VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Povilas ZDANEVIČIUS

ŠAMOTINIO UGNIAI ATSPARAUS BETONO ŠARMINIO ATSPARUMO TYRIMAI

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,
MEDŽIAGŲ INŽINERIJA (T 008)

Vilnius, 2021

Disertacija rengta 2016–2021 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Vadovas

dr. Valentin ANTONOVIČ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Pirmininkas

dr. Viktor GRIBNIAK (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008).

Nariai:

prof. dr. Darius BAČINSKAS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, statybos inžinerija – T 002),

dr. Jūratė ČESNIENĖ (Lietuvos energetikos institutas, medžiagų inžinerija – T 008),

dr. Olga KIZINIEVIČ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – T 008),

habil. dr. Jacek PODWORNY (Lukasiewicz tyrimų tinklo keramikos ir statybinių medžiagų institutas, Lenkija, medžiagų inžinerija – T 008).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje **2021 m. birželio 8 d. 10 val.** Vilniaus Gedimino technikos universiteto senato posėdžių salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lietuva.

Tel.: (8 5) 274 4956; faksas (8 5) 270 0112; el. paštas doktor@vilniustech.lt

Pranešimai apie numatomą ginti disertaciją išsiųsti 2021 m. gegužės 7 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus Gedimino technikos universiteto talpykloje <http://dspace.vgtu.lt> ir Vilniaus Gedimino technikos universiteto bibliotekoje (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lietuva).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto 2021-024-M mokslo literatūros knyga

doi: 10.20334/2021-024-M

© Vilniaus Gedimino technikos universitetas, 2021

© Povilas Zdanevičius, 2021

povilas.zdanevicius@vilniustech.lt

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Povilas ZDANEVIČIUS

THE INVESTIGATION OF ALKALI RESISTANCE OF FIRECLAY REFRACTORY CASTABLE

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,
MATERIALS ENGINEERING (T 008)

Vilnius, 2021

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2016–2021.

Supervisor

Dr Valentin ANTONOVIČ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008).

The Dissertation Defense Council of Materials Engineering of Vilnius Gediminas Technical University:

Chairman

Dr Viktor GRIBNIAK (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008).

Members:

Prof. Dr Darius BAČINSKAS (Vilnius Gediminas Technical University, Civil Engineering – T 002),

Dr Jūratė ČĖSNIENĖ (Lithuanian Energy Institute, Materials Engineering – T 008),

Dr Olga KIZINIEVIČ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – T 008),

Dr Habil. Jacek PODWORNÝ (Lukasiewicz Research Network – Institute of Ceramics and Building Materials, Materials Engineering – T 008).

The dissertation will be defended at the public meeting of the Dissertation Defence Council of Materials Engineering in the Senate Hall of Vilnius Gediminas Technical University at **10 a. m. on 8 June 2021**.

Address: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lithuania.

Tel.: +370 5 274 4956; fax +370 5 270 0112; e-mail: doktor@vilniustech.lt

A notification on the intend defending of the dissertation was send on 7 May 2021.

A copy of the doctoral dissertation is available for review at Vilnius Gediminas Technical University repository <http://dspace.vgtu.lt> and at the Library of Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lithuania).

Reziumė

Disertacijoje nagrinėjamas šamotinio ugniai atsparaus betono šarminis atsparumas aukštoje temperatūroje. Jo struktūrai modifikuoti panaudotas malto kvarcinio smėlio priedas. Disertacijos tikslas – padidinti cementinio ugniai atsparaus betono su šamoto užpildu šarminį atsparumą eksploatuojant 1100–1200 °C temperatūroje.

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, literatūros ir autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašai, santrauka anglų kalba, bei keturi priedai. Įvadiniame skyriuje aptariama tiriamoji problema, darbo aktualumas, aprašomas tyrimų objektas, formuluojamas darbo tikslas bei uždaviniai, aprašoma tyrimų metodika, darbo mokslinis naujumas, darbo rezultatų praktinė reikšmė, ginamieji teiginiai. Įvado pabaigoje pristatomos disertacijos tema autoriaus paskelbtos publikacijos ir pranešimai konferencijose bei disertacijos struktūra.

Pirmajame skyriuje analizuojami šie klausimai:

- aliumosilikatinių medžiagų atsparumas šarminei korozijai;
- ugniai atsparaus betono panaudojimo kieto biokuro pakurų išklojose ypatumai;
- ugniai atsparių medžiagų šarminio atsparumo galimos pagerinimo priemonės.

Skyriaus pabaigoje formuluojamos išvados ir tikslinami disertacijos uždaviniai.

Antrajame skyriuje aprašomos darbe naudotos žaliavos ir jų savybės, pateiktos ugniai atsparių betonų sudėtys ir bandinių paruošimo metodika. Pateikiami kiti taikomi tyrimo metodai, kurie parinkti siekiant išsiaiškinti kvarcinio smėlio priedo įtaką įprastinio ir vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su šamoto užpildu šarminiam atsparumui ir destruktijos procesui, kai veikia terminiai smūgiai.

Trečiajame skyriuje pateikiami nustatyti įvairių rūšių šamoto šarminės korozijos proceso ypatumai. Atlikti įprastinio ir vidutinio cemento kiekio ugniai atsparių betonų su malto kvarcinio smėlio priedu eksploatacinių savybių ir atsparumo šarminei korozijai tyrimai. Taip pat nustatyti atsparaus šarminei korozijai barjero formavimosi skirtinguose betonuose ypatumai. Pateiktas aprašymas, kaip sukurtas ugniai atsparus betonas su šamoto užpildu, kuriame $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ santykis siekia 0,89, pasižymintis padidintu šarminiu atsparumu ir pagerintomis eksploatacinėmis savybėmis ir tinkantis kieto biokuro energetinių šilumos agregatų išklojoms.

Disertacijos medžiaga paskelbta 4 moksliniuose straipsniuose, o tyrimų rezultatai pristatyti 6 mokslinėse konferencijose Lietuvoje ir užsienyje.

Abstract

The dissertation considers the alkali resistance of refractory fireclay (aluminosilicate) castables with modifying additives at high temperatures. The addition of ground quartz sand were used to modify its structure. The aim of the dissertation is to increase the alkali resistance of refractory castable with fireclay filler when operating at 1100–1200 °C.

The dissertation consists of the introduction, three chapters, general conclusions, references and the list of the author's publications on the topic of the dissertation, summary in English and 4 appendixes. The introductory chapter discusses the research problem, the relevance of the work, describes the object of research, formulates the aim and the objectives of the work, describes the research methodology, scientific novelty of the work, the practical significance of the results, defended statements. At the end of the introduction, the list of the author's publications and conference papers on the topic of the dissertation and the structure of the dissertation are presented.

The first chapter deals with:

- the resistance of aluminosilicate materials to alkali corrosion;
- the peculiarities of the use of refractory concrete in the linings of solid fuel furnaces;
- possible measures to improve the alkali resistance of refractory materials.

At the end of the chapter, conclusions are formulated and the tasks of the dissertation are specified.

The second chapter describes the raw materials used in the work and their properties, refractory castable compositions and sample production technology, applied research methods selected to determine the effect of quartz sand admixture on the resistance of conventional and medium cement refractory concrete to alkali corrosion and destruction process under load of thermal shocks.

The third chapter identifies the peculiarities of the alkali corrosion process of different types of fireclay filler. Studies on the performance and alkali resistance of conventional and medium cement refractory castables with addition ground quartz sand have been performed. The parameters and peculiarities of alkali corrosion resistance barrier formation in different castables have been determined. The developed refractory castable with fireclay filler (Al_2O_3 / SiO_2 ratio 0,89) has increased alkali resistance and improved performance properties suitable for the lining of solid biofuel boiler plants equipment.

The dissertation materials have been published in 4 scientific articles, and the research results have been presented at 6 scientific conferences in Lithuania and abroad.

Žymėjimai

Simboliai

S_{pav} – Savitasis paviršius, m^2/kg ;
 $T_{0,5}$ – Betono deformacijos temperatūros pradžia;
 T_5 – Betono 5 % deformacijos temperatūra;
 V_{UI} – Ultragarso impulso sklidimo greitis, m/s ;
 ΔUV – Ultragarso impulso sklidimo greičio pokytis, m/s .

Santrumpos

A – Anortitas (Triklininė);
 A° – Anatazas (Tetragoninė);
AC40 – „Istra 40“ markės kalcio aliuminatinis cementas;
AC70 – „Gorkal 70“ markės kalcio aliuminatinis cementas;
B2, B3, B4 – Įprastinio betono modifikuoto SiO_2 mikrodulkių ir deflokulianto priedais žymuo;
BQ2, BQ3, BQ4 – Įprastinis betonas modifikuotas SiO_2 mikrodulkėmis, deflokuliantu ir kvarciniu smėliu;
C – Kristobalitas (Tetragoninė);
 C_a – CA (Monoklininė);
 C_o – Korundas (Trigoninė);
EDS – Energijos dispersijos spektroskopija;
G – Gelenitas (Tetragoninė);
 G_r – Grositas (Monoklininė);
K – Kalsilitas (Heksagoninė);
 L_1 – Leucitas (Kubinė);
 L_2 – Leucitas (Tetragoninė);

M – Mulitas (Ortorombinė);
M_a – Maghemitas (Tetragoninė);
MCB – Mažo cemento kiekio betonas;
MKS – Maltas kvarcinis smėlis;
Q – Kvarcas (Trigoninė);
SEM – Skenuojančioji elektroninė mikroskopija;
T – Tridimitas (Ortorombinė);
VCB2, VCB3, VCB4 – Vidutinio cemento kiekio betonas modifikuotas kvarciniu smėliu;
VCB3-F, VCB4-F – Betonas su metalinės fibros priedu;
W₁ – Vadeitas (Heksagoninė);
W₂ – Kalio silikatas „Vadelitas“ (Heksagoninė);
XRD – Rentgeno spindulių difrakcija.

Turinys

IVADAS	1
Problemos formulavimas	1
Darbo aktualumas.....	2
Tyrimų objektas.....	2
Darbo tikslas.....	2
Darbo uždaviniai	2
Tyrimų metodika	3
Darbo mokslinis naujumas.....	3
Darbo rezultatų praktinė reikšmė.....	4
Ginamasis teiginys	4
Darbo rezultatų aprobavimas	4
Disertacijos struktūra.....	5
Padėka.....	5
 1. UGNIAI ATSPARIŲ MEDŽIAGŲ ŠARMINĖS KOROZIJOS MOKSLINIŲ TYRIMŲ IR PREVENCINIŲ PRIEMONIŲ ANALIZĖ	7
1.1. Medienos biokuro naudojimo perspektyvos.....	7
1.2. Biokuro energetinių įrenginių konstrukcijų išklojų suirimo ypatumai	8
1.3. Ugniai atsparių medžiagų šarminės korozijos mechanizmas ir jo tyrimų metodai	10
1.4. Aliumosilikatinių medžiagų atsparumas šarminei korozijai	15
1.5. Ugniai atsparaus betono naudojimo kieto biokuro įrenginių išklojose ypatumai	18
1.6. Ugniai atsparių medžiagų šarminio atsparumo pagerinimo priemonės.....	21
1.7. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas.....	23

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR UGNIAI ATSPARIŲ BETONŲ TYRIMO METODAI	25
2.1. Tyrimams naudotos medžiagos	25
2.2. Darbe tiriami betonai ir taikyti metodai.....	28
2.3. Antrojo skyriaus išvados.....	35
3. ŠAMOTINIŲ UGNIAI ATSPARIŲ BETONŲ SAVYBIŲ IR ŠARMINIO ATSPARUMO TYRIMAI.....	37
3.1. Šamoto užpildo šarminio atsparumo įvertinimas panaudojant rentgeno fazinius tyrimus	37
3.2. Ugniai atsparaus betono su šamoto užpildu fizikinių, mechaninių ir terminių savybių tyrimas	47
3.2.1 Įprastinio ugniai atsparaus betono, su skirtingais šamoto užpildais ir modifikuojančiais priedais, savybių tyrimai.....	47
3.2.2. Vidutinio cemento kiekio, ugniai atsparaus betono su skirtingais šamoto užpildais ir malto kvarcinio smėlio priedu, savybių tyrimai	51
3.2.3. Staigaus kaitinimo ir aušinimo poveikis vidutinio cemento kiekio betono destrukcijai.....	53
3.3. Betono šarminio atsparumo tyrimai ir jų vertinimas.....	57
3.3.1. Modifikuoto betono šarminis atsparumas.....	57
3.3.2. Modifikuoto vidutinio cemento kiekio betono šarminis atsparumas	62
3.4. Apsauginio barjero formavimosi ypatumai	63
3.5. Trečiojo skyriaus išvados.....	76
BENDROSIOS IŠVADOS	79
LITERATŪRA IR ŠALTINIAI.....	81
AUTORIAUS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	91
SUMMARY IN ENGLISH.....	93
PRIEDAI ¹	109
A priedas. Kontrolinio BQ4 ir VCB3 betonų po degimo 1100 °C temperatūroje ir analogiško betono bandinių paviršiaus sluoksnio po 3 šarminio atsparumo ciklų veikiant K ₂ CO ₃ , rentgenogramos	111
B priedas. Autoriaus sąžiningumo deklaracija	113
C priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijose skelbtą medžiagą daktaro disertacijoje	133
D priedas. Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos.....	152

¹ Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje.

Contents

INTRODUCTION	1
Formulation of the problem.....	1
The relevance of the thesis	2
The object of the research	2
The aim of the thesis	2
The objectives of the thesis	2
Research methodology	3
The scientific novelty of the thesis.....	3
The practical value of the research findings	4
Defended statement	4
The approval of the research findings	4
The structure of the thesis	5
Acknowledgement.....	5
 1. THE ANALYSIS OF SCIENTIFIC RESEARCH WORKS ON ALKALI CORROSION OF REFRACTORY MATERIALS AND PREVENTION MEASURES. 7	
1.1. Prospects for the use of wood biofuels.....	7
1.2. Peculiarities of destruction of lining of biofuel power plant boiler structures.....	8
1.3. Mechanism of alkaline corrosion of refractory materials and its research method...	10
1.4. Alkali resistance of aluminosilicate materials	15
1.5. Use of refractory concrete in the linings of solid fuel installations	18
1.6. Measures to improve the alkali resistance of refractory materials	21
1.7. Conclusions and formulation of the objectives of thesis	23

2. MATERIALS AND RESEARCH METHODS OF THE REFRACTORY CASTABLE	25
2.1. Used materials	25
2.2. Compositions of concrete studied in the work and applied methods.....	28
2.3. Conclusions of the second chapter	35
3. INVESTIGATIONS OF PROPERTIES AND ALKALI RESISTANCE OF FIRECLAY REFRACTORY CASTABLE	37
3.1. Evaluation of alkali resistance of chamotte filler using X-ray studies	37
3.2. Investigation of physical – mechanical and thermal properties of refractory castable with chamotte aggregate	47
3.2.1. Investigations of properties of conventional refractory castable with different chamotte fillers and effective additives.....	47
3.2.2. Investigations of medium cement castable with different chamotte aggregates and ground quartz sand admixture	51
3.2.3. Effect of sudden heating cooling on destruction of medium cement concrete.....	53
3.3. Standard tests for alkali resistance of castable and its evaluation	57
3.3.1. Alkali resistance of modified conventional castable.....	57
3.3.2. Alkali resistance of modified castable with reduced cement content	62
3.4. Investigations of peculiarities of protective barrier formation	63
3.5. Conclusions of the third chapter	76
GENERAL CONCLUSIONS	79
REFERENCES	81
LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS BY THE AUTHOR ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION	91
SUMMARY IN ENGLISH.....	93
APPENDIX ¹	109
Annex A. X-ray diffraction patterns with characteristic mineral marks of control BQ4 and VCB3 castable after firing at 1100 °C and surface layer of analogous castable sample after 3 cycles of alkali resistance under K ₂ CO ₃	111
Annex B. Author's declaration of academic integrity	113
Annex C. Co-authors' agreements to provide published material in the doctoral dissertation	133
Annex D. Copies of scientific publications by the author on the topic of the dissertation	152

¹ The annexes are supplied in the enclosed compact disc.

Ivadas

Problemos formulavimas

Aliumosilikatinei ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) sistemai priklausančios ugniai atsparios medžiagos aukštose temperatūrose nėra pakankamai atsparios šarminiai korozijai. Tokių medžiagų šarminę koroziją paprastai sukelia kalio/natrio oksidai ir jų druskos, kurios susidaro dėl alternatyvaus kuro (tame tarpe medienos) deginimo.

Šarminė korozija vyksta dėl aliumosilikatinės medžiagos reakcijų su šarminiais garais, lydalu ar kietos būsenos šarminiais junginiais. Susidaro įvairūs korozijos produktai (*leucitas*, *kalsilitas*, *lauko špatai* ir kt.), kurių tūris yra didesnis, lyginant su pradiniu medžiagos tūriu. Tais atvejais, kai šarminis lydalas prasiskverbia į medžiagos struktūrą, susidaro pakitusios struktūros zonos. Susidarius įtempiams tarp pradinės ir pakitusios struktūros zonų, įvyksta medžiagos destrukcija.

Didinant aliumosilikatinių ugniai atsparių betonų šarminį atsparumą, gali būti naudojami priedai, skatinantys apsauginio barjero formavimąsi ir stabdantys šarminio lydalo prasiskverbimą į medžiagos struktūrą.

Šiam tikslui tyrime naudojamas malto kvarcinio smėlio priedas. Šamotiniuose ugniai atspariuose betonuose, naudojant šį priedą, yra nepakankamai aiškūs barjero formavimosi proceso parametrai, jo savybės bei stabilumas. Taip pat, nežinomas ir kvarcinio smėlio poveikis aukščiau minėtų betonų eksploatacinėms savybėms.

Darbo aktualumas

Europoje ir Lietuvoje plačiai eksploatuojami kietą biokurą naudojančios energetiniai įrenginiai.

Įprastinių, priklausančių aliumosilikatinių medžiagų grupei, ir plačiai naudojamų pramoninėse krosnyse šamotinių ugniai atsparių medžiagų ilgaamžiškumas tokio tipo įrenginiuose dėl šarminės korozijos nėra didelis (trukmė 1–2 metai). Dažnai šių medžiagų parinkimą nulemia kaina, kuri, palyginus su šarminei korozijai atspariomis medžiagomis su silicio karbidu, chromo arba cirkonio oksidais, yra gerokai žemesnė.

Priedai, stabdantys šarminių junginių skverbimąsi į medžiagą arba ribojantys jų kontaktą, gali žymiai padidinti įprastinių šamotinių ir kitų aliumosilikatinių medžiagų ir iš jų pagamintų kieto kuro įrenginių išklojų atsparumą šarminių junginių poveikiui. Modifikuojančiais priedais pagerinus medžiagos savybes ir tokiu būdu padidinus kieto kuro įrenginių išklojų eksploatavimo trukmę, sumažės medžiagų, reikalingų jas gaminti, ir remontų poreikis.

Tyrimų objektas

Ugniai atsparus betonas su šamoto užpildais, skirtas kieto biokuro energetinių įrenginių išklojoms.

Darbo tikslas

Padidinti cementinio ugniai atsparaus betono su šamoto užpildu šarminį atsparumą eksploatuojant kieto biokuro įrenginius 1100–1200 °C temperatūroje.

Darbo uždaviniai

1. Įvertinti skirtingo Al_2O_3 / SiO_2 santykio (0,44; 0,68; 0,89) šamoto užpildų šarminį atsparumą 1100–1200 °C temperatūroje.
2. Nustatyti įprastinio ir vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus šamotinio betono, su skirtingo Al_2O_3 / SiO_2 santykio šamoto užpildu bei kvarcinio smėlio priedu, fizikines, mechanines ir termines savybes.

3. Ištirti įprastinio ir vidutinio cemento kiekio ugniai atsparių betonų su kvarcinio smėlio priedu šarminį atsparumą 1100–1200 °C temperatūroje ir nustatyti apsauginio barjero, stabdančio šarminę koroziją, formavimosi ypatumus.

Tyrimų metodika

Ugniai atsparaus betono bandinių paruošimas ir terminis apdorojimas atliktas laikantis LST EN ISO 1927–5:2013 standarto reikalavimų.

Pagrindinės ugniai atsparaus betono savybės šiame darbe buvo nustatytos remiantis LST EN ISO 1927–(4,6-8):2013 standartais. Medžiagos struktūrai vertinti buvo naudojami skenuojančios elektroninės mikroskopijos, rentgenografinės ir ultragarsinės analizės metodai. Ugniai atsparaus betono terminis atsparumas buvo nustatytas pagal GOCT 20910–90:2019, atvirasis poringumas pagal LST EN ISO 10545–3:2000, deformacijos temperatūra pagal EN ISO 1893:2009, šarminis atsparumas tiglio metodu pagal ASTM C 454–83:2007 standartus. Betono destrukcija dėl staigaus kaitinimo ir aušinimo įvertinta pagal darbo eigoje sukurtą „vienpusio kaitinimo“ metodiką.

Darbo mokslinis naujumas

Rengiant disertaciją, buvo gauti šie medžiagų inžinerijos mokslui nauji rezultatai:

1. Nustatyta, kad malto kvarcinio smėlio priedas 1100 °C temperatūroje padidina įprastinio ir vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus šamotinio betono šarminį atsparumą, nepabloginant kitų eksploatacinių savybių. Nepriklausomai nuo Al_2O_3 / SiO_2 santykio šamoto užpilde susidaro apsauginis barjeras. Tai rodo, kad maltas kvarcinis smėlis gali būti universali priemonė ir kitų tipų aliumosilikatinių medžiagų šarminio atsparumo didinimui.
2. Pirmą kartą nustatyta, jog apsauginis barjeras susideda iš amorfinių (stiklo) junginių ir kristalinės fazės mineralų. Kristalinė fazė dominuoja prieš amorfinę. Barjerui būdingas diskretiškumas (netolygumas pagal elementinę sudėtį). Su kiekvienu ciklu, veikiant kalio karbonatui, šamotiniuose betonuose 1100 °C temperatūroje lydosi stiklo junginiai ir nustatyti kristaliniai mineralai. Betono paviršiaus reakcijos zonoje formuojasi ne tik amorfiniai naujadarai, bet ir reaguojant su kaliumu nustatytiems mineralams susidaro kristaliniai korozijos produktai. Atsparių korozijai betonų atveju

amorfinių naujadarų kiekis mažėja, o neatsparių betonų – kristalinių korozijos produktų didėja. Ciklinio poveikio metu, lydalui vėstant, ne tik amorfinės stiklo fazės naujadarai, bet ir kristaliniai korozijos produktai palaipsniui uždaro paviršines betono dominuojančias poras ir kapiliarus. Tokiu būdu galima kiekybiškai vertinti barjero stabilumą ir prognozuoti betono šarminį atsparumą.

Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Naujos įprastinio ir vidutinio cemento kiekio aliumosilikatinių betonų sudėtys gali būti naudojamos kieto biokuro energetinių įrenginių išklojų gamybai keičiant tradicines šamotines medžiagas. Tai leidžia padidinti tokių įrenginių vidinių konstrukcijų ilgaamžiškumą.

Ginamasis teiginys

Nepriklausomai nuo Al_2O_3 / SiO_2 santykio šamoto užpilde, įprastiniame ir vidutinio cemento kiekio betone su malto kvarcinio smėlio priedu, veikiant šarminiam (kalio) lydalui, formuojasi apsauginis barjeras, padidinantis šamotinių betonų šarminį atsparumą.

Darbo rezultatų aprobavimas

Disertacijos tema paskelbti 4 moksliniai straipsniai: 3 – mokslo žurnaluose, kurie įtraukti į „Clarivate Analytics Web of Science“ duomenų bazę ir 1 – kituose recenzuojamuose leidiniuose.

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai buvo paskelbti 6 mokslinėse konferencijose Lietuvoje ir užsienyje:

- Jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“ 2017 m., 2018 m., 2019 m. Vilnius.
- “International Conference on Refractory and Metallurgy (ICRM-2018)“, 2018 m. Rusija.
- „62nd International Colloquium on Refractories 2019“ „Investigation of alkali resistance of fireclay castable with silica sand additive“. Vokietija.
- XVIII International Scientific Conference “Refractory materials: Manufacture, methods of testing, application“, 2019 m. Lenkija.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, literatūros šaltiniai, autoriaus publikacijų disertacijos tema sąrašas ir santrauka anglų kalba bei keturi priedai.

Darbo apimtis yra 110 puslapiai neįskaitant priedų. Rengiant šį darbą panaudota 16 sunumeruotų formulių, 41 paveikslas ir 10 lentelių. Rašant disertaciją buvo panaudota 150 literatūros šaltinių.

Padėka

Nuoširdžiai dėkoju prof. habil. dr. Romualdui Mačiulaičiui už ekspertinę pagalbą, vertingus patarimus ir pasiūlymus.

Ugniai atsparių medžiagų šarminės korozijos mokslinių tyrimų ir prevencinių priemonių analizė

Skyriuje analizuojami literatūros šaltiniai apie medienos biokurą, kieto biokuro energetinių įrenginių išklųjų suirimo ypatumus, ugniai atsparių medžiagų šarminės korozijos mechanizmą ir korozijos tyrimų metodus. Nagrinėjamas aliumosilikatinių medžiagų atsparumas šarminei korozijai, ugniai atsparus betono panaudojimo kieto biokuro pakurų išklojose ypatumai ir ugniai atsparių medžiagų šarminio atsparumo gerinimo priemonės.

Skyriaus literatūros analizės tematika paskelbti du autoriaus (su bendraautoriais) straipsniai (Zdanevičius *et al.* 2019; Antonovič *et al.* 2019).

1.1. Medienos biokuro naudojimo perspektyvos

Biokuro naudojimas energijos gamybai Lietuvoje ir visame pasaulyje nuolat didėja. Pavyzdžiui, vertinama, kad Lietuvoje 2020–2025 metais net 75 % šilumos centralizuoto šilumos tiekimo sektoriuje biokuro bus pagaminta iš vietinių atsinaujinančių išteklių. Elektrinėse, naudojančiose medienos biokurą, šiaudus bei išrūšiuotas komunalines atliekas – elektros energijos gamyba sieks 2 TWh (Lietuvos energetikos asociacijos ataskaita 2013; Lietuvos Respublikos

atsinaujinančių išteklių energetikos įstatymas, suvestinė redakcija 2020). Įvertinta, kad šiems rodikliams pasiekti bus panaudota – apie 5,37 milijonų kubinių metrų medienos. Tai medžio pramonės atliekos, miško kirtimų metu pagaminama malkinė mediena, miško kirtimo atliekos, mediena gaunama vykdant želdynų, sodų, pakelių, pagriovių tvarkymą ir kt.

Toks didelis medienos panaudojimas kuro gamybai pasidarė įmanomas atsiradus efektyvioms deginimo technologijoms (pvz. „verdančio sluoksnio“).

Reikia pažymėti, kad biokuro savybės ir cheminė sudėtis ženkliai skiriasi nuo iškastinio kuro charakteristikų. Dėl to, skirtingai nuo iškastinio kuro, susidarantys biokuro degimo produktuose agresyvūs komponentai (ypač šarminiai metalai, chloras, siera) sukėlė rimtų iššūkių tokio kuro naudojimui energetiniuose įrenginiuose. Didelę įtaką degimo intensyvumui ir susidarantiems produktams, kaip nustatyta specialiais tyrimais, turi dujinė degimo aplinka, kuri biokuro įrenginiuose gali būti kintanti: oksidacinė arba redukcinė (Jefimovas 2015). Neabejotinai degimo metu stebimas įrenginių užterštumo procesas, vidinių konstrukcijų šlakavimasis, vyksta naudojamų ugniai atsparių medžiagų korozija (Jenkins *et al.* 1998; Zevenhoven–Onderwater *et al.* 2001). Dėl šių procesų mažėja pačio įrenginio efektyvumas, vyksta neplanuoti biokatalinių sustabdymai, reikia skirti papildomų lėšų remontui (Li *et al.* 2017). Sprendžiant šias ir kitas kieto biokuro naudojimo problemas, nuolat tobulinamos degimo technologijos ir modernizuojami energetiniai įrenginiai (Jansenboiler.com 2020; Sigmathermal.com 2020). Didelis dėmesys skiriamas ir naujų ugniai atsparių medžiagų kūrimui.

1.2. Biokuro energetinių įrenginių konstrukcijų išklojų suirimo ypatumai

Kieto biokuro energetinių įrenginių pakurose, kuriose naudojamos šiuolaikinės degimo technologijos, vidinės konstrukcijos (išklojos) patiria apkrovas, susijusias su aukšta temperatūra, kuro deginimo metu susidarančiu šarminiu lydalu ir šarminiais garais, terminiais smūgiais (stabdant ir paleidžiant įrenginį), abrazyviniu kietųjų dalelių srautu, mechaniniu poveikiu (valant pelenus ir šlakus) ir kt. (Antonovič *et al.* 2019).

Kompleksinis visų apkrovų poveikis ugniai atsparių medžiagų ir išklojų ilgaamžiškumui tokio tipo įrenginiuose pasidaro reikšmingas per sąlyginai ilgą jų eksploatacijos periodą. Pasitaiko atveju, kai tokių įrenginių išklojos suyra po vienerių ar dvejų metų eksploatacijos (Jacob–Lopes *et al.* 2017; Antonovič *et al.* 2019). Šiuo atveju, įvertinant visų apkrovų poveikį išklojos greitam suirimui, cheminis šarminių junginių poveikis, sukeliantis naudojamų ugniai atsparių medžiagų koroziją, yra lemiamas.

Ugniai atsparių medžiagų cheminė korozija (viena iš kurių šarminė) susieta su terminiu ir mechaniniu medžiagos suirimu, kuris gali būti pagreitinatas arba sulėtintas priklausomai nuo įvairių faktorių. Šiems faktoriams priskiriami ugniai atsparių medžiagų nusidėvėjimą lemiantys parametrai (1.1 pav.) (Poirier *et al.* 2017). Matome (1.1 pav.), kad medžiagos nusidėvėjimas dėl cheminės korozijos (ir kt. apkrovų) priklauso nuo medžiagos struktūros, cheminės sudėties, jos fizikinių ir mechaninių savybių. Svarbūs yra ir pačio įrenginio išklojos konstrukcijos parametrai, eksploatacijos sąlygos bei cheminių junginių, sukeliančių koroziją, charakteristikos. Kieto biokuro energetiniuose įrenginiuose koroziją sukeliantys šarminiai metalai (kalis (K), natris (Na)) susidaro medienos kuro degimo metu, jų bendras kiekis pelenuose (priklausomai nuo medienos rūšies) sudaro apie 1 % (Jefimovas 2015). Medienos pelenuose K yra 2–4 kartus daugiau negu Na ir jo difuzija į ugniai atsparių medžiagų struktūrą yra žymiai didesnė. Pavyzdžiui, nustatyta, kad kalio prasiskverbimas į aukštakrosnės išklojos medžiagą buvo apie 20 % didesnis palyginus su natriu (Narita *et al.* 1981). Taip pat komunalinių atliekų deginimo krosnyje naudojamų SiC plokščių tyrimai parodė, kad K prasiskverbė apie 3 kartus giliau į šios medžiagos struktūrą nei Ca. Na prasiskverbimas buvo minimalus per visą išklojos storį (Poirier 2019). Tai rodo, kad kalis turi didesnę potencialą sukelti ankstyvą aliumosilikatinių medžiagų koroziją.

