

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Ceramics  
and Building Materials

---

**Nr 24**  
(styczeń–marzec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

**Rok IX**

**Warszawa–Opole 2016**

---

MAŁGORZATA NIESYT\*

# Tworzywa wypalane na bazie hiszpańskiego dolomitu modyfikowane dodatkiem tlenku cyrkonu

**Słowa kluczowe:** dolomit, wyroby dolomitowe wypalane, wyroby dolomitowo-cyrkonowe, odporność na hydratację, żużloodporność.

Przeprowadzono badania nad otrzymaniem tworzyw dolomitowych wypalanych przy zastosowaniu surowca o zawartości domieszek ok. 1,2% mas. Aby ułatwić spiekanie klinkieru oraz ograniczyć hydratację, do próbek wprowadzono dodatek tlenku cyrkonu. Zastosowanie  $ZrO_2$  korzystnie wpłynęło na wytrzymałość mechaniczną tworzyw oraz spowolniło szybkość hydratacji. Próbki z klinkieru dolomitowo-cyrkonowego wykazały lepszą stabilność wymiarów po wypaleniu oraz większą odporność na hydratację w porównaniu do próbek z klinkieru dolomitowego z dodatkiem  $ZrO_2$  wprowadzonym do składu masy. Wysoka czystość chemiczna tworzyw dolomitowych korzystnie wpływa na ich odporność korozyjną.

## 1. Wstęp

Na bazie klinkieru dolomitowego produkowane są dwa rodzaje wyrobów ogniotrwałych. Jedną grupę stanowią niewypalane, zgrzewane w  $300^\circ C$  wyroby dolomitowe, wiązane lepiszczami, takimi jak smoła, pak, żywice czy polimery. Drugi rodzaj to wyroby wypalane, o wiązaniu ceramicznym, które po formowaniu poddaje się obróbce termicznej w temperaturze nie niższej niż  $1500^\circ C$ . Te pierwsze produkowane są w kraju przez ArcelorMittal Refractories. Natomiast wyrobów dolomitowych wypalanych nie wytwarza się w Polsce. Do produkcji materiałów smołowo-dolomitowych nadaje się klinkier o wysokiej zawartości domieszek  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$ , sięgającej nawet 5%. Taki klinkier może być produkowany metodą jednostopniową, która polega na spiekaniu kawałków skruszonego surowca. W przeciwieństwie do tego dwustopniowa metoda produkcji klinkieru (niestosowana w kraju) polega na dekarbonatyzacji dolomitu

---

\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, m.niesyt@icimb.pl

w temperaturze ok. 1000°C, sprasowaniu dekarbonatu i jego spieczeniu w wyższej temperaturze.

Wypalane wyroby dolomitowe widnieją w ofertach takich światowych producentów materiałów ogniotrwałych, jak RHI, Kümaş i TRL Krosaki Refractories Limited. Zgodnie z informacjami podanymi przez wymienionych producentów stosowane są głównie w procesie produkcji stali wysokojakościowej jako wyłożenie w konwertorach tlenowych do odwęglania w argonie i tlenie (Kümaş, RHI, Krosaki), w procesie odwęglania próżniowo-tlenowego (Krosaki) oraz w piecach obrotowych przemysłu cementowego (Kümaş).

Klinkier do produkcji wyrobów dolomitowych wypalanych powinien wykazywać wysoki stopień spieczenia (jak najniższą porowatość) przy łącznej zawartości domieszek  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  poniżej 2,5% (wg danych Krosaki [1]). Niska zawartość topników ułatwiających spiekanie wymaga zastosowania dwustopniowej metody otrzymywania klinkieru. Niekiedy w celu osiągnięcia lepszego stopnia zagęszczenia klinkieru, i tym samym ograniczenia jego hydratacji, do surowca dolomitowego wprowadzane są różne dodatki.

