

Wpływ fosforu na skład fazowy bogatych w korund betonów ogniotrwałych

Influence of phosphorus addition on phase composition of corundum rich refractory concretes

1. Wstęp

W technologii betonów ogniotrwałych opartych na korundzie z małą zawartością cementu glinowego stosuje się w pewnych przypadkach niewielki dodatek fosforanu glinu lub kwasu fosforowego (1,2). Poprawia to właściwości mechaniczne tego betonu w zakresie temperatur 20 – 1500°C, a w czasie ogrzewania w temperaturach pośrednich (400 – 1000°C) nie obserwuje się spadku wytrzymałości. Wypalone w temperaturze 1500°C betony korundowe o małej zawartości cementu i zawierające dodatek fosforanu glinu lub kwasu fosforowego posiadają bardzo dobre właściwości fizykochemiczne. Autorzy nie znaleźli jednak prac dotyczących zmian składu fazowego materiału o takim składzie, podczas jego pracy w temperaturach sięgających 1400°C, lub leżących w tym zakresie.

W celu uzyskania tych informacji przeprowadzono badania prostszych układów modelowych zawierających obok korundu i AlPO_4 , CaO oraz $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Trzeba podkreślić, że te układy modelowe zawierają wszystkie główne składniki mieszanin stosowanych w laboratoryjnych badaniach betonów, to jest Al_2O_3 , CaO i P_2O_5 , a ich prostszy skład pozwolił łatwiej analizować, udział faz tworzących się w tych warunkach w próbkach.

2. Wyniki doświadczeń

Doświadczenia objęły cztery mieszaniny, o następujących składach molowych:

- $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,1\text{AlPO}_4 + 0,22\text{CaO}$
- $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,05\text{AlPO}_4 + 0,1\text{CaO}$
- $\text{AlPO}_4 + \text{CaO}$
- $3(\text{CaOAl}_2\text{O}_3) + 2(\text{AlPO}_4)$ oraz $4(\text{CaOAl}_2\text{O}_3) + 3(\text{AlPO}_4)$

Rentgenograficzne badania składu tych mieszanin, po prażeniu w 1400°C dały zaskakujące wyniki. We wszystkich mieszaninach powstawała faza $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$, a nadmiarowa zawartość wapnia tworzyła fazę $\text{Ca}[\text{Al}_{12}\text{O}_{19}]$ (rys. 1). Ta ostatnia faza tworzy się trudno (3), jednak przypuszczalnie powstawanie stopu, związanego z jed-

1. Introduction

In the technology of refractory concretes rich in corundum and with low content of calcium aluminate cement, in some cases small addition of alumina phosphate or phosphoric acid is used (1,2). This addition has a positive influence on mechanical properties of this material in the temperature range up to 1500°C and in the intermediate temperature [400 – 1000°C]; during heating no strength decrease is observed. The corundum concrete burned at 1500°C with low calcium aluminate cement content and small addition of alumina phosphate or phosphoric acid, has very high physico-chemical properties. However, the authors did not find any papers concerning the phase composition of such material, during its exploitation at the temperature reaching 1400°C, or at the similar range.

In order to have these information the study of some models mixtures, containing apart of corundum and AlPO_4 , also CaO and $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Thus these models systems contained all the main components of the mixtures used in laboratory examination of concretes, mainly Al_2O_3 , CaO and P_2O_5 , and their unsophisticated composition enabling the simpler examination of the phases composition of the samples, obtained in these conditions.

2. Experimental results

The experiments embraced four mixtures of the following chemical composition:

- $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,1\text{AlPO}_4 + 0,22\text{CaO}$
- $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,05\text{AlPO}_4 + 0,1\text{CaO}$
- $\text{AlPO}_4 + \text{CaO}$
- $3(\text{CaOAl}_2\text{O}_3) + 2(\text{AlPO}_4)$ oraz $4(\text{CaOAl}_2\text{O}_3) + 3(\text{AlPO}_4)$

The X-ray examination of these mixtures, after burning at 1400°C, gave the unexpected results. In all mixtures the phase $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ was formed and the excess of lime has reacted with alumina giving $\text{Ca}[\text{Al}_{12}\text{O}_{19}]$ (Fig. 1). The last compound is not easy to form (3), how-

ną z eutektyk tworzących się w układzie $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, prawdopodobnie $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ [T około 1350°C], przyspiesza krystalizację tej fazy. Obecność fazy $\text{Ca}[\text{Al}_{12}\text{O}_{19}]$ jest bardzo pożądana w betonie ogniotrwałym i znacznie zwiększa jego odporność korozyjną (4).