1.1 pav. Ugniai atsparių medžiagų nusidėvėjimą lemiantys faktoriai (Poirier *et al.* 2017)

Fig. 1.1. Factors determining the wear of refractory materials (Poirier *et al.* 2017)

Pastebėta (Antonovič *et al.* 2019), kad biokuro įrenginių išklojos medžiagų (dažniausiai aliumosilikatinių) pagreitintas suirimas nuo šarminių junginių poveikio vyksta susiklosčius tam tikroms eksploatacijos sąlygoms – temperatūroms, pasiekus artimą pelenų minkštėjimo temperatūrą ir besiformuojant didesniai pelenų lydalo bei šlako kiekiui. Pavyzdžiui, naudojant pušies skiedras arba pjuvenas, išklojos medžiagų korozijos grėsmė padidėja, kai temperatūra energetiniame įrenginyje siekia apie 1200 °C. Pelenai šioje temperatūroje suminkštėja (1.1 lentelė) ir intensyviai limpa prie išklojos paviršiaus. Naudojant kitas medienos kuro rūšis (pvz. žieves), pelenų minkštėjimo temperatūra yra gerokai didesnė ir, esant maksimaliai (trumpalaikiai) eksploatacinei biokuro įrenginių temperatūrai ≤ 1200 °C, cheminis poveikis medžiagų ilgaamžiškumui įvertinant ir kitas eksploatacines apkrovas, nėra lemiamas.

Siekiant išvengti cheminės korozijos pasekmių, projektuojant ir parenkant įrenginio konstrukciją bei ugniai atsparias medžiagas biokuro katilų išklojai, turi būti įvertintos ne tik cheminių reagentų ir ugniai atsparių medžiagų charakteristikos, bet ir visi kiti 1.1 paveiksle išvardinti faktoriai.

1.1 lentelė. Medžio pelenų lydymosi charakteristikos (Vares *et al.* 2007)

Table 1.1. Melting characteristics of wood ash (Vares *et al.* 2007)

Medienos biokuro rūšis	Pelenų lydymosi charakteristikų vertės, °C			
	Pradinis deformacijos taškas	Minkštėjimo temperatūra	Pusrutulio susidarymo taškas	Išsiliejimo taškas
Pušies skiedros	1210	1225	1250	1275
Kirtimo atliekų skiedros	1175	1205	1230	1250
Pušies pjuvenos	1150	1180	1200	1225
Eglės žievė	1405	1550	1650	1650
Pušies žievė	1340	1525	1650	1650

1.3. Ugniai atsparių medžiagų šarminės korozijos mechanizmas ir jo tyrimų metodai

Šarminė korozija vyksta įvairiose statybinėse medžiagose, t. y., skirtose įprastinėms statybinėms konstrukcijoms ir konstrukcijoms, naudojamoms aukštoje temperatūroje.

Naudojamų betonų su portlandcemenčiu užpildų šarminė korozija vyksta reaguojant cemento esantiems natrio ir kalio hidroksidams (šarmams) su

amorfiniu SiO_2 . Reakcija vyksta lėtai ir konglomerato irimo požymiai atsiranda tik po kelių mėnesių ar metų (Skripkiūnas 2007). Cementinio akmens sluoksnis apie reaktyvius užpildus sudaro pusiau laidžią membraną, per kurią šarminių metalų hidratai difunduoja į reakcijos zoną, o reakcijos produktams ši membrana nelaidi. Besikaupiantys reakcijos produktai aplink reaktyvaus užpildo daleles sudaro didelį slėgį, kuris sukelia konglomerato irimą. Susidaręs slėgis priklauso nuo šarmų kiekio cemente, užpildų reaktyvumo ir kitų veiksnių. Esant nedideliui kiekiui reaktyvių dalelių užpilde, konglomerato paviršiuje atsiranda lokaliniai defektai – cemento akmens nuskilimai iki reaktyvaus užpildo. Tam, kad vyktų šarminė korozija, cemente turi būti pakankamai didelis šarmų kiekis, o užpilduose turi būti tam tikras kiekis reaktyvių dalelių (turinčių aktyvaus SiO_2). Reaguoti su cemente esančiais šarmais gali tokie mineralai kaip tridimitas, kristobolitas ir kt. (Skripkiūnas 2007).

Ugniai atsparių medžiagų (ir ne tik cementinių) šarminė korozija aukštose temperatūrose yra rimta problema pramoniniams įrenginiams. Tokių šiluminių įrenginių, kaip kieto biokuro katilų, įvairių atliekų deginimo pakurų, aukštakrosnių ar žemakrosnių, stiklo lydymo ir cemento krosnių, dujų sintezavimo aparatų bei kt. išklojos, pagamintos iš ugniai atsparių medžiagų, patiria agresyvių šarminių junginių poveikį. Dėl to gerokai sumažėja visų šių įrenginių konstrukcijų ilgaamžiškumas (Caprio *et al.* 1982; Fischer *et al.* 2008; Dominguez *et al.* 2010: 18; Schaafhausen *et al.* 2013). Šilumos įrenginių konstrukcijų irimo laipsnis (1.2 pav.) yra gerokai didesnis negu statyboje naudojamų betonų irimas dėl užpildų šarminės korozijos (Vektaris *et al.* 2006).

1.2 pav. Šamoto plytų sluoksniavimasis po 6 mėn. eksploatacijos biokuro katile (Jacob–Lopes *et al.* 2017)

Fig. 1.2 Spalling of fireclay bricks after 6 month of biomass boiler operation (Jacob–Lopes *et al.* 2017)

Energetiniuose (biokuro) įrenginiuose deginant medienos kurą, iš degimo produktų išsiskiria šarminiai natrio ir kalio metalai, sukeliantys ugniai atsparių medžiagų šarminę koroziją. Prieš tai įvyksta ir pačių šarminių ir kitų metalų cheminė dujinė korozija aukštoje temperatūroje sąveikaujanti su O_2 , CO , CO_2 , SO_2 dujomis ir vandens garais (Kerienė 2014).

Išoriniai faktoriai, turintys įtakos metalų aukštatemperatūrės dujinės korozijos greičiui: a) dujų cheminė sudėtis, slėgis, temperatūra; b) dujų srauto judėjimo greitis, sąlyčio su metalo paviršiumi trukmė; b) metalo kaitinimo dujinėje aplinkoje režimas. Didinant temperatūrą, didėja dujinės metalų korozijos greitis. Dėl temperatūros svyravimų susidaro vidiniai įtempiai. Didinant deguonies dalinį slėgį, daugelio metalų oksidacijos aukštoje temperatūroje greitis didėja, o pasiekus tam tikrą kritinę deguonies dalinio slėgio reikšmę labai sumažėja ir toliau didinant deguonies dalinį slėgį, greitis lieka labai nedidelis. Dauguma metalų aukštoje temperatūroje reaguoja su O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 , Cl_2 ir kt. Agresyviausias dujas pagal jų sukeltos metalų oksidacijos 900 °C temperatūroje greitį galima surašyti į tokią eilę: $H_2O < CO_2 < O_2 < SO_2$ (Kerienė 2014).

Ugniai atsparių medžiagų šarminė korozija paprastai vyksta dėl:

- ugniai atsparios medžiagos ištirpimo ir sąveikos kontakte su šarminiu lydalu (toliau – 1 korozijos tipas);
- reakcijos su šarminiais garais, lydalu ar kietos būsenos šarminiais junginiais (2 korozijos tipas);
- šarminių garų arba lydalo skverbimosi į medžiagos poras susidarant pakitusios struktūros zonos (3 korozijos tipas). (Nishikawa 1984; Brachhold *et al.* 2017).

Ugniai atsparios medžiagos tirpimas ir sąveika (1 korozijos tipas) veikiant lydalui, gali būti įvertintas panaudojant fazines diagramas ir atsižvelgiant į ugniai atsparios medžiagos bei lydalo sudėtį (Jesse *et al.* 1995). Biokuro įrenginiuose, esant temperatūrai >1300 °C, toks korozijos mechanizmas yra dažnas.

Pavyzdžiui, pakuroje, deginant medžio dulkes, kurios gautos jų šlifavimo metu, susidaro didelis šarminių pelenų lydalo kiekis, intensyviai tirpdandis pakuros šamoto plytų paviršinių sluoksnių (Гоберис *et al.* 2003).

Korozijos atsiradimo grėsmė dėl ugniai atsparios medžiagos tirpimo kieto biokuro energetinių įrenginių pakurose yra labai maža, nes tokiuose įrenginiuose pakankamai žemos eksploatacijos temperatūros (900–1100 °C). Aukštos lokalinės temperatūros (~1200 °C) tokiuose įrenginiuose yra trumpalaikės, todėl nėra galimybės susidaryti dideliems šarminio lydalo kiekiams.

Ugniai atsparių medžiagų cheminės korozijos reakcijos (2 korozijos tipas) vyksta kietose fazėse (medžiaga – šarminis junginys), tarp kietos (ugniai atspari medžiaga) – skystos (lydalas) ir kietos – dujinės fazės.

Reakcijos greitis kietose fazėse priklauso nuo cheminės reakcijos kontakte tarp reagentų ir nuo jų komponentų difuzijos per reakcijos produktų sluoksnį. Daugelyje atvejų reakcijos greitis priklauso nuo difuzijos greičio pagal pirmą Fiko dėsnį:

$$J = -D \nabla n, \quad (1.1)$$

čia J – medžiagos kiekio srauto tankis; D – difuzijos koeficientas; ∇ – koncentracijos gradientas; n – molinė koncentracija. Minuso ženklas rodo, kad difuzija vyksta koncentracijos mažėjimo kryptimi (Адамсон 1979; Фролов 1982; Nishikawa 1984; Balandis *et al.* 2006; Balandis *et al.* 2007).

Arenijaus lygtis (Ragelienė *et al.* 2011) rodo, kaip cheminės reakcijos greitis eksponentiškai priklauso nuo temperatūros:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1.2)$$

čia k – reakcijos greičio konstanta; A – Arenijaus konstanta (apibūdinanti kiekvieną konkrečią reakciją); E_a – aktyvacijos energija; R – universalioji (molinė) dujų konstanta; T – temperatūra.

Nustatyta, kad išklojos medžiagos ir skystos arba garų fazės reagento reakcijos vyksta panašiai kaip ir kietųjų fazių sąveikos atveju. Tokių reakcijų greitis priklauso nuo difuzijos (kai skystos arba dujinės medžiagos molekulės skverbiasi iš didesnės koncentracijos vietų link mažesnės koncentracijos) spartos per sureagavusį sluoksnį, nuo cheminės reakcijos tarp medžiagos ir sureagavusio sluoksnio bei difuzijos per tarpfazinį sluoksnį (*interfacial film*) (1.3 pav., Nishikawa 1984). Dujų arba skystos fazės koncentracija yra pastovi ($n = \text{konstanta}$), tarpfaziniame sluoksnyje ji kinta pagal logaritminę kreivę iki n_s , o sureagavusiame sluoksnyje pagal tiesinę priklausomybę iki n_i .

1.3 pav. Medžiagos ir skystos arba medžiagos ir garų fazės reakcijų schema (Nishikawa 1984)

Fig. 1.3. Scheme for the reaction of substances and liquids or substances and vapors (Nishikawa 1984)

Ugniai atsparios medžiagos mineralų tūris pasikeičia reakcijose su šarminiais junginiais (dažniausiai padidėja), atsiranda kritiniai įtempiai ir medžiaga suyra (Nishikawa 1984).

Lydalui prasiskverbęs į medžiagą (3 korozijos tipas), formuojasi ir susidaro pakitusios struktūros zonos. Dėl skirtingų tokios zonos ir pagrindinės medžiagos deformacijos charakteristikų vyksta medžiagos sluoksniavimasis ir tai sąlygoja išsklajų sluoksnių irimą. Bennett *et al.* (2003) pateikė tokio tipo medžiagos korozijos irimo mechanizmą (1.4 pav.), detalai aprašydamas destrukcijos procesą.

1.4 pav. Ugniai atsparios medžiagos irimas dėl korozijos: a) susidarę mikroįtrūkiai gamybos metu; b) pirmo kaitinimo destrukcija dėl vidinių įtempių; c) lydalo prasiskverbimas į medžiagos paviršiniį sluoksnį; d) horizontalių įtrūkių formavimasis; e) tuštumų formavimasis; f) naujo ciklo pradžia, 3–5 etapo kartojimas (Bennett *et al.* 2003)

Fig. 1.4. Modeling of the decomposition of a refractory material due to corrosion: a) microcracks formed during manufacture; b) destruction of first heating due to internal stresses; c) penetration of the melt into the surface layer of the material; d) formation of horizontal cracks; e) formation of voids; f) start of a new cycle, repeat of steps 3–5 (Bennett *et al.* 2003)

Ardantysis viršslėgis (dėl difuzijos) yra tiesiai proporcingas skysčio paviršiaus įtempimui, jo kontaktiniam kampui tarp ugniai atsparios medžiagos ir skysčio bei atvirkščiai proporcingas vidutiniam porų spinduliui. Tai išreiškiama lygtimi:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_L \cdot \cos\theta}{r}, \quad (1.3)$$

čia: ΔP – viršslėgis; γ_L – skysčio paviršiaus įtempis; θ – kontaktinis kampas; r – vidutinis porų spindulys (Адамсон 1979; Лыков 1978; Фролов 1982; Balandis *et al.* 2006; Balandis *et al.* 2007).

Aukštose temperatūrose lydalo prasiskverbimas priklauso nuo medžiagos poringumo, porų formos ir dydžio, pačio lydalo klampio, paviršiaus įtempio bei jo drėkinimo kampo, kapiliarų potencialo ir kt. Prasiskverbisio lydalo tūris gali būti apskaičiuotas pagal šią formulę (Nishikawa 1984; Perkoa *et al.* 2020):

$$V = A \left(\frac{1}{2} P^2 r \left(\frac{\gamma_L}{\eta} \right) \cdot \cos \theta \cdot t \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.4)$$

čia: V – prasiskverbusio lydalo tūris; A – prasiskverbusio lydalo paviršiaus plotas; P – atviras poringumas; r – vidutinis porų spindulys; γ_L – lydalo paviršiaus įtempis; η – lydalo klampis; θ – kontaktinis kampas; t – laikas.

Atsižvelgiant į pateiktą priklausomybę aišku, kad prasiskverbimas ir korozijos pasekmės gali būti kontroliuojamos valdant lydalo charakteristikas (ko dažnai neįmanoma padaryti) arba pačios medžiagos struktūros modifikavimą. Taip pat gali būti naudojamos ir apsauginės išorinės dangos (Lee *et al.* 1999).

Tiriant medžiagų šarminį atsparumą laboratorinėmis sąlygomis, praktiškai neįmanoma imituoti šilumos įrenginio realių eksploatavimo sąlygų.

Pavyzdžiui, sudėtinga sudaryti analogišką dujinę aplinką (parinkti vandens garų, šarminių ir kt. junginių dujų koncentracijas) konkrečiam įrenginiui. Be to, tyrimo metu vyksta ir intensyvus laboratorinės įrangos dėvėjimasis. Dėl šių priežasčių ugniai atsparių medžiagų atsparumą šarminiams junginiams įvertinti dažniausiai naudojami termodinaminiai skaičiavimai arba eksperimentinis „tiglio“ metodas. Termodinaminiai skaičiavimai (Rezaie *et al.* 2004; Zhao *et al.* 2018) atliekami pasitelkiant šiuolaikines programas, pvz. tokias kaip „FactSage“, „Pandat“, „Thermo-Calc“ ir kt.

„Tiglio“ metodo eksperimentiniuose tyrimuose, siekiant išvengti šarminių junginių garavimo nuostolių ir sumažinti laboratorinės įrangos dėvėjimąsi, bandinio ertmė su šarminiu reagentu uždengiama tos pačios medžiagos plokšte. Dažniausiai, kaip šarminę koroziją sukeliantys reagentai, naudojamos šarminės druskos (karbonatai), (Poirier *et al.* 2017 c). ASTM C 454 standartas rekomenduoja naudoti K_2CO_3 . Taip pat gali būti naudojami Na_2CO_3 arba K_2CO_3 ir Na_2CO_3 mišinys.

1.4. Aliumosilikatinių medžiagų atsparumas šarminei korozijai

Aliumosilikatinės ugniai atsparios medžiagos remiasi Al_2O_3 – SiO_2 sistema. Šios sistemos pusiausvyros diagrama pateikta 1.5 paveiksle (Surendranathan 2015). Jai priklauso įvairios aliumosilikatinės ugniai atsparos medžiagos (tame tarpe ir šamotas). Šamote vyrauja kvarcas, kristobalitas, tridimitas, mulitas (Sadik *et al.* 2014). Priklausomai nuo šamoto sudėties kinta ir jo panaudojimo temperatūra – ji didėja didėjant Al_2O_3 kiekiui (1.5 pav.). Reikia taip pat pažymėti, kad šamoto sudėtyje yra ir apie 20 % stiklo fazės (Didier–Werke 1989).

Lyginant aliumosilikatinės sistemos medžiagų šarminį atsparumą, firmos „Hasle-Refractories“ techninėje ataskaitoje (Butzbach 2019) nurodoma, kad

didėjant aliuminio oksido kiekiui medžiagoje jos atsparumas šarminei korozijai sumažėja, nors medžiagos atsparumas ugniai ir padidėja. Tai reiškia, kad korozijos reakcijų eiga priklauso nuo $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ santykio. Kai šis santykis yra mažesnis nei 1, reakcijų vyksme šarminis lydalas formuojasi sąlyginai žemose temperatūrose – apie 1000 °C (su kaliumi eutektika susidaro jau 985 °C) (Leupold *et al.* 1984; Szczërba *et al.* 2005). Kitais atvejais šarminės korozijos eiga galima įvertinti pagal $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ trikomponentės sistemos diagramos būseną (Scudeller *et al.* 1990).

Nustatyta, kad šarminiai junginiai, prasiskverbdami į aliumosilikatinę medžiagą, pirmiausiai reaguoja su medžiagos stiklo faze, vėliau su mulitu (Luis *et al.* 1990). M. Carlborg (Carlborg *et al.* 2013) nustatė, kad šarminių metalų jonai lengviausiai skverbiasi į matricą, joje kaupiasi ir tik tada reaguoja su medžiagos užpildu.

1.5 pav. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sistemos fazinė diagrama ir jai priklausančios ugniai atsparios medžiagos (Surendranathan 2015)

Fig. 1.5. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system phase diagram and its associated refractory materials (Surendranathan 2015)

Naudojant aliumosilikatines medžiagas kieto biokuro energetiniuose įrenginiuose, korozinės reakcijos vyksta „sausose aplinkoje“, veikiant šarmų garams, arba drėgnoje aplinkoje, kai ugniai atsparios medžiagos paviršiuje formuojasi pelenų lydalas.

„Sausos aplinkos“ atveju, išsiskyręs iš medienos kuro dujų pavidalo kalis (ar natrijs), reaguoja su CO dujomis (Pitac *et al.* 1991; Riedl *et al.* 1999).

Kalis garų būsenoje kondensuojasi gilesniame išklojos medžiagos sluoksnyje.

Kaip nurodo (Poirier 2019) darbo autoriai, dėl susidariusio išklojos konstrukcijoje temperatūrinio gradiento, tai yra medžiagos zona, kurioje temperatūra siekia 600–850 °C.

Kondensuojantis garo būsenos šarminiam komponentui aliumosilikatinėje medžiagoje, gali susidaryti tokie korozijos produktai: leucitas ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), kalsilitas ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), lauko špatai ($KAlSi_3O_8$ – $NaAlSi_3O_8$ – $CaAl_2Si_2O_8$) ir kt. (Tassot *et al.* 2003; Jacob–Lopes *et al.* 2017).

Kai temperatūroje ~1200 °C (kieto kuro įrenginiuose lokalinė ir trumpalaikė) ugniai atsparios medžiagos paviršiuje formuojasi lydalas, („drėgnos aplinkos atvejis“) gali įvykti reakcijos, mažinančios susidarančio šlako lydymo temperatūrą (Klinger *et al.* 2007):

Susiformavus šlakams ir stiklui su mažesne lydymosi temperatūra, palyginus su įrenginio eksploatacijos temperatūra (apie 1000 °C), korozijos reakcijos gali intensyviai tęstis net sumažėjus katilo eksploatacijos temperatūrai.

Korozijos produktų susidarymas ugniai atsparioje medžiagoje vyksta su naujadarų tūrio padidėjimu lyginant su pradiniu medžiagų tūriu (Medri *et al.* 2011). Mokslininkų iš Vokietijos darbe (Schlegel 2008) pateikta šamotinės ir mulitinės medžiagos korozijos produktų tūrio priklausomybė nuo šarminių oksidų koncentracijos medžiagoje (1.6 pav.). Galima pamatyti, kad naujadarų (reakcijos produktų) tūris šamotinėje medžiagoje gali padidėti iki 19 %, mulitinėje – iki 22 %, kai K_2O kiekis siekia apie 32 %. J. Stjernberg su bendraautorais (Stjernberg *et al.* 2013) nustatė, kad didesnio Al_2O_3 kiekio aliumosilikatinėje medžiagoje (mulito ir korundo) nustatytas mineralų išsiplėtimas, sukėlęs jos irimą, pasiekia 20–25 %. Pastarajame darbe atlikti rentgenografiniai tyrimai parodė, kad medžiagoje susidarė šie korozijos produktai: leucitas, kalsilitas ir kaliofilitas (pastarieji du $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ skirtingos polimorfinės atmainos).

1.6 pav. Mineralų tūrio padidėjimas šarminės korozijos poveikyje aliumosilikatinėse medžiagose (Schlegel 2008)

Fig. 1.6. Increase in mineral volume due to corrosion of aluminosilicates materials (Schlegel 2008)

Dėl mineralų tūrio padidėjimo susiformuoja padidinto poringumo ugniai atsparios medžiagos struktūra (Antonovič *et al.* 2015), vyksta medžiagos irimas.

1.5. Ugniai atsparaus betono naudojimo kieto biokuro įrenginių išklojose ypatumai

Kieto biokuro įrenginiuose gali būti naudojamos ugniai atsparios forminės medžiagos (pvz. plytos), taip pat ir neforminės – betonas (Šiaučiūnas *et al.* 1998). Plytų ar betono, pagaminto iš analogiškų aliumosilikatinių žaliavų, cheminis atsparumas dažniausiai nesiskiria (Soltan *et al.* 2015: 24). Būtina pastebėti, kad plytos turi tam tikrus trūkumus (konstrukcijų instaliacijai reikia daug laiko, plytų mūras turi daug siūlių, sunku pagaminti sudėtingos formos konstrukcinius elementus ir t.t.) (Goberis *et al.* 2007). Pastebima, jog paskutiniaisiais metais vis plačiau energetinių įrenginių išklojų pagaminimui naudojami ugniai atsparūs betonai, palengvinantys išklojų įrengimą ir mažinantys jų kainą (Рочука *et al.* 2010).

Biokuro katiluose gali būti naudojami betonai su įvairiais rišikliais:

- hidrauliniiais, kietėjančiais ore;
- keraminiais, kurie sukietėja kaitinimo metu;
- cheminiais, kietėjančiais cheminės reakcijos metu veikiant aplinkos temperatūrai;

- organiniais, kurie tarpusavyje susiriša esant aplinkos arba aukštesnei temperatūrai.

Daugiausiai paplito ugniai atsparūs betonai su hidrauliniu rišikliu (kalcio aluminatiniu cementu). Tokių medžiagų matrica (sukietėjęs cementas su įvairiais smulkiais priedais) yra silpniausia grandis medžiagoje. Ji pasižymi didesniu negu užpildas cheminiu reaktyvumu, turi atviras poras, per kurias lengvai prasiskverbia šarminis lydalas ir dujos sukeldamos medžiagos koroziją. Rišklio atsparumas korozijai dažniausiai yra mažesnis nei užpildų, nepaisant to, kad žaliavos pasirenkamos pačios geriausios kokybės (Poirier *et al.* 2008). Tai ypač būdinga įprastiniams cementiniams betonams. Dėl ekonominių priežasčių juose plačiai naudojami aliumosilikatiniai užpildai – šamotas ir andalūzitas (Камеев *et al.* 2007: 560–565).

Boris darbe (Boris 2016) nurodoma, kad rekomenduojami naudojimui kieto kuro įrenginiuose betonai su cirkonio ir chromo užpildais yra dvigubai brangesni (Resende *et al.* 2001) negu su šamoto ar andalūzito užpildais. Pasibaigus energetinių įrenginių išklojos eksploatavimo laikotarpiui, medžiagos su chromo oksidu (Bennet *et al.* 2001) utilizuojamos pavojingųjų atliekų sąvartynuose, nes jų perdirbimas yra sudėtingas technologinis procesas (Simon *et al.* 2003; Maruyama *et al.* 2011).

Įprastiniai ugniai atsparūs šamotiniai betonai su kalcio aluminatiniu cementu (kurio kiekis betone 15–30 %) ir šiandien neretai naudojami energetikos pramonės šiluminių įrenginių išklojose (tame skaičiuje ir kieto kuro katiluose ir pakurose). Svarbiu tokių betonų privalumu yra jų gamybos paprastumas: betonai gali būti gaminami tiesiog gamybos aikštelėse sumaišant šamotinį užpildą ir cementą. Geri yra ir jų technologiniai veiksniai: lengvas sumaišymas, patogus formavimas, didelis mišinio „gyvybiškumas“. Taip pat nemažiau svarbus yra aukščiau minėtas ekonominis aspektas, nes naudojami nebrangūs cementai, turintys $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 40 \%$, ir šamoto užpildai su $\text{Al}_2\text{O}_3 < 30 \%$. Pastebėta, jog tokio betono pagrindinis trūkumas yra jo blogesnės mechaninės charakteristikos (pvz. gniuždymo stipris apie 2 kartus mažesnis) po išdegimo 800–1100 °C, palyginus su betono stipruminėmis charakteristikomis po jo pagaminimo. Tai susieta su rišklio dehidratacijos procesu ir cemento mineralų rekristalizacija aukščiau minėtame temperatūros intervale.

Įprastinio ugniai atsparaus betono savybės pagerėja modifikuojant jo sudėtį ultra dispersinių SiO_2 mikrodulkių ir deflokulianto priedais (Goberis *et al.* 2004; Antonovič *et al.* 2006; Denisov *et al.* 2008; Wöhrmeyer *et al.* 2006). SiO_2 mikrodulkės (dalis iš kurių nano dydžio) užpildo tuštumas tarp betono dalelių, dalyvauja kalcio aluminatinio cemento hidratacijoje ir kietų fazių reakcijose aukštoje temperatūroje (Antonovič *et al.* 2010 a; Bier *et al.* 1996; Bjorn *et al.* 2015). Deflokuliantai mažina vandens poreikį betone, todėl sumažėja pastarojo poringumas, medžiaga pasižymi tankesne struktūra (Antonovič *et al.* 2006;

Denisov *et al.* 2008). Tyrimai parodė, kad modifikuoto įprastinio betono gniuždymo stipris padidėja 2–3 kartus palyginus su įprastiniu betonu be aukščiau išvardintų priedų. Ch. Wöhrmeyer (Wöhrmeyer *et al.* 2006) nurodo, kad pagerėja ne tik tokio betono mechaninės savybės, bet ir terminis atsparumas bei atsparumas dilumui. Taip pat prognozuojama, kad tokiuose betonuose gali būti apsunkintas agresyvių dujų ir lydalo prasiskverbimas į medžiagos struktūrą. Nors modifikuoto įprastinio betono šarminio atsparumo tyrimų nebuvo atlikta, galima tikėtis ir mažesnio šarminių junginių prasiskverbimo į modifikuotą betono struktūrą.

Šamotbetonio matrica ir savybės žymiai pagerėja mažinant cemento kiekį betono sudėtyje ir papildomai naudojant kitus priedus (pvz. ultra dispersinį aliuminio oksidą) (Antonovič *et al.* 2010 b; Deutsche Gesellschaft Feuerfest- und Schornsteinbau 2016). Betonuose su sumažintu cemento kiekiu (vidutinio cemento kiekio (VCB), mažacemenčiu (MCB), ypač mažo cemento kiekio (YMCB)) naudojami brangūs ir aukštos kokybės kalcio aluminatiniai cementai ($\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$) ir priedai (YMCB jų kiekis siekia ~40 %). Tokiuose betonuose naudojami ir aukštos kokybės šamoto užpildai, kuriuose Al_2O_3 kiekis yra ~45 %. Dėl aliuminio oksido kiekio padidėjimo šių betonų maksimali panaudojimo temperatūra siekia ~1450 °C (tradicinių betonų iki 1300 °C). Kieto biokuro energetiniuose įrenginiuose su sąlyginai maža eksploatacijos temperatūra dėl ekonominio aspekto šamotiniai betonai su sumažintu cemento kiekiu naudojami retai. Vidutinio cemento kiekio betono sudėtyje brangių komponentų naudojama mažiau negu MCB ir YMCB betonuose, todėl ekonominiu aspektu yra perspektyvu ir aktualu pagerinti kaip įprastinio, taip ir vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono fizikines, mechanines savybes ir jų šarminį atsparumą naudojant šamoto užpildą, kuriame $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 35\%$.

Tobulinant ugniai atsparių betonų savybes, reikia atsižvelgti į rekomendacijas, pateiktas vokiečių tyrėjų (Klinger *et al.* 2007). Jie nurodo, kad kieto biokuro įrenginiuose betonų su šamoto užpildais charakteristikos turi atitikti šiems rodikliams: $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1\%$, betono gniuždymo stipris ≥ 60 MPa, tankis ≥ 2200 kg/m³, terminis atsparumas ≥ 30 ciklų pagal DIN 51068/1.

Reikia pastebėti, kad ugniai atsparių betonų terminiam atsparumui nustatyti nėra universalus metodo ir įvairiose šalyse taikomos skirtingos metodikos (Goberis 2003), kurios skiriasi pagal tyrimams naudojamų bandinių dydžius, kaitinimo temperatūrą, bandinių aušinimo būdą (vanduo, oras arba vandeniui šaldomos plokštės). Dažnai rezultatai, gauti skirtingais tyrimų metodais, skiriasi ir tai apsunkina medžiagos parinkimą konkrečioms įrenginio eksploatacijos sąlygoms.

1.6. Ugniai atsparių medžiagų šarminio atsparumo pagerinimo priemonės

Pastebėta, kad esant tam tikroms medžiagos charakteristikoms (cheminė sudėtis, sandara ir kt.), cheminės korozijos greitis ugniai atspariose medžiagose smarkiai sumažėja. Atrodo, kad ugniai atsparios medžiagos praranda savo cheminį reaktyvumą ir tampa sąlyginai inertinės. To priežastys – apsauginio sluoksnio (barjero) formavimasis medžiagoje. Pvz., tai stebima, kai ugniai atspari medžiaga su silicio karbidu (SiC) oksiduojasi. SiC užpildo paviršiuje susidaro silicio didoksidas, kuris reaguoja su šarminiais junginiais ir formuojasi klampaus stiklo apsauginis sluoksnis (Jacobson *et al.* 1998; Lou *et al.* 1990).