Wprowadzenie do dolomitu dodatku  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  poprawia odporność na hydratację. Obecność tlenku żelaza przyczynia się bowiem do podwyższenia gęstości pozornej klinkieru, a także poprzez obniżenie temperatury spiekania umożliwia uzyskanie wyższej gęstości pozornej w niższej, a zatem w korzystniejszej z punktu widzenia ekonomii procesu, temperaturze [2–4]. Jednak zbyt duża ilość żelaza w gotowym wyrobie sprzyja jego korozji pod wpływem działania żużla i obniża ogniotrwałość. Do historii przeszły już próby stabilizacji wolnego wapna zawartego w dolomicie dodatkiem tlenku krzemu. W latach pięćdziesiątych XX w. opracowano metodę dodawania do klinkieru dolomitowego domieszki w postaci serpentynitu i dunitu w celu ograniczenia hydratacji poprzez związanie wolnego CaO przy użyciu  $\text{SiO}_2$  [5]. Podobnie jednak jak w przypadku tlenku żelaza, krzemionka powoduje spadek właściwości ogniotrwałych i korozyjnych. Korzystne jest natomiast wprowadzanie do dolomitu dodatku tlenku magnezu, który zwiększa ogniotrwałość i odporność na działanie wilgoci [6]. Yu i Zhao [7] przeprowadzali próby z zastosowaniem dodatku tlenku itru, uzyskując wyższy stopień spieczenia i lepszą odporność na hydratację otrzymanych próbek, jednak ze względu na wysoką cenę tego surowca, rozwiązanie to, w skali przemysłowej, wydaje się być niekorzystne z ekonomicznego punktu widzenia.

Do stosunkowo nowych rozwiązań należy modyfikowanie dolomitu dodatkiem cyrkonu  $\text{ZrSiO}_4$ . Obregón i in. [8] otrzymali tworzywo przeznaczone do pieców obrotowych do produkcji cementu, stosując dolomit, krzemian cyrkonu w dużej ilości (27–41%) oraz klinkier magnezjowy. W uzyskanym materiale wolne wapno było całkowicie związane przez  $\text{ZrO}_2$  i krzemionkę. Podobnie Chaudhuri i in. [9] zaproponowali tworzywo dolomitowo-cyrkonowe o składzie fazowym:  $\text{CaZrO}_3$ ,

MgO i c-ZrO<sub>2</sub>. Całkowite związanie tlenku wapnia przez tlenek cyrkonu znacznie jednak zwiększa koszty surowców. Szczerba i Pędzich [10] badali mikrostrukturę spieków CaZrO<sub>3</sub>-MgO w zależności od temperatury spiekania i zawartości domieszek w dolomitach użytych do ich otrzymania. O zastosowaniu wysokiej jakości wyrobu dolomitowego wypalanego z dodatkiem tlenku cyrkonu (2,8%) wspomina Griffin [11], przy czym cyrkonie wprowadzono w celu podwyższenia odporności na gwałtowne zmiany temperatury. Wyroby z 1% dodatkiem ZrO<sub>2</sub> widnieją w ofercie firmy Kūmaş. Min Chen i in. [12] badali klinkiery modyfikowane tlenkiem cyrkonu w ilości 2–8% mas. Stwierdzili polepszenie takich właściwości spieków, jak gęstość, odporność na hydratację i korozję klinkierem cementowym oraz na gwałtowne zmiany temperatury. ZrO<sub>2</sub> reaguje z CaO tworząc CaZrO<sub>3</sub>, związek o wysokiej ogniotrwałości, niepodatny na hydratację [9].

Celem niniejszej pracy jest zbadanie wpływu tlenku cyrkonu na właściwości dolomitowych tworzyw wypalanych o bardzo małej zawartości niskotopliwych domieszek. Porównane zostaną tworzywa wypalane na bazie klinkieru dolomitowo-cyrkonowego z tworzywami, gdzie tlenek cyrkonu dodano do składu ziarnowego masy.

## 2. Przedmiot badań

Do otrzymania klinkieru dolomitowego metodą dwustopniowego spiekania zastosowano dekarbonat dolomitowy firmy Calciner (Hiszpania). Do modyfikowania klinkierów i tworzywa wypalanego zastosowano tlenek cyrkonu. Składy chemiczne obu surowców zawarto w tabeli 1. Dekarbonat dolomitowy Calciner, po odjęciu strat prażenia, zawiera zaledwie 1,12% zanieczyszczeń (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), jest zatem surowcem o bardzo wysokiej jakości. Do badań żużloodporności zastosowano żużel z pieca elektrycznego o wysokiej zawartości tlenku żelaza na poziomie 46% (tab. 1) z ostatniego etapu topienia stali.