W celu potwierdzenia składu fazowego próbek przeprowadzono ich obserwacje pod elektronowym mikroskopem skaningowym, wyposażonym w analizator EDS. Mikrostrukturę wybranych próbek, które objęły przede wszystkim badania mieszaniny $\text{AlPO}_4 + \text{CaO}$, pokazano na rysunkach 3 – 5. Obserwacje pod skaningowym mikroskopem elektronowym potwierdziły wyniki badań rentgenograficznych oraz dodatkowo wykazały obecność fazy $\text{Ca}_9\text{Al}[\text{PO}_4]_7$.

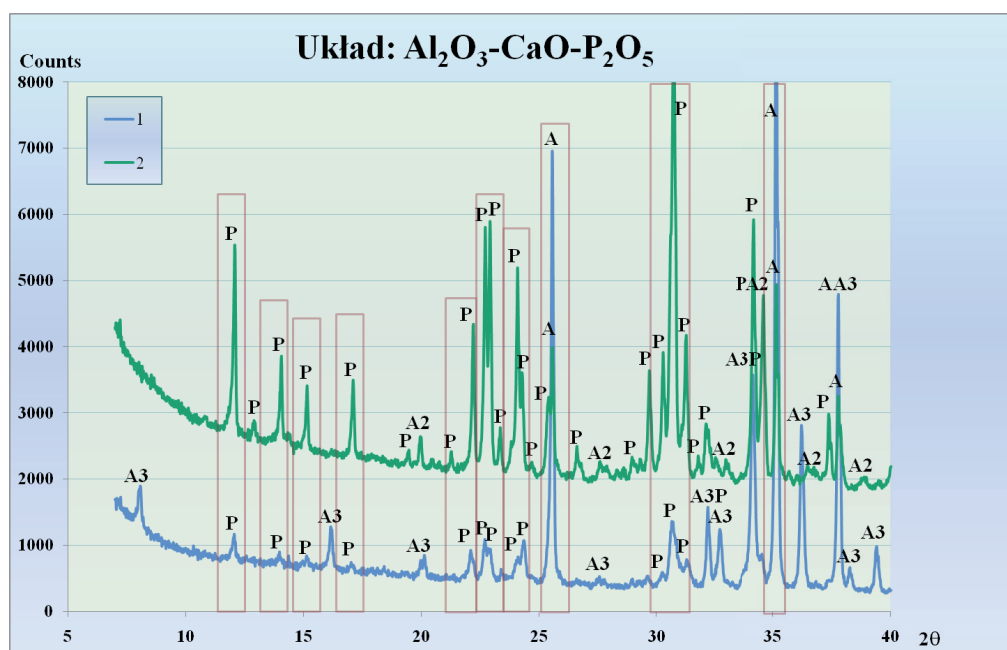
Na rentgenogramie (rys. 1, mieszanina 2) najsilniejsza linia fazy $\text{Ca}_9\text{Al}[\text{PO}_4]_7$ nie może stanowić podstawy do jej identyfikacji, pokrywa się ona bowiem z pikami $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ ($d = 2,8588$; a dla $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ $d = 2,86$). Jednak linie przy $d = 4,343$, a przede wszystkim przy $d = 3,221$ oraz $1,6977$, o bardzo małej intensywności, występują także na rentgenogramie i stanowią dowód na obecność tej fazy trójskładnikowej. Faza ta występuje jedynie w próbkach, w których stosunek masowy P_2O_5 do CaO jest większy od $0,845$. Są to więc próbki mieszaniny $\text{AlPO}_4 + \text{CaO}$, o stosunku molowym 1. Pole powstawania tej fazy leży na prawo od przerywanej linii prostej łączącej $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ z Al_2O_3 , pokazanej na rysunku 6, a więc na polu trójkąta $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$.

Oznaczony rentgenograficznie skład fazowy próbek złożonych z czterech podanych wyżej mieszanin pokazuje, że CaO wypiera glin z fosforanu AlPO_4 z utworzeniem fosforanów $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ i $\text{Ca}_9\text{Al}[\text{PO}_4]_7$, przy czym ten drugi powstaje gdy stosunek masowy $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ jest większy od $0,845$. Także CA rozkłada się na te dwie fazy, przy czym udział $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ wzrasta bardzo znacznie wraz z powiększeniem zawartości CA w mieszaninie, a fazy trójskładnikowej maleje [rysunek 2].

ever, probably the melt formation linked with one of the eutectics appearing in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, probably $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ (at about 1350°C) accelerates the crystallization of this phase. The formation of CA_6 has a very advantageous influence on refractory concrete properties, increasing its resistance against corrosion (4).