Panašus reiškinys pastebėtas naudojant specialios sudėties Al_2O_3 – SiC medžiagą aukštakrosnės išklojoje, kurioje, veikiant kalcio silikatiniam šlakui, medžiagoje formuojasi α ir β -SiC, vėliau susidaro ir apsauginis klampaus stiklo sluoksnis (Пономаренко *et al.* 2019).

Kitas pavyzdys, susijęs su špinelio formavimuisi aliuminio – magneziniame betone. Šiuo atveju reakcijos su šlakų, susidedančių iš kalcio, aliuminio ir geležies oksidų, aplink aliuminio oksido užpildą susidaro naujos kalcio aluminatinės fazės (CaAl_2O_6 ir CaAl_4O_7). Tokių reakcijos produktų sluoksnis stabdo betono koroziją (Poirier *et al.* 2017).

E. Alibasic atlikti tyrimai rodo (Alibasic *et al.* 2014), kad norint padidinti aliumosilikatinių betonų atsparumą šarminiai korozijai, sudėtyje naudojamas kvarco priedas. R. Boris darbe nustatyta (Boris 2016), kad veikiant betoną, turintį malto kvarcinio smėlio priedo, šarminę druską (K_2CO_3), veikimo paviršiuje formuojasi apsauginis sluoksnis, stabdantis šarminių junginių skverbimąsi į betono su kalcio aluminatiniu užpildu struktūrą. Priklausomai nuo šio priedo kiekio (2,5 % ir 5 %) betono atsparumas šarminio lydalo poveikiui padidėja nuo 3 (be priedo) iki 6–8 ciklų (su priedu). Šio autoriaus darbuose aprašoma, kad betone su kalcio aluminatiniu užpildu, susidarant apsauginiam sluoksniui, nėra pakankamai ištirtos jo susidarymo sąlygos, charakteristikos ir jo stabilumas veikiant eksploatacinėms apkrovoms (pvz. terminiams smūgiams). Sukurtas betonas (Boris 2016) turi labai mažą terminį atsparumą (~8 ciklai) ir biokuro katilų išklojoms jo panaudojimas yra ribotas (gali būti naudojamas tik atskirų konstrukcinių mazgų pagaminimui, pvz. tokių, kaip kuro padavimo zonos iškloja). Taip pat reikia pažymėti, kad kvarcinio smėlio priedas gali neigiamai įtakoti kai kurias svarbias medžiagos savybes. Žinoma, kad aukštesė temperatūrose vyksta kvarco polimorfiniai kitimai su mineralo tūrio didėjimu: 573 °C temperatūroje, $\beta \leftrightarrow \alpha$ -kvarcas, 0,8–1,3 %; 1250 °C temperatūroje α -kvarcas $\rightarrow$ α -kristobalitas, 17,4 % (Brunk 2001; Goswami *et al.* 2015). Todėl, projektuojant naują ugniai atsparaus betono sudėtį ir naudojant kvarco priedą, jo ir kitų betono komponentų kiekis turi būti kruopščiai parinktas atsižvelgiant į

betono savybes – terminį atsparumą, stiprumo savybes 600–1250 °C temperatūros intervale, kurios gali būti neigiamai paveiktos SiO₂ polimorfinių kitimų.

Kita medžiagų šarminio atsparumo padidinimo priemonė – pagerinti betono matricos savybes naudojant mikro ir nano dydžio priedus. Pavyzdžiui, cirkonio silikato priedas (ZrSiO₄) matricoje su *mulitu* leidžia pagerinti ne tik mechanines mulitinės medžiagos charakteristikas, bet jos atsparumą cheminei korozijai (Baspinar *et al.* 2009). Pagrindinė medžiagos savybių pagerinimo priežastis yra priedo poveikis, sukeliantis medžiagos struktūros sutankėjimą. B. Ren darbuose parodyta, (Ren *et al.* 2015 a; Ren *et al.* 2015 b) kad naudojant įvairius priedus, boksito – SiC ugniai atsparios medžiagos šarminės korozijos atsparumas padidėja mažėjant tokios medžiagos porų dydžiams. Tokiu būdu apsunkinamas agresyvių dujų prasiskverbimas į medžiagos matricą. K. Butzbach nurodo (Butzbach 2019), kad optimizuojant medžiagos komponentų dalelių pasiskirstymą, galima pasiekti ypač mažą aliumosilikatinio ugniai atsparaus betono atvirą poringumą (10–12 %) ir gerą šios medžiagos atsparumą šarinei korozijai.

Matricos cheminės sudėties koregavimas gali būti veiksminga priemonė tam, kad būtų gauti susiformuojančių šarminių korozijos produktų tūrio pokyčiai. Tokiais veiksmais siekiama padidinti reakcijų laipsnį stiklo fazėje mažinant kalio aliumosilikatinių fazių formavimąsi (kartu mažės neigiamas mineralų tūrio kitimas) (Ren *et al.* 2015 a). Autorius taip pat nurodo, kad papildomų stiklo fazių formavimasis medžiagoje gali blokuoti atviras poras ir tai apsaugos nuo tolimesnio šarminių dujų prasiskverbimo į medžiagos struktūrą. Toks pageidaujamas šarminių junginių poveikio mechanizmas ir pastebimas silicio oksido praturtintoje medžiagos matricoje.

Medžiagų atsparumą cheminei korozijai padidinti leidžia impregnavimo technologija. Tam naudojamos įvairių medžiagų suspensijos (Kobayashi 2003 United States Patent US 6,667,074 B2; Slovikovskii *et al.* 2016) ir rišikliai (Khlystov *et al.* 2017), kai stengiamasi sumažinti medžiagos poringumą. Tačiau, naudojamų impregnavimui medžiagų vaidmuo gali būti ir kitas. Darbe (Fard *et al.* 2014) nustatyta, kad impregnavimas nano – Cr₂O₃ ir nano – Fe₂O₃ dalelių suspensijomis žymiai pagerino chromo – magnezinės medžiagos atsparumą korozijai. Nano dalelės, esančios medžiagos porose, tirpsta veikiant šlako lydalui ir padidina jo klampį. Tokiu būdu mažinamas šlako lydalo skverbimosi potencialas. Panašūs darbai atlikti impregnuojant aliuminio oksido ugniai atsparią medžiagą retųjų žemių oksidų (REO) suspensijomis (JAV energetikos departamento ataskaita, 1999). Šiuo atveju ryškaus efekto medžiagos korozijai nepastebėta.

Kai kurios žaliavos taip pat gali būti naudojamos aliumosilikatinių medžiagų šarminio atsparumo padidinimui. Nustatyta, kad kalcio hekso-

aluminatas (hibonitas, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) yra perspektyvi medžiaga ir gali būti panaudojama šarminio poveikio sąlygomis (Schnabel *et al.* 2011; Loison *et al.* 2017). Tyrimai parodė (Büchel *et al.* 2005), kad kalio hekso aluminatas reaguoja su kaliumu susidarant β – aliuminio oksidui. Pastarojo mineralo tankis yra analogiškas kalcio hekso aluminato tankiui. Tai reiškia, kad susidarius tokiame naujadarui nėra neigiamo mineralų tūrio išsiplėtimo ir nesivystys medžiagos destrukcijos procesas. Darbe (Prigent *et al.* 2011) nurodoma, kad andalūzitas pasižymi labai geru atsparumu natrio dujoms. Tai paaiškinama *mulito* kristalų kompozito kapiliarinio tinklo užpildymu stiklo faze. Tokios medžiagos atsparumas natrio dujoms yra prilygintas lydytam *mulitui*.

1.7. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas

1. Literatūros apžvalga parodė, kad aliumosilikatinės, tame tarpe ir šamotinės medžiagos nėra atsparios šarminiai korozijai aukštoje temperatūroje.
2. Kieto biokuro energetiniuose šilumos įrenginiuose naudojant šamotines medžiagas dažnai staiga suyra išklojos. Tai įvyksta, kai lokalinės temperatūros įrenginyje viršija eksploatacinę 1100 °C temperatūrą ir pasiekiamą pelenų lydymosi temperatūra.
3. Didinant šamotinių ir kitų aliumosilikatinių betonų atsparumą šarminiai korozijai, gali būti naudojamos įvairios priemonės: atsparių šarminiai korozijai aliumosilikatinių žaliavų naudojimas, impregnavimo technologijos taikymas, priedų, mažinančių medžiagos poringumą ir porų dydžius, kaip ir priedų, skatinančių apsauginio barjero formavimąsi, bei kito poveikio priedų naudojimas.
4. Maltas kvarcinis smėlis priklauso priedų grupei, kurios gali įtakoti atsparaus šarminiai korozijai barjero formavimąsi medžiagos paviršiuje ir stabdo šarminių junginių skverbimąsi į aliumosilikatinės medžiagos struktūrą. Pastebima, jog neaiškus tokio priedo poveikis aliumosilikatinių betonų eksploatacinėms savybėms (ypač terminiam atsparumui), neaiškūs barjero formavimosi parametrai, nežinomos jo savybės ir stabilumas veikiant eksploatacijos apkrovoms (aukšta temperatūra, terminiai smūgiai). Taip pat nėra aišku, kaip keisis atsparumas šarminiai korozijai naudojant įprastiniame ir vidutiniame cemento kiekio betone skirtingos cheminės sudėties šamoto užpildus,

kuriuose yra skirtingi SiO_2 ir Al_2O_3 kiekiai, ir naudojant betono matricoje ultradispersinius SiO_2 ir Al_2O_3 priedus.

Atsižvelgiant į literatūros analizės išvadas, darbo tikslui pasiekti buvo suformuluoti šie uždaviniai:

1. Įvertinti skirtingo Al_2O_3 / SiO_2 santykio (0,44; 0,68; 0,89) šamoto užpildų šarminį atsparumą 1100–1200 °C temperatūrose.
2. Nustatyti įprastinio ir vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus šamotinio betono, su skirtingo Al_2O_3 / SiO_2 santykio šamoto užpildu bei kvarcinio smėlio priedu, fizikines, mechanines ir termines savybes.
3. Ištirti įprastinio ir vidutinio cemento kiekio ugniai atsparių betonų su kvarcinio smėlio priedu šarminį atsparumą 1100–1200 °C temperatūroje ir nustatyti apsauginio barjero, stabdančio šarminę koroziją, formavimosi ypatumus.

Naudotos medžiagos ir ugniai atsparių betonų tyrimo metodai

Skyriuje aprašomos darbe naudotos medžiagos ir jų savybės bei taikyti tyrimo metodai.

Ši medžiaga paskelbta dviejuose autoriaus (su bendraautoriais) straipsniuose (Zdanevičius *et al.* 2018; Antonovič *et al.* 2019).

2.1. Tyrimams naudotos medžiagos

Ugniai atsparaus rišiklio komponentai:

- ✓ Kalcio aluminatinis cementas (AC40) – „ISTRA 40“ markės, pagamintas įmonėje „Calucem GmbH“ (Vokietija). Cheminė sudėtis (masės %): Al_2O_3 – 40,0; CaO – 39,0; Fe_2O_3 – 15,0; SiO_2 – 4,5; MgO – 1,2. Pagrindiniai mineralai: CA, papildomos fazės C_4AF , C_2AS , C_{12}A_7 . Atsparumas ugniai $\sim 1270^\circ\text{C}$; $S_{\text{pav.}} = 295 \text{ m}^2/\text{kg}$.
- ✓ Kalcio aluminatinis cementas (AC70) – „Gorkal 70“ markės, pagamintas įmonėje „Górkal Cement“ (Lenkija). Cheminė sudėtis (masės %): Al_2O_3 – 71,0; CaO – 28,0; SiO_2 – 0,5; Fe_2O_3 – 0,4. Pagrindiniai mineralai: CA ir CA_2 , papildomos fazės C_{12}A_7 ir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Atsparumas ugniai $\sim 1630^\circ\text{C}$; $S_{\text{pav.}} = 450 \text{ m}^2/\text{kg}$.

- ✓ SiO₂ mikrodulkės – „RW-Fuller“ markės, pagamintos įmonėje „RW Silicium GmbH“ (Vokietija). Cheminė sudėtis (masės %): SiO₂ – 96,06; Al₂O₃ – 0,20; Fe₂O₃ – 0,05; C – 0,60; CaO – 0,25; MgO – 0,40; K₂O – 1,20; Na₂O – 0,10; SO₃ – 0,35. $S_{pav.} = 18000\text{--}22000\text{ m}^2/\text{kg}$.
- ✓ Reaktyvusis aliuminio oksidas – CTC 20 markės, pagamintas įmonėje „Almatis“ (Vokietija). Cheminė sudėtis (masės %): Al₂O₃ – 99,70; Na₂O – 0,12; Fe₂O₃ – 0,03; SiO₂ – 0,03; CaO – 0,02. $S_{pav.} = 2100\text{ m}^2/\text{kg}$.
- ✓ Degtas aliuminio oksidas – CT 19 markės, pagamintas įmonėje „Almatis“ (Vokietija). Cheminė sudėtis (masės %): Al₂O₃ – 99,80; Na₂O – 0,08; Fe₂O₃ – 0,02; SiO₂ – 0,01; CaO – 0,03. $S_{pav.} = 400\text{ m}^2/\text{kg}$.
- ✓ Maltas šamotas, paruoštas iš BOS 125, BOS 135 ir BOS 145 markės šamotų (įmonė „Tabex-Ozmo“, Lenkija), malant 1 valandą rutuliniame malūne ir persijojant per sietus, kurių akučių dydis 0,14 mm. Nustatytas BOS 125 – $S_{pav.} = 388\text{ m}^2/\text{kg}$, BOS 135 – $S_{pav.} = 409\text{ m}^2/\text{kg}$, BOS 145 – $S_{pav.} = 395\text{ m}^2/\text{kg}$. Cheminė MŠ sudėtis yra analogiška atitinkamos rūšies šamoto užpildui (žiūrėti šamoto užpildas).
- ✓ Maltas kvarcinis smėlis (MKS) – pagamintas įmonėje AB „Anykščių kvarcas“ (Lietuva). Cheminė sudėtis (masės %): SiO₂ – 99,20; Fe₂O₃ – 0,05; Al₂O₃ – 0,60; TiO₂ – 0,10. $S_{pav.} = 490\text{ m}^2/\text{kg}$, granulimetrinė sudėtis pateikta 2.1 paveiksle.
- ✓ Vanduo – geriamasis.

2.1 pav. Malto kvarcinio smėlio dalelių skersmens priklausomybė nuo jų pasiskirstymo

Fig. 2.1. Dependence of the diameter of ground quartz sand particles on their distribution

Cheminiai priedai:

- ✓ Castament FS20 (FS20) – polikarboksilatinių esterių (PCE) pagrindo deflokuliantas, pagamintas įmonėje „BASF Construction Solutions GmbH“ (Vokietija), pH = 4,6.
- ✓ Castament FS30 (FS30) – polikarboksilatinių esterių (PCE) pagrindo deflokuliantas, pagamintas įmonėje „BASF Construction Solutions GmbH“ (Vokietija), pH = 8,5.
- ✓ Natrio tripolifosfatas (techninis) (NT) – bevandenis $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, pH = 9,3.

Užpildai:

- ✓ Šamoto BOS 125, BOS 135 ir BOS 145 markės – gaminami įmonėje „Tabex-Ozmo“ (Lenkija). Jų charakteristikos pateiktos 2.2 lentelėje. Al_2O_3 / SiO_2 santykis BOS 125 yra 0,44; BOS 135 yra 0,68; BOS 145 yra 0,89.

Metalinis pluoštas (fibra)

- ✓ C-MIX 25–0.4–304 banguotas pluoštas, pagamintas iš AISI 304 markės nerūdijančio plieno vielos įmonėje „SILICON USA Inc“.
- Pluošto skersmuo – 0,4 mm, ilgis – 25 mm.

Cheminių reagentas

- ✓ K_2CO_3 – 99,0 %, pagamintas įmonėje „Sigma Aldrich“ (JAV).

2.1 lentelė. Šamoto užpildo cheminė sudėtis, piltinis tankis ir atsparumas ugniai**Table 2.1.** Chemical composition, bulk density and refractoriness of fireclay aggregate

Charakteristika	Šamoto užpildas		
	BOS 125	BOS 135	BOS 145
Cheminė sudėtis, %:			
Al_2O_3	26,31	36,60	44,30
SiO_2	59,18	53,70	49,50
Fe_2O_3	2,91	3,33	2,07
CaO	2,05	3,05	0,60
MgO	0,88	0,74	0,92
TiO_2	0,88	1,30	1,35
K_2O	0,70	0,97	0,73
Kiti	7,09	0,31	0,53
Piltinis tankis, kg/m^3	1350	1430	1510
Atsparumas ugniai, °C	1690	1710	1750

Šamotų užpildų frakcijų cheminė sudėtis ir piltinis tankis buvo nustatytas šiame darbe, atsparumas ugniai pateiktas iš gamintojo medžiagos duomenų lapo. Užpildų granulimetrinė sudėtis pateikta 2.2 paveiksle.

2.2 pav. Šamoto užpildo granulimetrinė sudėtis
Fig. 2.2. Particle size distribution of fireclay aggregate

2.2. Darbe tiriami betonai ir taikyti metodai

Tiriamų ugniai atsparių betonų sudėtys pateiktos 2.2–2.3 lentelėse.

Betonų destrukcijos tyrimuose (3.2.3 poskyris), naudojamas komercinis, mažą cemento kiekį turintis, šamotinis ugniai atsparus betonas šios sudėties: Al_2O_3 – 51,0 %, SiO_2 – 44,0 %, CaO – 1,6 % (betono žymuo MCB). Betono pagaminimui panaudotas vandens kiekis siekė 5,5 %. Taip pat buvo panaudoti VCB3 ir VCB4 betonai su papildomu 1 % metalinio pluošto priedu (žymuo VCB3-F ir VCB4-F). Vandens kiekis pastaruosiuose nepasikeitė lyginant su betonais be pluošto (2.3 lentelė).

Betono mišinių paruošimo technologija pateikta 2.3 paveiksle.

Kalcio aluminatinio cemento, malto šamoto ir malto kvarcinio smėlio savitasis paviršius nustatytas Blaino prietaisu, laikantis LST EN 196–6:1996 standarto reikalavimų.

Užpildo granulimetrinė sudėtis nustatyta, naudojant „Haver EML 200“ skaitmeninę sietų purtyklę, sietų komplekto akučių dydžiai, mm: 4,000; 2,800; 2,000; 1,400; 1,000; 0,500; 0,355; 0,250; 0,140; 0,180; 0,125; 0,090; 0,063; 0,045; < 0,045.

2.2 lentelė. Įprastinio betono sudėtys (masės, %)**Table 2.2.** Compositions of conventional castable (mass, %)

Komponentai	Betono sudėties žymuo					
	B2	B3	B4	BQ2	BQ3	BQ4
AC40	25	25	25	25	25	25
SiO ₂ mikrodulkės	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Maltas kvarcinis smėlis	–	–	–	2,5	2,5	2,5
Deflokuliantas FS 30*	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Maltas šamotas:						
BOS 125	12,5	–	–	10	–	–
BOS 135	–	12,5	–	–	10	–
BOS 145	–	–	12,5	–	–	10
Šamoto užpildas:						
BOS 125	60	–	–	60	–	–
BOS 135	–	60	–	–	60	–
BOS 145	–	–	60	–	–	60
Vanduo*	10,4	10,4	8,5	10	10	8,5

Pastaba: * – virš 100 % sausos masės.

2.3 lentelė. Vidutinio cemento kiekio betono sudėtys (masės, %)**Table 2.3.** Compositions of medium cement castable (mass, %)

Komponentai	Betono sudėties žymuo				
	VCB2	VCB3	VCB4	VCB3-F	VCB4-F
AC70	12	12	12	12	12
SiO ₂ mikrodulkės	5	5	5	5	5
Reaktyvusis aliuminio oksidas	5	5	5	5	5
Degtas aliuminio oksidas	7	7	7	7	7
Maltas kvarcinis smėlis	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Deflokuliantas FS 20*	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Natrio tripolifosfatas*	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Maltas šamotas:					
BOS 125	8	–	–	–	–
BOS 135	–	8	–	8	–
BOS 145	–	–	8	–	8
Šamoto užpildas:					
BOS 125	60,5	–	–	–	–
BOS 135	–	60,5	–	60,5	–
BOS 145	–	–	60,5	–	60,5
Metalinis pluoštas*	–	–	–	1	1
Vanduo*	9	9	8	9	8

Pastaba: * – virš 100 % sausos masės.

2.3 pav. Ugniai atsparaus betono bandinių pagaminimo technologijos schema

Fig. 2.3. Technology scheme of production of refractory castable specimens

Pagrindinės betonų fizikinės ir mechaninės charakteristikos nustatytos pagal LST EN ISO 1927–6:2013 standartą. Betono bandinių tankis, gniuždymo stipris, ultragarso impulso sklaidimo trukmė nustatyta betono 70×70×70 mm bandiniams po 48 val. kietėjimo, džiovinimo 110 °C temperatūroje, degimo 1100 °C bei 1200 °C temperatūrose. Gniuždymo stipris nustatytas hidrauliniu presu „ALPHA3–3000S“, kurio maksimali bandymo apkrova – 3000 kN, tikslumas pagal DIN EN ISO7500–1 – 1 klasė.

Ultragarso impulso sklaidimo laikas nustatytas prietaisu „Pundit 7“ (keitiklių dažnis 54 kHz) ir apskaičiuotas ultragarso impulso sklaidimo greitis (V_{UI} , m/s) pagal formulę:

$$V_{UI} = \frac{l}{\tau}, \quad (2.1)$$

čia: l – bandinio ilgis, m; τ – signalo sklaidimo laikas, s.

Betono tamprumo modulis (E , GPa) apskaičiuotas pagal formulę:

$$E = V^2 \cdot \gamma \left[\frac{(1+\mu) \cdot (1-2\mu)}{1-\mu} \right], \quad (2.2)$$

čia: V – ultragarso impulso sklaidimo greitis, m/s, γ – betono tankis, kg/m³, μ – Puasono koeficientas VCB3, VCB3-F, VCB4, VCB4-F ir MCB markės betonams buvo priimtas vienodas – 0,17 (Niyogi *et al.* 1994).

Betonų šiluminio plėtimosi koeficientas nustatytas naudojant Linseis L76 (Linseis Messgeraete GmbH, Vokietyja) dilatometrą.

Betono bandinių deformacija nustatyta pagal LST EN ISO 1927–6:2013 standartą elektroniniu slankmačiu „OPD150“ 0,01mm tikslumu.

Betono atvirasis poringumas nustatytas pagal LST EN ISO 10545–3:2000 standartą su vakuumavimo prietaisu, kuris palaiko (100±1) kPa vakuumą 30 min.

Betono šarminių junginių poveikio atsparumui įvertinimui pasirinktas tiglio metodas (ASTM C 454–83:2007). Bandymui šiuo metodu pagaminti 70×70×70 mm betono bandiniai su cilindro formos ertme, kurios skersmuo 20 mm, aukštis 30 mm (po 4 bandinius vienai betono sudėčiai). Bandiniai išdžiovinti 110 °C temperatūroje ir išdegti 1100 °C ir 1200 °C temperatūrose. Į cilindro formos ertmę įpilta 9 g K₂CO₃. Ertmė uždengta tos pačios sudėties betono plokšte ir bandiniai kaitinami 5 valandas 1100 °C arba 1200 °C temperatūrose. Po daugkartinių testų (kiekvieną kartą iš naujo įpilta 9 g K₂CO₃) bandiniai vizualiai apžiūrimi fiksuojant mikroįtrūkių atsiradimą. Dalis bandinių perpjauta per cilindro formos ašį į dvi dalis ir tiriamos šarminės medžiagos paveiktos betono zonos.

Betono terminis atsparumas nustatytas remiantis GOST 20910–2019. 70×70×70 mm bandiniai po suformavimo kondicionuojami (20±1 °C, santykinis oro drėgnis 90–100 %) vėliau vizualiai apžiūrimi ir pasveriami (mėginiai su įtrūkiais atmetami). Betonų bandiniai sudedami į krosnį, kuri įkaitinama iki 950 °C ir išlaikomi šioje temperatūroje 40 min. Po 40 minučių bandiniai išimami iš krosnies ir atvėsinami panardinant juos į vonią su kambario temperatūros vandeniu ir išlaikomi 5 min. Toliau bandiniai išraukiami iš vandens ir 10 minučių laikomi kambario (20±5) °C temperatūroje. Tada ciklinis kaitinimas ir vėsinimas kartojamas. Kiekvienas kaitinimas ir aušinimas vandenyje ir ore yra terminis ciklas. Po kiekvieno terminio ciklo bandiniai apžiūrimi ir įvertinama bei fiksuojama įtrūkimų išvaizda, suirimo pobūdis (bandinių įtrūkimai, suirimai) ir nustatomas masės nuostolis. Atskilę gabalai ir atvėsę bei nukritę vandenyje ir tie, kurie atsiskiria lengvu pirštų paspaudimu įskaitomi ir užfiksuojami kaip suirimai.

Terminių ciklų skaičius iki betonų suirimo ar praradimo daugiau nei 20 % pradinės masės yra priimamas kaip terminio atsparumo rodiklis, kurį pasiekus bandymas nutraukiamas. Iš nustatytų terminių ciklų skaičiaus ugniai atsparaus betono rodiklis paskaičiuojamas kaip aritmetinis vidurkis.

Maksimali panaudojimo temperatūra nustatyta pagal PN–EN ISO 1893:2009 standartą (EN ISO 1893:2009).

Medžiagos cheminė sudėtis nustatyta naudojant rentgeno fluorescencijos (XRF–WD) metodą. Tam buvo naudojamas ZSX Primus IV spektrometras (Rigaku Corp., Japonija), turintis Rh vamzdelį, kurio anodo įtampa 4 kV. Tyrimui atlikti paruoštos 37 mm skersmens tabletės, suspaustos 200 kN jėga.

Medžiagų kokybinės fazinės sudėties analizė atlikta „DRON–7“ (Rusija) rentgeno difraktometru. Rentgeno spinduliuotės Cu K α spektrui ($\lambda = 0,1541837$ nm) gauti naudotas grafito monochromatorius. Bandymų parametrai: 30 kV įtampa; 12 mA srovė; difrakcijos kampo 2 θ intervalas nuo 5° iki 60°, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°; intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s. Fazių identifikavimas atliktas dešifruojant rentgenogramas su PDF–2 (2003) ir ICDD difrakcijos duomenų bazių programine įranga.

Kiekybiniai mineralų pokyčiai rentgenogramose vertinami pagal mineralo pagrindinio difrakcinio maksimumo smailės aukštį.

Rentgenografinių tyrimų rezultatų apdorojimas buvo vykdomas su „Match!“ programa pagal Rietveld metodą (Putz *et al.* 2020). Kristalinei fazei nustatyti XRD prietaise buvo pasirinktas bazinis fonas (Background), o amorfinei fazei nustatyti buvo pasirinktas papildomas prietaiso fonas. Bazinis fonas buvo pasirinktas panaudojant logoritmą. Papildomas prietaiso fonas buvo realizuotas maksimaliai nuleidus bazinio fono kreivę. Amorfinės (stikliškosios) fazės įvertinimui pasirinktas difrakcijos kampo intervalas nuo 18 iki 38 2θ laipsnių). Mineralai buvo indentifikuojami remiantis sudaryta duomenų baze (Raaz 1930; Goodwin *et al.* 1970; Wainwright *et al.* 1971; Peacor 1973; Hoerkner *et al.* 1976; Amour *et al.* 1978; Greaves 1983; Swanson *et al.* 1983; Kihara 1990; Balzar *et al.* 1993; Dove *et al.* 1993; Palmer *et al.* 1997; Cellai *et al.* 1999; Hirose *et al.* 2005; Xu *et al.* 2005; Rezaee *et al.* 2011 ir kt.).

Kristalinės fazės etalonu, esančiu žaliavinėse medžiagose, panaudotas anatazo mineralas (TiO₂). Neidentifikuotų plotų paklaidos rodiklis kito nuo 0 iki 2,3 %.

Medžiagų mikrostruktūra tirama naudojant SEM JEOL JSM–7600F skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) prietaisą su rentgeno spindulių energijos dispersiniu spektrometru (EDS) Inca Energy 350 (Oxford Instruments). Elektroninės mikroskopijos parametrai: 10 kV ir 20 kV įtampa, atstumas iki bandinio paviršiaus nuo 7 iki 10 mm. Mikrostruktūros ypatumai identifikuoti tiriant bandinių skėlimo paviršių. Vaizdas kuriamas registruojant antrinių elektronų signalą. Didinimas nuo 50 iki 100 000. Prieš atliekant tyrimą, skilimo paviršius padengtas plonu aukso sluoksniu ir vakuume garinant aukso elektrodą buvo naudojamas „QUORUM Q150R ES“ prietaisas.

Tiglio metodu ištirti bandiniai po trijų ir šešių ciklų (2.4 pav.) toliau naudoti apsauginio barjero parametrams nustatyti SEM ir EDS prietaisais, kurie leidžia atitinkamai įvertinti barjero sluoksnio storį ir cheminę sudėtį. Šiems bandymams atlikti išpjautas paveiktas 1 cm medžiagos sluoksnis (2 taškas 2.4 pav. a), bandiniai padengti epoksidine derva, kuri sukietinta kambario sąlygomis. Toliau bandiniai šlifuoti, poliruoti ir atlikti SEM ir EDS tyrimai.

Tabletės metodu tyrimai buvo atliekami skirtingiems šamoto užpildams (BOS 125, BOS 135, BOS 145) su K₂CO₃ druska ir be jos, taip pat su maltu kvarcinio smėlio priedu termiškai apdorojant, skirtingą laiką ir skirtingose temperatūrose. Šis tabletės metodas skirtas mineraloginei ir cheminei sudėčiai nustatyti. Vienai tabletei suformuoti buvo imama 10 g sutrinto ir persijoto per sieta (sieto akučių dydis 0,063 μm) šamoto užpildo arba mišinio su kvarco smėliu (2,5 % nuo šamoto užpildo) įskaitant K₂CO₃ druską, kurios kiekis mišinyje (10 % perskaičiavus į K₂O nuo šamoto užpildo) arba be jos. Tabletė buvo (skersmuo 38 mm ir aukštis 5 mm) suspaudžiama presu 180 kN jėga. Iš skirtingų komponentų

pagamintos tabletės buvo kaitinamos krosnyje atitinkamai 1100 °C ir 1200 °C temperatūroje 5, 10 ir 15 valandų. Po degimo tabletės išimtos iš krosnies, atvėsintos iki kambario temperatūros. Cheminei sudėčiai identifikuoti naudota visa tabletė. Rentgenografiniams tyrimams – tabletė susmulkinta ir dar kartą persijota per sietą (sieto akučių dydis 0,063 μm).

Bandiniai XRD tyrimams iš kalio nepaveikto sluoksnio (5 taškas 2.4 pav.) sumalti laboratoriniame malūne ir prasijoti sietu, kurių akučių dydis 0,063 μm .