Tabela 1

*Skład chemiczny dekarbonatu dolomitowego Calciner, surowca cyrkonowego oraz żużła stalowniczego*

Składniki	Dekarbonat dolomitowy Calciner	Tlenek cyrkonu	Żużel
	[% mas.]		
MgO	36,21	0,22	5,62
CaO	57,28	0,53	23,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	0,12	46,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,33	0,05	5,42
SiO <sub>2</sub>	0,42	0,34	11,30
K <sub>2</sub> O	0,01	< 0,01	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,01	< 0,01	0,13
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,10	0,46

Składniki	Dekarbonat dolomitowy Calcinor	Tlenek cyrkonu	Żużel
	[% mas.]		
ZrO <sub>2</sub>	-	96,43	-
MnO	-	-	5,62
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	1,43
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,28	0,41
HfO <sub>2</sub>	-	1,62	-
Strata prażenia	5,32	0,3	-
Przyrost	-	-	3,80

Ź r ó d ł o: Tab. 1–5 opracowanie własne.

### 3. Metodyka badań

Ze względu na stratę prażenia na poziomie 5% (tab. 1), dekarbonat dolomitowy przeprażono w temperaturze 1000°C przez 10 godzin. Przygotowano następujące zestawy surowcowe:

- 100% dekarbonat Calcinor,
- dekarbonat Calcinor + 2% mas. ZrO<sub>2</sub>,
- dekarbonat Calcinor + 4% mas. ZrO<sub>2</sub>,
- dekarbonat Calcinor + 8% mas. ZrO<sub>2</sub>.

Zestawy zostały przesiane przez sito 0,5 mm. W celu ułatwienia prasowania do zestawów dodano mieszaninę oleju talowego z izopropanolem (20% oleju, 80% alkoholu) w ilości 10% w stosunku do suchej masy. Dekarbonaty zaprasowano w formie walców o średnicy 50 mm pod ciśnieniem 100 MPa. Walce wypalono w 1730°C z 4-godzinnym przetrzymaniem w maksymalnej temperaturze, następnie skruszono na odpowiednie frakcje ziarnowe.

W dalszej części badań z otrzymanych w warunkach laboratoryjnych klinkierów przygotowano trzy rodzaje tworzyw wypalanych:

- I – otrzymane wyłącznie z klinkieru dolomitowego niemodyfikowanego,
- II – otrzymane z klinkieru modyfikowanego dodatkiem tlenku cyrkonu w ilości 4% mas.,
- III – otrzymane z klinkieru dolomitowego niemodyfikowanego, z dodatkiem tlenku cyrkonu w ilości 4% mas. do składu ziarnowego masy (najdrobniejszą frakcję stanowiła mieszanina klinkieru dolomitowego i tlenku cyrkonu).

Próbki zaformowano w postaci walców o średnicy i wysokości 50 mm pod ciśnieniem 100 MPa, z 3% dodatkiem oleju talowego jako bezwodnego spoiwa, a następnie wypalono w maksymalnej temperaturze 1730°C.

Oznaczenie składu chemicznego surowców wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 12677:2011, stosując metodę rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej (XRF) przy wykorzystaniu spektrometru Panalitical Magix PW 2424. Gęstość pozorną i porowatość otwarta klinkierów oraz tworzyw wypalanych zostały wyznaczone metodą hydrostatyczną z zastosowaniem nafty. Wytrzymałość na ściskanie wypalonych walców oznaczono według PN-EN993-5:2001, a skurczliwość wypalania – przez pomiar wysokości i średnicy próbek. Wyznaczenie ogniotrwałości pod obciążeniem w atmosferze powietrza wykonano metodą różnicową, stosując pionowy piec rurowy Netzsch 421, według PN-EN ISO 1983, przy szybkości grzania 5°C/min. Pomiar skurczliwości wypalania, gęstości pozornej, porowatości otwartej oraz wytrzymałości na ściskanie wykonano na trzech próbkach, a ogniotrwałość pod obciążeniem na pojedynczym walcu. Odporność na hydratację klinkierów i tworzyw wypalanych badano poprzez rejestrację przyrostu masy próbek przetrzymywanych w komorze klimatycznej w 30°C i 80% wilgotności względnej. Dla jednego z badanych tworzyw przeprowadzono test odporności na korozję metodą tyglową, przy zastosowaniu żużla stalowniczego. Do walca z otworem o średnicy i długości 20 mm zasypało 10 gramów żużla z pieca elektrycznego z ostatniego etapu topienia stali. Walec przetrzymano przez 3 godziny w temperaturze 1470°C. Po badaniu próbka została przecięta i zbadana przy użyciu mikroskopu skaningowego Mira III firmy Tescan, wyposażonego w system mikroanalizy rentgenowskiej EDS.

