

---

**PRACE**

**Instytutu Ceramiki  
i Materiałów Budowlanych**

---

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

---

**Nr 27**  
(październik–grudzień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

**Rok IX**

**Warszawa–Opole 2016**

---

## II GT: MATERIAŁY OGNIOTRWAŁE (PG: Refractory Materials)

T e m a t: 2N001S15/BL/2015

ANNA GERLE, JACEK PODWÓRNY, MAŁGORZATA NIESYT

### **Optymalizacja składu roztworów stałych spineli do zastosowania w katalizie**

W ramach pracy metodą spiekania z tlenków i wodorotlenków otrzymano preparaty spineli przeznaczone do badań katalitycznych. Przygotowano spinel magnezowo-glinowy z 25, 50, 75 i 100% dodatkiem chromu. Spinel magnezowo-glinowy z 25, 50, 75 i 100% dodatkiem cynku oraz spinel magnezowo-chromowy z 25, 50, 75 i 100% dodatkiem niklu. Określono ich skład fazowy i chemiczny oraz powierzchnię właściwą. Aktywność katalityczną spineli sprawdzano w testowej reakcji konwersji alkoholu izopropylowego. Na wszystkich badanych spinelach powstawało więcej acetonu niż propenu, co świadczy o przewadze centrów aktywnych o charakterze kwasowym lub o charakterze redukcyjno-utleniającym w stosunku do centrów aktywnych o charakterze zasadowym.

Stwierdzono, że dodatek chromu do spinelu magnezowo-glinowego różnicuje katalizatory pod względem szybkości reakcji tworzenia acetonu, natomiast dodatek cynku do tego samego spinelu nie wpływa na szybkość tej reakcji. Dodatek niklu do spinelu magnezowo-chromowego również skutkuje zróżnicowaniem szybkości reakcji powstawania acetonu na katalizatorze. Dodatki powodowały również różnice w selektywności poszczególnych katalizatorów względem acetonu i propenu. Największą selektywność względem tworzenia acetonu (tym samym najmniejszą selektywność względem tworzenia propenu) wykazywały następujące spinele:  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ . Natomiast największą wydajnością produktów z 1 m<sup>2</sup> katalizatora charakteryzował się spinel:  $\text{MgAl}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_4$ .

\*

T e m a t: 2N002S15/BL/2015

JACEK PODWÓRNY, BRONISŁAW PSIUK

### **Badania nad opracowaniem sposobu korekcji wyników w ilościowej analizie składu chemicznego SEM/EDS uzyskiwanych w trybie niskiej próżni**

Określono metody dokonywania korekcji wyników uzyskiwanych w badaniach w niskiej próżni w mikroanalizie rentgenowskiej. Wytypowano dwa najbardziej racjonalne podejścia możliwe do zastosowania praktycznego, niewymagające przesadnego nakładu pracy lub wprowadzenia zmian w konstrukcji stolika pomiarowego mikroskopu zwiększającego koszty badań. Pierwsze z podejść oparto na teoretycznych przewidywaniach wielkości obszaru wzbudzonego i na tej podstawie sformułowano wytyczne dotyczące odpowiedniego doboru warunków

pomiarowych dla konkretnego przypadku analitycznego niewymagające stosowania korekcji matematycznych. Drugie podejście oparto na metodzie dwukrotnego wykonywania pomiarów w warunkach zmiennej próżni przy dwu różnych ciśnieniach (metoda Gauvina). Poprawność uzyskiwanych wyników za pomocą opracowanej procedury sprawdzono na próbkach wzorcowych o znanym składzie chemicznym, co pozwoliło na ocenę przydatności metody do stosowania w konkretnych warunkach pomiarowych.

\*

T e m a t: 2N003S15/BL/2015

BRONISŁAW PSIUK, JACEK PODWÓRNY, TERESA WALA

### **Badanie próbek zawierających węgiel metodami SEM/EDS**

Celem pracy była optymalizacja metodyki badania próbek zawierających węgiel technikami SEM/EDS pod kątem identyfikacji i analizy ilościowej tego pierwiastka w preparatach oraz pełniejsze poznanie i wykorzystanie posiadanego skaningowego mikroskopu elektronowego wraz z urządzeniami peryferyjnymi.