2.4 pav. Tiglio metodo schema:

- a) bandinio schema; b) šlifos vaizdas SEM – EDS tyrimams;
 1 – betono plokštelė; 2 – bandinys naudojamas šlifo pagaminimui;
 3 – plokštelės paviršiuje susidaręs apsauginis sluoksnis; 4 – ertmė K_2CO_3 druskai;
 5 – tiriamasis bandinys; 6 – šarmų nepaveiktas betono bandinio sluoksnis
 panaudotas XRD tyrimams

Fig. 2.4. Crucible method scheme:

- a) scheme of the sample; b) grind image for SEM – EDS studies;
 1 – concrete plate; 2 – the sample used for the production of grind;
 3 – a protective layer formed on the surface of the plate; 4 – cavity for K_2CO_3 salt;
 5 – test sample; 6 – unaffected concrete layer was used for XRD studies

Tiriamųjų medžiagų bandiniai buvo fotografuoti skaitmeniniu fotoaparatu „Sony ILCE 5000“.

Betonų destruktijos vertinimui parinkta speciali metodika, kurioje naudojama vienpusio kaitinimo krosnis su atidaromu dangčiu (2.5 pav.).

Tyrimo metu 200×200×200 mm dydžio bandinys išdžiovinamas ir iškaitintas iš vienos pusės pagal temperatūrinę kreivę pateiktą 2.6 pav. Tokiu būdu bandiniui

imituotos realios pramoninio įrenginio įvedimo į eksploataciją sąlygos. Vėliau atlikti terminiai ciklai naudojant ekstremalų režimą: temperatūros kėlimas vykdomas $300\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ greičiu iki $900\text{ }^{\circ}\text{C}$; 30min. išlaikymas $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje; aušinimas apie $400\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ su atidarytu dangčiu.

Atlikta 10 kaitinimo – aušinimo ciklų. Po kiekvieno ciklo ataušęs bandinys apžiūrėtas fiksuojant atsiradusius įtrūkius ir išilgai bandinio, keturiuose taškuose, matuotas ultragarso impulso sklaidimo laikas bei suskaičiuotas jo greitis.

2.5 pav. Vienpusio kaitinimo įrenginio schema:

- 1 – atidaromas dangtis su kaitinimo elementais; 2 – krosnies pagrindas;
- 3 – temperatūros reguliatorius; 4 – rėmas; 5 – betono bandinys;
- 6 – judantis staliukas bandinio išėmimui iš krosnies

Fig. 2.5. Scheme of one-sided test furnace:

- 1 – opening lid with heating elements; 2 – furnace base;
- 3 – temperature regulator; 4 – frame; 5 – castable sample;
- 6 – moving table for removing the sample from the furnace

2.6 pav. Bandinio džiovavimo ir kaitinimo kreivė

Fig. 2.6. Drying and heating curve of the castable sample, the heating of the first sample is given

Matematinis tyrimų rezultatų apdorojimas buvo grindžiamas matematinės statistikos metodais (Čekanavičius 2004; Martinėnas 2004; Liukaitis *et al.* 2006).

2.3. Antrojo skyriaus išvados

1. Šamotinių ugniai atsparių betonų šarminio atsparumo didinimui parinktos įprastinio ir vidutinio cemento kiekio betonų sudėtys su 2,5 % malto kvarcinio smėlio priedu, kuris sąveikauja su šarminiais junginiais ir skatina apsauginio barjero formavimąsi. Betono sudėtyse bus naudojami ultradispersiniai priedai (SiO_2 mikrodulkės, reaktyvus aliuminio oksidas), kurie gali pagerinti matricos struktūrą ir betono fizikines, mechanines bei termines savybes.
2. Tiriamuose betonuose bus naudojami 3 rūšių šamoto užpildai su skirtingu $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ santykiu, kurie leis klasifikuoti ugniai atsparių betonų su šamoto užpildu šarminį atsparumą.

Šamotinių ugniai atsparių betonų savybių ir šarminio atsparumo tyrimai

Skyriuje pateikti šie tyrimų rezultatai: šamoto užpildų, su skirtingu $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ santykiu (0,44; 0,68; 0,89), šarminio atsparumo vertinimas, panaudojant rentgeno fazinius tyrimus; įprastinio ir vidutinio cemento kiekio šamotinių betonų su malto kvarcinio smėlio priedu fizikinės, mechaninės, terminės ir šarminio atsparumo charakteristikos priklausomai nuo užpildo $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ santykio. Taip pat aprašyti atsparaus šarminei korozijai barjero formavimosi ypatumai, nustatyti barjero parametrai.

Šio skyriaus medžiaga paskelbta keturiose autoriaus (su bendraautoriais) straipsniuose (Boris *et al.* 2017; Antonovič *et al.* 2019; Zdanevičius *et al.* 2019; Antonovič *et al.* 2020) ir pristatyta šešiose konferencijose.

3.1. Šamoto užpildo šarminio atsparumo įvertinimas panaudojant rentgeno fazinius tyrimus

Šamoto užpildai gaminti išdegant kaoliną, smulkinant ugniai atsparių gaminių laužą arba šamotines atliekas. Šiai grupei priskirti aliumosilikatai, kurių Al_2O_3

kiekis yra 25 % – 45 % (Sadik *et al.* 2014). Ugniai atspariems betonams gaminti panaudoti šamoto užpildai, kurie yra klasifikuojami pagal Al_2O_3 kiekį ir turintys jo ne mažiau kaip 25 %. Aliumosilikatiniai užpildai, turintys Al_2O_3 nuo 10 iki 30 %, yra priskiriami silikatinių šamoto užpildų tipui (Рочка *et al.* 2010:55–56). Šamotas kaip žaliava turi ir tokius oksidus kaip Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O ir K_2O , kurių kiekis yra pakankamai mažas (Deutsche Gesellschaft Feuerfest-und Schornsteinbau 2005).

Darbe buvo panaudoti šamoto užpildai, kuriuose Al_2O_3 / SiO_2 santykiu 0,44, 0,68 ir 0,89 (2.1 lentelė). Rentgenografiniams tyrimams buvo naudoti šamoto milteliai ir/arba išdegtos ir susmulkintos tabletės (frakcija 0,063 μm).

Analizuojant gautus rezultatus, užfiksuota pagrindinių mineralų smailių suma, kuri prilyginta 100 %. Apskaičiuotas kiekvieno mineralo intensyvumas žemiau pateikiamas paveiksluose.

3.1 pav. Šamoto užpildo rentgenogramos:

1 – BOS 125; 2 – BOS 135; 3 – BOS 145

Fig. 3.1. X-ray pattern of fireclay filler:

1 – BOS 125; 2 – BOS 135; 3 – BOS 145

3.1 paveiksle pateiktos užpildų pradinės rentgenogramos, kuriose identifikuotos tokios mineralų fazės: *tridimitas*, *kvarcas*, *korundas* ir *mulitas*. Jose galima pastebėti ir tam tikrą stiklo fazės kiekį (esant $20^\circ - 25^\circ$ kampo intervalui). Priklausomai nuo šamoto užpildo markės aukščiau paminėtų mineralų pagrindinių smailių intensyvumai yra skirtingi. Kuo didesnis Al_2O_3 kiekis medžiagoje, o tuo pačiu didesnės $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ santykio vertės (BOS 125 = 0,44; BOS 135 = 0,68; BOS 145 = 0,89), tuo *mulito* smailių intensyvumas yra didesnis ir yra mažesni *kvarco* ir *tridimito* smailių intensyvumai.

Kaip matyti iš 3.2 paveikslo *mulito* kiekis BOS 125 markėje 22,8 %. Tuo tarpu *kvarco*, *tridimito* ir *korundo* kiekis sudaro atitinkamai 34,7 %, 36,1 % ir 6,4 %, sudarant 100 %. Tuo tarpu BOS 135 markėje analogiškai *mulito* kiekis sudaro 26,9 %, 29,5 %, 33,8 % ir 9,9 % taip pat sudarant 100 % ir kt. Atitinkamai šamoto rūšis atspindi mineralų kitimo tendencijas: *mulito* ir *korundo* kiekio didėjimą tokia tvarka: BOS 125 → BOS 135 → BOS 145 ir atvirkščia tvarka *kvarco* ir *tridimito* atveju.

3.2 pav. Šamoto užpildų mineralų intensyvumas pagal rentgenografinių tyrimų rezultatus

Fig. 3.2. Mineral intensity of fireclay aggregate according to the results of X-ray examinations

Šamoto užpildo mišinyje su kalio karbonatu (3.3 pav.) jau po 5 val. degimo 1100°C temperatūroje identifikuoti *mulitas*, *kvarcas*, *tridimitas*, *korundas* ir korozijos produktai – *kalsilitas* ir *leucitas*. Panašūs rezultatai gauti (Scudeller *et al.* 1990) darbe, kurio autoriai tiriant metalurginio kokso ir kalio karbonato poveikį aliumosilikatinėms medžiagoms (Al_2O_3 kiekis siekė 45 % – 55 %) 1000°C temperatūroje identifiko *kaliofilitą* (heksagonalinė *kalsilito* atmaina) ir *leucitą*. *Kalsilito*, mūsų atveju, ar *kaliofilito* (aukščiau minėtame darbe)

susidarymą galėjo lemti kaip cheminė medžiagos sudėtis, kalio kiekis ir medžiagoje esančios priemaišos ar net ir reagentė esanti anglis (Narita *et al.* 1981).

Analizuojant iškaitintų skirtingų šamoto užpildų su K_2CO_3 druska susidariusią mineraloginę sudėtį (3.4 pav.) priklausomai nuo šamoto Al_2O_3 / SiO_2 santykio, korozijos produktų smailių intensyvumai yra skirtingi: kuo didesnis aliuminio oksido kiekis užpilde, (atitinkamai mažesnis silicio oksido kiekis) tuo *kalsilito* – $KAlSiO_4$ ($d = 0,312; 0,258; 0,218$ nm) atsižvelgiant į DRON–7 programinę įrangą – (El–Meliegy *et al.* 2012:170) intensyvumas yra didesnis, o *leucito* $KAlSi_2O_6$ ($d = 0,327; 0,345; 0,541$ nm) mažesnis. *Leucito* smailės palyginus su *kalsilito* smailėmis yra didesnės ir jų intensyvumas sudaro nuo 18,3 % iki 28,3 % (3.4 pav.).

3.3 pav. Šamoto užpildo su K_2CO_3 bandinių, degtų 5 val. 1100 °C temperatūroje rentgenogramos:

1 – BOS 125; 2 – BOS 135; 3 – BOS 145

Fig. 3.3. X-ray pattern of fireclay aggregates treated with K_2CO_3 at 1100 °C for 5 h:

1 – BOS 125; 2 – BOS 135; 3 – BOS 145

3.4 pav. Šamoto užpildo su K_2CO_3 bandinių, degtų 5 val. 1100 °C temperatūroje, mineralų intensyvumas pagal rentgenografinių tyrimų rezultatus

Fig. 3.4. The intensities of the minerals of chamotte aggregates with K_2CO_3 samples fired for 5 hours at 1100 °C according to the results of X-ray examinations

3.4 paveiksle iliustruoja, kad korozijos produktų – *kalsilito* ir *leucito* – susidarymo reakcijose neabejotinai dalyvauja *mulitas*, *kvarcas*, *tridimitas* ir *korundas*.

L. Scudeller (Scudeller *et al.* 1990) aprašo tendencijas, kad pirmiausiai reakcijos vyksta medžiagos stiklo fazėje (K_2O reaguoja su SiO_2), vėliau kontaktinėje zonoje tarp medžiagos matricos ir *mulito* grūdelių susidarant *kaliofilitui* (šiuo atveju *kalsilitas*). Šis naujadaras nėra stabilus ir vėliau formuojasi termodinamiškai stabilus *leucitas*, kurio kiekis padidėja.

Ilginant bandinių degimo laiką iki 10 valandų 1100 °C temperatūroje (3.5 pav.) *kalsilito* kiekis tendencingai mažėja, o tuo tarpu *leucito* – didėja. *Mulito*, *tridimito* ir *korundo* kiekiai mažėja, o *kvarco* – didėja. Darbe (Geith *et al.* 2001) nurodoma, kad formuojantis *leucitui* pakankamai žemose temperatūrose (760–930 °C intervale), *kristobalitas* arba *kvarcas* (mūsų atveju *tridimitas* ir *kvarcas*) tirpsta stiklo fazės tirpale. Tokį reiškinį savo darbe pastebi ir T. Hayashi (Hayashi *et al.* 1979).

Tačiau reikia pabrėžti, (3.4 pav.) kad naujadarų (korozijos produktų) *kalsilito* ir *leucito* sintezę nulemia ir šamoto markės. *Kalsilito* didėjimo tvarka pagal šamoto užpildo Al_2O_3 / SiO_2 santykį yra ši: 0,44 → 0,68 → 0,89, o *leucito* atvirkščia nurodytoms markėms. Tuo tarpu reakcijoje dalyvaujančių mineralų tvarka lieka ta pati priklausomai nuo konkretaus mineralo: *mulitas* ir *korundas* didėja tokia tvarka 0,44 → 0,68 → 0,89, o *kvarcui* ir *tridimitui* ši seka atvirkščia.

3.5 pav. Šamoto užpildo su K_2CO_3 bandinių, degtų 10 val. 1100 °C temperatūroje, mineralų intensyvumas pagal rentgenografinių tyrimų rezultatus

Fig. 3.5. The intensities of the minerals of chamotte aggregates with K_2CO_3 samples fired for 10 hours at 1100 °C according to the results of X-ray examinations

Kaip matome (3.6 pav.), analogiška naujadarų ir bazinių mineralų kitimo tendencija matoma išlaikymo laiką prailginus iki 15 valandų 1100 °C temperatūroje.

3.6 pav. Šamoto užpildo su K_2CO_3 bandinių, degtų 15 val. 1100 °C temperatūroje, mineralų intensyvumas pagal rentgenografinių tyrimų rezultatus

Fig. 3.6. The intensities of the minerals of chamotte aggregates with K_2CO_3 samples fired for 15 hours at 1100 °C according to the results of X-ray examinations

3.7 pav. Šamoto užpildo su K_2CO_3 bandinių, degtų 5 val. 1200 °C temperatūroje, mineralų intensyvumas pagal rentgenografinių tyrimų rezultatus

Fig. 3.7. The intensities of the minerals of chamotte aggregates with K_2CO_3 samples fired for 5 hours at 1200 °C according to the results of X-ray examinations

3.8 pav. Šamoto užpildo su K_2CO_3 bandinių, degtų 15 val. 1200 °C temperatūroje, mineralų intensyvumas pagal rentgenografinių tyrimų rezultatus

Fig. 3.8. The intensities of the minerals of chamotte aggregates with K_2CO_3 samples fired for 15 hours at 1200 °C according to the results of X-ray examinations

Po 5 ir 15 valandų padidintoje temperatūroje iki 1200 °C naujadarų (*kalsilito* ir *leucito*) kitimo tendencijos, priklausomai nuo Al_2O_3 / SiO_2 santykio, pakinta palyginus su aukščiau pateiktais tyrimų rezultatais. Jeigu pagal ankstesnius tyrimų rezultatus turime seką: 0,44 → 0,68 → 0,89, kaip korozijos produktų augimo tendenciją, tai aukštesnėje temperatūroje ši tendencija tampa priešinga: 0,89 → 0,68 → 0,44. *Mulito*, *kvarco*, *tridimito* ir *korundo* kitimo tendencijos priklausomai nuo šamoto užpildo markės ir žemesnėje, ir aukštesnėje ekspozicijos temperatūroje išlieka tos pačios.

Palyginus tyrimų rezultatus po 5 ir 15 valandų (3.7 pav. ir 3.8 pav.) išlaikymo 1200 °C temperatūroje, matome *kalsilito* sumažėjimo tendenciją ir *leucito* padidėjimo ilginant išlaikymo laiką. Tos pačios tendencijos laiko atžvilgiu buvo stebimos ir prie 1100 °C (3.4 pav. – 3.6 pav.). Tuo tarpu bazinių mineralų atžvilgiu dalyvaujančių cheminėse naujadarų susidarymo reakcijose *mulito* ir *korundo* atveju stebime analogišką tendenciją nepriklausomai nuo išlaikymo temperatūros (1100 °C ir 1200 °C).

Po 1100 °C arba 1200 °C temperatūros *kvarco* ir *tridimito* atveju pasireiškia priešinga tendencija: *kvarco* kiekis nežymiai mažėja, o *tridimito* atitinkamai didėja (3.7 pav. – 3.8 pav.).

Tolesnis bandymų tikslas buvo atsakyti į klausimą, ar papildomas *kvarco* kiekis daro įtaką *kalsilito* ir *leucito* kiekiui, kadangi jų kiekio sumažėjimas reikštų korozijos proceso sulėtėjimą. Tuo tikslu naudojant tabletės metodą, į atitinkamą susmulkintą užpildą papildomai buvo įvesta 2,5 % kvarcinio smėlio. Kaip matyti iš pateiktų duomenų 3.9 paveiksle (apdorojant 5 valandas 1100 °C temperatūroje), *kalsilitas* turi tendenciją mažėti, o *leucitas* – didėti. Tuo tarpu *kvarcas* didėti, o *mulitas*, *tridimitas* ir *korundas* – mažėti. Analogiškos tendencijos stebėtos ir pradinių bandymų atvejais (3.4 pav. – 3.6 pav.).

Duomenys pateikti po 10 ir 15 valandų 1100 °C temperatūroje su papildomu *kvarco* kiekiu pasižymi analogiškomis kitimo tendencijomis (3.10 pav. – 3.11 pav.). Absoliutūs *kalsilito* kiekiai palyginus su pirminiais tyrimų rezultatais (3.4 pav. – 3.6 pav.) yra artimi. Tuo tarpu naujadaro *leucito* kiekis padidėja, o *mulito* atitinkamai sumažėja. Taip pat būtina pažymėti, kad santykinai *korundo* kiekis mažėja lėčiau, o *tridimito* sparčiau ilginant degimo trukmę (3.9 pav. – 3.11 pav.). Taip paaiškinama tuo, kad *tridimitas* lengvai pereina į lydalą ir dalyvauja korozijos produktų susidaryme.

3.9 pav. Šamoto užpildo su K_2CO_3 bandinių, degtų 5 val. 1100 °C temperatūroje, mineralų intensyvumas pagal rentgenografinių tyrimų rezultatus

Fig. 3.9. The intensities of the minerals of chamotte aggregates with K_2CO_3 samples fired for 5 hours at 1100 °C according to the results of X-ray examinations

3.10 pav. Šamoto užpildo su K_2CO_3 bandinių, degtų 10 val. 1100 °C temperatūroje, mineralų intensyvumas pagal rentgenografinių tyrimų rezultatus

Fig. 3.10. The intensities of the minerals of chamotte aggregates with K_2CO_3 samples fired for 10 hours at 1100 °C according to the results of X-ray examinations

3.11 pav. Šamoto užpildo su K_2CO_3 bandinių, degtų 15 val. $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, mineralų intensyvumas pagal rentgenografinių tyrimų rezultatus

Fig. 3.11. The intensities of the minerals of chamotte aggregates with K_2CO_3 samples fired for 15 hours at $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ according to the results of X-ray examinations

3.10–3.11 paveiksluose pateikti duomenys rodo, kad pridėjus į susmulkinto šamoto miltelius papildomai kvarcinio smėlio, išauga ir absoliutus *kvarco* kiekis sistemoje. Žinoma, kaip aukščiau pastebėta, ir *mulitas*, ir *kvarcas*, ir *tridimitas*, ir *korundas* tikėtinai dalyvauja koroziją skatinančių naujųjų susidarymo ir kitimo, priklausomai nuo laiko ir temperatūros, reakcijose.

Taip pat reikia pastebėti, kad formuojantis *leucitui* naujųjų tūrio padidėjimas yra didesnis palyginus su struktūra, kurioje formuojasi *kalsilitas* (Geith *et al.* 2001). Tai reiškia, kad skirtingo Al_2O_3 / SiO_2 santykio šamoto medžiagos irimo laipsnis gali būti skirtingas.

Tyrimai rodo, kad visais atvejais, tame tarpe ir su kvarcinio smėlio priedu, sistemos su šamoto užpildais gana lengvai ir greitai koroduoja sąveikoje su kaliau garo būsenoje $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrose. Tai reiškia, kad norint apsaugoti aliumosilikatinę medžiagą nuo šarminės korozijos, turi būti sustabdytas arba apsunkintas šarminių junginių skverbimasis į jos struktūrą.

3.2. Ugniai atsparaus betono su šamoto užpildu fizikinių, mechaninių ir terminių savybių tyrimas

Šarminių junginių skverbimasis į ugniai atsparaus betono struktūrą gali būti apsunkintas naudojant ultradispersinius priedus (šiam darbe SiO_2 mikrodulkės ir aliuminio oksidas), mažinančius betono poringumą, arba reakcingus priedus, skatinančius atsparaus šarminiams junginiams barjero susiformavimą. Veikiant šarminiam lydalui, pastarasis gali susidaryti, jeigu betone yra reaktyvusis *kvarcas*. Šiame darbe naudojamas malto kvarcinio smėlio priedas.

3.2.1. Įprastinio ugniai atsparaus betono, su skirtingais šamoto užpildais ir modifikuojančiais priedais, savybių tyrimai

Įprastiniai ugniai atsparūs betonai pasižymi pakankamai žemais eksploatacinių savybių rodikliais: gniuždymo stipris po degimo $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje $<25\text{ MPa}$ (Goberis *et al.* 2007: 136–140; Шишков *et al.* 1978), o jų atviras poringumas siekia $\sim 30\%$ po degimo $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje (Замятин *et al.* 1982: 119–120).

3.1 lentelė. B ir BQ serijų betonų charakteristikos

Table 3.1. Characteristics of B and BQ series castable

Charakteristika	Betono sudėties žymuo					
	B2	B3	B4	BQ2	BQ3	BQ4
Tankis, kg/m^3 :						
po džiovinimo $110\text{ }^{\circ}\text{C}$	2080	2080	2260	2090	2100	2240
po degimo $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$	1960	1960	2140	1970	1990	2120
Gniuždymo stipris, MPa:						
po džiovinimo $110\text{ }^{\circ}\text{C}$	71	71	109	73	76	105
po degimo $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$	44	44	66	46	51	67
Poringumas, %:						
po degimo $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$	26,2	27,2	23,0	24,5	24,0	22,2
po degimo $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$	–	–	–	26,4	25,3	23,1
Terminis atsparumas, ciklais	9	11	20	8	10	17

Pastaba: Atliktiems tyrimų rezultatams paskaičiuoti variacijos koeficientai yra: tankiui $0,62\%$; gniuždymo stipriui $3,44\%$; terminiam atsparumui $4,87\%$ ir poringumui $5,13\%$.

Šiame darbe B ir BQ serijų (2.2 lentelė) įprastiniai betonai su šamoto užpildais modifikuoti SiO_2 mikrodulkėmis ir deflokuliantu pasižymi pakankamai artimu tankiu po džiovinimo ir degimo $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje,

kuris turi didėjimo tendenciją priklausomai nuo $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ santykio (BOS 125 = 0,44; BOS 135 = 0,68; BOS 145 = 0,89). Panaši tendencija matoma ir gniuždymo stiprio atžvilgiu po džiovinimo ir degimo. Tuo tarpu poringumo rodiklio atžvilgiu (po degimo esant 1100 °C ir 1200 °C), ypač BQ serijoje, fiksuojama atvirkštinė tendencija $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ santykio kitimo atžvilgiu (3.1 lentelė).

Tyrimai parodė, kad modifikuoti B ir BQ serijos įprastiniai betonai, palyginus su nemodifikuotais šamotbetoniais (charakteristikos aprašytos aukščiau), pasižymi pakankamai dideliu gniuždymo stipriu >40 MPa po degimo 1100 °C temperatūroje ir mažesniu atviru poringumu <28 %. Naudojant BOS 145 užpildą, jo atviras poringumas po degimo 1100 °C temperatūroje B4 ir BQ4 betonuose siekia tik 23,0 % ir 22,2 % atitinkamai (3.1 lentelė).

Tai aiškinama žinomais panaudotų aktyvių priedų efektais: deflokulianto – vandens poreikio betono pagaminimui mažinimu, SiO_2 mikrodulkių – tuštumų betono mišinyje užpildymu bei dalyvavimu kalcio aluminatinio cemento hidratacijos reakcijose (aprašyta 1.5 poskyryje).

Nepriklausomai nuo modifikuojančių priedų bendro teigiamo poveikio (B ir BQ serijų) betonų charakteristikoms, pastebimas įprastiniams ugniai atspariems betonams charakteringas gniuždymo stiprio sumažėjimas: po džiovinimo stiprio vertės siekia 71–109 MPa, o po degimo 1100 °C temperatūroje jos siekia 44–67 MPa. Šio proceso eigoje B ir BQ serijų betonuose, turinčiuose daug cemento, gerokai padidėja medžiagos poringumas po degimo 1100 °C temperatūroje ir tai lemia charakteringą ir pakankamai ženklų betono gniuždymo stiprio verčių sumažėjimą.

Būdingas stiprumo sumažėjimas, siekiantis ~35 % B ir BQ serijų betonuose, paaiškinamas cemento mineralų rekristalizacijos procesu, kuris vyksta 800–1100 °C temperatūros intervale pagal schemą $\text{C}_{12}\text{A}_7 \rightarrow \text{CA} \rightarrow \text{CA}_2$ (C = CaO; A = Al_2O_3) (Parr *et al.* 2004).

Dėl BOS 145 užpildo charakteristikų ir mažesnio vandens poreikio betono mišinyje, B4 betono bandiniai pasižymi ~14 % mažesniu atviru poringumu, ~9 % didesniu tankiu. Taip pat ~50 % didesniu gniuždymo stipriu lyginant su analogiškais betono bandinių B2 ir B3 charakteristikomis (3.1 lentelė).

Panašios tendencijos išlieka ir papildomai naudojant BQ betono kompozicijoje MKS priedą. Nustatyta, kad 2,5 % MKS priedo nežymiai padidina betono tankį ir jo gniuždymo stiprį, tuo atveju, kai betone panaudoti užpildai su mažesniu Al_2O_3 kiekiu (BQ2 ir BQ3). Tačiau BQ4 betono su BOS 145 užpildu analogiškų charakteristikų rodikliai nežymiai sumažėjo palyginus su B4 betono charakteristikomis (3.1 lentelė).

Gerokai didesnė MKS priedo įtaka stebima analizuojant betono susitraukimo, atviro poringumo ir terminio atsparumo tyrimų rezultatus. Žinoma, kad dėl *kvarco* polimorfinių virsmų 573 °C temperatūroje vyksta šio mineralo plėtimasis. Matyt dėl šio proceso MKS dalelės išsiplečia, ir todėl sumažėja betono poringumas (nuo 3,5 iki 11,7 %) po degimo 1100 °C temperatūroje (3.1 lentelė).

Nustatyta, kad B4 ir BQ4 betonų, su didžiausia Al_2O_3 / SiO_2 santykio verte lygia 0,89, terminis atsparumas yra apie du kartus didesnis lyginant su analogiškais betonais, kurių santykio vertės yra 0,44 ir 0,68 (3.1 lentelė).

Vidutinio terminio atsparumo rodiklis, priklausomai nuo šamoto užpildo (B ir BQ grupės; 2.2 lentelė), tendencingai didėja (3.1 lentelė) didėjant Al_2O_3 / SiO_2 santykių vertėms nuo 0,44 iki 0,89. Tai sutampa su anksčiau gautų tyrimų rezultatais, kad įtrūkių vystymuisi šamotinėse medžiagose veikiant terminiams smūgiams, turi įtakos jų cheminė sudėtis (ypač *kvarco* ir *tridimito* kiekis), stiklo fazės ir įvairių priemaišų kiekis, pagaminimo būdas ir temperatūra (Кащеев *et al.* 2007: 560–565). Taip pat šamotas, su mažu Al_2O_3 / SiO_2 santykiu, turi didesnes temperatūrines deformacijas palyginus su šamotu, kuriame yra didesnis Al_2O_3 kiekis ir mažesnis SiO_2 kiekis (pvz. 65 % SiO_2 turintis šamotas 800 °C temperatūroje plečiasi ~0,5 %; 53 % SiO_2 – ~0,25 %) (Šiaučiūnas *et al.* 1998: 95–96). Be to, BOS 145 užpilde yra ne tik mažiau *kvarco*, *tridimito* bei stiklo fazės, bet ir daugiau *mulito*, kurio „adatinė“ kristalų forma savotiškai armuoja medžiagą ir padidina jos mechanines ir terminio atsparumo charakteristikas (Aksel 2003).

3.12 paveiksle pateiktas betono bandinių charakteringas paviršiaus vaizdas po 6 terminių ciklų. Kaip matome iš šių tyrimų rezultatų, veikiant terminiams smūgiams, atsiranda destruktijos požymiai, kurie iš dalies sutampa su terminio atsparumo rodiklio vidurkiais (3.1 lentelė). Galime pastebėti (3.12 a ir d pav.), kad įtrūkiausiai yra didžiausi B2 kompozicijos bandiniuose (Al_2O_3 / SiO_2 – 0,44), o mažiausi B4 kompozicijos bandiniuose (Al_2O_3 / SiO_2 – 0,89) (3.12 c ir f pav.).

Lyginant betonų B2 su BQ2, B3 su BQ3, B4 su BQ4 terminį atsparumą tarpusavyje, jis dėl MKS priedo ~10–15 % sumažėja ir tai nėra kritiška (3.1 lentelė).

Papildomi BQ serijos betonų deformacijų, veikiant apkrovai ir temperatūrai, tyrimai (3.13 pav.) parodė, kad deformacijos temperatūroms $T_{0.5}$ (deformacijos pradžia) ir T_5 (apibūdina betono maksimalią panaudojimo temperatūrą) turi įtakos pakankamai žemas panaudoto betone AC40 cemento atsparumas ugniai, kuris siekia tik ~1250 °C (žiūr. 2.1 poskyrį). Todėl deformacijos temperatūrų intervalas T_5 (3.13 pav.) nežymus (1270–1300 °C) ir mažai priklauso nuo panaudoto užpildo rūšies, kurio atsparumas ugniai siekia net 1690–1750 °C.

3.12 pav. Betono bandinių charakteringo paviršiaus vaizdas po 6 terminių ciklų: a) B2; b) B3; c) B4; d) BQ2; e) BQ3; f) BQ4

Fig. 3.12. The view of the characteristic surface castable specimens after 6 thermal cycles: a) B2; b) B3; c) B4; d) BQ2; e) BQ3; f) BQ4

3.13 pav. BQ serijos betonų bandinių temperatūrinės deformacijos kreivės
Fig. 3.13. Temperature deformation curves of BQ series castable samples

Atlikti tyrimai parodė, kad polikarboksilatinio deflokulianto ir SiO_2 mikrodulkių priedų panaudojimas yra veiksminga priemonė įprastinio šamotinio betono matricos kokybės pagerinimui mažinant jos poringumą. Kita potenciali priemonė aliumosilikatinės medžiagos šarminiam atsparumui padidinti yra priedo, skatinančio atsparaus šarminiams junginiams barjero susiformavimą, panaudojimas. Tikėtina, kad tokiu priedu galėtų tarnauti MKS.

3.2.2. Vidutinio cemento kiekio, ugniai atsparaus betono su skirtingais šamoto užpildais ir malto kvarcinio smėlio priedu, savybių tyrimai

Vidutinio cemento kiekio ugniai atsparių betonų eksploatacinės savybės yra žymiai geresnės negu įprastinių betonų, nežiūrint į jų modifikavimą ultradispersiniais priedais (Antonovič *et al.* 2006; Pundienė *et al.* 2010). Reikia pabrėžti, kad yra mažesnis ir jų poringumas. Tokiu atveju galima tikėtis geresnio VCB tipo cementinių betonų atsparumo šarminiam poveikiui naudojant MKS priedą, kuris, kaip buvo nustatyta (žiūr. 1.6 poskyrį), skatinta apsauginio sluoksnio formavimąsi ugniai atsparaus betono struktūroje.

