

## Evaluation of Resistance of Refractory Concretes with Heterogeneous Structure to Sudden Thermal Shocks

### Hodnocení odolnosti žárobetonů s heterogenizovanou strukturou proti náhlým změnám teploty

Ing. Mgr. David Mráz<sup>1</sup>; doc. Ing. Jozef Vlček, Ph.D.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> P K I – Teplotechna Brno, spol. s r.o., Anenská 675/4, 602 00 Brno, Czech Republic

<sup>2</sup> VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, Thermal Engineering Department, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic

Žárovzdorné vyzdívky bývají často vystaveny rychlému střídání teploty. V důsledku těchto teplotních rozdílů dochází ve struktuře materiálu k velkému mechanickému napětí, které často vede k jeho porušení. Velmi důležitým opatřením proti porušení žárovzdorné žárobetonové vyzdívky je použití žárobetonu odolného proti náhlým změnám teploty. Jeho kvalita závisí na odolnosti materiálu vůči vzniku a šíření trhlin. Cílem experimentu, který je popsán v příspěvku, je ověřit účinnost přísady různých přísad do matrixu žárobetonu za účelem zvýšení odolnosti daného žárobetonu proti náhlým změnám teploty a dále zjistit teplotní oblasti, kdy je daná přísada účinná. Experimentální vzorky na testování odolnosti proti náhlým změnám teploty byly připraveny z přísad běžně používaných v praxi. Testovaným žárobetonem, ze kterého byly připraveny zkušební směsi a zkušební tělesa, byl nízkocementový žárobeton na bázi objemově stabilního kameniva, kterým je pálený kaolín. Z hlediska požadavků užití a aplikace se především u nízkocementových žárobetonů požaduje zvýšení odolnosti proti změnám teploty.

Do základního složení referenční směsi A byly přidány heterogenizující přísady (3 hm. %) a byly připraveny vzorky. Celkem bylo pro experimentální práce použito 8 druhů mikropřísad (nestabilizovaný  $ZrO_2$ , zirkonsilikát, křemičitý písek, stabilizovaný  $ZrO_2$ , rutil, grafit, kyanit a spinel). Heterogenizující přísady byly vybrány s předpokladem, že budou kladným způsobem působit v základní zkušební směsi na její odolnost proti teplotním šokům. Připravené vzorky byly vypáleny na teploty 110, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1450 a 1500 °C ve vysokoteplotní superkanthalové elektrické peci s nárůstem teploty 5,5 °C·min<sup>-1</sup>. Po vypálení na příslušné teploty byly jednotlivé vzorky testovány na běžně sledované parametry (zdánlivá pórovitost, objemová hmotnost, nasákavost, trvalé délkové změny). Pórovitost a objemová hmotnost jsou vlastnosti žárobetonů, které značně ovlivňují všechny pevnosti a také tepelné vlastnosti (tepelná vodivost). Nepřímo tak na nich závisí i odolnost vůči teplotním šokům. Vzorky byly také podrobeny zkouškám pevnosti v tlaku za studena a pevnosti v tahu za ohybu. Vzorky s vyšší pevností v tahu za ohybu než má srovnávací vzorek by měly lépe odolávat vzniku trhlin, a tedy i náhlým teplotním šokům. Stanovení odolnosti proti náhlým změnám teploty bylo provedeno ochlazením zkušebních těles tvaru válečku 50 × 50 mm z teploty 950 °C na 10 – 20 °C ponořením do studené vody. Výsledky experimentů potvrdily vhodný postup při přípravě zkušebních žárobetonových směsí a těles pomocí přísad s rozdílnou teplotní roztažností.

**Klíčová slova:** žárobeton; složení žárobetonové směsi; heterogenizace struktury; odolnost proti náhlým změnám teploty; přísady žárobetonu

Refractory linings are often exposed to rapid temperature fluctuations. Due to these temperature differences high mechanical stress occurs in the material structure, which often leads to failure of the lining. An important measure against failure of the refractory lining is the usage of refractory concrete resistant to sudden temperature changes. Its quality depends on the material resistance to cracking and crack propagation. The aim of the experiment described in this paper was to verify the addition of various additives to the matrix of refractory concrete in order to increase the resistance of the refractory concrete against sudden temperature changes, suitability of particular additives and to determine the temperature range, in which the given ingredient is effective.