W badaniach, prowadzonych przy użyciu wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego SEM wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski EDS, obserwowano wpływ wybranych parametrów pomiarowych, takich jak: napięcie przyspieszające wiązki elektronów, natężenie prądu wiązki, czas pomiaru, czas przetwarzania sygnału na wyniki składu chemicznego wyznaczonego za pomocą spektrometru EDS. Główne pomiary przeprowadzono na wzorcach SiC oraz na korundzie.

Uzyskane wyniki potwierdziły, że zjawisko kontaminacji niesie ze sobą poważne trudności w badaniach preparatów zawierających węgiel metodą SEM/EDS. Obserwacje pozwoliły określić, jak kinetyka narastania warstwy kontaminacyjnej (pozorny wzrost koncentracji węgla względem innych pierwiastków) zależy od wybranych parametrów pomiarowych. Pokazały one, że jednym z kluczowych parametrów w identyfikacji węgla w preparatach jest zależność koncentracji (pozornej) węgla od czasu pomiaru dla różnych napięć przyspieszających. Ponadto przeprowadzone pomiary pozwoliły na pełniejsze poznanie wymienionych technik badawczych przez analityków prowadzących pomiary na skaningowym mikroskopie elektronowym.

\*

T e m a t: 2N006S15/BL/2015

TERESA WALA, BRONISŁAW PSIUK, BARBARA LIPOWSKA

### **Badania wielkości i kształtu ziaren proszków przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego**

Celem pracy było poszerzenie umiejętności w zakresie wykorzystania posiadanego oprogramowania skaningowego mikroskopu elektronowego do charak-

terystyki wielkości i kształtu ziaren wybranych proszków oraz sprawdzenie korelacji współczynników kształtu ziaren proszków ceramicznych z wybranymi właściwościami fizycznymi tworzyw otrzymywanych na bazie tych proszków metodą odlewania żelowego (gel-casting).

Przeanalizowano literaturę dotyczącą opisowej oraz matematycznej charakterystyki kształtu ziaren. Wybrane wskaźniki opisujące kształt ziaren proszków ceramicznych dostępne są w module Particle Analysis, będącym częścią oprogramowania wysokorozdzielczego mikroskopu skaningowego Mira III firmy Tescan, który jest na wyposażeniu Laboratorium Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

Badania przeprowadzono na dwóch odmianach proszku SiC o ziarnach ostrokrawędzistych albo bardziej zaokrąglonych (tzw. blokowy). Różnice w kształcie ziaren wybranych frakcji potwierdzono badaniami mikroskopowymi. Następnie opracowano skład zawieszin żelujących i przeprowadzono analogiczne badania na zawieszinach zawierających proszki SiC ostrokrawędziste albo blokowe. Po zżelowaniu próbki wypalono w atmosferze azotu i poddano badaniom gęstości i porowatości otwartej, rozkładu wielkości porów (porozymetria rtęciowa) oraz wytrzymałości na ściskanie. Zrealizowane badania pozwoliły na pełniejsze poznanie możliwości posiadanego skaningowego mikroskopu elektronowego.

Stwierdzono, że uzyskane wartości porowatości otwartej i gęstości pozornej były zbliżone dla próbek zawierających (rozdzielnie) analogiczne frakcje SiC o różnym kształcie ziaren. W przypadku badań wytrzymałości na ściskanie uzyskiwano natomiast wyższe wartości przy zastosowaniu odmiany blokowej niż ostrokrawędzistej. Można przypuszczać, że taki efekt wiąże się z bardziej równomiernym rozkładem sił w przypadku oddziaływania na siebie ziaren o bardziej izometrycznych kształtach.

