

---

***PRACE***

---

**Instytutu Szkła, Ceramiki  
Materiałów Ogniotrwałych  
i Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Glass, Ceramics  
Refractory and Construction Materials

---

**Nr 5**

ISSN 1899-3230

**Rok III**

**Warszawa–Opole 2010**

---

LESŁAW JEDYNAK\*  
JÓZEF WOJSA\*\*

## Bezchromowe, niewypalane materiały ogniotrwałe

Eliminacja niebezpiecznych odpadów, ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, jak również redukcja zużycia energii w procesie produkcyjnym należą do najważniejszych wyzwań w technologii materiałów ogniotrwałych. Jednym z efektów działań podejmowanych w tym kierunku jest rosnący udział materiałów niewypalanych w całkowitej produkcji materiałów ogniotrwałych. W celu wyeliminowania generowania niebezpiecznych odpadów od lat podejmowane są próby wskazania przyjaznych dla środowiska materiałów alternatywnych. Pomimo zakrojonych na dużą skalę poszukiwań hutnictwo metali nieżelaznych jest przemysłem, gdzie z powodów technicznych i ekonomicznych stosowanie potencjalnie niebezpiecznych materiałów ogniotrwałych zawierających chrom wydaje się być nieuniknione.

Wcześniejsze prace autorów doprowadziły do opracowania nowej koncepcji bezchromowych materiałów ogniotrwałych. Uzyskane rezultaty wskazywały, że wypalane materiały z układu  $MgO-Al_2O_3-SnO_2$  mogą stanowić alternatywę dla wyrobów magnezjowo-chromitowych, zwłaszcza pod kątem zastosowania w niskotemperaturowych procesach metalurgicznych, np. w metalurgii miedzi. Jednak z powodu specyficznych własności i stosunkowo wysokiej ceny dwutlenku cyny, zaistniała potrzeba ograniczenia strat  $SnO_2$  w wyniku parowania tego składnika podczas wypalania wyrobów. W konsekwencji podjęto próby opracowania niewypalanych, bezchromowych materiałów ogniotrwałych z powyższego układu trójskładnikowego.

W artykule przedstawione zostały najważniejsze własności opracowanych chemicznie i hydraulicznie wiązanych materiałów ogniotrwałych z układu  $MgO-Al_2O_3-SnO_2$ . Uzyskane wyniki wskazują, że materiały te mogą znaleźć zastosowanie w wybranych aplikacjach w miejsce wykorzystywanych obecnie materiałów ogniotrwałych zawierających chrom.

### 1. Wprowadzenie

Proces poszukiwania nowych materiałów ogniotrwałych jest ściśle powiązany z technologicznymi uwarunkowaniami producentów i użytkowników, jak

---

\* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

\*\* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

również z nowymi regulacjami prawnymi dotyczącymi ochrony środowiska naturalnego. Powyższe relacje są łatwo dostrzegalne w przypadku materiałów ogniotrwałych stosowanych w metalurgii miedzi. Wyłożenia robocze urządzeń cieplnych wykorzystywanych w tej dziedzinie przemysłu wykonane są przeważnie z wypalanych wyrobów magnezjowo-chromitowych zawierających 18–35%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [1–3]. Tego typu materiały ogniotrwałe po pracy charakteryzują się stosunkowo wysoką koncentracją szkodliwych związków Cr (+6) [4–6]. Z powodu potencjalnego zagrożenia, jakie stanowią tego typu odpady, od lat widoczna jest tendencja zmierzająca do stosowania alternatywnych materiałów bezchromowych. Eliminacja z praktycznego wykorzystania tlenku chromu jest jednym z najważniejszych wyzwań w dziedzinie zasadowych materiałów ogniotrwałych. Jednak w odróżnieniu od metalurgii żelaza i stali oraz przemysłu materiałów wiążących, w metalurgii miedzi zastąpienie stosowanych obecnie wyrobów magnezjowo-chromitowych wymaga dalszych badań i studiów.