## 4. Wyniki badań

Wyniki oznaczania gęstości pozornej, porowatości otwartej oraz testu odporności na hydratację w komorze klimatycznej ( $t = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{RH} = 80\%$ ) klinkierów zawarto w tabeli 2. Dodatek cyrkonu wpłynął korzystnie na porowatość i gęstość klinkieru, a w konsekwencji polepszył jego odporność na hydratację. Próbka bez dodatku tlenku cyrkonu wykazała wyraźnie większą porowatość i podatność na działania wilgoci, natomiast różnice pomiędzy trzema próbkami z dodatkiem  $\text{ZrO}_2$  zaznaczają się w mniejszym stopniu.

Tabela 2

*Właściwości klinkierów spiekanych modyfikowanych dodatkiem tlenku cyrkonu*

Zawartość $\text{ZrO}_2$ [% mas.]	0	2	4	8
Gęstość pozorną [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2,94	3,08	3,11	3,16
Porowatość otwarta [%]	9,20	5,00	5,10	4,80
Przyrost masy po 2 tygodniach hydratacji (frakcja 0,5–1 mm)	1,71	0,75	0,98	0,99

Właściwości tworzyw wypalanych w postaci walców przedstawiono w tabeli 3. Wszystkie próbki charakteryzuje bardzo dobra wytrzymałość na ściskanie. Dodatek tlenku cyrkonu wyraźnie wpłynął na wzrost gęstości i spadek poro-

watości walców II i III w porównaniu z tworzywem na bazie samego dolomitu. W przypadku próbki II uzyskano lepszą stabilność wymiarów po wypaleniu w porównaniu do próbki III, gdzie skurczliwość wypalania jest o wiele większa. Wprowadzenie dodatku  $ZrO_2$  w wyraźny sposób polepszyło odporność na hydratację badanych tworzyw, przy czym próbka z klinkieru dolomitowo-cyrkonowego hydratyzuje wolniej w porównaniu z próbką z klinkieru dolomitowego z dodatkiem tlenku cyrkonu do masy, czyli w konsekwencji zawierającej ten dodatek w osnowie.

Tabela 3

Właściwości tworzyw wypalanych: I – z klinkieru dolomitowego spiekanego, II – z 4% zawartością  $ZrO_2$  w klinkierze, III – z 4% zawartością  $ZrO_2$  w masie

Właściwości	I	II	III
Skurczliwość po wypaleniu [h]	2,8+/-0,3	2,9+/-0,1	4,4+/-0,1
Skurczliwość po wypaleniu [ø]	2,4+/-0,1	2,4+/-0,2	3,7+/-0,2
Gęstość pozorna [g/cm <sup>3</sup> ]	2,65+/-0,01	2,90+/-0,02	2,86+/-0,01
Porowatość otwarta [%]	18,0+/-0,3	12,2+/-0,9	12,5+/-0,4
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	90,7+/-3,4	96,7+/-14,4	131,8+/-15,5
Przyrost masy po 9 dniach hydratacji [%]	4,40	1,09	2,13
Ogniotrwałość pod obciążeniem, $T_{0,5}$ , [°C]	n.o.	1443	n.o.

W odniesieniu do próbki II wyznaczono ogniotrwałość pod obciążeniem w warunkach utleniających. Uzyskany wynik 1443°C jest typowy dla materiałów dolomitowych otrzymanych z klinkieru spiekanego [6, 13].

Próbka II została poddana również testowi na korozyjne działanie żużla metodą tyglową. Po badaniu walec przecięto, jednak obserwacje makroskopowe były utrudnione ze względu na ciemną barwę próbki i żużla. Z tego powodu z obszaru pod wyciętym otworem został wykonany zgląd, który zbadano przy użyciu mikroskopu skaningowego (ryc. 1). Analizę SEM/EDS obszarów od warstwy kontaktowej z żużlem do spodu próbki przedstawiono w tabeli 4.



\* Przerywaną, czerwoną linią zaznaczono wyciętą próbkę poddaną analizie SEM/EDS w postaci zglądu. A – warstwa górna, B – warstwa środkowa, C – warstwa dolna.

Źródło: Ryc. 1–4 opracowanie własne.