\*

T e m a t: 2N007/BT/2015

JERZY CZECHOWSKI, TAMARA POCHWAŁA, BRONISŁAW PSIUK

### **Wpływ dodatku Al i Si na własności wytrzymałościowe ogniotrwałych materiałów wysokoglinowych**

Przygotowano serie tworzyw korundowych i boksytowych z dodatkami Al i Si, stosując jako wiązanie czasowe olej talowy i żywicę Carbores T10. Badano porowatość otwartą, wytrzymałość na ściskanie oraz skład fazowy po wypaleniu. Stwierdzono, że zastosowanie żywicy zapewnia wyższą wytrzymałość po zafornowaniu niż użycie oleju, natomiast po wypaleniu stwierdzono korzystniejsze własności materiałów, do których wprowadzono olej. Najwyższą wytrzymałość na ściskanie (132 MPa) cechowało tworzywo korundowe wypalone w 1680°C z dodatkiem 2% Al. Materiały o tym samym składzie wyjściowym wypalone w atmos-

ferze azotu w 1450°C miały wytrzymałość blisko dwukrotnie niższą. Materiały boksytowe z dodatkami Al i Si charakteryzowały się wysoką porowatością otwartą i wytrzymałością na ściskanie 52–71 MPa. Stwierdzono, że ze wzrostem temperatury w zakresie od 1400 do 1600°C spada wytrzymałość na ściskanie badanych materiałów korundowych, co powiązано ze zmianami strukturalnymi.

\*

T e m a t: 2N008S15/BT/2015

JERZY CZECHOWSKI, BRONISŁAW PSIUK, TERESA WALA

### **Badania nad otrzymywaniem materiałów ogniotrwałych do zastosowań w procesach gazyfikacji węgla – etap II**

Badania stanowiły kontynuację podjętych w 2014 r. prac nad otrzymaniem tworzywa do zastosowań w procesach gazyfikacji węgla. Ze względu na to, że w Polsce w dalszym ciągu głównym surowcem energetycznym jest węgiel, procesy otrzymywania gazu syntezowego stanowią alternatywę dla rozwoju czystych technologii.

Celem pracy było przeprowadzenie badań korozyjnych tworzyw na bazie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  opracowanych w pierwszym etapie. Dla porównania przygotowano serie tworzyw korundowych bez i z dodatkiem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Należało wytypować tworzywa o najkorzystniejszych własnościach z punktu widzenia zastosowania w wyłożeniu generatora gazu.

Tworzywa korundowe charakteryzowały się znacznie wyższą wytrzymałością na ściskanie w temperaturze otoczenia (między 102 a 150 MPa), przy czym najwyższą miało tworzywo korundowe bez dodatku mikrokrzemionki i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ogniotrwałość pod obciążeniem  $T_{0,5}$  tworzyw bez mikrokrzemionki była o ponad 200°C wyższa niż z mikrokrzemionką i wynosiła od 1618 do 1677°C. Stwierdzono wyraźną różnicę zabarwienia próbek tworzyw korundowych z udziałem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  w zależności od obecności krzemionki. Badania mikrostrukturalne wykazały, iż wiąże się to z tworzeniem r.s. w korundzie w przypadku próbek z krzemionką i r.s. w  $\text{CA}_6$  w próbkach bez krzemionki.

Badania korozyjne świadczą o tym, że brak jest widocznej penetracji żużla w przypadku tworzyw na bazie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . W tworzywach korundowych na przekroju uwidaczniała się penetracja żużla do głębokości 4–6 mm. W próbce z udziałem krzemionki i 3%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , w której makroskopowo była ona niewidoczna, analiza mikrostrukturalna wykazała zmiany sięgające 5–6 mm. Również w tej próbce żużel całkowicie w nią wsiąknął.

\*

T e m a t: 2N009S15/BT/2015

KINGA CZECHOWSKA, BRONISŁAW PSIUK, ANDRZEJ ŚLIWA

### **Wytwarzanie kompozytów katalitycznych do usuwania związków fenolowych ze ścieków**

Celem pracy było wytworzenie kompozytów zbudowanych z kruszywa ceramicznego (nośnika) i proszków tytanianu strontu lub niobianu potasu domieszkowanych wanadem (warstwa o właściwościach fotokatalitycznych) umożliwiającymi usuwanie związków fenolowych ze ścieków.

Przygotowanie kompozytu obejmowało: preparatykę nośników ceramicznych w postaci kruszyw, preparatykę proszków fotokatalitycznych, a następnie połączenie obu komponentów.