W literaturze spotkać można sugestie wskazujące, że wysokiej jakości materiały spinelowe lub magnezjowo-spinelowe mają największy potencjał jako bezchromowa alternatywa dla tej dziedziny przemysłu [3, 7–8]. W związku z powyższym podjęto próby opracowania nowej grupy materiałów, w których jako czynnik spinelotwórczy zastosowano kasyteryt ( $\text{SnO}_2$ ). Wyniki wcześniejszych prac potwierdzających słuszność przyjętej koncepcji materiału bezchromowego dla metalurgii miedzi zostały opisane w literaturze [9–10]. W przypadku opracowanych wyrobów magnezjowych modyfikowanych  $\text{SnO}_2$  rezultaty przeprowadzonych badań (wliczając próby stosowania w warunkach przemysłowych) były co najmniej obiecujące. W trakcie badań wykazano również, że z powodu parowania  $\text{SnO}_2$  w wysokich temperaturach udział tego składnika w wyrobach wypalanych powinien być ograniczony.

Problem strat dwutlenku cyny nie dotyczy materiałów niewypalanych, tj. chemicznie i hydraulicznie wiązanych. Ponadto, materiały tego typu mają ważną zaletę w porównaniu do wyrobów wypalanych, mianowicie: niższe koszty wytwarzania oraz obniżoną emisję gazów cieplarnianych podczas wytwarzania.

W konsekwencji opracowano i scharakteryzowano dwa warianty bezchromowych materiałów niewypalanych modyfikowanych  $\text{SnO}_2$ :

- magnezjowe chemicznie wiązane,
- spinelowe hydraulicznie wiązane.

Własności opracowanych materiałów ogniotrwałych, w tym odporność na korozję, potwierdzają możliwość praktycznego ich stosowania w procesach metalurgicznych w metalurgii miedzi w miejsce wykorzystywanych obecnie wyrobów magnezjowo-chromitowych. Uzyskane rezultaty uzasadniają kontynuowanie badań z próbami stosowania w warunkach przemysłowych włącznie.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Surowce

Próbki wykorzystane w badaniach przygotowano w oparciu o następujące surowce:

- topiony spinel magnezjowo-glinowy  $MgAl_2O_4$  zawierający 72%  $Al_2O_3$ ,
- klinkier magnezjowy zawierający 98%  $MgO$ ,
- techniczny dwutlenek cyny (biel cynowa) zawierający 90%  $SnO_2$ .

Jako alternatywne źródła  $SnO_2$  zastosowano również kasyteryt wstępnie wyprążony oraz koklinkier magnezjowo-cynianowy.

W przypadku chemicznie wiązanych materiałów magnezjowo-kasyterytowych jako spoiwo wykorzystano nasycony roztwór siarczanu magnezu. W celu podwyższenia własności mechanicznych tego typu materiałów w zakresie temperatur pośrednich zastosowano dodatek niewielkich ilości kwasu borowego.

Do otrzymania hydraulicznie wiązanych materiałów spinelowo-kasyterytowych zastosowano następujące surowce i materiały pomocnicze:

- aktywną odmianę  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ ,
- mikrokrzemionkę,
- cement wysokoglinowy o zawartości 70%  $Al_2O_3$ ,
- wzmacniające włókna ze stali żaroodpornej,
- środek upłynniający (trójpolifosforan sodu).

### 2.2. Przygotowywanie próbek i zakres badań

Próbki materiałów chemicznie wiązanych przygotowano przez mieszanie frakcji ziarnistych surowców ze spoiwem w ilości 3,5%, a następnie z frakcjami najdrobniejszymi surowców. Przy ciśnieniu 120 MPa formowano walce o wymiarach  $\varnothing = h = 50$  mm. Po wysuszeniu próbki wygrzewano i wypalano z czterogodzinnym przetrzymaniem w temperaturze maksymalnej.