Ryc. 1. Przekrój walca II po teście na żużloodporność\*

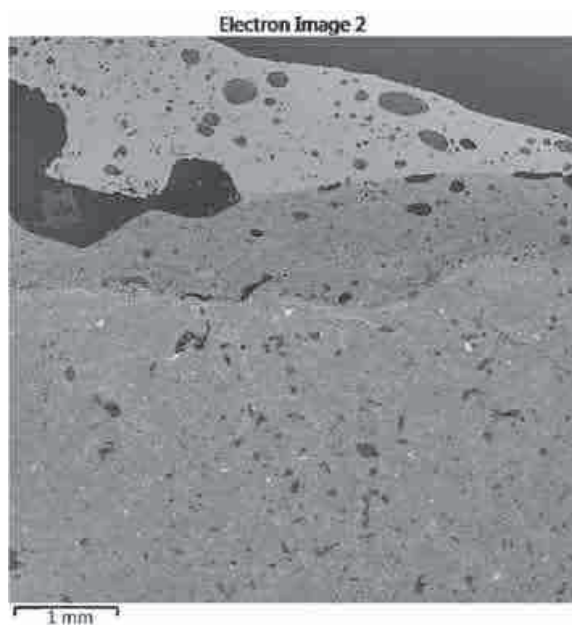
Tabela 4

Udział masowy (%) pierwiastków w badanych obszarach (patrz ryc. 1)\*

Pierwiastki	Obszar A	Obszar B	Obszar C
O	38,13	40,70	40,98
Mg	21,92	22,96	22,72
Al	0,67	0,35	0,34
Si	1,21	0,51	0,35
Cl	0,09	–	0,13
Ca	24,48	31,45	32,75
Ti	0,25	0,30	0,23
Cr	0,68	–	–
Mn	1,68	–	–
Fe	9,40	1,12	0,31
Zr	1,49	2,60	2,20

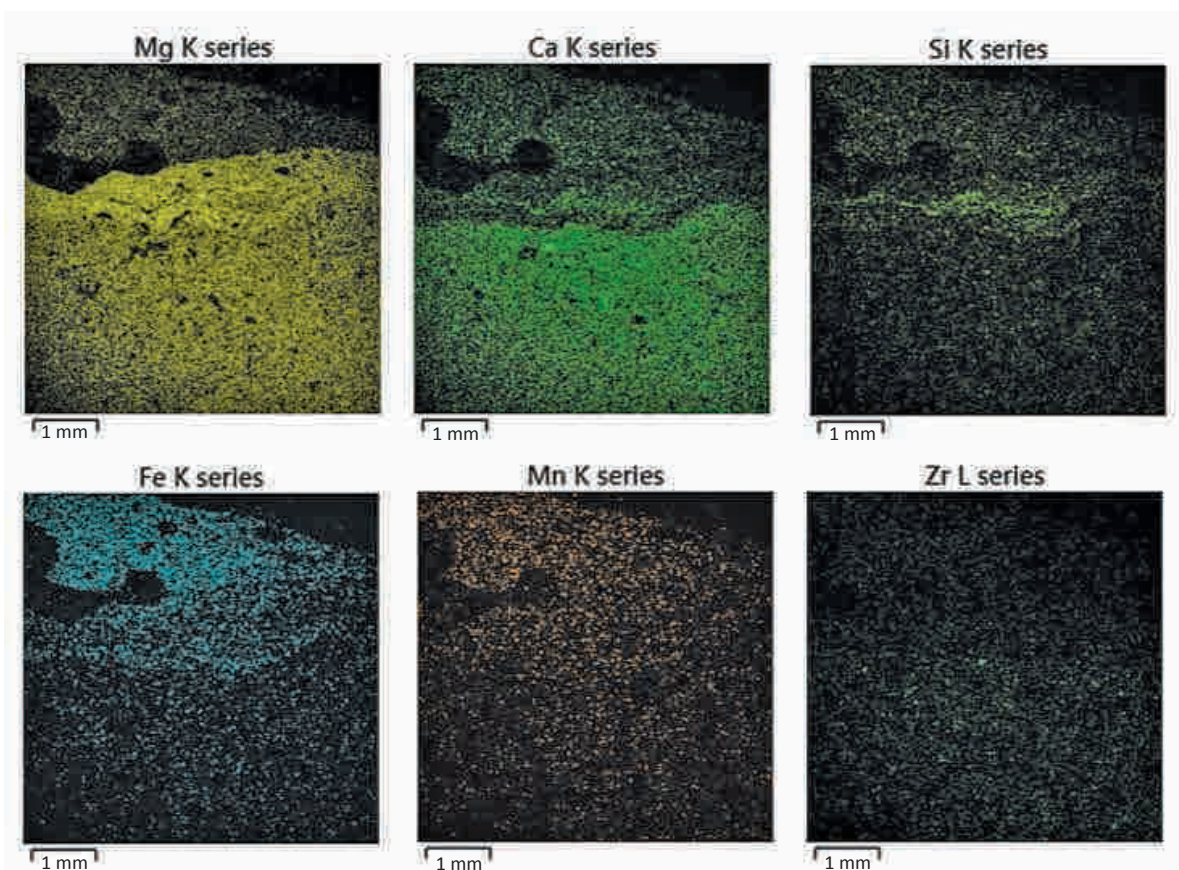
\* Analiza pierwiastkowa SEM/EDS wykonana w mikroobszarach w poszczególnych warstwach próbki.