**Key words:** refractory concrete; refractory composition of the mixture; heterogenization of the structure; resistance to sudden temperature changes; additives

Some industrial furnaces were in operation for a long time, often months. After shutdown, a refractory lining or its substantial part is torn down and then build up again. Certain thermal devices, however, are shut down

several times a day, which means they do not work continuously, e.g. trolley furnace. Refractory products that have been proven for the first group of furnaces are not necessarily fit for the second group. A refractory

sensitivity and its reaction to rapid temperature changes is in many cases the factor governing the applicability of the product in conditions where it is exposed to sudden and relatively high thermal shocks [1, 2].

An important prerequisite for refractory lining is usage of the suitable refractory concrete, which is resistant to the sudden temperature changes. Refractory concretes are resistant to thermal shock if they have high resistance to crack formation and high resistance to crack developing [3].

Experimental work has been based on evaluation and comparison of a reference sample of refractory concrete and adapted refractory concrete samples. The adaption was done by adding of heterogenization ingredients to the basic composition. Heterogenization impurities are substances, which have a different (larger or smaller) thermal expansion of the base of a reference sample, or which in a certain temperature range exhibit a step change in expansion. The consequence of this heterogenization of the structure is formation of micro cracks, which leads to reduction of modulus of elasticity and thus to an increase of resistance of the material to the temperature changes [4]. Experimental results showed in what temperature range concerned micro ingredient is functional. Therefore the tests were performed on specimens fired at different temperatures. The next stage was to set formulas and other commonly monitored parameters of refractory concrete (mechanical properties, changes in volume).

The recipes were designed according to the rules of refractory concretes.

## 1. Resistance to sudden temperature changes

Sensitivity of refractory material to temperature change is one of its main characteristics. An example could be a significant influence of resistance to the temperature changes in the furnace linings of periodically working devices. These changes are cyclical, i.e. they regularly repeat. The higher is the temperature change, the harder is the resistance of the material.

Refractory materials are in practice often exposed to strong variations in temperature (heating and cooling). Since the temperature compensation always needs some time, the temperature gradient arises during variations in temperature within the material (temperature difference). This temperature difference results in a different thermal expansion coefficient, which leads to a mechanical tension in the volume of the loaded material. The emerging stress can disrupt the structure of the product. A great danger arises in refractory materials during a rapid cooling. In this case, the temperature decreases towards the centre of the product due to formation of the colder surface layer of the material at the contact with the cooler environment. The outer portion of the material has then a strong tendency to contract and it thus finds itself in a tensile stress.

Ability of refractory materials to withstand tensile stress is very small and thus cracks easily occur. The opposite phenomenon occurs during rapid heating. In this case, the outer layer of the material has higher temperature compared to the inner layer and thus it comes under compressive stress. The disturbance of the material during the loading occurs in most cases due to the high shear stress in the outer layers. A typical characteristic of the consequences of the shear stress is a small peeling of the layers or separation of the larger portions of material.

Fig. 1 shows the states of tension and damage of refractory concrete in the case of one-sided heating.

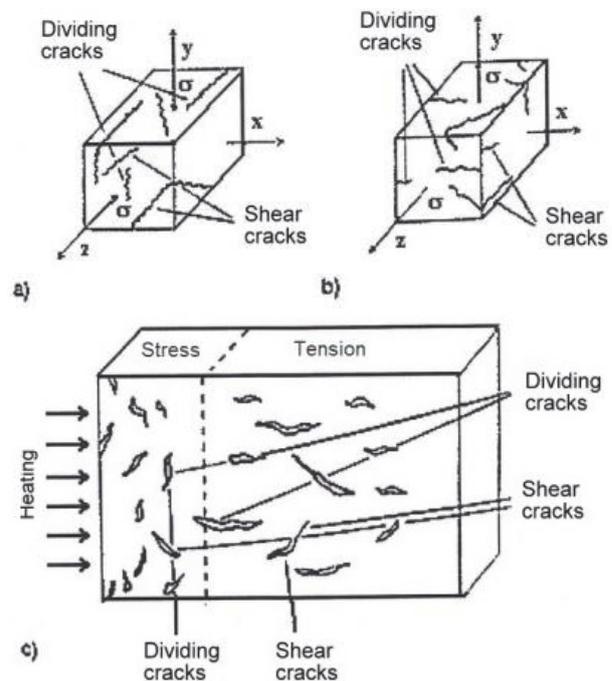


Fig. 1 Type a) it expresses a state of tension and damage of refractory concrete in the compression zone, type b) in the tensile zone, type c) it shows the formation of cracks in the case of one-sided heating [5]

Obr. 1 Typ a) vyjadřuje stav napětí a porušení žárobetonu v tlakové zóně, typ b) v zóně tahové, typ c) znázorňuje vznik trhlin při jednostranném ohřevu

Resistance against temperature changes is therefore an ability of the material to resist sudden temperature changes without structural failure. The fact, whether fragile refractory body can resist or not the intense temperature change depends solely on whether it can withstand the emerging thermal tension, or an excess of a yield strength value and thus avoid the plastic deformation.