Próbki hydraulicznie wiązanych materiałów spinelowo-kasyterytowych otrzymano metodą wibrowania mieszanin surowców tlenkowych, wody (5–6%) oraz włókien wzmacniających (3% mas.). Po wysuszeniu i wypaleniu z otrzymanych kształtek o wymiarach 60 x 60 x 240 mm wycinano do dalszych badań sześciennie próbki 60 x 60 x 60 mm.

Podstawowe własności opracowanych materiałów, tj. gęstość pozorna, porowatość otwarta, wytrzymałość na ściskanie oznaczono na próbach suszonych, wygrzanych i wypalonych w zakresie od 400 do 1400°C. Dla wybranych materiałów badano odporność na wstrząsy cieplne (1000°C/25 min – woda 20°C/5 min),

ogniotrwałość pod obciążeniem, rozszerzalność cieplną w 1000°C i odporność na korozję. Jako czynnik korozyjny zastosowano miedź anodową oraz żużel z pieca anodowego. Testowane próbki wypalone były w 1400°C porównawczą metodą statyczną w 1300°C/8 h z materiałem odniesienia w postaci wysokiej jakości wyrobu magnezjowo-chromitowego. Po zakończeniu testu porównywano obszary infiltracji badanych materiałów przez poszczególne czynniki korozyjne. Analiza składu fazowego opracowanych materiałów prowadzona była za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Philips-X'Change. W analizie ilościowej wykorzystano metodę Rietvelde, a do obserwacji mikrostruktury mikroskop optyczny REICHERT-MeF2.

### 3. Wyniki badań i dyskusja

#### 3.1. Materiał magnezjowo-kasyterytowy chemicznie wiązany

Badano własności trzech rodzajów materiałów chemicznie wiązanych. Próbkę odniesienia stanowił chemicznie wiązany materiał magnezjowy (próba nr 1). Próbki nr 2 i 3 zawierały taką samą ilość SnO<sub>2</sub> odpowiednio w formie koklinieru magnezjowo-cynianowego i technicznego dwutlenku cyny po wstępnym wyprażeniu w 700°C.

Własności badanych materiałów zestawiono w tabeli 1, stosując następujące skróty: CCS – wytrzymałość na ściskanie, OP –porowatość otwarta, AD – gęstość pozorną, TSR – odporność na wstrząsy cieplne, RuL – ogniotrwałość pod obciążeniem, TE – rozszerzalność cieplna.

Tabela 1

*Własności materiałów chemicznie wiązanych: magnezjowego (nr 1) i magnezjowo-kasyterytowych (nr 2 i 3)*

Temperatura [°C]	Własności	Numer próby:		
		1	2	3
		surowce:		
		A	A+B	A+C
150	AD [g/cm <sup>3</sup> ]	2,84	2,85	2,83
	CCS [MPa]	55,2	39,5	33,8
400	AD [g/cm <sup>3</sup> ]	2,82	2,82	2,81
	OP [%]	16,4	18,0	18,7
	CCS [MPa]	49,2	42,7	34,5
600	AD [g/cm <sup>3</sup> ]	2,81	2,80	2,80
	OP [%]	17,5	19,4	19,8
	CCS [MPa]	52,4	37,0	32,3
800	AD [g/cm <sup>3</sup> ]	2,81	2,81	2,79
	OP [%]	18,1	19,5	20,1
	CCS [MPa]	30,8	29,7	25,4