Badania efektywności usuwania fenolu z roztworów wodnych przeprowadzono w oparciu o wytyczne normy PN ISO 6439:1994 – Woda i ścieki – badanie zawartości fenoli – na modelowych wodnych roztworach fenolu o wyjściowym stężeniu  $10 \text{ mg/dm}^3$ .

Procesy fotokatalitycznego usuwania fenoli prowadzono w reaktorze fotochemicznym wyposażonym w lampę emitującą promieniowanie z zakresu UV-VIS. Trwałość kompozytu w warunkach przeprowadzonego eksperymentu potwierdzono metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Trwałe połączenie fotokatalizatorów z nośnikiem otrzymano przy zastosowaniu wodnych lub alkoholowych roztworów silanu. Skuteczność usuwania fenolu z roztworów była wysoka i w warunkach przeprowadzanego eksperymentu kilkakrotnie przewyższała ona wydajność uzyskaną dla proszku  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25), który w tego typu badaniach jest traktowany jako materiał odniesienia.

\*

T e m a t: 2N010S15/BT/2015

BARBARA LIPOWSKA, BRONISŁAW PSIUK, TERESA WALA

### **Badania nad otrzymywaniem kompozytów metalowo-ceramicznych z wykorzystaniem porowatych preform ceramicznych – etap II**

Celem pracy było opracowanie sposobu otrzymywania kompozytów metalowo-ceramicznych uzyskiwanych metodą infiltracji stopionym metalem porowatych preform ceramicznych.

Wykonano próby otrzymania kompozytów, w których fazę ceramiczną stanowiło tworzywo na bazie SiC, a fazę metalową żeliwo szare. Próbki tworzyw ceramicznych wykonano metodą żelowania zawiesiny. Zastosowano zawiesinę SiC zdyspergowaną w zolu kwasu krzemowego oraz zawiesinę, zawierającą poza SiC dodatek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz Si, w wodnym roztworze diakrylanu (poliglikolu etylenowego), którą przed zainicjowaniem procesu żelowania poddawano spienianiu.

Sieć kanałów w preformach wykonano przez: odlanie kształtek, które po połączeniu tworzą prostopadłościan z przecinającymi się prostopadle kanałami o średnicy ok. 5 mm (A); zalanie zawiesiną polimerowej pianki o pogrubionych ściankach – podczas obróbki w temperaturze  $600^\circ\text{C}$  pianka ulega całkowitemu

wypaleniu, pozostawiając po sobie system kanałów odtwarzających jej kształt we wnętrzu preformy (B) lub umieszczenie w żelującej, spienionej zawieszynie zestawu prętów o średnicach ok. 2 mm, które usunięto po zakończeniu procesu polimeryzacji (C). Uzyskane preformy, wypalono w temperaturze 1400°C w atmosferze azotu.

W celu poprawy zwilżalności ceramiki przez ciekły metal na powierzchnię części tworzyw naniesiono warstwę substancji powierzchniowo czynnej w postaci boraksu lub jego mieszaniny z kwasem borowym. Preformy poddano procesowi infiltracji żeliwem szarym. W przypadku preformy wykonanej metodą A zastosowano trójdzieloną formę piaskową z syfonowym układem wlewowym. Temperatura zalewania wyniosła 1350°C. Do procesu infiltracji preform otrzymanych metodami B i C wytypowano dwa rodzaje żeliwa szarego z grafitem płatkowym różniące się składem chemicznym, a tym samym zakresem temperatury krystalizacji. Dla obu stopów ustalono temperaturę zalewania 1590°C.

Z wszystkich testowanych próbek tworzyw poprawne efekty: penetracja stopu w głąb preformy oraz efekt zwilżania na granicy kontaktu stop–ceramika stwierdzono jedynie w przypadku tworzywa wykonanego na bazie zawiesziny SiC, w której sieć kanałów wykonano metodą B. Potwierdzono możliwość uzyskania połączenia kompozytowego między ceramiką SiC a stopem żelaza w postaci żeliwa szarego z grafitem płatkowym. Wstępnie określono minimalną, technicznie użyteczną szerokość porów otwartych w preformie umożliwiającą penetrację strugi metalu, która wynosi 150 µm.