Resistance to sudden temperature changes cannot be expressed by a single physical quantity; it is the sum of a series of material properties. The major effects on the resistance to sudden temperature changes are the following: physical properties, such as strength, thermal expansion, thermal conductivity; elastic properties, such as extensibility; external conditions, such as the desired size range of temperatures, temperature changes, the

shape of the desired product by size and complexity. Ceramic materials are more resistant to temperature changes and they have thereby higher strength and heat, or thermal conductivity, lower modulus of elasticity and thermal expansion coefficient, as well as good graininess and a micro-porous structure [6 – 10].

## 2. Experimental methods and material

Test samples for the resistance to sudden temperature changes experiment were prepared from the commonly used additives. The composition of the reference sample is given in Tab. 1. The test mixture and test specimens were prepared from a low-cement refractory concrete based on volume stable aggregate, a calcined kaolin. Fig. 2 shows fillers of the mixture.

Tab. 1 Composition of refractory concrete mixture “A” – reference sample without additives

Tab. 1 Složení žárobetonové směsi “A” – srovnávací vzorek bez přísad

Raw material	Share (%)
Calcined kaolin	65
Finely ground fire clay	14
Micro-silica	5
Complex ingredient	1
Reactive alumina	10
Alumina cement	5



Fig. 2 Fillers of the mixture – three fractions of calcined kaolin, finely ground fire clay, micro-silica and reactive alumina

Obr. 2 Plnivo směsi – tři frakce páleného kaolínu, jemně mletý šamot, mikrosilika a reaktivní oxid hlinitý

Subsequently, to the basic composition of the reference mixture “A” the heterogenization additives were added (3 weight %) and thus treated samples were prepared. Eight kinds of micro additives were used for experimental work (marked as “B - I”). The exact quantity of ingredients is confidential. Tab. 2 shows marking of the samples and the type of additive.

Tab. 2 Marking of the samples “B-I” with individual additives  
Tab. 2 Označení vzorků “B-I” s jednotlivými přísadami

Sample identification	Kind of ingredient
B	ZrO <sub>2</sub> non-stabilized
C	Zircon silicate
D	Silicon sand
E	ZrO <sub>2</sub> stabilized
F	Rutile
G	Graphite
H	Kyanite
I	Spinel

Heterogenization ingredients were chosen with the expectation that they would positively influence the basic test mixture and enhance its thermal shock resistance.

Prepared samples A – I were burned-out at the temperatures of 110, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1450 and 1500 °C in the high superkanthal electric furnace (see Fig. 3) with the temperature increase of 5.5 °C·min<sup>-1</sup>.



Fig. 3 High-temperature kanthal-super electric furnace  
Obr. 3 Vysokoteplotní elektrická superkanthalová pec

## 3. Results and evaluation

After burning-out at the respective temperatures, the routinely monitored parameters (apparent porosity, bulk density) were determined in individual samples, the results are summarized in Tab. 3.

Porosity and bulk density are properties of refractory concrete, which greatly affect all strength and thermal properties (thermal conductivity), and resistance to the temperature shocks therefore indirectly depends on them.

Tab. 3 Bulk density and apparent porosity in individual samples

Tab. 3 Objemová hmotnost a zdánlivá pórovitost u jednotlivých vzorků

	Firing temperature (°C)	Sample identification								
		A	B	C	D	E	F	G	H	I
Bulk density (kg·m <sup>-3</sup> )	110	2323	2328	2310	2326	2309	2313	2195	2290	2308
	600	2302	2321	2279	2281	2266	2268	2146	2260	2290
	800	2296	2304	2295	2258	2314	2311	2123	2268	2283
	1000	2291	2332	2293	2284	2284	2317	2099	2256	2282
	1200	2312	2327	2334	2292	2312	2303	2101	2246	2307
	1400	2282	2314	2281	2302	2310	2311	2101	2243	2321
	1450	2345	2339	2347	2328	2364	2371	2131	2324	2364
1500	2372	2405	2377	2357	2412	2372	2164	2377	2432	
Apparent porosity (%)	600	11.6	10.3	9.8	10.7	11.0	14.1	16.9	12.8	13.2
	800	11.2	10.5	8.9	9.8	10.2	11.0	18.1	12.1	12.9
	1000	11.7	11.0	10.6	10.8	11.5	11.2	18.8	13.3	13.2
	1200	11.7	11.2	10.8	11.0	11.7	11.4	19.2	13.0	12.5
	1400	11.1	10.9	10.8	10.0	11.2	9.9	18.2	12.3	11.6
	1450	10.7	9.9	9.2	9.7	9.6	8.0	16.7	10.3	10.3
	1500	9.1	7.6	7.5	7.4	6.3	6.0	14.7	7.8	6.9