cd. tab. 1

Temperatura [°C]	Własności	Numer próby:		
		1	2	3
		surowce:		
		A	A+B	A+C
1000	AD [g/cm <sup>3</sup> ]	2,78	2,79	2,77
	OP [%]	18,6	19,9	19,7
	CCS [MPa]	33,0	29,0	20,6
1200	skurczliwość [%]	0,1	0,0	0,0
	AD [g/cm <sup>3</sup> ]	2,78	2,79	2,77
	OP [%]	17,1	18,7	19,9
	CCS [MPa]	44,2	30,0	27,0
	TSR [cykle]	8	6	6
1400	skurczliwość [%]	0,1	0,0	0,0
	AD [g/cm <sup>3</sup> ]	2,78	2,76	2,77
	OP [%]	16,8	18,6	18,9
	CCS [MPa]	65,3	54,2	47,3
	TSR [cykle]	6	5	4
	RuL (0,5%) [°C]	1434	1277	1298
	TE w 1000°C [%]	1,31	1,27	1,24

Oznaczenie surowców:

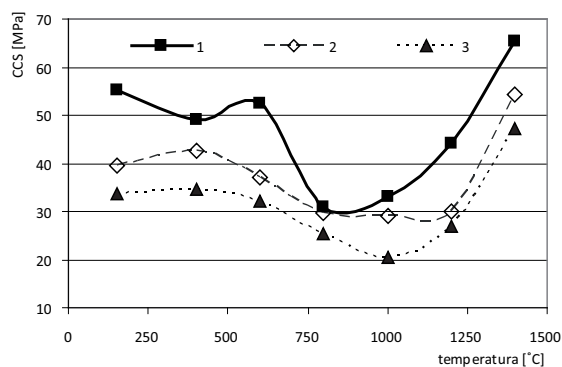
A – klinkier magnezjowy,

B – koklinkier magnezjowo-cynianowy,

C – techniczny SnO<sub>2</sub> wyprażony w 700°C.

Źródło: Opracowanie własne.

W przypadku materiałów chemicznie wiązanych parametrem krytycznym jest zależność wytrzymałości na ściskanie w funkcji temperatury, która dla badanych materiałów przedstawiona została na rycinie 1. Spadek wytrzymałości na ściskanie w zakresie temperatur pośrednich jest cechą charakterystyczną dla materiałów na spoiwie siarczanowym. Efekt powyższy w badanych materiałach został częściowo zneutralizowany przez zastosowanie dodatku kwasu borowego.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Zmiana wytrzymałości na ściskanie w funkcji temperatury dla badanych materiałów chemicznie wiązanych z tabeli 1

Ogniotrwałość pod obciążeniem materiałów chemicznie wiązanych modyfikowanych kasyteryem jest o ok. 100°C niższa w porównaniu do materiału odniesienia. Jak można przypuszczać, proces spiekania w materiale odniesienia rozpoczyna się w temperaturze niższej niż ma to miejsce w próbach zawierających kasyteryem. Generalnie, ogniotrwałość pod obciążeniem dla badanych materiałów chemicznie wiązanych jest dużo niższa niż dla opracowanych wcześniej wyrobów wypalanych, czego przyczyną jest znaczna różnica temperatury obróbki cieplnej porównywanych materiałów. Odporność na wstrząsy cieplne materiałów modyfikowanych SnO<sub>2</sub> jest nieco niższa niż dla materiału odniesienia.

### 3.2. Materiał spinelowo-kasyterytowy hydraulicznie wiązany

Celem prowadzonych badań było scharakteryzowanie wpływu obecności kasyteryemu oraz włókien stalowych na właściwości spinelowych materiałów hydraulicznie wiązanych. Układ odniesienia (próba nr 4) stanowił niskocementowy beton spinelowy. Próby nr 5 i 6 zawierały taką samą ilość kasyteryemu wprowadzonego zamiast najdrobniejszej frakcji spinelu. Próba nr 6 zawierała dodatkowo 3% mas. stalowych włókien wzmacniających. Właściwości otrzymanych materiałów zestawiono w tabeli 2, stosując te same oznaczenia co w tabeli 1.