VCB serijos (2.3 lentelė) betono bandinių fizikinių, mechaninių ir terminių savybių tyrimų rezultatai pateikti 3.2 lentelėje. Galima pastebėti, kad VCB2 ir VCB3 betono bandinių, kuriuose buvo panaudoti BOS 125 ir BOS 135 markės šamoto užpildai, gautų savybių vidutiniai dydžiai atitinka panašias kitimo tendencijas, nustatytas ir modifikuotam įprastiniam betonui (3.1 lentelė), Al_2O_3 / SiO_2 santykio kitimo atžvilgiu.

Lygindami išdžiovintų ir išdegtų bandinių tankių rezultatus, (3.2 lentelė) matome, kad jie mažai skiriasi tarp VCB2 ir VCB3, tačiau ~6 % išauga VCB4 atveju.

VCB4 betonas su aukštesnės klasės BOS 145 markės šamoto užpildu yra tankesnis, pasižymi mažesniu poringumu ir jo gniuždymo stipris daugiau nei 1,5 karto yra didesnis negu VCB2 ir VCB3 betonų gniuždymo stipris (3.2 lentelė).

Reikia pabrėžti, kad poringumo rodiklis visais atvejais (Al_2O_3 / SiO_2 santykis BOS 125 yra 0,44; BOS 135 yra 0,68; BOS 145 yra 0,89) padidėja pakėlus apdorojimo temperatūrą nuo 1100 °C iki 1200 °C (3.2 lentelė).

Susitraukimo, kaip ir terminio atsparumo rodiklis, turi tendenciją didėti, didėjant Al_2O_3 / SiO_2 santykiui. Pastebima, kad VCB serijos betono terminis atsparumas yra gerokai didesnis ir svyruoja 19–29 ciklų intervale (3.2 lentelė) palyginus su BQ serijos modifikuotu įprastiniu betono terminiu atsparumu, kuris svyruoja 8–17 ciklų (3.1 lentelė).

3.2 lentelė. Vidutinio cemento kiekio betonų charakteristikos**Table 3.2.** Characteristics of medium cement castables

Charakteristika	Betono sudėties žymuo		
	VCB2	VCB3	VCB4
Tankis, kg/m ³ :			
po džiovinimo 110 °C	2130	2130	2250
po degimo 1100 °C	2080	2090	2210
po degimo 1200 °C	2080	2080	2200
Gniuždymo stipris, MPa:			
po džiovinimo 110 °C	47	55	109
po degimo 1100 °C	66	76	126
po degimo 1200 °C	78	83	130
Poringumas, %:			
po degimo 1100 °C	20,9	20,3	19,1
po degimo 1200 °C	21,3	21,4	20,2
Susitraukimas, %:			
po degimo 1100 °C	0,25	0,28	0,28
po degimo 1200 °C	0,11	0,14	0,25
Terminis atsparumas, ciklais	19	24	29

Pastaba: Atliktiems tyrimų rezultatams paskaičiuoti variacijos koeficientai yra: tankiui 0,56 %; gniuždymo stipriui 4,34 %; terminiam atsparumui 2,96 % ir poringumui 4,95 %.

Taip pat reikia pažymėti, kad VCB serijos gniuždymo stiprio rodiklis, palyginus su BQ serijos betonais, yra didesnis 43–88 %. Tai siejama su SiO₂ mikrodukių ir reaktyvaus ar kalcinuoto aliuminio oksido panaudojimu šios serijos betono sudėtyje (2.3 lentelė). Sistemoje su CaO (kai naudojamas sumažintas kalcio aluminatinio cemento kiekis betone) pastarieji priedai 800–1100 °C temperatūroje reaguoja, susidarant CA, CA₂, anortitui ir gelenitui (Martinovic *et al.* 2009; Firoozjaei *et al.* 2010).

Deformacijų temperatūrų, veikiant apkrovai, tyrimų rezultatai rodo (3.14 pav.), kad VCB betonų kritinė temperatūrinė deformacija (T₅) atsiranda gerokai didesnėje temperatūroje negu BQ serijos betonuose (3.13 pav.). Šioje serijoje T₅ – temperatūra, priklausomai nuo šamoto užpildo, siekia 1390–1480 °C (tai 110–180 °C daugiau nei įprastinio modifikuoto betono atveju). Toks padidėjimas susijęs su tuo, kad VCB betone naudojamas aukštatemperatūris cementas AC70, kurio atsparumas ugniai yra >1630 °C. Tokia temperatūra yra charakteringa ir šamoto užpildams (2.1 lentelė; atsparumas ugniai). Panaši ir rodiklio T_{0,5} (deformacijos pradžia) kitimo tendencija, kuri palyginus VCB serijos su BQ serijos betonais padidėja nuo 50 °C iki 120 °C (kai yra panaudotas tos pačios markės šamotas betone).

3.14 pav. VCB serijos betono bandinių temperatūrinės deformacijos kreivės

Fig. 3.14. Temperature deformation curves of VCB series castable samples

Atlikti tyrimai parodė, kad VCB serijos eksploatacinių savybių rodiklių gerėjimo tendencija (tankio, gniuždymo stiprio, terminio atsparumo, deformacijos temperatūros rodiklių padidėjimas, o poringumo sumažėjimas) priklauso nuo panaudoto užpildo ir siejama su $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ santykio padidėjimu jame (BOS 125 = 0,44; BOS 135 = 0,68; BOS 145 = 0,89).

3.2.3. Staigus kaitinimo ir aušinimo poveikis vidutinio cemento kiekio betono destruktijai

Ugniai atsparių medžiagų savybė išlaikyti savo pradinę būseną (nesuirti) temperatūrinių svyravimų poveikyje ir kaitinant, ir atvėsinant yra vadinama atsparumu ugniai (Šiaučiūnas *et al.* 1998). Procesai, kurie lemia medžiagos suirimą, dėl mažo atsparumo ugniai, sąlygoja ir medžiagoje atsirandančius įtempius. Maksimalių įtempių dydis ($\sigma_{\max}$) yra tiesiai proporcingas temperatūriniam išsiplėtimo koeficientui (α), tamprumo moduliui (E) ir temperatūrų skirtumui ($\Delta T = T_0 - T_1$), bet atvirkščiai proporcingas $1 - (\mu)$ Puasono koeficientui, charakterizuojančiam kūno vidinę energiją:

$$\sigma_{\max} = \frac{E\alpha}{1-\mu}\Delta T, \quad (3.1)$$

čia: $\sigma_{\max}$ – maksimalių įtempių dydis; E – Jungo modulis; α – temperatūrinis išsiplėtimo koeficientas; ΔT – temperatūrų skirtumas; μ – Puasono koeficientas.

Medžiagos suirimo atveju, maksimalių įtempių dydis turi viršyti medžiagos stiprumą. Būtent terminiai įtempiai (R) yra dviejų rūšių: pirmos rūšies (R^I), kuriuos sukelia temperatūrinis gradientas ir antros rūšies (R^{II}), kurie sąlygoja temperatūrinio gradiento anizotropiją dėl šiluminio išsiplėtimo koeficiento arba dėl cheminių reakcijų vyksmo bei medžiagos polimorfizmo atvejais. Pastarieji vyksta ir esant pastoviai temperatūrai, susietai medžiagų chemine sudėtimi. Abiem atvejais įtempiai kyla tada, kai medžiaga praranda laisvą galimybę keisti savo tūrį dėl vienokių arba kitokių priežasčių. Labiausiai ištirtas pirmos rūšies įtempių pasireiškimo mechanizmas. Kaitinant ugniai atsparią medžiagą, paviršiniai (išoriniai) jos sluoksniai įkaista ir plečiasi labiau nei vidiniai. Tokiu atveju įtempiai kyla dėl medžiagos pasipriešinimo keisti savo matmenis, kadangi kietas kūnas kaitinant plečiasi. Tuo tarpu atvėsinant (atšaldant) pasireiškia priešingos krypties (traukimosi) įtempiai (Кащеев *et al.* 2007).

Pirmos rūšies įtempiai priklauso nuo medžiagos šilumos perdavimo koeficiento (h), kieto kūno šilumos laidumo koeficiento (λ_s), atstumo tarp medžiagos paviršiaus ir kieto kūno arba būdingojo matmens (l_s), susieto su bedimensiniu Bio kriterijumi taip (Сена 1977; Barkauskas *et al.* 1997; Кащеев *et al.* 2007; Novošinskas 2012):

$$Bi = \frac{h \cdot l}{\lambda}, \quad (3.2)$$

čia: h – šilumos perdavimo koeficientas $W/(m^2 \cdot K)$; l – kieto kūno būdingasis matmuo; λ – kieto kūno šilumos laidumo koeficientas $W/(m \cdot K)$.

Taip pat priklauso nuo medžiagos trapumo parametro χ (tamprios medžiagos suirimo atveju) arba plastiškumo rodiklio (pusiau plastiško suirimo atveju), temperatūros kilimo arba atvėsimo greičio ir t.t. (Кащеев *et al.* 2007).

Įtempiai, sukeliantys ugniai atsparių medžiagų suirimą, paprastai aprašomi tokia lygtimi:

$$R = \sigma_s(1-\mu)/(E\alpha), \quad (3.3)$$

čia: R – atsparumo ugniai kriterijus (kuo didesnė vertė, tuo didesnis atsparumas ugniai); σ_s – medžiagos stiprumas (lenkimo stipris, gniuždant arba spaudžiant); μ – Puasono koeficientas; E – Jungo modulis; α – temperatūrinis išsiplėtimo koeficientas.

Atsparumo ugniai kriterijai yra išreiškiami šiomis lygtimis (Кащеев *et al.* 2007):

$$R^I = R\lambda, \quad (3.4)$$

$$R^{II} = R\alpha, \quad (3.5)$$

čia: R , R^I , R^{II} – atitinkami atsparumo ugniai kriterijai.

Reikia pažymėti, kad šiandien egzistuoja daug atskirų terminio ardymo mechanizmų teorinių pagrindimų (pvz. kaip: „Trapių kūnų suirimo, kai įtempiai maksimalūs“; „Dviejų stadijų“; „Struktūrinė arba fragmentinė“; „Statistinė arba silpnosios nario“; „Nuovargio“; „Relaksacijos“; „Terminio senėjimo“; „Antros rūšies įtempio“ ir kitos teorijos) (Камеев *et al.* 2007). Atkreiptinas dėmesys, kad šiuolaikiniame pasaulio mokslinio pažinimo etape dar nėra sukurtos vieningos ugniai atsparių dirbinių suirimo teorijos, kadangi tokių medžiagų nepastoviose ir greitai besikeičiančiose eksploatacijos sąlygose vykstantys suirimo procesai yra labai sudėtingi, sunkiai įvertinami ir aprašomi.

3.3 lentelėje pateiktos tiriamų betonų svarbiausios savybės, kurios turėtų leisti numatyti jų atsparumą ugniai. Matoma, kad vidutinio cemento kiekio betono serijos bandiniai su fibra yra didesnio vidutinio tankio, tačiau MCB betonas yra didžiausio tankio. Ultragarsio impulso greitis ir tankis buvo reikalingas apskaičiuoti prognozuojamam Jungo moduliui (2.2 formulė), kurio vertės pateiktos žemiau. Taip pat pagal ultragarso greičio pokytį (ΔUV) buvo vertinamas ugniai atsparių bandinių destrukcijos procesas atliekant ciklinius ilgalaikius bandymus.

3.3 lentelė. Betonų fizikinės ir mechaninės charakteristikos po degimo 900 °C temperatūroje
Table 3.3. Physical and mechanical characteristics of castable after combustion at 900 °C

Charakteristika		Betono žymuo				
		VCB3	VCB3-F	VCB4	VCB4-F	MCB
Tankis, kg/m ³		2120	2160	2250	2290	2350
Ultragarsio impulso greitis, m/s		3540	3650	4140	4050	5050
Jungo modulis, GPa		16,0	17,3	23,2	22,6	36,1
Gniuždymo stipris, MPa		78,1	80,9	105,9	111,8	118,3
Lenkimo stipris, MPa		9,6	12,0	13,5	14,5	19,7
Šiluminio plėtimosi koeficientas (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)		0,66	0,66	0,66	0,66	0,68
Ultragarsio greičio pokytis (ΔUV , %)	po 1 ciklo	5,6	2,2	5,5	3,3	8,0
	po 3 ciklų	5,7	3,4	6,4	5,0	21,3
	po 7 ciklų	6,8	4,5	8,7	6,2	–

Pastaba: Atliktiems tyrimų rezultatams paskaičiuoti variacijos koeficientai yra: tankiui 0,6 %; ultragarso impulso greičiui 1,2 %; gniuždymo stipriui 3,5 %; lenkimo stipriui 4,1 %; šilumos plėtimosi koeficientui 1,8 %; ultragarso greičio pokytis ΔUV_1 – 1,3 %; ΔUV_3 – 1,1 %; ΔUV_7 – 1,1 %.

Iš ištirtų bandinių matyti, jog minimali ultragarso impulso greičio vidutinė vertė būdinga kaip ir prognozuojamam Jungo moduliui VCB3, o maksimali

MCB betonui. Gniuždomojo ir lenkiamojo stiprio vidutinės vertės auga pagal seką VCB3→VCB3-F→VCB4→VCB4-F→MCB. Tuo tarpu šilumos plėtimosi koeficiento vidutinės vertės yra tapačios VCB betonams, išskyrus MCB betoną.

Būtina akcentuoti ultragarso greičio pokyčio verčių kitimo tendencijas minėtiems vidutinio cemento kiekio betonams. Vienareikšmiškai fiksuojama, jog betonai su fibros intarpais yra labiau atsparesni cikliniam destruktijos procesui. 1 % metalinės fibros priedas pastebimai sulėtina VCB serijos betonų destruktiją. Tai, kad skirtingo tipo fibra sumažina įtrūkių vystymąsi, pažymi ir (Cоков 2015; Da Luz *et al.* 2015) darbų autoriai.

Tuo tarpu komercinio MCB betono bandiniuose suirimai atsiranda jau po dviejų – trijų ciklų (3.15 pav.). Tęsiant bandymą (4-to ciklo kaitinimo metu) visi komercinio betono bandiniai per atsiradusius (po 2 ar 3 ciklų) įtrūkius suskilo į gabalus. Todėl, kai tokio betono bandinys yra staigiai kaitinamas–aušinamas jame susidaro kritiniai terminiai įtempiai, dėl kurių bandinys ir skyla.

Šiluminių įrenginių stabdymo ar paleidimo metu monolitinės išklojos iš ugniai atsparių betonų (praėjus pirmojo džiovinimo ir kaitinimo procedūrai) negali būti aušinamos arba kaitinamos didesniu nei 50 °C/val. greičiu. Keliant arba mažinant temperatūrą didesniu greičiu, didėja medžiagos skilimo pavojus dėl temperatūrinio gradiento ir kritinių įtempių atsiradimo (Zabolotsky 2011). Kieto biokuro įrenginiai dažnai stabdomi pelenų valymui, todėl atsiranda poreikis greitesniam išklojos įvedimui į eksploataciją, kai temperatūros kėlimo greitis didesnis nei 100 °C/val.

3.15 pav. MCB betono bandinio vaizdas po 2 – 3 kaitinimo ir aušinimo ciklų

Fig. 3.15. MCB castable samples after 2 – 3 heating and cooling cycles

Atlikti tyrimai parodė, kad 300 °C/val. greičiu keliant temperatūrą iki 900 °C ir vėliau ~400 °C/val. aušinant skirtingo tipo ugniai atsparaus betono su šamoto užpildais bandinius, VCB serijos betono bandiniai atlaikė net 10 ciklų be vizualiai pastebimų pažeidimų, o MCB betono bandiniai suskilo jau po 2 – 3 kaitinimo – aušinimo ciklų.

Taip pat nustatyta, kad 1 % metalinės fibros priedas sumažino VCB serijos betonų su BOS 135 ir BOS 145 užpildu destruktiją pagal ultragarso greičio pokytį cikliškai kaitinant 300 °C/val. ir aušinant ~400 °C/val. greičiu.

3.3. Betono šarminio atsparumo tyrimai ir jų vertinimas

Vienas iš pagrindinių darbo tikslų, atliekant standartinius tyrimus tiglio metodu, yra maksimaliai objektyviai charakterizuoti ir įvertinti įvairaus ugniai atsparaus betono šarminį atsparumą ciklinio poveikio metu. Kaip aukščiau buvo išdėstyta (2.2 poskyris), po kiekvieno ciklo betono bandinio ertmė yra užpildoma vienodu kiekiu kalio karbonato druskos. Toliau bandinys kaitinamas krosnyje 1100 °C arba 1200 °C temperatūroje išlaikant joje 5 valandas, o po to aušinamas iki kambario 20 °C temperatūros ir apžiūrimas siekiant vizualiai nustatyti irimo požymius. Tuo vienas ciklas laikomas baigtu.

3.3.1. Modifikuoto betono šarminis atsparumas

Kaip matome iš 3.16 paveikslų, jau po pirmo šarminio atsparumo ciklo B serijos betono bandiniuose be MKS priedo, atsirado >0,4 mm pločio įtrūkiai. Naudojamas tyrimams reagentas K_2CO_3 lydosi temperatūroje 891 °C ir lengvai įsigeria į poringą (atviras poringumas 23,0–27,2 %, 3.1 lentelė) šios serijos šamotinio betono struktūrą (difunduoja į šamoto poras ir kapiliarus sukeldamas mikroįtrūkius) (3.16 pav. d, e, f).

Vykdant tolimesnį bandinių ciklinį poveikį K_2CO_3 , palaipsniui tęsiasi ir po pirmo ciklo atsiradusių įtrūkių vystymasis. Po 4 bandymo ciklų (3.17 pav.) stebime plyšių didėjimą bandiniuose iki ~3–5 mm. Analogiškai suirimų atvejai pateikti Poirier (Poirier *et al.* 2017 a:12–13) darbe.

Reikia pažymėti, kad B4 betono bandiniuose makroįtrūkių plotis yra šiek tiek mažesnis negu B2, B3 betono bandiniuose (palyginti 3.17 pav. c su a, b).

3.16 pav. B serijos betono bandinių bendras (a, b, c) ir skerspjūvio (d, e, f) vaizdas po 1 šarminio atsparumo bandymo ciklo: a, d – betonas B2; b, e – B3; c, f – B4
Fig. 3.16. General view (a, b, c) and cross sections (d, e, f) of B series castable samples after 1 cycle of alkali resistance test: a, d – castable B2; b, e – B3; c, f – B4

3.17 pav. B serijos betono bandinių vaizdas po 4 šarminio atsparumo bandymo ciklo: a – betonas B2; b – B3; c – B4
Fig. 3.17. General view B series castable samples after 4 cycles of alkali resistance test: a – castable B2; b – B3; c – B4

3.18 pav. BQ serijos betono bandinių bendras (a, b, c) ir skerspjūvio (d, e, f) vaizdas po 1 šarminio atsparumo bandymo ciklo: a, d – betonas BQ2; b, e – BQ3; c, f – BQ4
Fig. 3.18. General view (a, b, c) and cross sections (d, e, f) of B series castable samples after 1 cycle of alkali resistance test: a, d – castable BQ2; b, e – BQ3; c, f – BQ4

Kaip matyti iš (3.18 pav.) BQ serijos, betono bandiniai, kurie yra modifikuoti MKS priedu, po vieno bandymo ciklo visai neturi jokių matomų defektų palyginus su (3.18 pav.) B serijos betonu, kuriame jau po pirmo ciklo fiksuojami įtrūkiai.

Tolesni BQ serijos betono bandinių tyrimų (kaitinant prie 1100 °C temperatūros) rezultatai pateikti (3.19 pav.).

Kaip matyti iš šių tyrimų rezultatų po 6 ciklų (3.19 a, b, c), bandinių paviršiaus viršutinėse zonose atsiranda pavieniai mikroįtrūkiai. Tai galima paaiškinti vienu metu vykstančiais procesais: kalio karbonato skilimu ir CO₂ išsiskyrimu, jo skvarba (difuzija), lydalo susidarymu porose ir kapiliaruose iš labiausiai linkusių lydytis junginių (pvz. stiklo fazės). Tuo pat metu sistemoje išsivysto slėgis dėl CO₂ skilimo bei difuzijos proceso porų kapiliarų sistemoje ir vykstančių cheminių reakcijų poveikio, kuris sukelia bandinių destrukciją (suirimą). Tolygiai didinant ciklų skaičių, tolygiai didėja ir užkraunamo reagento (K₂CO₃) kiekis. Priklausomai nuo ugniai atsparaus betono porų ir kapiliarų struktūros (kurią iš dalies galima įvertinti poringumo rodikliu), ciklinio bandymo metu potencialiai vis giliau į bandinį skverbiasi nauji besilydančio ir skylančio reagento kiekiai. Tokiu atveju plečiasi reakcijos zona ir auga besivystantys slėgiai, kurie vysto deformacijas ir įtempius bei ardo ugniai

atsparios medžiagos struktūrą. Šie procesai vyksta modelinių bandymų metu ir eksploatuojant išklojas biokuro energetiniuose įrenginiuose. Pastebėta, kad esant ypač palankiai ugniai atsparaus betono sandarai ir struktūrai, kai modelinio bandymo metu veikiant kalio karbonatui (K_2CO_3) gali susidaryti paviršinio barjero sluoksnis, uždariantis poras ir kapiliarus, tokiu atveju kalio karbonatas skyla, putoja ir veržiasi ant bandinių paviršiaus net į jį neįsigerdamas. Teoriškai toks sluoksnis galėtų susidaryti ir ekstremaliomis eksploatacinėmis sąlygomis degant medžiagoms, kurios turi kalio ar natrio junginių.

3.19 pav. BQ serijos betono bandinių bendras vaizdas po 6 ciklų (a, b, c) ir skerspjūvio (d, e, f) vaizdas po 20 šarminio atsparumo bandymo ciklų:

a, d – betonas BQ2; b, e – BQ3; c, f – BQ4;

Fig. 3.19. General view of BQ series castable samples after 6 cycles (a, b, c) and view of cross sections (d, e, f) after 20 cycles of alkali resistance test:

a, d – castable BQ2; b, e – BQ3; c, f – BQ4;

BQ serijos betono atveju aukštoje temperatūroje paveiktam betonui kontaktuojant su kalio karbonatu susidaro nepralaidaus barjero sluoksnis. Tokiu atveju bandiniai po 20 ciklų išlieka praktiškai nepakitusios betono mikrostruktūros (3.19 pav. d, e, f).

3.20 pav. BQ serijos betono bandinių bendras (a, b, c) ir skerspjūvio (d, e, f) vaizdas po 1 šarminio atsparumo bandymo ciklo 1200 °C temperatūroje: a, d – betonas BQ2; b, e – BQ3; c, f – BQ4

Fig. 3.20. General (a, b, c) and cross section (d, e, f) view of BQ series castable samples after 1 cycle of alkali resistance test at 1200 °C temperature: a, d – castable BQ2; b, e – BQ3; c, f – BQ4

Kai BQ serijos betono šarminis atsparumas buvo tiriamas esant 1200 °C temperatūrai, pastebėta, kad visų sudėčių tokio betono bandiniai suskilo jau po pirmo ciklo (3.20 pav.). Po dviejų ciklų bandiniai visiškai suiro į gabalus. Tai reiškia, kad 1200 °C temperatūroje apsauginis barjeras įprastiniame betone su kvarcinio smėlio priedu nesusidaro. Šarminio lydalo skverbimasi į medžiagą galima paaiškinti įprastinio betono poringumo parametru pakitimu. Nustatyta (3.1 lentelė), kad keliant kaitinimo temperatūrą nuo 1100 °C iki 1200 °C atviras poringumas padidėja iki 8 % (siekia ~23–26 %).

Degant medienos kurui, katilo pakuros maksimali eksploatacijos temperatūra dažniausiai neviršija 1100 °C, todėl modifikuoti įprastiniai betonai su MKS priedu gali būti naudojami katilų išklojų įrengimui. Pastebėta, kad jie negali būti naudojami pakuros zonose, kuriose yra tiekiamas antrinis oras ir lokalinės temperatūros pasiekia 1200 °C temperatūrą bei gali susidaryti šarminis lydalas.

Katilų gamintojams rekomenduojama (Klinger *et al.* 2007) išdėstyti temperatūrinius jutiklius pakuroje taip, kad šie reaguotų į įrenginio zonų lokalinius temperatūrinius svyravimus, užtikrinandami eksploatacijos temperatūros stabilumą, kuris eliminuotų lydalo susidarymo galimybes.

3.3.2. Modifikuoto vidutinio cemento kiekio betono šarminis atsparumas

Vidutinio cemento kiekio betono savybės yra geresnės negu įprastinio betono, (aparta 3.2.2 poskyryje). Reikia taip pat pažymėti, kad ir atviras poringumas tokio tipo betonų yra mažesnis nei įprastinio betono (3.1 ir 3.2 lentelė).

Standartiniai modifikuoto betono su sumažintu cemento kiekiu šarminio atsparumo tyrimo rezultatai po 3 ciklų pateikti žemiau. Iš pateiktų pjūvių galime konstatuoti, jog nėra vizualiai pastebimų VCB serijos betono mikrostruktūros suirimo (po 3 ciklų) požymių (3.21 pav.).

Reikia pažymėti, kad visi VCB serijos betono bandiniai 1100 °C temperatūroje išlaikė 20 ciklų be ženklaus bandinių irimo.

Atlikus tolimesnius VCB serijos betono tyrimus 1200 °C temperatūroje, visų minėtų betonų bandiniai išlaikė 6 ciklus be jokių mikroįtrūkių kaip bandinių paviršiuje, taip ir jų pačios struktūros pjūvio vietose (3.22 pav.).

Gauti VCB serijos šarminio atsparumo tyrimo rezultatai rodo, kad visuose betono bandiniuose, nepriklausomai nuo Al_2O_3 / SiO_2 santykio šamoto užpilde, nėra K_2CO_3 skilimo produktų skverbimosi į medžiagų struktūrą nei po 1100 °C, nei po 1200 °C temperatūrų. Tai reiškia, kad bandinių paviršiuje susiformavęs apsauginis barjeras yra stabilus 1100 °C ir 1200 °C temperatūroje.

3.21 pav. VCB serijos betono bandinių bendras (a, b, c) ir skerspjūvio (d, e, f) vaizdas po 3 šarminio atsparumo bandymo ciklų 1100 °C temperatūroje:

a, d – betonas VCB2; b, e – VCB3; c, f – VCB4

Fig. 3.21. General view (a, b, c) and cross sections (d, e, f) of castable samples of the VCB series after 3 cycles of alkali resistance test at 1100 °C:

a, d – castable VCB2; b, e – VCB3; c, f – VCB4

3.22 pav. VCB serijos betono bandinių bendras (a, b, c) ir skerspjūvio (d, e, f) vaizdas po 6 ciklų šarminio atsparumo bandymo 1200 °C temperatūroje:

a, d – betonas VCB2; b, e – VCB3; c, f – VCB4

Fig. 3.22. General view (a, b, c) and surface sections (d, e, f) of castable samples of VCB series after 6 cycles of alkali resistance test at 1200 °C:

a, d – castable VCB2; b, e – VCB3; c, f – VCB4

3.4. Apsauginio barjero formavimosi ypatumai

Šiame skyriuje tiriami BQ3, BQ4, VCB3, VCB4 betonai pasižymintys didžiausiu terminiu atsparumu. Tai netaikytina betonams su BOS 125 šamoto užpildu (BQ2 ir VCB2 markių betonams).

Nustatyta tiriamų betonų cheminė sudėtis, kuri pateikta 3.4 lentelėje. Galima pastebėti, kad pateiktų betonų bandinių sekoje Al_2O_3 kiekis didėja nuo ~34 iki ~51 %, o $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ santykis – nuo 0,77 iki 1,26.

3.4 lentelė taip pat rodo, kad pateiktų tiriamųjų betonų pirmųjų 6-ų oksidų (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O ir Na_2O) sudėčių suma atitinka masės %: BQ3 – 97,07; BQ4 – 97,67; VCB3 – 97,77; VCB4 – 98,45. Tai būdinga ugniai atsparių betonų su šamoto užpildais cheminei sudėčiai, kuri iš esmės priskiriama aliumosilikatinėms medžiagoms. Reikia pastebėti, jog iš viso tiriamuose betonuose buvo identifikuoti 22 oksidai.

3.4 lentelė. Tiriamų betonų cheminė sudėtis, masės %

Table 3.4. Chemical composition of castables, % by weight

Eil. Nr.	Cheminė sudėtis, masės %	Betono sudėtis žymuo			
		BQ3	BQ4	VCB3	VCB4
1	Al ₂ O ₃	34,4681	41,4933	44,0847	51,0958
2	SiO ₂	44,5473	38,5851	46,0522	40,5176
3	CaO	11,2981	11,4190	4,6384	4,4641
4	Fe ₂ O ₃	5,7114	5,4012	1,9715	1,5794
5	K ₂ O	0,9162	0,6354	0,8052	0,5411
6	Na ₂ O	0,1261	0,1392	0,2140	0,2482
7	MgO	0,5110	0,4045	0,4056	0,2962
8	ZrO ₂	0,0382	0,0372	0,0328	0,0221
9	TiO ₂ *	1,3832	1,3820	0,9411	0,7690
10	SO ₃	0,2622	0,1520	0,1821	0,1192
11	PbO	0,1536	0,0099	0,1524	0,0063
12	WO ₃	0,0990	0,0850	0,0890	0,1010
13	CuO	0,0960	0,0071	0,1110	0,0055
14	Cr ₂ O ₃	0,0921	0,0380	0,0922	0,0200
15	P ₂ O ₅	0,0720	0,0660	0,1131	0,1120
16	MnO	0,0292	0,0240	0,0160	0,0130
17	SrO	0,0167	0,0174	0,0091	0,0091
18	Co ₂ O ₃	0,0150	0,0101	0,0110	0,0130
19	NiO	0,0144	0,0108	0,0048	0,0031
20	Ga ₂ O ₃	0,0072	0,0093	0,0078	0,0078
21	Rb ₂ O	0,0071	0,0041	0,0070	0,0049
22	Nb ₂ O ₅	0,0051	0,0050	0,0054	0,0042
1–6 oksidų suma		97,0672	97,6732	97,7660	98,4462
Visų oksidų suma		99,8692	99,9356	99,9464	99,9526
Kiti		0,1308	0,0644	0,0536	0,0474

Pastaba: * – mineraloginės sudėties tyrimams naudojama kaip etaloninė medžiaga.

Atliekant tolesnę korozijos tyrimų rezultatų analizę, apsiribota tik pirmųjų 9-ų oksidų paieška, o elementinės analizės atveju – Al, Si, Ca, K ir O. Tiriami paviršiuje susidariusio apsauginio barjero (paveikto ir nepaveikto kاليu) betono sluoksniai panaudojant tiglio metodu tirtus bandinius (2.3 pav.).