From the mechanical properties (tensile strength and compressive strength) with respect to the common requirements and application of refractory concretes in practice, the values at the temperatures of 1000, 1200 and 1400 °C are mentioned. Comparison of the measured values of the various samples is shown in Fig. 4.

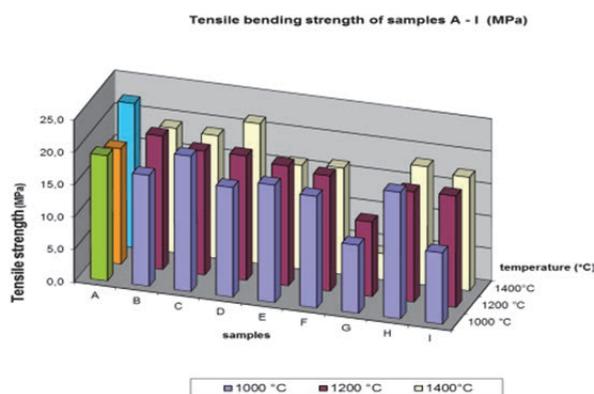


Fig. 4 Tensile bending strength of individual samples

Obr. 4 Pevnost v tahu za obybu u jednotlivých vzorků

The samples with higher tensile bending strength than the reference sample A should better resist cracking and thus also the sudden thermal shock. These include the firing temperature of 1000 °C for the test mixtures C and H, while the other mixtures reached lower values. At 1200 °C the higher values were measured for the samples B, C, D, E and F. Only the mixture D showed at 1400 °C a higher tensile strength than the reference sample.

The samples were subjected to the tests of compressive strength (Fig. 5). The samples B, D and F reached the highest values with firing temperature of 1000 °C the

other samples had lower values. At 1200 and 1400 °C the highest values measured compared to the reference sample were determined for the mixtures B, C, D, E and F.

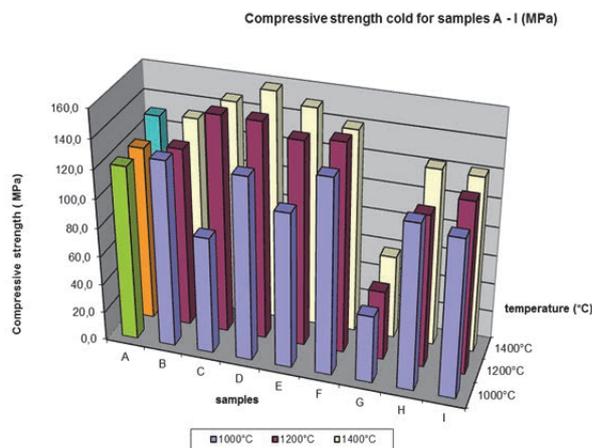


Fig. 5 Cold compressive strength of individual samples

Obr. 5 Pevnost v tlaku za studena u jednotlivých vzorků

Determination of resistance to sudden temperature changes was performed according to DIN 51068 Part 1. The principle consists in cooling of the test samples with cylindrical shape 50 × 50 mm, from 950 °C to 10–20 °C by immersion in cold water [11]. Test specimens were held in an oven at 110 °C for 30 minutes and, after thorough heating they were placed in a furnace with temperature of 950 °C (Fig. 6). The temperature in the oven was not allowed to fall below 750 °C after opening and closing the door. During 15–30 minutes the temperature in the furnace had to reach the original 950 °C. At this temperature, the samples were left for another 15 minutes.



Fig. 6 Test samples in the furnace during the experiment on resistance to sudden temperature changes

Obr. 6 Zkušební tělesa v peci při zkoušce odolnosti proti náhlým změnám teploty

After the elapsed time, the samples were removed from the furnace and immersed in water at the temperature of 10 – 20 °C, where they were left for 3 minutes. They were subsequently dried in an oven at about 110 °C and the whole cycle was repeated.