Obszar bezpośredniego kontaktu próbki z żużlem (A) zawiera nieco mniej wapnia i znacznie więcej krzemu, żelaza i glinu w porównaniu do warstw położonych niżej. Obszar B zawiera więcej żelaza niż najniżej położony obszar C. Chrom i mangan zawarte w żużlu wykryto jedynie w obszarze kontaktowym tworzywa z żużlem (A), a zatem te składniki żużla nie przedostały się do głębszych obszarów próbki. Ponadto można zaobserwować, że nie cały żużel wniknął w badany materiał. Na rycinie 2, przedstawiającym górną warstwę A, widoczna jest wyraźna strefa reakcyjna powstała między pozostałym na powierzchni żużlem a badanym materiałem. Analiza SEM/EDS w warstwie A przedstawiona w postaci mappek rozkładu pierwiastków (ryc. 3) wykazała, że powyżej strefy reakcyjnej znajduje się pozostałość żużla – wyraźnie bogata w żelazo, a uboższa w wapń i magnez. Strefa reakcyjna jest nieco uboższa w wapń w porównaniu ze zlokalizowanym pod nią tworzywem, a bogatsza w magnez, żelazo i krzem.



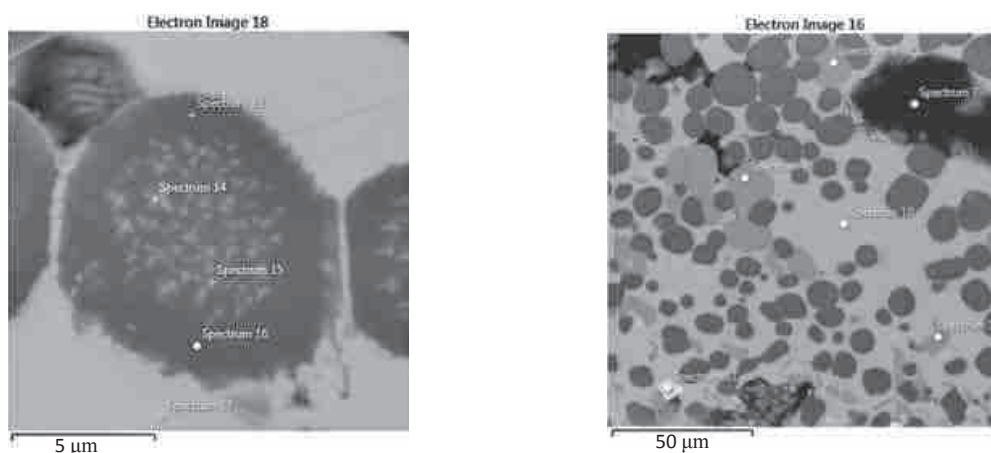
Ryc. 2. Zgląd z przekroju próbki II po badaniu żużłodporności, warstwa górna A – SEM, BSE. Widoczna strefa reakcyjna między żużlem a badanym tworzywem





Ryc. 3. Rozkład pierwiastków w próbce wypalanej po teście na żużłoodporność w obszarze przedstawionym na rycinie 2 (warstwa A) – SEM/EDS

Rycina 4 przedstawia mikrostrukturę strefy reakcyjnej, a tabela 5 zawiera wyniki analiz punktowych EDS wykonanych w tym obszarze. W strefie reakcyjnej znajdują się głównie ciemne, izometryczne kryształy peryklazu z jasnymi wtrąceniami magnezjoferrytu (punkty 13, 14), pomiędzy którymi rozlokowane są krzemiany wapnia (punkty 8, 9, 12), ferryty wapniowe (punkt 10) oraz cyrkonian wapnia (punkt 11).