3.23 pav. Kontrolinio BQ3 betono po 3 terminių ciklų 1100 °C temperatūroje ir analogiško betono po 3 šarminio atsparumo ciklų, veikiant K₂CO₃, rentgenogramos su charakteringu mineralu atžymomis

Fig. 3.23. X-ray diffraction patterns with characteristic mineral marks of control BQ3 castable after 3 thermal cycles at 1100 °C and analogous castable after 3 cycles of alkali resistance under K₂CO₃

Kaip matyti iš XRD tyrimų rezultatų, pateiktų 3.23 paveiksle, kontrolinis (nepaveiktas) BQ3 betonas, kaip ir BQ4 (A priedas), yra sudarytas iš 10 mineralų, o analogiškai paveiktas betonas, susidaręs apsauginio barjero zonoje, savo sudėtyje turi papildomus 5 mineralus (korozijos produktus), kurie fiksuoti bandinio paviršiaus ~1 mm storio sluoksnyje (2.3 pav. b) po 3-jų šarminio atsparumo ciklų 1100 °C temperatūroje. Pavyzdžiui, mineralas *korundas* susideda iš Al ir O atomų, mineralai *kvarcas*, *kristobalitas* ir *tridimitas* – iš Si ir O atomų, *CA* – iš Ca, Al ir O atomų, *anortitas* ir *gelenitas* – iš Ca, Al, Si ir O atomų, *mulitas* – iš Al, Si ir O atomų, *maghemitas* – iš Fe ir O atomų ir anatazas – iš Ti ir O atomų.

Anortitas yra naujadaras, susidarantis $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ sistemos aukštoje temperatūroje (Traore *et al.* 2003). Jo susidarymą ugniai atspariuose betonuose su

kalcio aluminatiniu cementu skatina amorfinių SiO_2 mikrodulkių priedas (Goberis *et al.* 2001, Firoozjaei *et al.* 2010). Pastarasis buvo panaudotas BQ ir VCB serijos betonuose.

Koroziniai mineralai, susidarę apsauginiame berjere, savo sudėtyje turi kalį (3.23 pav. BQ3 paveikta). *Kalsilitas*, kubinis *leucitas* ir tetragoninis *leucitas* turi savo sudėtyje K, Al, Si ir O atomų. *Kalio silikatas* yra sudarytas iš K, Si ir O atomų, o *vadeitas* sudarytas iš K, Zr, Si ir O atomų. *Kalsilito* ir *leucito* formavimasis, veikiant šarminiam reagentui, yra būdingas aliumosilikatinėms medžiagoms, ir tai iliustruoja pirmajame skyriuje pateikta literatūros analizė bei 3.1 poskyrio tyrimo rezultatai.

Žinoma (Корнеев *et al.* 1991, Sodium and potassium silicates 2004), kad kalio silikato stiklas (luitas) susidaro $>1000^\circ\text{C}$ temperatūroje, reaguojant kalio karbonatui ir kvarciniam smėliui. Priklausomai nuo įvairių faktorių (stiklo aušinimo sąlygų ir kitų) stikle gali kristalizuotis ir kalio silikatai (Lu *et al.* 1983). Paveiktos medžiagos rentgenogramoje (3.23 pav.) palyginus su nepaveikto betono rentgenograma, stebimas šiek tiek didesnis amorfinės fazės „kalnas“ difrakcijos kampo intervale tarp 18 ir 38 laipsnių. Matyt, aliumosilikatiniame betone reaguojant kvarcui (kvarcinio smėlio priedas) ir kalio karbonatui, susidaro tam tikras kalio silikato stiklo fazės kiekis ir dalis kalio silikato kristalizuojasi.

Vidutinio cemento kiekio betone (3.24 pav.), pastebėta, jog kontrolinio VCB4 (kaip ir VCB3, A priedas) betono po degimo 1100°C temperatūroje sudėtyje yra 10 mineralų. Šiame betone, palyginus su BQ serijos betonais, *gelenitą* pakeičia *grositas*. Tai mineralai, esantys A40 (*gelenitas*) ir A70 (*grositas*) markės cementuose, atitinkamai panaudotuose BQ ir VCB serijų betonų bandiniuose. *Grositas* susideda iš Al, Ca ir O atomų. Paveikto VCB4 betono paviršiaus sluoksnyje (kaip ir VCB3) po 3-jų šarminio atsparumo ciklą susidaro tie patys, kaip ir paminėta anksčiau (3.23 pav.), mineralai (korozijos produktai) – *kalsilitas*, skirtingos kristalinės formos *leucitas*, *kalio silikatas* ir *vadeitas*.

Atlikti tyrimai rodo, kad 1100°C temperatūroje nepriklausomai nuo $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ santykio šamoto užpilde, įprastiniame ir vidutinio cemento kiekio betone su malto kvarcinio smėliu priedu dėl kalio ir betono komponentų reakcijos bandinių paviršiuje susidaro korozijos produktai. *Kalio silikatas* ir papildomas stiklo fazės kiekis susidaro dėl kalio ir kvarco (kvarcinio smėlio) reakcijos.

Ugniai atsparius betonus, o ypač su aliumosilikatiniais užpildais, SiO_2 mikrodulkėmis, kvarciniu smėliu, aliuminio oksido ir kitais modifikuojančiais priedais bei dviejų rūšių cementinėmis rišamosiomis medžiagomis, galima nagrinėti kaip porų ir kapiliarų sistemas. Tokiu požiūriu ugniai atsparūs betonai tampa panašūs į šamoto arba keramikines plytas. Šios poringos sistemos, pasižymi porų ir kapiliarų atitinkamu pasiskirstymu pagal diametrą, tekstūriniais defektais, struktūros anizotropija, jos netolygumu ir kitais ypatumais, (Mačiulaitis 1996;

Мачюлайтис 1997; Маčiulaitis *et al.* 2012). Šie aspektai yra svarbūs vertinant šarminio reagento prasiskverbimą į skirtingos rūšies betono struktūrą.

3.24 pav. Kontrolinio VCB4 betono po 3 terminių ciklų 1100 °C temperatūroje ir analogiško betono po 3 šarminio atsparumo ciklų, veikiant K₂CO₃, rentgenogramos su charakteringų mineralų atžymomis

Fig. 3.24. X-ray diffraction patterns with characteristic mineral marks of control VCB4 castable after 3 thermal cycles at 1100 °C and analogous castable after 3 cycles of alkali resistance under K₂CO₃

3.25 paveiksle pateiktas visų tirtų betonų, po 3 šarminio atsparumo ciklų 1100 °C temperatūroje, vizualus kalio pasiskirstymas, gautas EDS tyrimų pagalba (analizuojamas ~1500 μm storis medžiagos sluoksnis). Kaip matome, kalio koncentracija paviršiaus bandinio sluoksnyje, kuriame susiformavo apsauginis barjeras, yra pakankamai didelė. Zonoje žemiau barjero (toliau minima kaip likusi zona) kalio koncentracija yra akivaizdžiai sumažėjusi.

3.25 pav. Įvairių betonų kalio pasiskirstymas EDS žemėlapiuose po 3 šarminio atsparumo ciklų veikiant K_2CO_3 1100 °C temperatūroje: a) BQ3 betono paviršius; b) BQ4 betono paviršius; c) VCB3 betono paviršius; d) VCB4 betono paviršius

Fig. 3.25. Potassium distribution of various castables in EDS maps

after 3 cycles of alkali resistance with K_2CO_3 at 1100 °C: a) BQ3 castable surface; b) BQ4 castable surface; c) VCB3 castable surface; d) VCB4 castable surface

3.26–3.29 paveiksluose pateiktos tiriamų betonų po 3-jų šarmino atsparumo ciklų šlifų SEM paviršiaus nuotraukos (jose analizuojamas ~2500 μm storio medžiagos sluoksnis). Numeriais pažymėtos lokaliai vietos, kuriose buvo tirta elementinė (K, Al, Si, Ca O) visų aliumosilikatinių betonų, turinčių minėtų atomų, koncentracija. Kaip matyti iš 3.26–3.29 paveikslų pateiktų duomenų, visuose pažymėtuose plotuose matomi tik lokalių K, Al ir Si koncentracijų rezultatai masės procentais. Šie duomenys, kaip matyti iš žemiau pateiktos 3.5 lentelės, iš viso sudaro 100 % kartu su nustatytais Ca ir O kiekiais.

3.26 pav. BQ3 bandinio skerspjūvio SEM vaizdas po 3 šarminio atsparumo ciklų, veikiant K_2CO_3 ir 1100 °C temperatūrai, cheminių K, Al ir Si elementų (%) lokalus pasiskirstymas ugniai atspariame betone

Fig. 3.26. SEM image of BQ3 sample cross section after 3 alkali resistance cycles at K_2CO_3 and 1100 °C, local distribution of chemical elements K, Al and Si (%) in refractory castable

Analizuojant paminėtų paveikslų SEM nuotraukas, matoma, kad visi trys elementai (K, Al, Si) yra pasiskirstę netolygiai bandinio ~2500 μm storio betono paviršiaus sluoksnyje. Tuo galima paaiškinti ne tik barjero susidarymą, bet ir ugniai atsparaus betono mikrostruktūros ypatumus. Bendru atveju mikrostruktūros ypatumus apsprendžia panaudotų komponentų granulometrija ir cheminė sandara, naudojama cemento rūšis, modifikuojančių priedų savybės ir kt.

BQ3 betone po 3 šarminio atsparumo ciklų, veikiant K_2CO_3 ir 1100 °C temperatūrai, apsauginis barjeras susiformavo ~1300 μm storio betono paviršiaus sluoksnyje, kuriame K koncentracija yra didžiausia ir svyruoja 19,9 % – 39,7 % intervale (3.26 pav.). Likusioje zonoje žemiau barjero, K koncentracija yra gerokai mažesnė (7,8–13,6 %, taškai 15, 16, 17, 18).

3.27 pav. BQ4 bandinio skerspjūvio SEM vaizdas po 3 šarminio atsparumo ciklų, veikiant K_2CO_3 ir 1100 °C temperatūrai, cheminių K, Al ir Si elementų (%) lokalus pasiskirstymas ugniai atspariame betone

Fig. 3.27. SEM image of BQ4 sample cross section after 3 alkali resistance cycles at K_2CO_3 and 1100 °C, local distribution of chemical elements K, Al and Si (%) in refractory castable

Tai charakterizuoja apsauginio barjero netolygumą ir K jonų prasiskverbimo per susidariusį apsauginį barjerą potencialą. Reikia pažymėti, kad K jonai gali lengvai skverbtis per susisiekančias betono struktūroje stambias poras, mikrotrūkius ir kitus defektus (Li *et al.* 2017). BQ3 betono atveju, tai rodo nustatytos ~2000 μm gylio sluoksnyje didelės K koncentracijos porų zonose (>15 %, taškai 26, 27, 28). Tokie plotai stebimi ir BQ4 bei VCB3 betono struktūroje (3.27 ir 3.28 pav.). VCB4 betone apsauginis barjero storis yra mažiausias (~700 μm), didelių K koncentracijų (>10 %) likusioje zonoje šalia porų nepastebėta (3.29 pav.).

Tiriamų ugniai atsparių betonų poringą struktūrą, įskaitant jos diskretiškumą, objektyviai charakterizuoja ne tik K, bet ir elementų Al, Si, Ca ir O koncentracijų pasiskirstymas 100 procentų intervale.

3.28 pav. VCB3 bandinio skerspjūvio SEM vaizdas po 3 šarminio atsparumo ciklų, veikiant K_2CO_3 ir 1100 °C temperatūrai, cheminių K, Al ir Si elementų (%) lokalus pasiskirstymas ugniai atspariame betone

Fig. 3.28. SEM image of VCB3 sample cross section after 3 alkali resistance cycles at K_2CO_3 and 1100 °C, local distribution of chemical elements K, Al and Si (%) in refractory castable

Svarbi informacija pateikta 3.5 lentelėje apie apsauginio barjero ir likusios zonos įvardintas (K, Al, Si, Ca, O) cheminių elementų vidutines vertes, prilygintas 100 % po 3 ir 6 šarminio atsparumo ciklų BQ3, BQ4, VCB3 ir VCB4 betonams.

Kaip matyti iš minėtų rezultatų, elementinė K koncentracija BQ3 betono barjero zonoje po 3-jų šarminio atsparumo ciklų yra ~26 %, likusioje zonoje – ~17 %, o po 6-ių šarminio atsparumo ciklų barjero zonoje koncentracija išauga iki ~39 % ir likusioje zonoje iki 29 %.

3.29 pav. VCB4 bandinio skerspjūvio SEM vaizdas po 3 šarminio atsparumo ciklų, veikiant K_2CO_3 ir 1100 °C temperatūrai, cheminių K, Al ir Si elementų (%) lokalus pasiskirstymas ugniai atspariame betone

Fig. 3.29. SEM image of VCB4 sample cross section after 3 alkali resistance cycles at K_2CO_3 and 1100 °C, local distribution of chemical elements K, Al and Si (%) in refractory castable

Toks kitimas aiškiai rodo ne tik K koncentracijos augimą didėjant ciklų skaičiui, bet ir barjero storio padidėjimą (minimaliai nuo ~1300 μm iki ~2400 μm). Veikiant šarminiams ciklams, galima prognozuoti ir tolimesnį K jonų prasiskverbimą į gilesnius medžiagos sluoksnius bei barjero storio didėjimą.

Betonuose BQ4, VCB3 ir VCB4 apsauginio barjero storis po 6-ių šarminio atsparumo ciklų tai pat padidėjo, tačiau išliko zona, kurioje K koncentracija vis dar akivaizdžiai mažesnė negu apsauginiame barjere.

BQ4 betone barjero zonoje po 3-jų šarminio atsparumo ciklų K koncentracija ~23 %, o likusioje zonoje ~17 %, po 6-ių šarminio atsparumo ciklų barjero zonoje – ~37 %, o likusioje zonoje – ~20 %. Barjero storis padidėjo nuo ~1100 μm iki ~1250 μm.

3.5 lentelė. Pagrindinių cheminių elementų procentiniai vidurkiai skirtingose betono zonose po 3 ir 6 šarminio atsparumo ciklų veikiant K_2CO_3 1100 °C temperatūroje

Table 3.5. Percentage averages of the main chemical elements in different castable zones after 3 and 6 cycles of alkali resistance under K_2CO_3 at 1100 °C

Betonas	Ciklų skaičius	Zonos charakteristika	Cheminių elementų vidurkiai, %					Suma, %
			K	Al	Si	Ca	O	
BQ3	3	Barjero zona; ~1300 μm	25,9	9,0	10,0	5,8	49,3	100,0
		Likusi zona	16,9	12,2	12,9	6,9	51,1	100,0
	6	Barjero zona; ~2400 μm	39,2	8,0	3,1	1,3	48,4	100,0
		Likusi zona	28,9	9,9	9,5	4,6	47,1	100,0
BQ4	3	Barjero zona; ~1100 μm	22,6	16,7	11,2	1,8	47,7	100,0
		Likusi zona	16,7	15,7	14,2	5,2	48,2	100,0
	6	Barjero zona; ~1250 μm	37,1	4,1	5,0	1,6	52,2	100,0
		Likusi zona	19,9	17,6	13,1	4,1	45,3	100,0
VCB3	3	Barjero zona; ~1200 μm	25,7	12,3	11,8	1,5	48,7	100,0
		Likusi zona	10,2	14,2	17,4	2,0	56,2	100,0
	6	Barjero zona; ~1500 μm	24,3	13,7	9,2	1,7	51,1	100,0
		Likusi zona	16,9	15,2	15,1	2,4	50,4	100,0
VCB4	3	Barjero zona; ~700 μm	24,4	16,0	11,9	1,3	46,4	100,0
		Likusi zona	5,8	23,9	18,8	6,8	44,7	100,0
	6	Barjero zona; ~1500 μm	23,4	13,1	11,4	2,8	49,3	100,0
		Likusi zona	13,2	19,3	14,1	5,0	48,4	100,0

Tuo tarpu VCB3 betono atveju po 3 šarminio atsparumo ciklų K koncentracija barjero zonoje siekė ~26 %, o likusioje zonoje sumažėjo iki ~10 %. Po 6-ių šarminio atsparumo ciklų vidutinė K koncentracija barjero zonoje siekė ~24 % ir likusioje zonoje – ~17 %. Tai rodo mažesnę K koncentracijos gradientą ir tuo pačiu didesnę tokio betono prognozuojamą korozijos atsparumą palyginus su BQ serijos betonų atsparumu. Šiam betonui barjero storis padidėjo nuo ~1200 μm iki ~1500 μm .

Aptariant VCB4 betoną, po 3 šarminio atsparumo ciklų K koncentracija barjero zonoje siekė ~24 %, o likusioje zonoje – ~6 %. Po 6 šarminio atsparumo ciklų vidutinė K koncentracija barjero zonoje sudarė ~23 % ir likusioje zonoje –

~13 %. Mažiausias K jonų skverbimasis per apsauginį barjerą leidžia tvirtinti, jog minėto VCB4 betono korozijos atsparumas yra maksimalus.

3.6 lentelė. Paveiktos betono zonos po 3 šarminio atsparumo ciklą 1100 °C temperatūroje, rentgenografinių tyrimų rezultatų suvestinė, atliekant analizę „Match!“ programa pagal Rietveld metodą

Table 3.6. Summary of X-ray examination results of the affected castable after 3 cycles of alkali resistance at 1100 °C by “Match!“ program according to the Rietveld method

Tipas	Mineralas (kristalų singonijos)	Formulė	Betonai			
			BQ3	BQ4	VCB3	VCB4
Kiti mineralai	Korundas (Trigoninė)	Al_2O_3	4,0	6,4	9,7	13,9
	Kristobalitas (Tetragoninė)	SiO_2	1,9	1,8	2,5	3,1
	Tridimitas (Ortorombinė)	SiO_2	3,7	3,1	4,2	3,0
	Kvarcas (Trigoninė)	SiO_2	2,2	1,3	4,3	3,6
	CA (Monoklininė)	$CaAl_2O_4$	4,9	4,9	4,8	4,7
	Anortitas (Triklininė)	$CaAl_2Si_2O_8$	17,4	10,6	10,1	7,5
	Mulitas (Ortorombinė)	$Al_6Si_2O_{13}$	14,2	19,6	17,8	33,0
	Gelenitas (Tetragoninė)	$Al_2Ca_2SiO_7$	8,0	7,6	–	–
	Grositas (Monoklininė)	Al_4CaO_7	–	–	10,3	9,1
	Maghemitas (Tetragoninė)	Fe_2O_3	0,9	1,0	2,5	2,4
Korozijos produktai	Kalsilitas (Heksagoninė)	$KAlSiO_4$	10,6	7,3	7,7	4,3
	Leucitas (Kubinė)	$KAlSi_2O_6$	1,0	1,0	1,5	2,2
	Leucitas (Tetragoninė)	$KAlSi_2O_6$	7,7	7,4	5,7	5,6
	Kalio silikatas (Heksagoninė)	$K_2Si_4O_9$	19,8	24,6	17,2	5,7
	Vadeitas (Heksagoninė)	$K_2ZrSi_3O_9$	3,7	3,4	1,7	1,9
Betonų korozijos produktų suma, %			42,8	43,7	33,8	19,7
Visų mineralų suma, %			100,0	100,0	100,0	100,0
KRISTALINĖ FAZĖ, %			63,5	64,2	64,6	65,4
AMORFINĖ FAZĖ (stiklo), %			36,5	35,8	35,4	34,6
Abiejų fazių suma, %			100,0	100,0	100,0	100,0

Apibendrinant galima teigti, kad faktinės cheminių elementų koncentracijos lokaliose vietose neleidžia numatyti konkrečių susidarančių junginių, iš paminėtų elementų, ir tokių junginių fazių sudėties. Dėl šios priežasties buvo atlikta XRD duomenų po 3 šarminio atsparumo ciklą 1100 °C temperatūroje (3.23, 3.24 pav. ir 1, 2 pav., A priedas) analizė su „Match!“ programa, o skaičiavimai – pagal Rietveldo metodą.

Iš pateiktų 3.6 lentelėje duomenų matyti, kad visi paveikti betonai yra kristalinės ir amorfinės fazės. Pateikti rezultatai rodo, kad kristalinė fazė dominuoja prieš amorfinę. Taip kristalinė fazė BQ3 apsauginio barjero sluoksnyje sudaro 63,5 % prieš amorfinę fazę lygią 36,5 %, BQ4 betone kristalinės fazės yra

64,2 % – amorfinės fazės – 35,8 %, VCB3 betone kristalinės fazės yra 64,6 % – amorfinės fazės – 35,4 %, o VCB4 apsauginio barjero sluoksnyje kristalinė fazė sudaro 65,4 % prieš amorfinę fazę lygią 34,6 %. Rezultatai rodo, kad visuose tirtuose betonuose kristalinės ir amorfinės fazės kiekis, nustatytas apsauginio barjero sluoksnyje, skiriasi mažai (± 2 %). Tuo tarpu iš 3.6 lentelėje pateiktų duomenų identifikuota betonų korozijos produktų suma, kuri susidaro kristalinėje fazėje: tai mineralai *kalsilitas*, kubinis ir tetragoninis *leucitas*, *kalio silikatas* ir *vadeitas*. Nustatyta, kad betonų korozijos produktų suma po 3 šarminės korozijos ciklą BQ3 betone sudaro 42,8 %, BQ4 betone – 43,7 %, VCB3 betone – 33,8 % ir VCB4 betone – 19,7 %. Ir tai, nepriklausomai nuo apsauginio barjero susidarymo visuose betonuose, iš dalies leidžia prognozuoti tiriamųjų betonų atsparumą korozijai. Pagal šį rodiklį BQ tipo betonai yra mažiausiai atsparūs korozijai, VCB3 betonai yra vidutinio korozijos atsparumo, VCB4 yra atspariausi korozijai.

Remiantis gautais tyrimo rezultatais, galima teigti, kad kvarcinio smėlio priedas turi įtakos apsauginio barjero formavimuisi šamoto betonuose skatinant amorfinės fazės (stiklo) susidarymą. Galima manyti, kad aukštoje temperatūroje ne tik stiklo lydalas, bet ir augantys kristaliniai korozijos produktai uždaro betone dominuojančias poras ir kapiliarus. Galbūt taip yra formuojama apsauginio barjero zona. Barjero mineraloginė sudėtis priklauso nuo betono rūšies ir nustatyta, kad korozijos produktų, kurie susidaro kristalinėje fazėje, kiekis yra didžiausias BQ serijos, mažiausias VCB serijos betonuose. Barjeras yra diskretus ir, didėjant šarminių ciklų skaičiui, didėja ne tik jo storis, bet vyksta ir K prasiskverbimas į medžiagos struktūrą. Barjero storiui ir K prasiskverbimo potencialui įtakos turi ugniai atsparūs betono mikrostruktūros ypatumai. Mažiausias K prasiskverbimas į medžiagos struktūrą nustatytas VCB4 betone, kuris pasižymi tankiausia struktūra, mažiausiu poringumu ir didžiausiu terminiu atsparumu (mažiausia destrukcija veikiant terminiams smūgiams).

Atliekant 20 šarminio atsparumo ciklą, nepastebėtas kalio prasiskverbimas per apsauginį barjerą. Taip pat nepastebėtas ir kritinis poveikis visų betono bandinių būklei.

Nustatyti barjero formavimosi ypatumai leidžia prognozuoti, kad iš visų tirtų betonų atspariausias šarminei korozijai yra VCB4. Taip pat reikia pažymėti, kad kalio prasiskverbimas stebimas betono matricoje, jo difuzija į užpildus po 6-ų šarminių ciklų yra minimali. Tai rodo, kad turėtų būti numatyti tyrimai matricos atsparumo šarminio prasiskverbimo padidinimui.

Darbe nustatyti atsparesnio šarminei korozijai barjero formavimosi šamotiniuose betonuose, cikliška veikiant K_2CO_3 ir aukštai temperatūrai, ypatumai: barjero zonoje kalis skverbiasi vis gilyn su kiekvienu ciklu; barjero zona sudaryta iš kristalinės ir amorfinės (stiklo) fazės; kalio naujadarų (korozijos produktų) kiekis vis didėja su kiekvienu ciklu. Tai yra pagrindiniai korozijos

intensyvumo prognozavimo kriterijai (tiek absoliuti suma %, tiek jos kiekio augimas su ciklais). Visa tai leidžia vertinti ir barjero stabilumą 1100 °C temperatūroje veikiant šarminiams korozijos ciklams.

3.5. Trečiojo skyriaus išvados

1. Rentgenografiniai šamoto užpildų tyrimai parodė, kad cikliškai veikiant K_2CO_3 , jau po 5 val. degimo 1100 °C ir 1200 °C temperatūroje, bandiniuose susidaro šarminės korozijos produktai – leucitas ir kalsilitas. Korozijos produktų susidarymo reakcijose dalyvauja šamote esantys mineralai: mulitas, kvarcas, tridimitas ir korundas (jų smailių intensyvumai mažėja); prailginant temperatūrinio apdorojimo 1100 °C arba 1200 °C temperatūroje mišinių laiką iki 15 val., kalsilito kiekis sumažėja (nes šis mineralas nėra stabilus) ir formuojasi didesnis termodinamiškai stabilaus leucito kiekis.
2. Nustatyta, kad naudojant didesnio Al_2O_3 / SiO_2 santykio (0,89) šamoto užpildą, įprastinio ir vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus šamotinio betono eksploatacinės charakteristikos 1100 °C temperatūroje yra geresnės palyginus su betonais, kuriuose Al_2O_3 / SiO_2 santykis yra mažesnis (0,68 ir 0,44):
 - įprastinis betonas po degimo 1100 °C temperatūros charakterizuojamas ~9 % mažesniu atviru poringumu (siekia ~22 %), ~7 % didesniu tankiu (2120 kg/m³), ~38 % didesniu gniuždymo stipriu (67 MPa) ir apie du kartus didesniu terminiu atsparumu (17–20 ciklų).
 - panaši tendencija stebima vidutinio cemento kiekio betone: atviras poringumas po jo išdegimo 1100 °C temperatūroje sumažėjo ~7 % ir siekė ~19 %, tankis padidėjo ~6 % (2210 kg/m³), gniuždymo stipris – ~78 % (126 MPa), ~(20–50) % taip pat padidėjo terminis atsparumas (29 ciklai).
3. Nustatyta, kad 2,5 % kvarcinio smėlio priedas dėl polimorfinių pokyčių aukštoje temperatūroje neturi kritinio poveikio įprastinio betono, modifikuoto SiO_2 mikrodulkėmis, terminiam atsparumui. Šio parametro mažėjimas siekia tik ~10–15 %, priklausomai nuo panaudoto šamoto rūšies.
4. Vertinant ultragarso impulso greičio pokytį betono bandiniuose, nustatyta, kad 1 % metalinės fibros priedo, dėl armavimo efekto, sumažina vidutinio cemento kiekio betonų (kuriuose Al_2O_3 / SiO_2

santykis šamoto užpilde siekia 0,68 ir 0,89) destrukciją, kai cikliška kaitinami ir aušinami betono bandiniai.

5. Nustatytas malto kvarcinio smėlio priedo poveikis ugniai atsparių šamotinių betonų šarminiam atsparumui:
 - 1100 °C priedas turi įtakos blokuojančio kalio skverbimuisi apsauginio barjero formavimuisi betono bandinių paviršiuje, nepriklausomai nuo betono tipo ir naudojamo šamoto užpildo rūšies;
 - apsauginio barjero storis po 3 šarminių ciklų, priklauso nuo betono rūšies, siekia ~700 – ~1300 μm;
 - šarminis atsparumas siekia ne mažiau 20 ciklų.
6. Rentgenografinė analizė parodė, kad apsauginiame barjere po 3 šarminių ciklų padidėja amorfinės fazės kiekis ir identifikuojami šie kristalinės būsenos šarminės korozijos produktai: kalsilitas, kubinis leucitas, tetragoninis leucitas, kalio silikatas ir vadeitas. Tikėtina, kad kalio silikatas ir papildomas amorfinės fazės kiekis susidaro dėl kalio ir kvarco (kvarcinis smėlis) reakcijos.
7. EDS ir SEM tyrimai parodė, kad apsauginis barjeras yra diskretus (netolygus pagal elementinę sudėtį). Didėjant šarminių ciklų skaičiui, didėja ne tik jo storis, bet vyksta ir K prasiskverbimas į gilesnius medžiagos sluoksnius. Po 6 šarminio atsparumo ciklų vidutinė kalio koncentracija įprastinio betono apsauginiame barjere siekia ~38 %, vidutinio cemento betonų serijoje ~24 %. Kalio prasiskverbimas stebimas šamotiniame betone, o jo difuzija į šamoto užpildus, palyginus su matrica, yra minimali.
8. Nustatyta, kad 1200 °C temperatūroje apsauginis barjeras įprastiniame betone su kvarcinio smėlio priedu nesusidaro, todėl tokio betono šarminis atsparumas siekia tik 2 ciklus. Šarminio lydalo skverbimąsi į medžiagą galima paaiškinti poringumo parametru pakitimu. Nustatyta, kad keliant kaitinimo temperatūrą nuo 1100 °C iki 1200 °C atviras poringumas padidėja nuo ~(22–24) % iki ~(23–26) %.
9. Vidutinio cemento kiekio betono atviras poringumas 1200 °C siekia apie ~21 %. Pastebėta, jog esant tokiam medžiagos poringumui, apsauginis barjeras, susidaręs vidutinio cemento kiekio betone, yra stabilus 1200 °C temperatūroje, o betono šarminis atsparumas ne mažesnis nei 5 ciklai.
10. Parinkta vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su šamoto užpildu, kuriame $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ santykis siekia 0,89, sudėtis gali būti naudojama kieto biokuro šiluminių įrenginių išklojose. Betonai yra atsparūs šarminių junginių poveikiui (siekia ne mažiau nei 20 ciklų) ir

pasižymi šiomis eksploatacinėmis charakteristikomis išdegus 1100 °C temperatūroje: gniuždymo stipriu – ~130 MPa (1100 °C); tankiu – ~2200 kg/m³ (1100 °C); susitraukimu – 0,3 % (1100 °C); terminiu atsparumu – ~30 ciklų ir panaudojimo temperatūra – ~1450 °C.

Bendrosios išvados

1. Šarminio atsparumo, šamoto užpildų tyrimai parodė, kad cikliškai veikiant K_2CO_3 1100 °C ir 1200 °C degimo temperatūrose, nepriklausomai nuo to, koks yra realus Al_2O_3 / SiO_2 santykis (0,44; 0,68; 0,89) šamoto užpilde, jie nėra atsparūs šarminei korozijai.
2. Nustatyta, kad naudojant didesnio Al_2O_3 / SiO_2 santykio (0,89) šamoto užpildą, įprastinio ir vidutinio cemento kiekio ugniai atspaus šamotinio betono eksploatacinės charakteristikos 1100 °C temperatūroje yra geresnės palyginus su betonais, kuriuose Al_2O_3 / SiO_2 santykis yra mažesnis (0,68 ir 0,44). Betonai su tokio užpildo santykiu charakterizuojami mažesniu atviru poringumu, didesniu tankiu, gniuždymo stipriu ir terminiu atsparumu.
3. Nustatyta, kad 1100 °C temperatūroje malto kvarcinio smėlio priedas turi įtakos apsauginio barjero formavimuisi betono bandinių paviršiuje, nepriklausomai nuo betono tipo ir šamoto užpildo rūšies. Dėl to įprastinio ir vidutinio cemento kiekio ugniai atsparių betonų, šarminis atsparumas siekia ne mažiau 20 ciklų.
4. Nustatyta, kad apsauginiame barjere po 3 šarminių ciklų, palyginus su nepaveiktų betonų, padidėja amorfinės fazės kiekis ir identifikuojami šie kristalinės būsenos šarminės korozijos produktai: kalsilitas, kubinis leucitas, tetragoninis leucitas, kalio silikatas ir vadeitas. Galimai

kristaliniai ir amorfiniai reakcijos produktai užpildo medžiagos poras ir kapiliarus, kartu formuojant apsauginį sluoksnį ir apsunkinant kalio prasiskverbimą į gilesnius medžiagos sluoksnius.