The test was carried out till the sample fell apart into two or more pieces, or until all 30 cycles were performed. For the samples burned at 1000 °C the procedure continued up to the 235<sup>th</sup> cycle. The disintegration cycle was included and counted to the whole cycle. The output of the test was a visual evaluation of the test samples. The test results are summarized in Tab. 4.

Tab. 4 Number of cycles during the disintegration of individual samples

Tab. 4 Počet cyklů při rozpadu jednotlivých vzorků

Number of cycles at disintegration of individual samples during the destruction test on resistance to sudden temperature changes									
Sample identification									
Firing temperature (°C)	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1000	233	> 235	130	> 235	234	105	> 235	> 235	184
1200	16	25	30	> 30	25	> 30	> 30	> 30	> 30
1400	16	18	12	20	> 30	24	> 30	11	> 30

Hairline cracks along the perimeter of the test sample are due to tensile stresses at the surface of the body, which arise from the quenching in a water bath. The cracks are located at half the height of the body, which is explained by the distance from the hot centre from colder surface, when just one half is the shortest distance. These cracks are formed on the top and bottom of the base (Fig. 7).



Fig. 7 Reference sample "A" burned at 1400 °C at disintegration after 16 cycles

Obr. 7 Srovnávací vzorek "A" vypálený na 1400 °C při rozpadnutí po 16 cyklech

## Conclusions

On the basis of theoretical knowledge, several ways exist to increase the resistance to sudden temperature changes.

One is the reduction of modulus of elasticity, which can be realized by creating micro-cracks resulting heterogenization of the structure.

The fundamental technological possibility is a combination of two chemically coexisting components with different thermal expansion coefficient.

The aim of the experiment described in this paper was to verify the addition of various additives to the matrix of refractory concrete in order to increase the resistance of the refractory concrete to sudden temperature changes, as well as suitability of particular additives.

From the results it is evident that some of the ingredients had positive effect on increasing of resistance to sudden temperature changes compared to the reference sample. The performed experiments confirmed the appropriate procedure for the preparation of test samples and refractory mixtures using ingredients with different thermal expansion.

## Acknowledgement

This paper was created within the project No. LO1203 "Regional Materials Science and Technology Center – "Feasibility Program" funded by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and within the Project No. SP2017/37 "Thermal processes and materials for high-temperature applications" and with significant support from the company Průmyslová keramika Rájec – Jestřebí.

## Literature

- [1] VIKTORA, E. *Žárovzdomé stavební konstrukce [Refractory engineering constructions]*. Praha: SNTL, 1980, 231 pp.
- [2] ŠAŠEK, L. *Laboratorní metody v oboru silikátů [Laboratory methods for silicates]*. Praha: SNTL, 1981, 319 pp.
- [3] PÁVKOVÁ, N. Zvyšování odolnosti proti náhlým změnám teploty u nízkocementových žárobetonů [Increasing resistance of low cement refractory concretes to sudden temperature changes]. In *Žárovzdomé materiály 2009*, Praha, 9.-10. 9. 2009, pp. 64–70. Praha: ČSVTS – Silikátová společnost České republiky, 2009. ISBN 978-80-02-02172-8.
- [4] TOMŠŮ, F. *Principy zvyšování odolnosti proti náhlým změnám teploty žárovzdomých materiálů a možná aplikace na žáromonolity včetně zhodnocení dostupné literatury [Principles of increasing resistance of refractory materials to sudden changes of temperature and possible application to refractory monoliths, including assessment of available literature]*. (Study for the company Průmyslová keramika Rájec-Jestřebí s.r.o.) Bratislava: 2007, 11 pp.
- [5] PETZOLD, A., ULLBRICHT, J. *Feuerbeton und betonartige feuerfeste Massen und Materialien*. Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994. ISBN 3-342-00559-9.
- [6] KOLLER, A. *Structure and Properties of Ceramics*. Amsterdam: Elsevier, 1994, 587 p. ISBN 0-444-98719-3.
- [7] ULLBRICHT, J., DUDCZIG, S., TOMŠŮ, F., PALČO, Š. *Technological Measures to Improve the Thermal Shock Resistance of Refractory Materials*. *Refractories manual 2/2012*, pp. 103 – 106. Review papers.