\*

T e m a t: 2N011S15/BT/2015

IZABELA MAJCHROWICZ, JÓZEF BARAŃSKI, JERZY WITEK

### **Modyfikacja technologii wybranych odmian ceramiki ogniotrwałej**

Celem pracy było zmniejszenie ilości tworzenia zgorzeliny podczas dwóch cykli produkcji stali, w procesie ciągłego odlewania i nagrzewania wsadu (wlewków COS) do walcowania.

Przeprowadzono badania nad otrzymaniem powłok chroniących wlewki stalowe przed utlenianiem, w trakcie ich obróbki cieplnej. Na przemysłowe wlewki COS kw. 100 mm, długości ok. 800 mm, odlane ze stali S355J2, metodą napyłania za pomocą pistoletu na sprężone powietrze наносzono powłoki w postaci zolu kwasu krzemowego zawierającego 30% krzemionki, bez i z dodatkiem CoO<sub>2</sub> w ilości 0,4 i 1,0% oraz w postaci zawiesziny pyłu krzemionkowego i mikrokrzemionki w szkle wodnym potasowym. Wlewki z powłoką nagrzewano do temperatury 1000 i 1250°C, w atmosferze utleniającej oraz w atmosferze argonu i po ich wystudzeniu pobierano próbki do badań metalograficznych. Przeprowadzono również próby walcowania wlewków z powłoką w trzech przepustach. Następnie

wykonano badania z udziałem powłok stanowiących zawiesiny sproszkowanego szkła krzemionkowego z dodatkiem gliny ogniotrwałej i tlenku glinu, o różnym składzie. Badania przeprowadzono przez napylenie zawiesin na płytki wycięte z wlewka ze stali S355J2 nieogrzanych i ogrzanych do temperatury 850°C. Z płytek tych pobrano próbki do badań mikroskopowych. Płytki z powłoką ogrzewano w temperaturze 1250°C przez 2 godziny w atmosferze utleniającej i ponownie pobrano próbki do badań mikroskopowych.

Badania wykazały, że powłoką efektywnie chroniącą wlewki stalowe przed utlenianiem był zol kwasu krzemowego zawierający 30% krzemionki bez dodatku  $\text{CoO}_2$ , dla której grubość powstałej zgorzeli przylegającej do podłoża wynosiła  $\sim 720 \mu\text{m}$ . W porównaniu do wlewka referencyjnego bez powłoki, grubość zgorzeli była mniejsza o  $\sim 436 \mu\text{m}$ . Na oczyszczonych powierzchniach wlewka nie stwierdzono występowania składników tej powłoki. Porównawcze badania wykonane na próbce nagrzewanej z zastosowaniem atmosfery ochronnej w postaci argonu wykazały, że grubość zgorzeli wynosiła tylko 108  $\mu\text{m}$ . Z kolei obserwacje pod mikroskopem skaningowym próbek z powłoką otrzymanych w Oddziale Materiałów Ogniotrwałych wykazały, że spośród przebadanych powłok, powłoka otrzymana z zawiesiny zawierającej sproszkowane szkło, tlenek glinu i glinę była trwała i jednorodna, chroniąc jednocześnie wlewki przed utlenianiem. Obserwacje pod mikroskopem wysokotemperaturowym próbek naniesionych na stalowe podłoże wykazały dobre przyleganie zawiesin i zoli do stali w całym zakresie temperatury 20–1250°C. W temperaturze 1250°C zawiesiny uformowały regularne półkole, natomiast zol zawierający 30% krzemionki utworzył ciągłą warstwę o jednorodnej grubości.