5. Identifikuoti atsparesnio šarminei korozijai barjero formavimosi šamotiniuose betonuose, cikliškai veikiant K_2CO_3 ir aukštai temperatūrai, ypatumai: barjero zonoje kalis skverbiasi vis gilyn su kiekvienu ciklu; barjero zona sudaryta iš kristalinės ir amorfinės (stiklo) fazės; kalio naujadarų (korozijos produktų) kiekis vis didėja su kiekvienu ciklu. Tai yra pagrindiniai korozijos intensyvumo prognozavimo kriterijai (tiek absoliuti suma %, tiek jos kiekio augimas su ciklais). Visa tai, leidžia vertinti ir barjero stabilumą 1100 °C temperatūroje veikiant šarminiams korozijos ciklams.
6. Nustatyta, kad 1200 °C temperatūroje apsauginis barjeras įprastiniame betone su kvarcinio smėlio priedu nėra stabilus. Vidutinio cemento kiekio betone jis susidaro ir yra stabilus 1100 ir 1200 °C temperatūroje. Šarminio lydalo skverbimasi į medžiagą galima paaiškinti poringumo parametrų pakitimu. Įprastiniame betone, keliant kaitinimo temperatūrą nuo 1100 °C iki 1200 °C atviras poringumas padidėja nuo ~(22–24) % iki ~(23–26) %, o vidutinio cemento kiekio betone atviras poringumas 1200 °C yra mažesnis ir siekia apie ~21 %.

Literatūra ir šaltiniai

Aksel, C. 2003. The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials. *Ceramics International* 29 (2): 183–188.

Alibasic, E.; Oldin, J.; Kannabiran, S.; Yiakoumi, A. 2014. Design of castables and their relevance to alkali resistance applications. *57th International Colloquium on Refractories, Eurogress, 24–25 September, Eurocongress. Aachen* 67–69.

Amour, H.; Schiferl, D.; Denner, W.; Schulz, H.; Holzapfel, W. B. 1978. High-pressure single-crystal structure determinations for ruby up to 90 kbar using an automatic diffractometer. *Journal of Applied Physics* 49: 4411–4416.

Antonovič, V.; Goberis, S.; Pundienė, I.; Stonys, R. 2006. A new generation of deflocculants and microsilica used to modify the properties of a conventional refractory castable based on a chamotte filler, *Refractories and industrial ceramics* 47 (3): 178–182.

Antonovič, V.; Kerienė, J.; Stonys, R.; Boris, R.; Škamat, J. 2015. Study of the structure and phase composition of the refractory comprising the lining of a boiler operating on solid biofuel, *Refractories and Industrial Ceramics. New York: Springer International Publishing* 56 (2): 188–193.

Antonovič, V.; Pundienė, I.; Stonys, R.; Čėsniienė, J.; Kerienė, J. 2010 b. A review of the possible applications of nanotechnology in refractory concrete. *Journal of civil engineering and management* 16 (4): 595–602.

Antonovič, V.; Pundienė, I.; Stonys, R.; Pyrenkin, O. 2010 a. Study of the effect of type of high-alumina cement on the properties of heat-resistant concrete with a composite deflocculant. *Refractories and Industrial Ceramics* 51 (4): 279–282.

Antonovič, V.; Stonys, R. 2019. Biokuro katilų konstrukcijų, pagamintų iš ugniai atsparių medžiagų, naudojimo ypatumai. *Šiluminė technika* 1 (75): 20–21.

ASTM C 454–83:2007 *Standard practice for disintegration of carbon refractories by alkali*. American Technical Standard, 2007.

Balandis, A.; Kantautas, A.; Leskauskas, B.; Vaickelionis, G.; Valančius, Z. 2006. *Chemijos inžinerija*. I knyga 476 p.

Balandis, A.; Leskauskas, B.; Šinkūnas, S.; Vaickelionis, G.; Valančius, Z. 2007. *Chemijos inžinerija*. II knyga 536 p.

Balzar, D.; Ledbetter, H. 1993. Crystal structure and compressibility of 3:2 mullite. *American Mineralogist* 78: 1192–1196.

Barkauskas, V.; Stankevičius, V. 1997. *Pastatų atitvarų šiluminė fizika*. Kaunas 298 p.

Baspinar, M.; Serhat, K. F. 2009. Optimization of the corrosion behavior of mullite refractories against alkali vapor via ZrSiO_4 addition to the binder phase. *Ceramics – Silikaty* 53 (4): 242–249.

Bennet, J. P.; Kwong, K. S.; Oxnard, R. T. 2001. An evaluation of industrial practices for the use reuse–recycling of spent refractory materials. *Unitecr 2001* 5 p.

Bennett, J. P.; Kwong, K. S. 2003. Microstructural evaluation of slagging gasifier refractories. *Proceedings of Unitecr 2003* 21A–05.

Bier, T. A.; Parr, C. 1996. Admixtures with calcium aluminate cement and CAC based castables. Lafarge calcium aluminates. *Technical paper. Reference F 10/96. 28th Annual Ceramic Society Symposium* 9 p.

Bjorn, M.; Bjorn, S. 2015. The Use of Microsilica in Refractory Castables. *Elkem ASA Materials, P.O. Box 8126 Vaagsbygd*. Kristiansand, Norway N–4602.

Boris, R. 2016. *Vidutinio cemento kiekio ugniai atsparaus betono su klinkeriniu užpildu struktūros ir savybių tyrimai*. Daktaro disertacija. Vilnius: Technika 104 p.

Brachhold, N.; Aneziris, C. G. 2017. Alkali Corrosion–Resistant heat insulation materials. *Refractories worldforum* 9 (1): 69–73.

Brunk, F. 2001. Silica refractories. *CN Refractories, Spesial Issues* 5: 27–30.

Büchel, G.; Buhr, A.; Gierisch, D.; Racher, R. P. 2005. Alkali – and calcium hexaaluminate of dense CO – resistance Bonite, 48 *International Colloquium on Refractories Proceedings* 208–214.

Butzbach, K. 2019. Hasle have a long tradition for producing highly alkali resistant refractory castables. *Hasle Refractories* 1 p.

Caprio, J. A.; Wolfe, H. E. 1982. Refractories for hazardous waste incineration – an overview. *National Waste Proceeding Conference, American Society of Mechanical Engineers* 139–159.

Carlborg, M.; Boström, D.; Öhman, M.; Backman, R. 2013. Reactions between ash and ceramic lining in entrained flow gasification of wood – exposure studies and thermodynamic considerations. *21st European Biomass Conference and Exhibition* 446–449.

Čekanavičius, V.; Murauskas, G. 2004. *Statistika ir jos taikymai. II knyga*. Vilnius: TEV 272 p.

Cellai, D.; Gesing, T. M.; Wruck, B.; Carpenter, M. A. 1999. X-ray study of the trigonal–hexagonal phase transition in metamorphickalsilite. *American Mineralogist* 84: 1950–1955.

Da Luz, A. P.; Braulio, M. A. L.; Pandolfelli, V. C. 2015. *Refractory castable engineering*. FIRE Compendium Series. Baden–Baden: Göller Verlag GmbH 733 p.

Denisov, D. E.; Popova, M. E.; Maksimov, M. V. 2008. Deflocculated refractory concretes with a high cement content. *Refractories and Industrial Ceramics* 49 (1): 48–52.

Deutsche Gesellschaft Feuerfest–und Schornsteinbau. 2005. *Refractory engineering: materials, design, construction*. Publisher Essen Vulkan, Germany 456 p.

Deutsche Gesellschaft Feuerfest–und Schornsteinbau. 2016. *Refractory Engineering: materials, design, construction. 3st completely revised edition*. Published by Vulkan Verlag 670 p.

Didier–Werke, A. G. 1989. *Feuerfeste Werkstoffe und ihre Merktale* 103 p.

Dominguez, I. R.; Gómez–Millán, J.; Alvarez, M.; Aza De, S.; Contreras. L.; Aza De, A. H. 2010. Build–up formation and corrosion of monolithic refractories in cement kiln preheaters. *Journal of the European Ceramic Society* 30: 1879–1885.

Dove, M. T.; Cool, T.; Putnis, A.; Palmer, D. C.; Salje, E. K. H.; Winkler, B. 1993. On the role of Al–Si ordering in the cubic–tetragonal phase transition of leucite. *American Mineralogist* 78: 486–492.

El–Meliegy, E.; Van Noort, R. 2012. *Glasses and glass ceramics for medical applications*. Springer Science+Business Media 244 p.

EN ISO 1893:2009 Refractory products – determination of refractoriness under load – differential method with rising temperature. *International Standard Organization, 2009* 18 p.

Fard, F. G.; Talimian, A. 2014. Improving Corrosion Behaviour of Magnesia–Chrome Refractories by Addition of Nanoparticles. *Refractories World Forum* 6 (2): 93–98.

Firoozjaei, E. A.; Saidi, A.; Monshi, A.; Koshy, P. 2010. The effect of microsilica and refractory cement content on the properties of andalusite based Low Cement Castables used in aluminum casthouse. *Ceramica* 56 (340): 411–421.

Fischer, U.; Aneziris, C. G.; Schlegel, E. 2008. Corrosion problems of refractories due to the use of secondary fuels. *Refractories Manual* 28–33.

- Geith, M.; Majcenovic, C.; Wiry, A. 2001. Special impregnation of alumina bricks to increase the alkali resistance. *Vienna, Austria: RHI Refractories* 54 (11): 638–645.
- Goberis, S. 2003. Thermal stability of unshaped refractory materials. *Refractories and Industrial Ceramics* 44 (62): 427–430.
- Goberis, S.; Antonovič, V. 2004. Improving the structure and properties of a refractory castable containing porous chamotte fillers, *Refractories and industrial ceramics* 45 (6): 446–449.
- Goberis, S.; Antonovič, V. 2007. *Kaitrai atsparūs šamotbetonai*: Monografija. Vilnius: Technika 360 p.
- Goodwin, D. W.; Lindop, A. J. 1970. The crystal structure of $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. *Acta Crystallographica, Section B* 26: 1230–1235.
- Goswami, G.; Sanu, P.; Panigrahy, P. K. 2015. Estimation of thermal expansion of silica refractory based on its mineralogy, *Interceram 64, Refractories Manual II* 174–176.
- Greaves, C. 1983. A powder neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Journal of Solid State Chemistry* 49: 325–333.
- Hayashi, T.; Shibuno, M. 1979. *Shingawa Technical Report* 23 (11).
- Hirose, T.; Kihara, K.; Okuno, M.; Fujinami, S.; Shinoda K. 2005. X-ray, DTA and Raman studies of monoclinic tridymite and its high-temperature orthorhombic modification with varying temperature. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* 100: 55–69.
- Hoerkner, W.; Mueller–Buschbaum, H.; 1976. Zur Kristallstruktur von $\text{Ca Al}_2\text{O}_4$. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 38: 983–984.
- Jacob–Lopes, E.; Zepka, L. Q. 2017. *Frontiers in bioenergy and biofuels*. Printed in Croatia. 511 p.
- Jacobson, N. S.; Fox, D. S.; Opila, E. J. 1998. High temperature oxidation of ceramic matrix composites. *Journal of pure and applied chemistry* 70: 493–500.
- Jansenboiler.com. 2020. <http://jansenboiler.com/project-capabilities/biomass-boiler-upgrades> [Žiūrėta 2020–01–17] 1 p.
- Jefimovas, A. 2015. *Statybinės medienos pirolizinis anglėjimas*. Daktaro disertacija. Vilnius: Technika 111 p.
- Jenkins, B. M.; Baxter, L. L.; Miles Jr. T. R.; Miles, T.R. 1998. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology* 54: 17–46.
- Jesse, J.; Brown, Jr. 1995. *Phase Diagrams in Advanced Ceramics. The Use of Phase Diagrams to Predict Alkali Oxide Corrosion of Ceramics* 237 p.
- Kerienė, J. 2014. *Chemija*. Vilnius: Technika 363 p.
- Khlystov, A.; Konnov, M.; Shirokov, V. 2017. Resource and energy saving technologies of refractory linings of thermal units, *MATEC Web of Conferences* 106: (06011) 1–7.
- Kihara, K. 1990. An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure. *European Journal of Mineralogy* 2: 63–77.

- Klinger, W.; Weber, W.; Zimmermann, H. 2007. Application concepts of shaped and unshaped refractories for combustion plants, *Proceedings of Unitecr* 440–443.
- Kobayashi, W. T.; Paulo, S.; Da Silva, E. L.; Carlos, S.; Paskocimas, C. A. 2003. Method for producing corrosion resistant refractories. *United States Patent*. No.: US 6,667,074 B2.
- Lee, W. E.; Zhang, S. 1999. Melt corrosion of oxide and oxide–carbon refractories, *Journal International Materials Reviews* 44 (3):77–104.
- Leupold, H.; Santowski, K.; Wieland, K. 1984. Improvement of Resistance to Alkali Attack of Refractory Materials of the $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ System for temperatures up to 1300 °C in Rotary Cement Kilns. *Interceram* 33: 29–32.
- Li, N.; Vainio, E.; Hupa, L.; Hupa, M.; Zabetta, E. C. 2017. High–Temperature Corrosion of Refractory Materials in Biomass and Waste Combustion: Method Development and Tests with Alumina Refractory Exposed to a $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--KCl}$ Mixture. *American Chemical Society, Energy Fuels* 31 (9): 10046–10054.
- Lietuvos energetikos asociacijos ataskaita. 2013. Biokuro potencialo Lietuvoje įvertinimas, biokuro kainų prognozė, biokuro panaudojimo socialinės naudos įvertinimas ir biokuro panaudojimo plėtrai reikalingų valstybės intervencijų pasiūlymai. *Lietuvos agrarinių ir miškų mokslų centras ir Aleksandro Stulginskio universitetas*. Prieiga per internetą: http://www.biokuras.lt/uploads/new_assigned_files/str.pdf [Žiūrėta 2019–09–16] 12 p.
- Lietuvos Respublikos atsinaujinančių išteklių energetikos įstatymas, Nr. XI–1375, (Žin., 2011, Nr. 62–2936), Valstybės žinios, 2020–05–31. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.398874> [Žiūrėta 2017–10–13] 64 p.
- Liukaitis, J.; Kleveckas, T. 2006. Medžiagų tyrimo pagrindai. Kaunas: Technologija. 76 p.
- Loison, L.; Tonnesen, T.; Telle, R.; Bilbao, E.; Poirier, J.; To, E. 2017. Corrosion resistance of hibonite based low cement castable against biomass slag, *Proceedings of Unitecr*. 418–421.
- Lou, V. L. K.; Heuer, A. H. 1990. Graphical displays of the thermodynamics of high temperature gas–solid reactions and their applications, in high temperature corrosion of technical ceramics, edited by R. J. Fordham. *Elsevier Applied Science* 33–52.
- LST EN 196–6:1996 *Cementas. bandymo metodai. 6 dalis. smulkumo nustatymas*. Vilnius, 1996 6 p.
- LST EN ISO 10545–3:2000 *Keraminės plytelės. 3 dalis. Vandens įmirkio, tariamojo poringumo, tariamojo santykinio tankio ir tankio nustatymas*. Vilnius, 2000 6 p.
- LST EN ISO 1927–2:2013 *Monolitiniai (neforminiai) ugniai atsparūs gaminiai. 2 dalis. Ėminių ėmimas bandymams*. Vilnius, 2013.
- LST EN ISO 1927–3:2013 *Monolitiniai (neforminiai) ugniai atsparūs gaminiai. 3 dalis. Gautų medžiagų apibūdinimas*. Vilnius, 2013.
- LST EN ISO 1927–4:2013 *Monolitiniai (neforminiai) ugniai atsparūs gaminiai. 4 dalis. Kaitrai atsparaus betono konsistencijos nustatymas*. Vilnius, 2013.

- LST EN ISO 1927–5:2013 *Monolitiniai (neforminiai) ugniai atsparūs gaminiai. 5 dalis. Bandinių paruošimas ir apdorojimas*. Vilnius, 2013.
- LST EN ISO 1927–6:2013 *Monolitiniai (neforminiai) ugniai atsparūs gaminiai. 6 dalis. Fizikinių savybių matavimas*. Vilnius, 2013.
- LST EN ISO 1927–7:2013 *Monolitiniai (neforminiai) ugniai atsparūs gaminiai. 7 dalis. Suformuotų elementų bandymai*. Vilnius, 2013.
- LST EN ISO 1927–8:2013 *Monolitiniai (neforminiai) ugniai atsparūs gaminiai. 8 dalis. Papildomųjų savybių nustatymas*. Vilnius, 2013.
- Luis, A. M. S.; Elson, L.; Jose, A. V. 1990. Potassium Vapor Attack in Refractories of the Alumina–Silica System. *Journal of the American Ceramic Society* 73 (5): 1413–1416.
- Mačiulaitis, R. 1996. *Fasadinės keramikos atsparumas šalčiui ir ilgaamžiškumas*. Vilnius: Technika. 132 p.
- Mačiulaitis, R.; Malaiškienė, J. 2012. *Statybinės keramikos charakteristikų ir technologinių parametrų reguliavimo galimybės*: Monografija. Vilnius: Technika 184 p.
- Martinėnas, B. 2004. *Eksperimento duomenų statistinė analizė*. Vilnius: Technika 101 p.
- Martinovic, S.; Majstrovic, J.; Vidojkovic, V.; Volkov–Husovic, T. 2009. Preparation and properties of low cement castable sintered at different temperatures #. *Processing and Application of Ceramics* 3 (4): 191–196.
- Maruyama, S.; Tsuda, H.; Motoki, E. 2011. Recycling technology of used refractories. *Proceedings of Unitecr 2011* 4 p.
- Medri, V.; Fabbri, S.; Ruffini, A.; Dedeczek, J.; Vaccari, A. 2011. SiC–based refractory paints prepared with alkali aluminosilicate binders, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (12): 2155–2165.
- Narita, K.; Onoye, T.; Satoh, Y.; Miyamoto, M.; Taniguchi, K.; Kamatani, S.; Sato, T.; Fukihara, S. 1981. Effects of Alkalies and Zinc on the Wear of Blast Furnace Refractories and the Tuyere Displacement. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 36: 733–740.
- Nishikawa, A. 1984. *Technology of monolithic refractories*. Japan: Japan by Toppan Printing Company, Ltd 598 p.
- Niyogi, S. K.; Das, A. C. 1994. Prediction of thermal shock behavior of castable refractories by sonic measurements. *Refractories* 43: (6) 453–457.
- Novošinskas, H. 2012. *Inžinerinių technologijų projektavimas*. Mokomoji knyga. Akademija 117 p.
- Palmer, D. C.; Dove, M. T.; Ibberson, R. M.; Powell, B. M. 1997. Structural behavior, crystal chemistry and phase transitions in substituted leucites: High–resolution neutron powder diffraction studies sample. *American Mineralogist* 82: 16–29.
- Parr, C.; Simonin, F.; Touzo, B.; Wohrmeyer, C.; Valdelievre, B.; Namba, A. 2004. The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castable.

Kerneos Aluminate Technologies. Technical Paper. Reference TP-GB-RE-LAF-043 1–17 p.

Peacor, D. R. 1973. High-temperature single-crystal study of the cristobalite inversion. *Zeitschrift für Kristallographie* 138: 274–298.

Perkoa, J.; Zarzuelab, R.; Garcia-Lodeiroc, I.; Blanco-Varelac M. T.; Mosquerab, M. J.; Seemannd, T.; Yua, L. 2020. The importance of physical parameters for the penetration depth of impregnation products into cementitious materials: Modelling and experimental study. *Construction and Building Materials* 257: 1–11.

Pitac, N. V.; Shapalov, V. S.; Azarenkova, L. E.; Privalova, N.; G. 1991. Influence of carbon monoxide and its decomposition catalysts on the destruction of blast-Furnace aluminosilicate refractories, Plenum Publishing Corporation 32: 578–584. Translated from *Ogneupory* 11: 18–22.

Poirier, J. 2019. Corrosion of SiC refractories by molten salts, fundamental aspects and industrial applications: Incineration and aluminium industry. Chemht CNRS-UPR3079, University of Orleans, 1D Avenue de la recherche Scientifique, Orleans. *International Colloquium on Refractories 2019 – Supplier Industries enabling Refractories*. 45071 Fr. 62nd.

Poirier, J.; Bouchetou, M. L.; Qafssaoui, F.; Ildefonse, J.; P. 2008. Analysis and interpretation of refractories microstructures in studies of corrosion mechanisms by liquid oxides. *Journal of the European Ceramic society* 28 (8): 1557–1568.

Poirier, J.; Gaubil, M.; Rigaud, M. 2017. *Corrosion of Refractories – The Impact of Corrosion*. FIRE Compendium Series 2C 440 p.

Poirier, J.; Rigaud, M. 2017. *Corrosion of Refractories – Testing and Characterization Methods*. FIRE Compendium Series 2B 280 p.

Poirier, J.; Rigaud, M. 2017. *Corrosion of Refractories: The Fundamentals*. FIRE Compendium Series 2A 454 p.

Prigent, P.; Bouchetou, M. L.; Poirier, J. 2011. Andalusite: An amazing refractory raw material with excellent corrosion resistance to sodium vapours. *Ceramics International* 37 (7): 2287–2296.

Pundienė, I.; Antonovič, V.; Stonys, R. 2010. Hybrid deflocculant on hardening process of refractory MCC-type castable, *Ceramics materials*, Kraków: Polskie Towarzystwo Ceramiczne PTCer 62 (3): 382–385.

Putz, H.; Brandenburg, K. 2020. Match! – *Phase Analysis using Powder Diffraction – Version 3.11*, Bonn, Germany. Crystal Impact 147 p.

Raaz, F. 1930. Ueber den Feinbau des Gehlenit. *Ein beitrage zur kenntnis der melilithe, sitzungsberichte der akademie der wissenschaften in wien, mathematisch-naturwissenschaftliche klasse, abteilung I: mineralogie, biologie, erdkunde* 139: 645–672.

Ragelienė, L.; Mickevičius, D. 2011. *Fizikinė chemija. Praktiniai darbai*. Vytauto Didžiojo universitetas. Kaunas 218 p.

- Ren, B.; Shaobai, S.; Yawei, L.; Shengli, J. 2015 a. Correlation of pore structure and alkali vapor attack resistance of bauxite–SiC composite refractories. *Ceramics International* 41 (10): 14674–14683.
- Ren, B.; Shaobai, S.; Yawei, L.; Yibiao, X. 2015 b. Effects of oxidation of SiC aggregates on the microstructure and properties of bauxite–SiC composite refractories. *Ceramics International* 41 (2): 2892–2899.
- Resende, W. S.; Pinho, M. F.; Paskocimas, C. A.; Oliveira Brito, H. L.; Longo, E. 2001. Mullite–refractory resistant to alkali and ceramic glazes 2001 12 p.
- Rezaee, M.; Mousavi, K. S. M.; Liu, K. H. 2011. The role of brookite in mechanical activation of anatase to rutile transformation of nano crystalline TiO₂: An XRD and Raman spectroscopy investigation. *CrystEngComm* 13 (16): 5055.
- Rezaie, A.; Moore, R. E.; Velez, M.; Davis, W. A.; Fahrenholtz, W.; Headrick, W. L. 2004. Interaction of Refractories and Alkaline Containing Corrodants. Refractories Applications and News. *American Ceramic Society*. [Žiūrėta 2020–02–03]. Prieiga per internetą: https://scholarsmine.mst.edu/matsci_eng_facwork/127.
- Riedl, R.; Dahl, J.; Obernberger, J.; Narodoslawski, M. 1999. Corrosion in fire tube boilers of biomass combustion plants. *Proceedings of the China International Corrosion Control Conference*. Paper Nr. 90129 1–5.
- Sadik, C.; Amrani, El. I. E.; Albizane, A. 2014. Recent advances in silica–alumina refractory: A review. *Journal of Asian Ceramic Societies* 2 (2014): 83–96.
- Schaafhausen, S.; Yazhenskikh, E.; Walc, A.; Heidenreich, S.; Müller M. 2013. Corrosion of alumina and mullite hot gas filter candles in gasification environment. *Journal of the European Ceramic Society* 33 (15–16): 3301–3312.
- Schlegel, E. 2008. Evaluation of phase diagrams with regard to the alkali corrosion of refractories. *Silikaty* 5 p.
- Schnabel, M.; Buhr, A.; Büchel, G.; Kockegee–Lorenz, R.; Dutton J. 2011. Advantages of calcium hexaaluminate in a corrosive environment. *Refractories Worldforum* 3: 87–94.
- Scudeller, L. A. M.; Longo, E.; Varela, J. A. 1990. Potassium Vapor Attack in Refractories of the Alumina–Silica System, *Journal American Ceramic Society* 36: (733–740).
- Šiaučiušas, R.; Štuopys, A. 1998. *Ugniai atsparios medžiagos*. Vadovėlis. Kaunas: Technologija. 278 p.
- Sigmathermal.com. 2020. <https://www.sigmathermal.com/products/biomass-energy-systems> [Žiūrėta 2020–01–29].
- Simon, F. G.; Adamczyk, B.; Kley, G. 2003. Refractory materials from waste. *Materials Transactions* 44 (7): 1251–1254.
- Skripkiūnas, G. 2007. *Statybinių konglomeratų struktūra ir savybės*. Kaunas, Technologija 336 p.

Slovikovskii, V.; Gulyaeva, A. 2016. Corrosion–Erosion–Resistant Carbon–Containing Refractories for Nonferrous Metallurgy Units. *Refractories and Industrial Ceramics* 56 (5): 490–493.

Sodium and potassium silicates: *Versatile compounds for your application*. PQ Europe, Netherlands. 2004. 16 p. https://www.pqcorp.com/docs/default-source/recommended-literature/pq-corporation/lithium-silicate/sodium-and-potassium-silicates-brochure-eng-oct-2004.pdf?sfvrsn=d22426fb_3 [Žiūrėta 2019–03–15].

Soltan, A. M.; Pollmann, H.; Kaden, R.; König, A.; Abd, EL–R. F.; Eltaher, M.; Serry, M. 2015. Degradation of aluminosilicate refractories: An integrated approach. *Journal of the European Ceramic Society* 35 (16): 4573–4592.

Stjernberg, J.; Olivas–ogaz, M. A.; Antti, M. L.; Ion, J. C.; Lindblom, B. 2013. Laboratory scale study of the degradation of mullite/corundum refractories by reaction with alkali–doped deposit materials. *Ceramics International* 39 (1): 791–800.

Surendranathan, A. O. 2015. *An Introduction to Ceramics and Refractories*, by Taylor & Francis Group, LLC 479 p.

Swanson, D. K.; Prewitt, C. T. 1983. The crystal structure of $K_2SiSi_3O_9$ Note: B(1,2) for K and Si have been changed to match symmetry constraints. *American Mineralogist* 68: 581–585.

Szczerba, J.; Boczoń, A.; Studencka, B. 2005. Studies of impact of alkali salts on alumina based castables without additives and with them. *Ceramika* 88: 158–172.

Tassot, P.; Webb–Janich, M.; Hawecker, M. 2003. New refractory solutions for the cement industry. *Proceedings in Unitecr* 2003: 35–38.

Traore, K.; Kabre, T. S.; Blanchart, P. 2003. Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix. *Ceramics International*. 29 (4) 2003: 377–383 p.

Vares, V.; Kask, U.; Muiste, P.; Pihu, T.; Soosaar, S. 2007. *Biokuro naudotojo žinynas*. Vilnius: Žara 168 p.

Vektaris B.; Vilkas V. 2006. *Betono sulfatinė ir šarminė korozija, atsparumas šalčiui ir karbonizacijai. Tyrimai ir prevencinės priemonės*. Monografija. Kaunas, Technologija 163 p.

Wainwright, J. E.; Starkey J. 1971. A refinement of the structure of anorthite. *Zeitschrift fuer kristallographi, kristallgeometrie, kristallphysik, kristallchemie* (– 144,1977) 133: 75–84.

Wöhrmeyer, C.; Parr, C. 2006. The optimisations of deflocculated high cement castables (HCC). *Presented at the 49th International Colloquium on Refractories*. Eurogress Aachen 7–8.

Xu, H.; Navrotsky, A.; Balmer, M. L.; Su, Y. 2005. Crystal–chemical and energetic systematics of wadeite–type phases. *Physics and Chemistry of Minerals* 32: 426–435.

Zabolotsky, A. V. 2011. Modeling of the temperature field of the casting ladle lining. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 84 (2): 342–347.

Zevenhoven–Onderwater, M.; Backman, R.; Skrifvars B. J.; Hupa, M. 2001. The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. *Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash–bed material interaction*. *Fuel* first 80: 1489–1502.

Zhao, Y.; Cheng, G.; Long, F.; Liu, L.; Dong, C.; Wang, X.; Zhao, Jin. 2018. Analysis and Prediction of Corrosion of Refractory Materials by Potassium during Biomass Combustion–Thermodynamic Study. *Materials* 11 (12): 2584 12 p.

Адамсон, А. 1979. *Физическая химия поверхностей*. Москва Мир 568 p.

Гоберис, С.; Антонович, В. 2003. Монолитная футеровка топок, работающих на древесном топливе, *Новые огнеупоры* 9: 13–15.

ГОСТ 20910–2019. *Межгосударственный стандарт. Бетоны жаростойкие*. Технические условия 2019 22 p.

ГОСТ 20910–90:1991. *Бетоны жаростойкие. Технические условия. Государственный стандарт*. Москва. 1991 18 p.

Замятин, С. Р.; Пургин, А. К.; Хорошавин, Л. Б.; Цыбин, И. П.; Кокшаров, В. Д. 1982. *Огнеупорные бетоны* 192 p.

Кашцев, И. Д.; Стрелов, К. К.; Мамыкин, П. С. 2007. *Химическая технология огнеупоров: учебное пособие*. Москва: Интермет Инжиниринг 752 p.

Корнеев, В.; И.; Данилов, В. В. 1991. *Производство и применение растворимого стекла*. Жидкое стекло – Л.: Стройиздат. 176 p.

Лыков, А. В. 1978. *Тепломассообмен: справочник*. Москва: Энергия 480 p.

Мачюлайтис, Р. 1997. *Морозостойкость и долговечность изделий фасадной керамики*. Вильнюс: Техника 307 p.

Пономаренко, А. А.; Кормина, И.; В. 2019. Дифлокулянт полипласт ЗМБ–РС для неформаванных огнеупоров. *Новые огнеупоры* 12: 13–18.

Роучка, Г.; Вутнау, Х. 2010. *Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания: справочник*. Перевод с немецкого. Интермет Инжиниринг 392 p.