- [8] TOMŠŮ, F., PALČO, Š. *Žárovzdorné materiály, díl IV. Netvarové žárovzdorné materiály [Refractory materials. Part IV., Non-shaped refractory materials]*. Praha: ČSVTS – Silikátová společnost České republiky, 2009. 110 pp. ISBN 978-80-02-02170-4.
- [9] STAROŇ, J., TOMŠŮ, F. *Žiaruvzdorné materiály, výroba, vlastnosti a použitie [Refractory materials, production, properties and usage]*. Lubeník: SLOVMAG, a.s., 2000. 445 pp.
- [10] SCHULLE, W. *Feuerfeste Werkstoffe: Feuerfestkeramik – Eigenschaften, prüftechnische Beurteilung Werkstofftypen*. Leipzig: Deutsche Verlag für Grundstoff ind., 1990. 496 p. ISBN 3-342-00306-5.
- [11] DIN 51 068-1. *Bestimmung des Widerstandes gegen schroffen Temperaturwechsel*. 1976.

## Ohnisko problémů v investicích a obchodu s emisemi

*Stahl und Eisen 137/2017 Nr. 1*

ArcelorMittal dokončil renovaci vyzdívky na vysoké peci 5A; celkově koncern v Eisenhüttenstadtu investoval 40 mil. € Tato vysoká pec nyní zásobuje ocelárnu 5000 tunami surového železa denně. V době, která je poznamenaná silnými nejistotami v evropské energetické a klimatické politice a dumpingovými importy z Dálného východu tak ArcelorMittal potvrzuje svůj vztah k ocelárně s více než 2700 zaměstnanci a k regionu. Velké starosti koncernu ale dělají hrozící vícenáklady z obchodu s emisními povolenkami. Ocelárnu z tohoto důvodu v provincii navštívil ministr hospodářství a energetiky Braniborska Albrecht Gerber, aby se informoval o situaci.

## Investice 8,5 mil. € do výroby drátu: Swiss Steel AG nastavuje směr pro výrobu oceli 4.0

*Focus Rostfrei*

02.01.2017

Trend k individuálně modifikovaným speciálním ocelím zesiluje. Aby mohl dostát budoucím požadavkům ohledně zákaznický orientovaných výrobků z drátu a vyšších hmotností drátových svitků, investoval výrobce oceli Swiss Steel nyní 8,5 mil. € do své válcovny v Emmenbrücke. Celá oblast zpracování svitků byla dovedena do nejnovějšího stavu techniky a poskytuje dnes maximální flexibilitu při dalším zpracování oceli, jakož i vázání a balení drátových svitků. To jsou důležité předpoklady pro vývoj zákaznický specifikovaných ocelových výrobků. Modernizací chce Swiss Steel posílit svou pozici na trhu.

## Růst obchodu s ocelovými rourami: Mnichovská holdingová společnost chce převzít závody Aperam

*Stahl Aktuell*

11.01.2017

Mutares AG vidí v obchodu s ocelovými rourami potenciál a plánuje převzetí firmy Aperam Stainless Services & Solutions Tubes Europe. Jak sdělila mnichovská holdingová společnost, má být její 100% dcera BSL se sídlem v Soissons, která vyrábí roury pro ropné, plynárenské a chemické odvětví, sloučena se závodem Aperam v Ancerville a distribučním centrem Aperamu v Annecy. Podnik si od toho slibuje synergické efekty, což řekl mluvčí Mutares na dotaz MBI Stahl Aktuell. Cílem má být „výrazné zvýšení hodnoty“. Velikost transakce nechťel mluvčí komentovat.

## Klößner & Co: Rühl nepokládá digitalizaci za „záračnou zbraň“

*Stahl Aktuell*

23.01.2017

Gisbert Rühl, šéf obchodníka s ocelí a s kovy Klößner, varoval na světovém hospodářském fóru v Davosu před tím, aby byla digitalizace pokládána za záračnou zbraň a aby byly ignorovány skutečné potřeby lidí uvnitř i mimo firmu. „Technologie získává na významu. To ale neznamená, že spolupracovníci jsou méně cenní“. Rühl informoval o zákaznících, kteří své objednávky i přesto, že existuje digitální platforma, nejraději posílají faxem. Dokonce i tehdy, když zvolí elektronickou formu, pošlou mail s naskenovaným formulářem ve formátu pdf. Přesto pokládá za pravděpodobné, že digitalizace učiní mnohé profese přebytečnými. Říká-li „mnohé profese“, patří ještě k optimistům. Podle některých studií vychází 44 % šéfů mezinárodních koncernů z toho, že robotizace, automatizace a umělá inteligence způsobí, že lidé se stanou v budoucnu v pracovním životě „irelevantními“.