\*

T e m a t: 2N012S15/BT/2015

MAŁGORZATA NIESYT

### **Badania nad otrzymywaniem wyrobów wypalanych na bazie dwuskładnikowych klinkierów dolomitowych**

Realizacja tematu dotyczyła opracowania technologii otrzymywania dolomitowych tworzyw wypalanych, które były wzbogacane dodatkami tlenku magnezu oraz tlenku cyrkonu. Ponieważ wyroby dolomitowe wypalane o wysokiej czystości chemicznej mają szczególne znaczenie w procesie otrzymywania czystej stali nierdzewnej, kluczową kwestią było także wytypowanie surowców o niskiej zawartości tlenków żelaza, glinu i krzemu. Klinkiery z trudnospiekającego surowca dolomitowego zostały otrzymane poprzez stopienie dekarbonatu w piecu elektrycznym.

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na porównanie tworzyw wypalanych z klinkieru dolomitowo-magnezowego z próbkami na bazie dwóch rodzajów



klinkierów – dolomitowego i magnezjowego. Określono wpływ dodatku tlenku magnezu i tlenku cyrkonu na wybrane właściwości technologiczne badanych próbek. Porównano także tworzywa wypalane na bazie klinkieru dolomitowo-cyrkonowego z tworzywami otrzymanymi z niemodyfikowanego klinkieru dolomitowego, do których  $ZrO_2$  wprowadzono do najdrobniejszej frakcji ziarnowej masy. Do produkcji tworzyw dolomitowych wypalanych wysokiej jakości zaproponowano surowiec krajowy oraz surowce importowane.

Otrzymane w wyniku badań tworzywa zawierały poniżej 1,5% niskotopliwych domieszek. Wzbogacenie próbek dodatkowym tlenkiem magnezu do ok. 60% w wyraźny sposób wpłynęło na polepszenie żużloodporności i zmniejszenie szybkości hydratacji. Uzyskane tworzywa charakteryzowała także wysoka wytrzymałość mechaniczna, dobra odporność na wstrząsy cieplne (powyżej 30 zmian temperatury) i stabilność wymiarów po wypaleniu.

\*

T e m a t: 2N015S15/BT/2015

ANDRZEJ ŚLIWA, JERZY WITEK

### **Aktywator mielenia cementów portlandzkich wykazujący jednoczesną zdolność do zwiększenia wytrzymałości wczesnej cementu**

Środki do przemiału cementu w zależności od potrzeb i wymagań mogą ułatwiać przemiał mieszanek cementowych, który jest realizowany przy zmniejszonych nakładach energetycznych, a jednocześnie wpływać w znaczący sposób na właściwości cementu, powodując jednocześnie zmniejszenie tendencji do zbrylania się, łatwiejszy jego transport oraz poprawę parametrów wytrzymałościowych. Zgodnie z założeniami pracy podjęto próbę opracowania składów aktywatorów mielenia wykazujących jednoczesną zdolność do zwiększania wytrzymałości wczesnej (2-dniowej) cementu. W opracowaniu kompozycji aktywatorów wykorzystano następujące substancje: glikole, glicerol, aminy, kwasy organiczne i sole. Opracowane aktywatory charakteryzują się dobrymi właściwościami w zakresie aktywacji przemiału i jednocześnie wpływają na zwiększenie wytrzymałości wczesnej cementu. Próby przemiału mieszanek cementowych w warunkach laboratoryjnych przy dawkach aktywatorów na poziomie 0,03% w stosunku do mielonej mieszanki pozwoliły na uzyskanie od ok. 9,6 do 21,5% wzrostu wartości wytrzymałości wczesnej w stosunku do prób mielonych bez dodatku aktywatora. Podjęto również próby weryfikacji działania opracowanych aktywatorów w skali przemysłowej.

Wyniki przeprowadzonych prób wskazują na nieco bardziej efektywne działanie opracowanych aktywatorów w zakresie aktywacji przemiału w odniesieniu do aktywatorów nieposiadających właściwości wpływających na wzrost wytrzymałości wczesnej. Natomiast stwierdzone wzrosty wytrzymałości wczesnej nie

przekraczały 3%. Uzyskanie gorszych od oczekiwanych wyników wzrostu wytrzymałości wczesnej w czasie prób przemysłowych należy tłumaczyć problemami z utrzymaniem stabilnego składu dozowanych do młyna surowców oraz zbyt krótkim czasem ich realizacji.