Сена, Л. А. 1977. *Единицы физических величин и их размерности*. Издательство «Наука» 336 p.

Соков, В. Н. 2015. *Создание огнеупорных бетонов и теплоизоляционных материалов с повышенной термостойкостью*: монография. М.: МГСУ. 288 p.

Фролов, Ю. Г. 1982. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы*. Химия 400 p.

Шишков, И. А.; Айзенберг, А. А.; Бельский, В. И. 1978. *Сооружение промышленных печей*. Стройиздат 416 p.

Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

Antonovich, V.; Zdanevicius, P.; Stonis R.; Spudulis E.; Korjakin A.; Shakhmenko G.; Tatarinov A. 2020. Study on the destruction of heat-resistant chamotte concrete during sharp heating and cooling, Refractories and industrial ceramics. New York: Springer Science+Business Media. 61 (3): 326–331. ISSN 1083-4877. eISSN 1573-9139.

Zdanevičius, P.; Antonovič, V.; Boris, R.; Stonys, R.; Šukys, R.; Witek, J. 2019. Study of modified heat-resistant concrete in relation to type of chamotte filler, Refractories and industrial ceramics. New York: Springer. 59 (6): 628–632. ISSN 1083-4877. eISSN 1573-9139.

Boris, R.; Antonovič, V.; Kerienė, J.; Stonys, R.; Kudžma, A.; Zdanevičius, P. 2017. Study of alkali resistance of refractory materials used in boilers operating on wood fuel, Refractories and industrial ceramics. New York: Springer Science+Business Media. 57 (6): 651–654. ISSN 1083-4877. eISSN 1573-9139.

Straipsniai kituose leidiniuose

Antonovič, V.; Zdanevičius, P.; Boris, R.; Stonys, R.; Witek, J. 2019. Investigation of alkali resistance of fireclay castable with silica sand additive, ICR International Colloquium on Refractories Supplier industries enabling refractories, September 25th and 26th, EUROGRESS Aachen, Germany: ECREF European Centre for Refractories gemeinnützige. ISBN 9783981581355. 126–129.

Summary in English

Introduction

Formulation of the problem

Refractory materials belonging to the aluminium silicate ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) system are not sufficiently resistant to alkali corrosion at high temperatures. Alkali corrosion of such substances is usually caused by potassium/sodium oxides and their salts resulting from the combustion of alternative fuels (including wood).

Alkali corrosion occurs due to reactions of the aluminium silicate substance with alkali metal vapour, melt or alkali compounds in a solid state. Various corrosion products (leucite, kalsilite, feldspars and etc.) are produced with a higher volume than the initial volume of the substance. In cases where melt penetrates the structure of the material, changes in structures occur. The resulting stresses between the initial and changed structure zones, as well as material destructions, take place.

In order to increase the resistance of aluminium silicate refractory castable to alkali corrosion, additives may be used to stimulate the formation of a barrier that prevents the penetration of alkali melt into the structure of the material. For this purpose, a ground quartz sand additive has been used in this work. When using ground quartz sand in fireclay castable, the barrier formation parameters, properties and its stability under thermal loads are unclear.

The relevance of the thesis

The usage of wood fuel in boiler plant equipment is widely spread in Europe and Lithuania.

The durability of conventional fireclay refractories in this type of solid biofuel equipment, which belong to the group of aluminium silicate materials and are widely used in industrial furnaces, is not high due to alkali corrosion (sometimes only 1–2 years). The choice of these materials is often determined by the price, which is significantly lower compared to alkali resistant materials with silicon carbide, chromium or zirconium oxides.

Additives that inhibit with or restrict contact with alkali compounds can significantly increase the alkali resistance of conventional fireclay and other aluminium silicates. Improvement of the properties of the material by means of modifying additives and thereby the increase of the lifetime of equipment linings will reduce the need for materials necessary to produce them as well as the need for repair and maintenance works.

The object of the research

Refractory castable with fireclay fillers for the lining of solid biofuel boiler plant equipment.

The aim of the thesis

Increase the alkali resistance of refractory castable with fireclay filler for solid biofuel equipment at temperatures between 1100 °C – 1200 °C.

The objectives of the thesis

1. Assess alkali resistance of different Al_2O_3 / SiO_2 ratio (0,44; 0,68; 0,89) fireclay fillers at temperatures between 1100 °C and 1200 °C;
2. Identify the physical, mechanical and thermal characteristics of conventional and medium cement refractory fireclay castable with a different Al_2O_3 / SiO_2 ratio fireclay filler and quartz sand additive;
3. Examine the alkali resistance of conventional and medium cement refractory castable with quartz sand additive at temperatures between 1100 °C and 1200 °C and identify the characteristics of the formation of an alkali corrosion resistant barrier.

Research methodology

The preparation and thermal treatment of refractory castable samples has been carried out in accordance with the requirements of the standard LST EN ISO 1927–(5): 2013.

The main characteristics of refractory castable in this work were determined on the basis of LST EN ISO 1927–(4,6–8): 2013 standards. Scanning electronic microscopy, X-ray and ultrasound analysis methods were used to assess the structure of the material. Thermal shock resistance of refractory castable was determined according to GOST 20910–2019, open porosity according to LST EN ISO 10545–3: 2000, refractoriness under load according to EN ISO 1893: 2009, alkali resistance by crucible method according to ASTM C 454–83: 2007 standards. The destruction of castable due to sharp heating and cooling has been assessed according to the “one–side heating” method developed in the workflow.

The scientific novelty of the thesis

In the course of preparation of the thesis, the following results innovative for material engineering science were obtained:

1. The addition of ground quartz sand at 1100 °C has been shown to increase the alkali resistance of conventional and medium cement refractory fireclay castable by creating a resistant barrier to alkali corrosion regardless of the $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ ratio in the fireclay filler, without breaking up other performance. This shows that ground quartz sand can also be a universal tool for increasing alkali resistance of other types of aluminium silicates castables.
2. For the first time it has been established that the protective barrier consists of amorphous/glass compounds and crystalline–phase minerals. The crystalline phase prevails over the amorphous phase. The barrier is characterised by discretion (inequality in elemental composition). For each cycle, glass compounds and crystalline minerals are melted in fireclay castable at 1100 °C during exposure to potassium carbonate. In addition to the formation of amorphous phase in the castable surface reaction zone, crystalline corrosion products are formed in response to the minerals identified with potassium. In the case of more alkali resistant castable, the amount of amorphous phase is decreasing and the amount of crystalline corrosion products for less alkali resistance castable is increasing. During cyclical exposure, in addition to the amorphous phase of glass, crystalline corrosion products gradually close the dominant pores and capillaries of material. In this way, we can quantify the stability of the barrier and predict the resistance of the castable to alkali corrosion.

The practical value of the research findings

New compositions of conventional and medium cement fireclay castables are recommended for use in the production of solid biofuel boiler plant equipment linings instead of traditional fireclay materials. At the same time, this will make it possible to increase the durability of the internal structures of such installations.

Defended statement

Irrespective of the $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ ratio in the fireclay filler, a protective barrier is formed in conventional and medium cement castable with a ground quartz sand additive under the influence of alkali (potassium) melt, which increases the alkali resistance of fireclay castable.

The approval of the research findings

Four research articles have been published on the topic of the dissertation: three articles in scientific journals indexed in the Clarivate Analytics Web of Science database and one article in other peer reviewed scientific journals.

The results of the research carried out in the thesis were publicized at 6 scientific conferences in Lithuania and abroad:

- The Conference of Young Scientists “Science – the Future of Lithuania” 2017, 2018, 2019 Vilnius.
- “International Conference on Refractory and Metallurgy (ICRM–2018)”, 2018, Russia.
- “62nd International Colloquium on Refractories”, 2019, Germany.
- XVIII International Scientific Conference “Refractory materials: Manufacture, methods of testing, application“, 2019, Poland.

The structure of the thesis

The thesis includes the introduction, three chapters, the general conclusions, the list of references, the list of publications by the author of this thesis and four annexes.

The Thesis consists of 110 pages, excluding the annexes; the text of the thesis contains, 16 numbered formulas, 41 figures and 10 tables. The thesis has been prepared with reference to 150 research sources.

1. The analysis of scientific research works on alkali corrosion of refractory materials and prevention measures

The internal structures (linings) of solid biofuel boiler plant equipment such as furnaces and boilers using modern combustion technologies are subject to high temperatures, alkali melt and vapours resulting from fuel combustion, thermal shocks (stopping and starting the equipment), abrasive particulate flow, mechanical loads (cleaning ash and slag), etc.

The research literature analysis showed that aluminium silicate (including fireclay) materials are not resistant to alkali corrosion at high temperatures. For solid biofuels, the use of fireclay materials in equipment often leads to abrupt destruction of the lining. This occurs when the local temperature in heat equipment exceeds the operating temperature of 1100 °C and the ash melting point is reached. Corrosion is caused by reactions of aluminium silicate material with alkali vapour, melt or solid alkali compounds. Various corrosion products (leucite, kalsilite, feldspars, etc.) are produced with a higher volume than the initial volume of the substance. E. Schlegel points out that the volume in fireclay can increase by up to 19% when the content of penetrated K_2O is around 32%. Alkali compounds react first with the amorphous phase of the fireclay and then with mullite. M. Carlborg found that alkali metal ions are the easiest to penetrate the matrix, accumulate there before reacting with a filler.

The application of impregnating technology, additives to reduce the porosity of the material and the size of the pores, as well as additives to promote the formation of a protective barrier, as well as the use of additives with other effects, may be used to increase the resistance of fireclay (and other aluminium silicate) refractories to alkali corrosion.

Ground quartz sand belongs to a group of additives whose additives may influence the formation of a barrier resistant to alkali corrosion on the surface of the material and interfere with the penetration of alkali compounds into the structure of the refractory material. However, the effect of such an additive on the performance of aluminium silicate castable (in particular thermal shock resistance), the unclear parameters for the formation of the barrier, its characteristics and stability under operational loads (high temperature, thermal shocks) are unclear. It is also unclear how the resistance to alkali corrosion will change with conventional and medium cement castable with fireclay filler of different Al_2O_3 / SiO_2 ratios and the use of ultradispersed SiO_2 (microsilica) and Al_2O_3 additives in the castable matrix.

When improving the resistance of refractory concrete to alkali corrosion, account should also be taken of the recommendations of the researchers on other characteristics. For example, W. Klinger's work indicates that in solid biofuel boiler plants, the performance of fireclay concrete must be consistent with the following indicators: cold crushing strength ≥ 60 MPa, density ≥ 2200 kg/m³, thermal chock resistance ≥ 30 cycles according to DIN 51068/1.

2. Materials and research methods of the refractory castable

The used principal materials are the following: calcium aluminate cement (CAC70) – Gorkal 70 mark, $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 70\%$, “Górka Cement” (Poland), CAC40 – ISTR A 40 mark, $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 40\%$, „Calucem GmbH” (Germany); microsilica – “RW-Fuller” mark, $\text{SiO}_2 \sim 96.1\%$, “RW Silicium GmbH” (Germany); reactive alumina CTC 20 mark, $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 99.7\%$ and calcined alumina – CT 19 mark, $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 99.8\%$, “Almatis” (Germany); ground fireclay – made of BOS 125, BOS 135, BOS 145 mark fireclay, accordingly $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 26\%$, $\sim 37\%$ and $\sim 44\%$, “Tabex-Ozmo”, (Poland); ground quartz sand, $\text{SiO}_2 \sim 99.2\%$, AB “Anykščių kvarcas” (Lithuania); deflocculants: Castament FS20, “BASF Construction Solutions GmbH” (Germany) and sodium tripolyphosphate (technical). Fireclay filler – BOS 125, BOS 135, BOS 145 mark, maximum grain size – 4 mm. Steel fibre – C-MIX 25-0.4-304 mark “SILICON USA Inc”, length – 25 mm, diameter – 0,4 mm. Chemical reagent – K_2CO_3 – 99,0% produced by “Sigma Aldrich” (USA) was also used.

In this work, the main properties of refractory castable have been identified with reference to LST EN ISO 1927–(4,6–8): 2013 standards. The open porosity of castable has been determined according to the standard LST EN ISO 10545–3: 2000. refractoriness under load has been determined by PN–EN ISO 1893: 2009. Thermal shock resistance of the refractory castables has been examined with reference to the provisions of standard GOST 20910–2019. For the assessment of the alkali resistance of castable, the methods of crucible (Fig. S2.1) (ASTM C 454–83: 2007) and tablet method have been chosen. The tablet method has been used for different fireclay fillers with and without K_2CO_3 salt, as well as for quartz sand additive, thermal treatment, time and temperature differences. The method is designed to determine the mineralogical and chemical composition.

The methods applied for the establishment of the characteristics of the materials under the investigation included: chemical composition was identified upon applying

the method of X-ray fluorescence spectroscopy with wave dispersion (XRF–WD) using spectrometer ZSX Primus IV (Rigaku Corp); for a qualitative phase analysis of materials, X-ray diffractometers “DRON–7” were used; the microstructure was examined by scanning electron microscopy device “JEOL JSM–7600F” with X-ray energy dispersion spectrometer (EDS) Inca Energy 350 (Oxford Instruments). The results of the XRD examinations have been processed with "Match!" program according to the Rietveld method.

Fig. S2.1. Crucible method scheme:

a) scheme of the sample; b) grind image for SEM – EDS studies

1 – castable plate; 2 – the sample used for the production of grind;

3 – a protective layer formed on the surface of the plate; 4 – cavity for K_2CO_3 salt; 5 – test sample;

6 – unaffected castable layer was used for XRD studies

To increase the alkali resistance of fireclay refractory concretes, the compositions of conventional and medium cement content with the addition of 2.5% ground quartz sand, which interacts with alkaline compounds and promotes the formation of a protective barrier, were selected (tables S2.1 and S2.2).

Table S2.1. Compositions of conventional castable (mass, %)

Components	Castable composition mark					
	B2	B3	B4	BQ2	BQ3	BQ4
CAC40	25	25	25	25	25	25
Microsilica	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Ground quartz sand	–	–	–	2.5	2.5	2.5
Deflocculant FS 30*	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Ground fireclay:						
BOS 125	12.5	–	–	10	–	–
BOS 135	–	12.5	–	–	10	–
BOS 145	–	–	12.5	–	–	10
Fireclay filler:						
BOS 125	60	–	–	60	–	–
BOS 135	–	60	–	–	60	–
BOS 145	–	–	60	–	–	60
Water*	10.4	10.4	8.5	10	10	8.5

* – the content of the components exceeding 100% dry raw materials

Table S2.2. Compositions of medium cement castable (mass, %)

Components	Castable composition mark				
	VCB2	VCB3	VCB4	VCB3-F	VCB4-F
CAC70	12	12	12	12	12
Microsilica	5	5	5	5	5
Reactive alumina	5	5	5	5	5
Calcined alumina	7	7	7	7	7
Ground quartz sand	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Deflocculant FS 20*	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Sodium tripolyphosphate*	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Ground fireclay:					
BOS 125	8	–	–	–	–
BOS 135	–	8	–	8	–
BOS 145	–	–	8	–	8
Fireclay filler:					
BOS 125	60.5	–	–	–	–
BOS 135	–	60.5	–	60.5	–
BOS 145	–	–	60.5	–	60.5
Steel fibre*	–	–	–	1	1
Water*	9	9	8	9	8

* – the content of the components exceeding 100% dry raw materials

It should also be noted that ultradisperse additives (microsilica, reactive alumina) were used in the castable compositions, which improve the structure of the matrix and the physical, mechanical and thermal properties of the castable. Three types of fireclay filler with different Al_2O_3 / SiO_2 ratio (0,44; 0,68; 0,89) were used and this allows to reclassify the alkali resistance of fireclay refractory castable.

3. Investigations of properties and alkali resistance of fireclay refractory castable

XRD studies of a fireclay filler with an Al_2O_3 / SiO_2 ratio of 0.44; 0.68; 0.89; and K_2CO_3 fired at 1100 and 1200 °C have shown that, regardless of the chemical composition of the fireclay, it is not resistant to alkali corrosion. After 5 hours of firing at 1100 °C and 1200 °C, alkali corrosion products such as leucite and kalsilite are formed (Fig. S3.1). In reactions of the formation of corrosion products are involved in the formation mullite, quartz, tridymite and corundum of fireclay (the intensity of their peaks decreases).

Depending on the type of fireclay filler, corrosion products have different peak intensities: the higher the amount of alumina in the filler, (correspondingly lower levels of silicon dioxide) the higher the intensity of kalsilite and the lower the levels of leucite at 1100 °C. Trends in corrosion products at 1200 °C vary, depending on the type of filler, with lower kalsilite intensity and higher leucite intensity. Prolonging the thermal treatment at 1100 °C or 1200 °C temperature for up to 15 hours reduces the amount of kalsilite (as this mineral is not stable) and results in higher levels of thermodynamically stable leucite.

The performance of the castable under investigation as set out in Tables S3.1 to S3.2 was initially determined.

Table S3.1. Characteristics of B and BQ series castable

Properties	Castable composition mark					
	B2	B3	B4	BQ2	BQ3	BQ4
Density, kg/m ³ : after drying 110 °C after firing 1100 °C	2080 1960	2080 1960	2260 2140	2090 1970	2100 1990	2240 2120
Compressive strength, MPa: after drying 110 °C after firing 1100 °C	71 44	71 44	109 66	73 46	76 51	105 67
Porosity, %: after firing 1100 °C after firing 1200 °C	26.2 —	27.2 —	23.0 —	24.5 26.4	24.0 25.3	22.2 23.1
Thermal shock resistance, in cycles	9	11	20	8	10	17
Temperature of deformation, °C (T _S)	—	—	—	1270	1290	1300

Using a higher $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ ratio (0,89) fireclay filler, the performance of conventional and medium cement refractory castable (BQ4 and VCB4) at 1100 °C temperature was found to be better (with higher density, cold compression strength,

thermal shock resistance, reduced porosity) compared to castable with a lower $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ ratio (0,44 and 0,68). It was also found that the addition of 2,5% quartz sand, due to polymorphic changes at high temperatures, has no critical effect on the thermal shock resistance of castable. In the case of conventional castable (BQ series), the decrease in this parameter is up to 15% compared to the thermal shock resistance values of quartz sand-free castable (series B). As regards the change in ultrasonic pulse velocity in castable samples, the addition of 1% metal fibre, due to the reinforcement effect, has been shown to reduce the destruction of the medium cement castable (with an $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ ratio of 0,68 to 0,89 in the fireclay filler) by cyclically heating and cooling castable samples. This improves the thermal shock resistance of the castable.

Table S3.2. Characteristics of MCC series castable

Properties	Castable composition mark		
	VCB2	VCB3	VCB4
Density, kg/m^3 :			
after drying 110 °C	2130	2130	2250
after firing 1100 °C	2080	2090	2210
after firing 1200 °C	2080	2080	2200
Cold compressive strength, MPa:			
after drying 110 °C	47	55	109
after firing 1100 °C	66	76	126
after firing 1200 °C	78	83	130
Porosity, %:			
after firing 1100 °C	20.9	20.3	19.1
after firing 1200 °C	21.3	21.4	20.2
Shrinkage, %:			
after firing 1100 °C	0.25	0.28	0.28
after firing 1200 °C	0.11	0.14	0.25
Thermal shock resistance, in cycles	19	24	29
Temperature of deformation, °C (T_5)	1390	1400	1480

In the case of conventional castable alkali resistance, it was found that already after the first alkali resistance cycle in the B series of castable samples without quartz sand additive, cracks >0,4 mm wide appeared (Fig. S3.2 a, b, c). The test reagent K_2CO_3 melts at 891 °C and absorbs easily into porous (open porosity 23,0–27,2%, Table S3.1) the structure of this series of fireclay castable (penetrate into pores and capillaries causing cracks) (Fig. S3.2 d, e, f). Further cyclical exposure of the samples to K_2CO_3 progressively results in the development of cracks and, after 4 cycles, disintegration of the samples.

Fig. S3.2. Samples view and of cross sections of B series castable samples after 1 cycle of alkali resistance test: a, d – castable B2; b, e – B3; c, f – B4

As can be seen from Fig. S3.3, BQ series castable samples modified with a ground quartz sand additive show no visible defects after one test cycle. In the case of this castable, a layer of protective barrier is formed by contact of castable with potassium carbonate at high temperatures. In this case, the samples remain practically after 20 cycles.

Fig. S3.3. Samples view and of cross sections of BQ series castable samples after 1 cycle of alkali resistance test: a, d – castable BQ2; b, e – BQ3; c, f – BQ4

However, when the BQ series castable alkali resistance was tested at a temperature of 1200 °C, all samples split, after the first cycle (Fig. S3.4 a, b, c). Two cycles later, the samples completely disintegrated into pieces. This means that at 1200 °C no protective barrier is formed in conventional castable with quartz sand additive. The penetration of alkali melt into the material can be explained by changes in the porosity parameters of the castable. It is established (Table S3.1) that open porosity increases to ~23–26% by raising the firing temperature from 1100 °C to 1200 °C.

As wood fuels burn, the maximum operating temperature of the boiler usually does not exceed 1100 °C. Therefore, modified conventional castable with ground quartz sand additive can be used for the installation of boiler lining. However, they may not be used in areas where secondary air is supplied and where local temperatures reach 1200 °C and an alkali corrosion may occur.

The results of an alkali resistance test of the medium cement castable with quartz sand additive indicate that protective barrier layer forms at the surface of the samples above 1100 °C at 1200 °C. From the following sections (Fig. S3.4 d, e, f) we can find that there are no visually observable signs of degradation of the VCB series castable microstructure at 1200 °C after 6 cycles. The open porosity of the medium cement castable is about ~21% at 1200 °C. Visibly, with this porosity of the material, the protective barrier formed is stable at 1200 °C.

Fig. S3.4. Cross section view of BQ (a, b, c) and VCB series (d, e, f) castable samples after 1 cycle of BQ and after 6 cycle of VCB alkali resistance test at 1200 °C temperature: a – castable BQ2; b – BQ3; c – BQ4; d – VCB2; e – VCB3; f – VCB4

Further investigation with BQ3, BQ4, VCB3, VCB4 castable have been carried out due to their maximum thermal shock resistance. This does not apply to castable with BOS 125 fireclay filler (BQ2 and VCB2 castable). Based on the results of the study of the surface layer of castable samples in which the protective barrier was formed, the quartz sand additive was found to influence the formation of a protective barrier in the fireclay castable by promoting the formation of an amorphous phase (glass). In addition to glass

The mineral composition of the protective barrier (Table S3.3) depends on the type of castable – corrosion products produced in the crystalline phase were found to be the highest in the BQ series (~43%), the lowest in the VCB series of castable (VCB3 – 33.8%, VCB4 – 19.7%).

Figure S3.6 shows the visual distribution of potassium from EDS studies (analysis of a layer of material of ~1500 μm thickness) for all tested castable after 3 alkali resistance cycles at 1100 °C. As we can see, the concentration of potassium in the surface sample layer where the protective barrier was formed is quite high. Potassium concentrations are clearly reduced in the zone below the barrier (hereinafter referred to as the remaining area).

The barrier is discreet and as the number of alkali cycles increases not only does its thickness increase, but also K penetration into the material structure takes place (Table S3.4). The thickness of the barrier and K penetration potential are influenced by the characteristics of the refractory castable microstructure. The minimum K penetration into the material structure is determined by VCB4 castable, which has the most dense structure, minimum porosity and maximum thermal shock resistance (minimum destruction in thermal shocks). As mentioned above (crucible results), no critical effect of potassium penetration through the barrier has been observed on the condition of all castable samples over 20 cycles of alkali resistance. However, the identified barrier formation characteristics (Table S3.3, S3.4) allow to predict that of all the castable studied, VCB4 is the most resistant to alkali corrosion.

Table S3.3. Summary of X-ray examination results of the affected castable after 3 cycles of alkali resistance at 1100 °C by “Match!” program according to the Rietveld method

Type	Mineral (crystallographic system)	Formula	Castable			
			BQ3	BQ4	VCB3	VCB4
Other minerals	Corundum (Trigonal)	Al_2O_3	4.0	6.4	9.7	13.9
	Cristobalite (Tetragonal)	SiO_2	1.9	1.8	2.5	3.1
	Tridymite (Orthorhombic)	SiO_2	3.7	3.1	4.2	3.0
	Quartz (Trigonal)	SiO_2	2.2	1.3	4.3	3.6
	CA (Monoclinic)	CaAl_2O_4	4.9	4.9	4.8	4.7
	Anorthite (Triclinic)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	17.4	10.6	10.1	7.5
	Mullite (Orthorhombic)	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	14.2	19.6	17.8	33.0
	Gehlenite (Tetragonal)	$\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{SiO}_7$	8.0	7.6	–	–
	Grossite (Monoclinic)	Al_4CaO_7	–	–	10.3	9.1
	Maghemite (Tetragonal)	Fe_2O_3	0.9	1.0	2.5	2.4
Corrosion products	Kalsilite (Hexagonal)	KAlSiO_4	10.6	7.3	7.7	4.3
	Leucite (Cubic)	KAlSi_2O_6	1.0	1.0	1.5	2.2
	Leucite (Tetragonal)	KAlSi_2O_6	7.7	7.4	5.7	5.6
	Potassium silicate (Hexagonal)	$\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$	19.8	24.6	17.2	5.7
	Wadeite (Hexagonal)	$\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$	3.7	3.4	1.7	1.9
Sum of castable corrosion products, %			42.8	43.7	33.8	19.7
Sum of all minerals, %			100.0	100.0	100.0	100.0
CRYSTALLINE PHASE, %			63.5	64.2	64.6	65.4
AMORPHIC PHASE (glass), %			36.5	35.8	35.4	34.6
Sum of both phases, %			100.0	100.0	100.0	100.0

Table S3.4. Percentage averages of the main chemical elements in two zones of different castable (barrier and remaining area) after 3 and 6 cycles of alkali resistance under K_2CO_3 at 1100 °C

Castable	Number of cycles	Characteristics fo zone	Average of chemical elements, %					Amount, %
			K	Al	Si	Ca	O	
BQ3	3	Barrier zone; ~1300 μm	25.9	9.0	10.0	5.8	49.3	100.0
		Remaining area	16.9	12.2	12.9	6.9	51.1	100.0
	6	Barrier zone; ~2400 μm	39.2	8.0	3.1	1.3	48.4	100.0
		Remaining area	28.9	9.9	9.5	4.6	47.1	100.0
BQ4	3	Barrier zone; ~1100 μm	22.6	16.7	11.2	1.8	47.7	100.0
		Remaining area	16.7	15.7	14.2	5.2	48.2	100.0
	6	Barrier zone; ~1250 μm	37.1	4.1	5.0	1.6	52.2	100.0
		Remaining area	19.9	17.6	13.1	4.1	45.3	100.0
VCB3	3	Barrier zone; ~1200 μm	25.7	12.3	11.8	1.5	48.7	100.0
		Remaining area	10.2	14.2	17.4	2.0	56.2	100.0
	6	Barrier zone; ~1500 μm	24.3	13.7	9.2	1.7	51.1	100.0
		Remaining area	16.9	15.2	15.1	2.4	50.4	100.0
VCB4	3	Barrier zone; ~700 μm	24.4	16.0	11.9	1.3	46.4	100.0
		Remaining area	5.8	23.9	18.8	6.8	44.7	100.0
	6	Barrier zone; ~1500 μm	23.4	13.1	11.4	2.8	49.3	100.0
		Remaining area	13.2	19.3	14.1	5.0	48.4	100.0

It should also be noted that potassium penetration is observed in the castable matrix and its diffusion to fillers after 6 alkaline cycles is minimal. This indicates that future studies should be envisaged to increase the resistance of the matrix to alkaline penetration.

General conclusions

1. The studies of mixes of fireclay fillers with K_2CO_3 have shown that fillers of this type are not resistant to alkali corrosion after heating at 1100 °C and 1200 °C, regardless of what the real ratio of Al_2O_3 / SiO_2 (0,44; 0,68; 0,89) is in the fireclay filler.
2. With a higher Al_2O_3 / SiO_2 ratio (0.89) fireclay filler, it was found that the performance of conventional and medium cement refractory castable at 1100 °C is better compared to castable with a lower Al_2O_3 / SiO_2 ratio (0.68 and 0.44). Castables with such filler are characterized by lower open porosity, higher density, compressive strength and thermal shock resistance.
3. It has been established that the addition of quartz sand ground at a temperature of 1100 °C influences the formation of protective barrier on the surface of castable specimens, regardless of the type of castable and fireclay filler. As a result, the alkali resistance of conventional and medium cement refractory castable reaches not less than 20 cycles.
4. It has been established that after 3 alkali cycles, the amount of amorphous phase in the protective barrier increases compared to unaffected castable. The products

of alkali corrosion in the crystalline state have been identified: kalsilite, cubic leucite, tetragonal leucite, potassium silicate and wadeite. Potentially crystalline and amorphous reaction products fill the pores and capillaries of the material, together forming a protective layer and making it more difficult for potassium to penetrate into the deeper layers of the material.

5. The peculiarities of protective barrier formation in fireclay castable with cyclic operation of K_2CO_3 and high temperatures have been identified: in the barrier zone, potassium penetrates increasingly deeply with each cycle; the barrier zone consists of the crystalline phase and the amorphous phase (glass phase); potassium compounds (corrosion products) increase with each cycle. In case of more alkali resistant castable, the amount of amorphous phases decreases and crystalline corrosion products increase in the case of less alkali resistant castable. These are the basic criteria for forecasting corrosion intensity (both absolute % and variance in content with cycles). All of this also allows to evaluate the stability of barrier at 1100 °C during alkali corrosion cycles.
6. It has been assessed that protective barrier in conventional castable with quartz sand additives is not stable at 1200 °C. In medium cement castable protective barrier is formed and is stable both at 1100 and 1200 °C. Penetration of alkalis into material can be explained by changes in porosity parameters of castable. Open porosity of conventional castable increases from $\sim(22-24)\%$ to $\sim(23-26)\%$ when raising the heating temperature from 1100 °C to 1200 °C. Open porosity of medium cement castable is lower at 1200 °C and reaches $\sim 21\%$.

Priedai¹

A priedas. Kontrolinio BQ4 ir VCB3 betonų po degimo 1100 °C temperatūroje ir analogiško betono bandinių paviršiaus sluoksnio po 3 šarminio atsparumo ciklų veikiant K_2CO_3 , rentgenogramos

B priedas. Autoriaus sąžiningumo deklaracija

C priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijose skelbtą medžiagą daktaro disertacijoje

D priedas. Autoriaus mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos

¹ Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje.

Povilas ZDANEVIČIUS
ŠAMOTINIO UGNIAI ATSPARAUS BETONO
ŠARMINIO ATSPARUMO TYRIMAI

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,
medžiagų inžinerija (T 008)

THE INVESTIGATION OF ALKALI RESISTANCE
OF FIRECLAY REFRACTORY CASTABLE

Doctoral Dissertation

Technological Sciences,
Materials Engineering (T 008)

2021 05 07. 10,0 sp. I. Tiražas 20 egz.
Leidinio el. versija <https://doi.org/10.20334/2021-024-M>
Vilniaus Gedimino technikos universitetas
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius
Spausdino BJ UAB „Baltijos kopija“
Kareivių g. 13B, 09109 Vilnius