Tabela 2

*Właściwości materiałów hydraulicznie wiązanych: spinelowego (nr 4) i spinelowo-kasyterytowych (nr 5 i 6)*

Temperatura [°C]	Właściwości	Numer próby:		
		4	5	6
		surowce:		
		D	D+E	D + E + F
20/48h	AD [g/cm <sup>3</sup> ]	2,89	3,03	3,06
	CCS [MPa]	23,1	22,8	28,8
150	AD [g/cm <sup>3</sup> ]	2,88	2,99	3,06
	OP [%]	13,2	11,8	12,3
	CCS [MPa]	89,0	74,0	101,3
600	AD [g/cm <sup>3</sup> ]	2,97	2,93	2,94
	OP [%]	13,7	15,6	17,6
	CCS [MPa]	93,8	90,8	93,3
800	skurczliwość [%]	-0,2	0,0	-0,1
	AD [g/cm <sup>3</sup> ]	2,88	2,94	2,96
	OP [%]	14,4	16,1	17,3
	CCS [MPa]	82,5	95,5	84,8
1000	skurczliwość [%]	-0,1	-0,3	-0,3
	AD [g/cm <sup>3</sup> ]	2,86	2,93	2,95
	OP [%]	17,6	17,2	18,2
	CCS [MPa]	75,8	97,0	92,4

cd. tab. 2

Temperatura [°C]	Własności	Numer próby:		
		4	5	6
		surowce:		
		D	D+E	D + E + F
1200	skurczliwość [%]	-0,4	-0,4	-0,3
	AD [g/cm <sup>3</sup> ]	2,87	2,95	2,96
	OP [%]	17,6	17,4	18,6
	CCS [MPa]	88,7	94,2	97,2
	TSR [cykle]	20	12	+30
1400	skurczliwość [%]	-0,5	-0,5	-0,3
	AD [g/cm <sup>3</sup> ]	2,90	2,97	2,99
	OP [%]	15,4	16,4	16,7
	CCS [MPa]	81,3	83,4	70,4
	TSR [cykle]	4	4	14
	RuL (0,5%) [°C]	1369	1391	1385

Oznaczenie surowców:

D – spinel topiony,

E – techniczny SnO<sub>2</sub> w stanie dostawy,

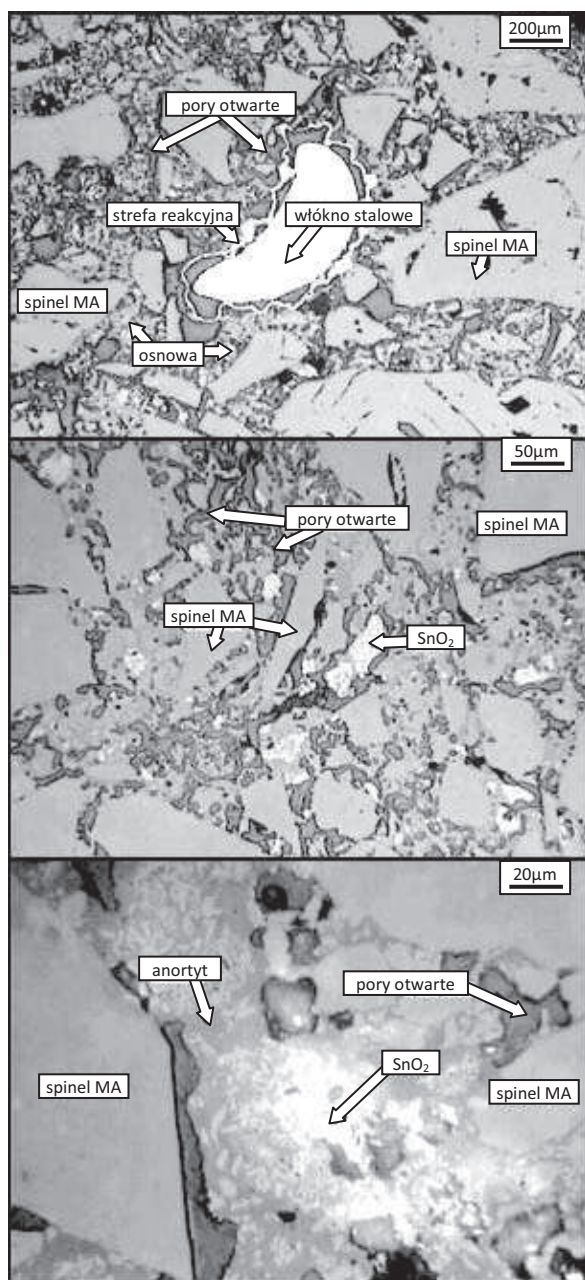
F – włókna wzmacniające ze stali żaroodpornej.