Ryc. 4. Mikrostruktura strefy reakcyjnej widocznej na rycinie 2. Próbkę wypalana z klinkieru dolomitowo-cyrkonowego po teście na żużłoodporność – SEM, BSE

Tabela 5

Udziały atomowe pierwiastków w wybranych punktach zaznaczonych na rycinie 4  
– analiza SEM/EDS

Pierwiastki	Widmo w punkcie 8	Widmo w punkcie 9	Widmo w punkcie 10	Widmo w punkcie 11	Widmo w punkcie 12	Widmo w punkcie 13	Widmo w punkcie 14
O	58,12	59,38	57,31	61,05	58,58	50,33	48,93
Mg	0,57	0,43	1,40	0,70	0,42	46,85	45,28
Al	0,22	0,19	1,33	–	–	0,24	0,77
Si	13,02	13,09	2,65	–	13,12	0,21	–
P	0,50	0,59	–	–	0,60	–	–
Ca	26,80	26,04	20,96	18,07	26,41	1,15	0,24
Ti	–	–	0,35	–	–	–	–
Cr	0,21	–	0,37	–	0,25	–	–
Mn	–	–	3,31	–	–	0,29	0,63
Fe	0,55	0,27	11,59	0,46	0,63	0,93	4,16
Zr	–	–	0,74	19,59	–	–	–
Hf	–	–	–	0,14	–	–	–
Razem	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

## 5. Wnioski

Dekarbonat dolomitu hiszpańskiego, półprodukt o bardzo dobrej jakości (suma niskotopliwych domieszek na poziomie ok. 1% mas.) może stanowić ciekawą alternatywę dla dolomitów krajowych. Już przy niewielkim dodatku tlenku cyrkonu w ilości 2% mas. udało się uzyskać metodą spiekania dwustopniowego czysty klinkier dolomitowy o porowatości na poziomie 5%. Wprowadzenie tlenku cyrkonu do dekarbonatu przyczynia się do wzrostu gęstości i spadku porowatości otrzymanego z niego klinkieru, co w konsekwencji znacznie poprawia odporność na hydratację otrzymanych spieków. Odporność na hydratację wzrasta również, a może przede wszystkim, dzięki utworzeniu cyrkonianu wapniowego odpornego na hydratację i związaniu z  $ZrO_2$  części CaO, tj. zmniejszeniu ilości wolnego CaO.

Próbki wypalane z dodatkiem tlenku cyrkonu wykazały większą wytrzymałość mechaniczną, małą porowatość i większą gęstość oraz lepszą odporność na hydratację w porównaniu z próbkami bez tego dodatku. Korzystniej jest wprowadzać tlenek cyrkonu w postaci klinkieru dolomitowo-cyrkonowego niż jako dodatek do najdrobniejszej frakcji w składzie ziarnowym masy. W tym pierwszym przypadku reakcja między  $ZrO_2$  i CaO z utworzeniem  $CaZrO_3$  zachodzi już na etapie tworzenia klinkieru. Z tego powodu walce z klinkieru dolomitowo-cyrkonowego wykazały lepszą stabilność wymiarów po wypaleniu w porównaniu do próbek z klinkieru dolomitowego z dodatkiem ZrO, wprowadzonym do najdrobniejszej frakcji masy. W tym drugim przypadku reakcja CaO z  $ZrO_2$  zachodziła

dopiero na etapie wypalania tworzywa, powodując duży skurcz i utrudniając kontrolę wymiarów próbki. Poza tym próbka z klinkieru dolomitowo-cyrkonowego hydratyzowała wolniej w porównaniu z próbką z  $ZrO_2$  dodanym do masy. Prawdopodobnie przyczyniło się do tego bardziej równomierne rozprowadzenie odpornego na hydratację cyrkonianu wapnia, który występował nie tylko w matrycy wokół większych ziaren, ale w całej objętości próbki.