\*

T e m a t: 2N016S15/BT/2015

ANDRZEJ ŚLIWA, MAŁGORZATA NIESYT

### **Badania kąta zwilżania tworzyw ogniotrwałych przez rtęć**

Celem pracy było zbadanie i weryfikacja prawidłowości wyznaczania kątów zwilżania pomiędzy tworzywami ogniotrwałymi i rtęcią. W celu realizacji założonego planu badań wybrano 10 następujących rodzajów surowców stanowiących surowce bazowe w materiałach ogniotrwałych: andaluzyt, boksyt, palonka PG1, palonka NP 38 Li, mullit spiekany, mullit topiony, kruszywo korundowo-cyrkonowe, kwarc topiony, korund EA25 i węgiel krzemowy. Dodatkowo do badań wytypowano 3 materiały ogniotrwałe: andaluzytowy, magnezowo-chromowy oraz krzemionkowy. Próbkę każdego z wybranych materiałów w ilości 5 g była mielona w czasie 30 minut w młynku kulowym, a następnie część tej próbki o masie ok. 1 g wykorzystano do badań metodą porozymetrii rtęciowej. Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że zmielone surowce charakteryzowały się różną powierzchnią właściwą z przedziału od ok. 2 do 3,5 m<sup>2</sup>/g.

Kolejny etap badań związany z bezpośrednimi pomiarami kąta zwilżania realizowano przy pomocy goniometru. W celu umożliwienia pomiarów charakteryzujących się możliwie wysoką dokładnością, pomiary kątów zwilżania wykonano z wykorzystaniem testu statycznego, po uprzednim rozmieleniu (zaprasowaniu lub wyforowaniu) wybranych surowców do postaci pastylek posiadających 2 płaskie powierzchnie. Kąt zwilżania charakterystyczny dla danego surowca wyliczano jako wartość średnią z 10 pomiarów.

Stwierdzono, że rzeczywiste kąty zwilżania badanych materiałów przez rtęć przyjmują wartości od 139,3 do 153,2°, czyli w wielu przypadkach znacząco się różnią od przyjmowanej standardowo wartości 130°. Konsekwencją takiego stanu rzeczy jest występowanie różnic w wartościach uzyskiwanych z badań porozymetrycznych. Różnice te dotyczą takich parametrów, jak: powierzchnia porów, objętościowa i powierzchniowa mediana średnicy, średnia średnica porów, przepuszczalność oraz rozkład wielkości porów. Wielkości tych różnic są proporcjonalne do wartości różnicy pomiędzy rzeczywistym kątem zwilżania materiału przez rtęć i kątem 130°. Ostatecznie dla poszczególnych parametrów zastosowanie rzeczywistego kąta zwilżania skutkowało od 15,2 do 27,9% zmniejszeniem powierzchni właściwej, od 18,0 do 38,8% zwiększeniem objętościowej, powierzchniowej mediany średnicy porów i średniej średnicy porów

oraz od 39,3 do 92,9% zwiększeniem wartości przepuszczalności. W przypadku rozkładu wielkości porów najbardziej wyraźne różnice dotyczyły udziału średnic o najwyższej częstości występowania.

\*

T e m a t: 2N017S15/BT/2015

JERZY WITEK, JERZY CZECHOWSKI, JÓZEF BARAŃSKI,  
TAMARA POCHWAŁA, IZABELA MAJCHROWICZ, ANDRZEJ ŚLIWA,  
BARBARA LIPOWSKA

### **Aktualizacja bieżących i przyszłych potrzeb przemysłu w celu wyboru efektywnych kierunków działalności badawczej w obszarze ceramiki ogniotrwałej**

Celem pracy była analiza stosowania i pracy materiałów ogniotrwałych w urządzeniach cieplnych wybranych gałęzi przemysłu oraz identyfikacja problemów i oczekiwań głównych użytkowników materiałów ogniotrwałych, związanych z poprawą ich własności i zwiększeniem żywotności.