Źródło: Jak w tab. 1.

Analiza składu fazowego dla próbek wypalanych w 1400°C wykazała obecność spinelu magnezjowo-glinowego, korundu i anortytu w próbie nr 4 oraz dodatkowo kasyterytu (w próbach nr 5 i 6) w ilościach odpowiadających zawartości SnO<sub>2</sub> w mieszaninach wyjściowych. Drobne wtrącenia kasyterytu w osnowie materiału widoczne są na obrazach przedstawiających mikrostrukturę próby nr 6 (ryc. 2).

W porównaniu do prezentowanych wcześniej materiałów chemicznie wiązanych, własności otrzymanych betonów spinelowo-kasyterytowych w funkcji temperatury są zdecydowanie bardziej stabilne. Prawdopodobnie ma to związek z niższą reaktywnością SnO<sub>2</sub> w materiale spinelowym oraz z drobnoporową budową materiału hydraulicznie wiązanego. Jedynym parametrem zmieniającym się w zależności od temperatury jest odporność na wstrząsy cieplne; wysoka w 1300°C i zdecydowanie niższa w 1400°C. Wprowadzenie dodatku włókien stalowych zapewnia jednak odporność na wstrząsy cieplne materiału na poziomie dwukrotnie wyższym w porównaniu do opisywanych wcześniej chemicznie wiązanych materiałów modyfikowanych SnO<sub>2</sub>. Uzyskane wyniki wskazują, że pod względem odporności na wstrząsy cieplne próba nr 6 z tabeli 2 przewyższa również materiały wypalane: opracowany wcześniej wyrób ogniotrwały modyfikowany SnO<sub>2</sub>, a także typowe wyroby magnezjowo-chromitowe [9–10].





Ź r ó d ł o: Jak w ryc. 1.

Ryc. 2. Mikrostruktura materiału hydraulicznie wiązanego spinelowo-kasyterytowego po wypaleniu w 1400°C (próba nr 6 z tabeli 2)