Wyroby dolomitowe stosowane są w strefie metalu, gdzie wykazują bardzo dobrą odporność na korozję. Nie są natomiast stosowane w strefie żużła ze względu na obecność w nim tlenku żelaza, który w reakcji z wolnym CaO tworzy niskotopliwe związki. W wyrobach dolomitowych o większej zawartości  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  i  $Al_2O_3$  w temperaturze pracy tworzą się fazy ciekłe, które ułatwiają penetrację żużła w głębsze warstwy materiału. Wyniki powyższych badań sugerują, że obniżenie zawartości niskotopliwych domieszek w samym tworzywie poprawia jego odporność w kontakcie z żużłem. W strefie reakcyjnej przy kontakcie powstała warstwa złożona głównie z peryklazu, magnezjoferrytu oraz krzemianów i ferrytów wapnia, która ograniczyła penetrację składników żużła do tworzywa. Badania SEM/EDS wykazały, że głębsze warstwy próbki nie uległy korozji\*.

## Literatura

- [1] [http://www.tataref.com/product\\_file/product\\_58.pdf](http://www.tataref.com/product_file/product_58.pdf) (10.03.2016).
- [2] Aygü l Y.H., *Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of doloma*, „Journal of the European Ceramic Society” 2007, Vol. 27, s. 1651–1655.
- [3] Kashaninia F., Sarpoolaky H., Naghizadeh R., Baghri A.R., Zamani pour M., *Improving hydration resistance of magnesia-doloma refractories by iron oxide addition*, „Iranian Journal of Material Science & Engineering” 2011, Vol. 8, No. 4, s. 34–40.
- [4] Niesyt M., *Możliwość otrzymywania klinkieru dolomitowego o obniżonej zawartości  $Fe_2O_3$  na bazie krajowych surowców metodą spiekania dwustopniowego*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2015, nr 20, s. 47–57.
- [5] Bielankin D.S., Iwanow B.W., Łapin W.W., *Petrografia kamieni sztucznych*, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1957.
- [6] Routschka R., *Pocket Manual. Refractory Materials*, Vulkan-Verlag, Essen 2004.
- [7] Yu Y.W., Zhao Y.X., *The effect of Rare Earth Oxides on the Structure and Properties of MgO-CaO ceramics*, [w:] *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR 2013)*, ed. D.G. Goski, J.D. Smith, The American Ceramic Society, Wiley, Hoboken 2014, s. 309–312.
- [8] Obregón Ā., Rodríguez-Galicia J.L., López-Cuevas J., Pena P., Baudin C., *MgO-CaZrO<sub>3</sub>-based refractories for cement kiln*, „Journal of the European Ceramic Society” 2011, Vol. 31, s. 61–74.

---

\* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

- [9] Chaudhuri S.P., Biswas N.C., Patra S.K., *A comparative study of dolomite and dolomite-zirconia composite*, „Interceram” 2002, Vol. 51, No. 1, s. 42–49.
- [10] Szczerba J., Pędzich Z., *The effect of natural dolomite admixtures on calcium zirconate-periclase materials microstructure evolution*, „Ceramics International” 2010, Vol. 36, s. 535–547.
- [11] Griffin D.J., *The Application of Doloma Refractories for the Continuous Casting of Steel*, „Stahl und Eisen” 2004, Special: 47<sup>th</sup> International Colloquium on Refractories, *Refractories in Steelmaking*, s. 180–183.
- [12] Chen M., Lu C., Yu J., *Improvement in performance of MgO-CaO refractories by addition of nano-sized ZrO<sub>2</sub>*, „Journal of the European Ceramic Society” 2007, Vol. 27, Issue 16, s. 4633–4638.
- [13] Niesyt M., *Dolomitowy klinkier topiony o obniżonej zawartości domieszek do produkcji ogniotrwałych tworzyw wypalanych*, „Materiały Ceramiczne” 2015, nr 4, s. 262–267.

#### MAŁGORZATA NIESYT

#### FIRED SAMPLES OBTAINED FROM SPANISH DOLOMITE MODIFIED BY THE ADDITION OF ZIRCONIA

**Keywords:** dolomite, fired refractory bricks, dolomite-zirconia composite, slagging resistance, hydration resistance, corrosion resistance.

The results of studies of fired dolomite samples obtained from high-purity Spanish doloma are presented. In order to facilitate their sintering ability and to improve hydration resistance, an addition of zirconium oxide has been applied. The results obtained in this study prove that using ZrO<sub>2</sub> addition improved mechanical strength of fired samples and decreased rate of their hydration can be achieved. Fired samples obtained from the doloma-zirconia clinker shows better dimensional stability after sintering and higher hydration resistance compared to fired sample made of doloma clinker and ZrO<sub>2</sub> introduced as a batch' component in fine grain matrix. High purity of fired dolomite samples contributes to their better corrosion resistance.