Przeprowadzono analizę danych literaturowych oraz danych Polskiego i Europejskiego Stowarzyszenia Producentów Materiałów Ogniotrwałych nt. zmian wielkości i struktury produkcji oraz przeobrażeń eksportu i importu materiałów ogniotrwałych na świecie, w Chinach, Unii Europejskiej i w Polsce. Dokonano wizytacji głównych użytkowników materiałów ogniotrwałych w Polsce, zapoznając się z aktualnym stanem, problemami związanymi z eksploatacją materiałów ogniotrwałych oraz oczekiwaniami i prognozami zapotrzebowania w tym obszarze. Analizą objęto przemysł chemiczny, energetyczny, cementowy, odlewniczy oraz hutnictwo miedzi.

Z analizy danych literaturowych oraz informacji uzyskanych od wizytowanych, kluczowych użytkowników materiałów ogniotrwałych wynika, że w najbliższym czasie szczególnie intensywnie rozwijać się będą badania i produkcja materiałów monolitycznych. Rozwój produkcji materiałów monolitycznych, a także chemicznie wiązanych będzie również efektem polityki energetycznej i klimatycznej, skutkującej wzrostem kosztów produkcji materiałów wypalanych. Analizując aktualne potrzeby, przy ukierunkowywaniu planowanych badań, należy brać pod uwagę następujące obszary:

- powłoki, szczególnie spinelowe, na grafit do betonów,
- betony bezcementowe, korundowe z udziałem węglików,
- nowe spoiwa i systemy wiążące,
- procesy przetwórcze umożliwiające lepsze wykorzystanie surowców wtórnych,
- wykorzystanie nanomateriałów w kształtowaniu własności materiałów ogniotrwałych,
- materiały o zdolnościach do „samowyleczenia” uszkodzeń w warunkach eksploatacji,

- materiały do filtracji stali,
- materiały na bazie i z udziałem nowych związków węglkowych i azotkowych.

\*

T e m a t: 2N018S15/BT/2015

ROBERT KUSIOROWSKI, JÓZEF WOJSA, BRONISŁAW PSIUK,  
ANDRZEJ ŚLIWA, TERESA WALA

### **Ceramika ogniotrwała z układu MgO-ZrO<sub>2</sub>**

Celem realizacji tematu było opracowanie nowego tworzywa ogniotrwałego z układu MgO-ZrO<sub>2</sub>, o wysokiej odporności na wstrząsy cieplne przy jednoczesnej wysokiej odporności na korozję, będącego zamiennikiem powszechnie stosowanych do tej pory wyrobów magnezjowo-chromitowych.

W ramach pracy przeprowadzono analizę literaturową dotyczącą możliwości stosowania tlenku cyrkonu w technologiach materiałów ogniotrwałych. Opracowano technologię wytwarzania materiałów magnezjowych z dodatkiem tlenku cyrkonu, odpornych na wstrząsy cieplne, jak również o podwyższonej odporności korozyjnej. Do badań zastosowano dwa rodzaje dostępnego w handlu klinkieru magnezjowego oraz trzy różne formy wprowadzanego tlenku cyrkonu. Dokonano charakterystyki stosowanych surowców. Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono optymalne składy ziarnowe mas ceramicznych, zapewniające korzystne właściwości użytkowe tworzyw magnezjowych.

W kolejnym etapie określono wpływ ilości i formy wprowadzanego tlenku cyrkonu na właściwości tworzyw ogniotrwałych z układu MgO-ZrO<sub>2</sub>, dla których oznaczano skurczliwość całkowitą, gęstość pozorną, porowatość otwartą, wytrzymałość na ściskanie, przepuszczalność gazową, odporność na wstrząsy cieplne (cykle wodne). Przeprowadzono również badania odporności na korozję (metodą tyglową) w wybranych tworzywach.

W badaniach stosowano dwa zestawy korozyjne, które symulowały skład i warunki panujące w strefie spiekania pieca cementowego bądź w najwyższych partiach regeneratorów pieców szklarskich. Po przeprowadzeniu badań korozyjnych, planimetrowano obszar korozji i wnioskowano o przebiegu procesu niszczenia wytworzonych materiałów ogniotrwałych z układu MgO-ZrO<sub>2</sub> w założonych warunkach. Dokonano również obserwacji mikrostruktury otrzymanych tworzyw przed i po korozji metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).