### 3.2. Testy odporności na korozję

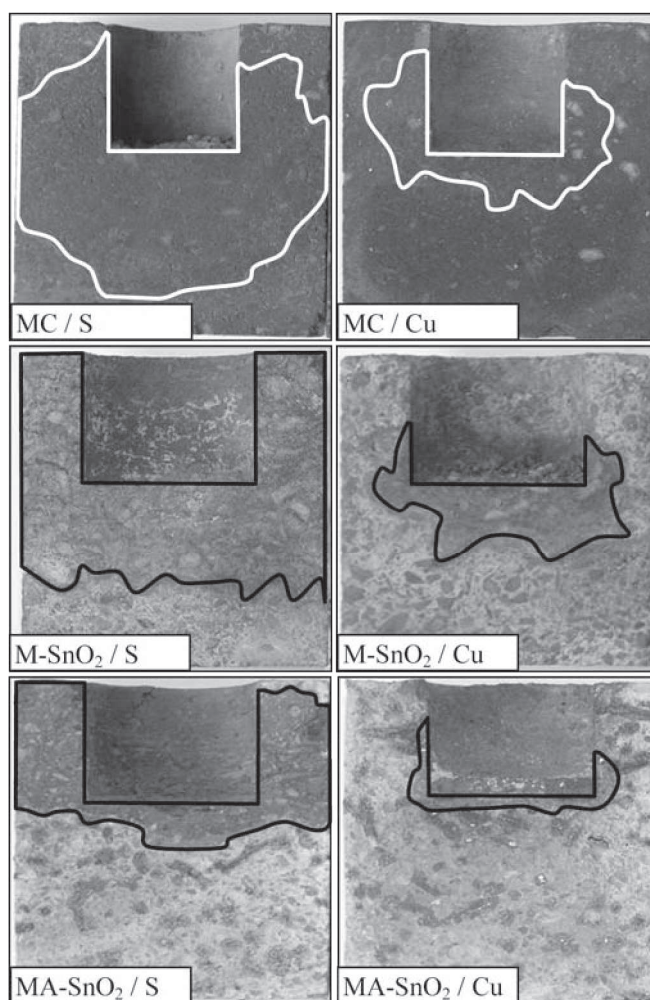
Po przeprowadzonych testach dla każdego badanego materiału wyznaczano udział powierzchni infiltrowanej przez poszczególne czynniki korozyjne (tab. 3).

Na rycinie 3 przedstawiono wygląd prób po testach odporności na korozję: materiału odniesienia (MC) oraz materiału chemicznie i hydraulicznie wiązane o najniższym udziale powierzchni infiltrowanej (odpowiednio próba nr 2 i 6).

Tabela 3  
Wyniki badań odporności na korozję – udział powierzchni infiltrowanej [w %]

Czynnik korozyjny	Materiał odniesienia (MC)	Chemicznie wiązane (próby nr 1-3)	Hydraulicznie wiązane (próby nr 4-6)
Żużel z pieca anodowego	60	60-80	25-35
Miedź anodowa	15	15-40	5-10

Źródło: Jak w tab. 1.



MC – materiał odniesienia (wyrób magnezjowo-chromitowy),  
 M-SnO<sub>2</sub> – opracowany materiał chemicznie wiązany (próba nr 2),  
 MA-SnO<sub>2</sub> – opracowany materiał hydraulicznie wiązany (próba nr 6),  
 Cu – miedź anodowa,  
 S – żużel z pieca anodowego.

Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 3. Wyniki przeprowadzonego testu odporności korozyjnej dla materiału odniesienia (MC) oraz dla wybranych materiałów modyfikowanych SnO<sub>2</sub>

Porównanie powierzchni infiltracji czynnika korozyjnego badanych materiałów prowadzi do wniosku, że odporność korozyjna chemicznie wiązane materiału magnezjowo-kasyterytowego jest porównywalna do produktu odniesienia. Najlepszy rezultat uzyskano dla opracowanego materiału hydraulicznie wiązane-go spinelowo-kasyterytowego.

## 4. Podsumowanie

1. Podstawowe własności opracowanych, chemicznie wiązanych materiałów magnezjowo-kasyterytowych są na zadowalającym poziomie. Typowy dla wiązania siarczanowego spadek wytrzymałości materiału w zakresie temperatur pośrednich wskazuje na konieczność poszukiwania bardziej efektywnego rodzaju spoiwa.
2. Najlepsze własności uzyskano dla opracowanych betonów spinelowo-kasyterytowych. Dla tej grupy materiałów obserwowano wysoką wytrzymałość na ściskanie i umiarkowaną porowatość otwartą. Dla materiału wzmacnianego włóknami stalowymi wykazano ponadto wysoką odporność na wstrząsy cieplne i co najważniejsze bardzo wysoką odporność na korozyjne działanie uwzględnionych w badaniach czynników korozyjnych. Uzyskane rezultaty wskazują, że wśród tego typu materiałów doszukiwać się można alternatywy dla zawierających chrom wyrobów ogniotrwałych do stosowania w wybranych aplikacjach w metalurgii miedzi.
3. Kolejny etap poszukiwań bezchromowej alternatywy dla metalurgii miedzi stanowią testy stosowania w warunkach przemysłowych dla opracowanych betonów spinelowo-kasyterytowych oraz wskazanie bardziej efektywnego spoiwa dla materiałów chemicznie wiązanych.

