczbowe odporności były mniejsze, gdyż mieszanek korozyjna uległa stopieniu i łatwo wsiąkała do porowatego wnętrza tworzywa.

### 4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły korzystny wpływ tlenku cyrkonu w postaci baddeleyitowej jako modyfikatora składu magnezjowych wyrobów ogniotrwałych. Uzyskano tworzywa o dobrej stabilności wymiarowej (skurczliwość liniowa wypalania poniżej 1%), wysokiej wytrzymałości na ściskanie ( $50 \pm 70$  MPa), porowatości otwartej kształtującej się na poziomie  $14 \pm 16\%$  i – jak na wyroby magnezjowe – bardzo wysokiej odporności na wstrząsy cieplne ( $8 \pm 10$  cykli wodnych). Ponadto dodatek tlenku cyrkonu wpłynął korzystnie na odporność korozyjną tworzyw wobec dwóch różnych mediów korozyjnych. Biorąc pod uwagę ceny surowców zawierających cyrkon, jak również korzystny jego wpływ na właściwości tworzyw  $MgO-ZrO_2$  można wnioskować, że niewielki udział procentowy  $ZrO_2$  w tworzywie wydaje się być optymalnym zarówno w odniesieniu do zastosowań w przemyśle cementowym oraz szklarskim, co potwierdziło wcześniejsze doniesienia literaturowe.

### Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków statutowych Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych – Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach w roku 2015, w ramach zadania nr 2N019S15.

### LITERATURA:

- [1] Routschka G. (red. 2004), *Refractory Materials – Pocket Manual*, wyd. 2, Essen
- [2] Szczerba J. (2007), *Modyfikowane magnezjowe materiały ogniotrwałe*, „Ceramika/Ceramics”, 99, 1–204
- [3] Nadachowski F. (1995), *Zarys technologii materiałów ogniotrwałych*, Śląskie Wydawnictwo Techniczne, Katowice
- [4] Lee Y., Nassaralla C. L. (1998), *Formation of hexavalent chromium by reaction between slag and magnesite-chrome refractory*, „Metallurgical and Materials Transactions B”, 29, 405–410
- [5] IARC Working Group on the evaluation of carcinogenic risks to humans (2009), *A review of human carcinogens. Part C: Arsenic, metals, fibres, and dusts*, IARC, Lyon
- [6] Jabłońska M., Kostecki M., Szopa S., Lyko A., Michalski R. (2012), *Specjacja nieorganicznych form arsenu i chromu w wybranych zbiornikach zaporowych Górnego Śląska*, „Ochrona Środowiska”, 34, 25–32
- [7] Ondik H. M., McMurdie H. F. (red., 1998), *Phase diagrams for zirconium and zirconia systems*, Westerville
- [8] Kisi E. H., Howard C. J. (1998), *Crystal structure of zirconia phases and their interrelation*, „Key Engineering Materials”, 153–154, 1–36
- [9] Wojsa J., Śliwa A. (2011), *Badania nad nowymi odmianami materiałów zasadowych do regeneracji pieców szklarskich*, sprawozdanie Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych Oddział Materiałów Ogniotrwałych nr 3692/2N001S11/100397/BS/2011 (niepubl.)
- [10] Bučko M. M. (2007), *Modyfikacja właściwości dwutlenku cyrkonu jako elektrolitu stałego*, „Ceramika/Ceramics”, 100, 1–218
- [11] Ceylantekin R., Aksel C. (2012), *The comparison of mechanical behavior of  $MgO-MgAl_2O_4$  with  $MgO-ZrO_2$  and  $MgO-MgAl_2O_4-ZrSiO_4$  composite refractories*, „Ceramics International”, 38, 1409–1416
- [12] Ceylantekin R., Aksel C. (2012), *Improvements on the mechanical properties and thermal shock behaviours of  $MgO$ -spinel composite refractories by  $ZrO_2$  incorporation*, „Ceramics International”, 38, 995–1002