## Literatura

- [1] Buchebner G., Molinari T., Rumpf D., *Developing basic high-performance products for furnaces in the nonferrous metals industries*, „The Member Journal of TMS” 2000, Vol. 52, No. 2, s. 68–72.
- [2] Koffel M., Taschler T., *Refractories for the copper and lead industry*, „World of Metallurgy – Erzmetall” 2006, Vol. 59, No. 3, s. 133–142.
- [3] Petkov V. et al., *Chemical corrosion mechanisms of magnesia-chromite and chrome-free refractory bricks by copper metal and anode slag*, „Journal of the European Ceramic Society” 2007, Vol. 27, s. 2433–2444.
- [4] Bray D.J., *Toxicity of chromium compounds formed in refractories*, „American Ceramic Society Bulletin” 1985, Vol. 64, No. 7, s. 1012–1016.
- [5] Kendall T., *Recycling of refractories. What price waste?*, „Industrial Minerals” 1994, Vol. 8, s. 32–40.
- [6] Yamaguchi A., *Characteristics and problem of chrome-containing refractory*, „China’s Refractories” 2007, Vol. 16, No. 3, s. 3–7.

- [7] Donald J.R., Toguri J.M., Doyle C., *Surface interaction between fayalite slags and synthetic spinels and solid solutions*, „Metallurgical and Materials Transactions. B: Abstracts and Tables” 1998, Vol. 29 B, s. 317–323.
- [8] Podwórny J., Piotrowski J., Wojsa J., *Investigations into the kinetics and mechanism of gas-solid state processes in MgO-MgR<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (R: Al, Cr, Fe) spinels-SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> system*, „Ceramics International” 2008, Vol. 34, No. 7, s. 1587–1593.
- [9] Wojsa J., Jedynek L., Podwórny J., *New concept of chrome-free basic materials*, „Stahl und Eisen Special” 2005, Nr. 9, s. 166–169.
- [10] Wojsa J., Jedynek L., Podwórny J., Wala T., Siwiec-Białek D., *New types of chrome-free Basic refractories*, [w:] UNITECR '07. *Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories. 10th Biennial Worldwide Congress, United European Refractories Meet the World, Dresden, 18–21 September 2007*, Dresden 2007, s. 568–571.

LESŁAW JEDYNAK  
JÓZEF WOJSA

#### CHROME-FREE, UNFIRED REFRACTORIES

The elimination of dangerous wastes generation, the limitation of greenhouse gasses emission as well as reduction of the energy consumption are still the most important challenges in the technology of refractory materials. Continuously increasing share of unfired materials in the total production of refractories is one of the most visible effects. The other consequence of these challenges are the efforts aimed at the development of new, environmentally friendly, chrome-free materials. In spite of numerous attempts the non ferrous metallurgy is still the area where, due to technical and economical reasons, the application of chrome-containing refractories seems to be inevitable.

The earlier works of the authors concerned the new concept of chrome-free basic materials. The properties of the developed refractories suggest, that fired products based on the ternary system MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub> may be considered as an alternative for magnesia-chromite bricks especially in low temperature metallurgical applications, e.g. in copper industry. However due to a specific properties and relatively high costs of tin dioxide there is necessity of SnO<sub>2</sub> losses limitation during the firing. Accordingly attempts were undertaken to develop new, unfired, chrome-free materials.

In this paper fundamental properties of chemically and hydraulically bonded materials from MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub> system are presented. The results, which have been obtained so far seem to be promising, especially those concerning the application of developed unfired refractories in low temperature metallurgical processes e.g. in copper industry.