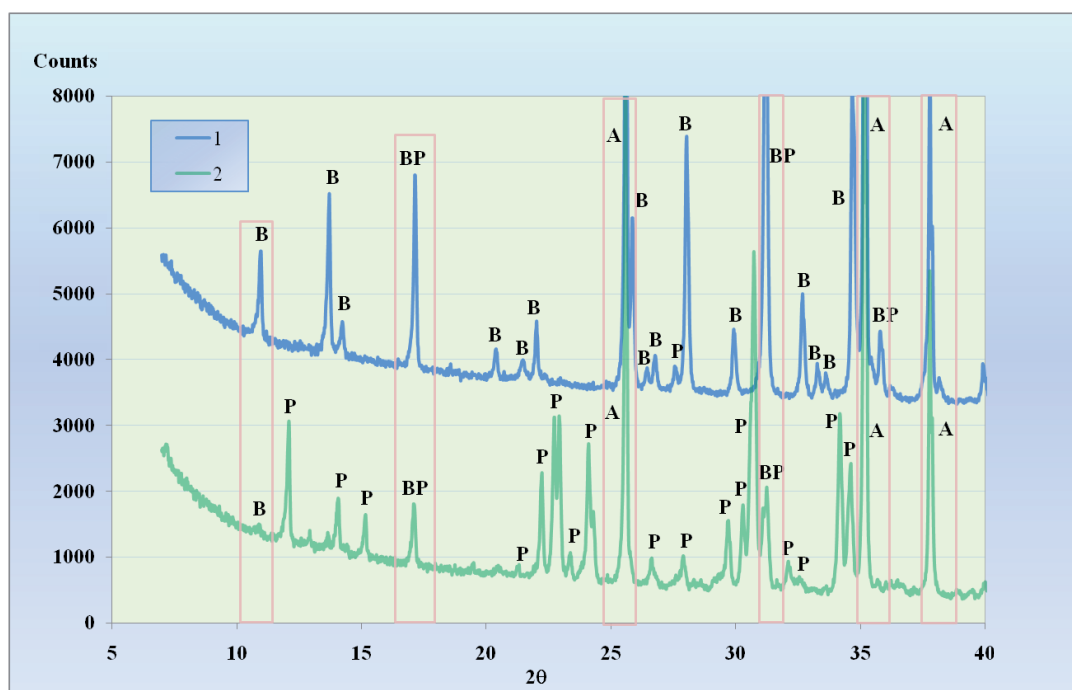
In order to verify the phase composition found by X-ray analysis the samples were examined under scanning electron microscope, coupled with EDS. Microstructure of chosen samples, which embraced principally the mixtures $\text{AlPO}_4 + \text{CaO}$, are shown on the micrographs 3-5. The results of SEM examination confirmed the phase composition found by X-ray analysis and additionally show the presence of $\text{Ca}_9\text{Al}[\text{PO}_4]_7$ phase. On the X-ray pattern [Fig. 1., mix 2] the strongest line of the mentioned phase can not be chosen as a proof of its presence, because this line coincidences with the peak of $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ ($d = 2,8588$; and for $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ $d = 2,86$). However, the peaks for $d = 4.343$ and principally for $d = 3.221$ and 1.6977 , of low intensity, are found on the X-ray pattern and can be taken as a proof of this phase crystallization. Our experiments show also that this phase can be formed only when the mass ratio $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ is higher than 0.845 . Then there are the samples $\text{AlPO}_4 + \text{CaO}$ with molar ratio equal 1. The field of this phase formation lies on the right side of the dotted line, joining $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ with Al_2O_3 , shown in Fig. 6, then on the field of triangle $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$.

The phase composition of the sample, obtained after burning of four aforementioned mixtures, determined by X-ray analysis, shows that CaO displaces aluminum from the phosphate AlPO_4 with the formation of two phases: $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ i $\text{Ca}_9\text{Al}[\text{PO}_4]_7$. However, as was already mentioned, the second phase is formed only when the mass ratio $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ is higher than 0.845 . Also CA is decomposed in two phases, and the share of $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ is increasing significantly



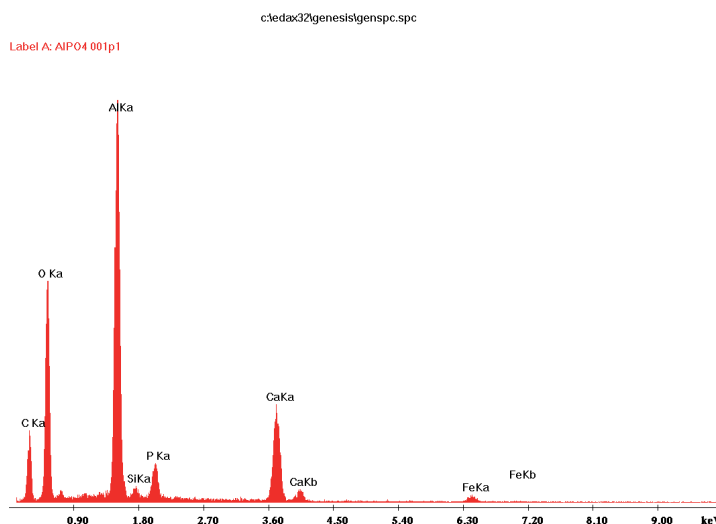
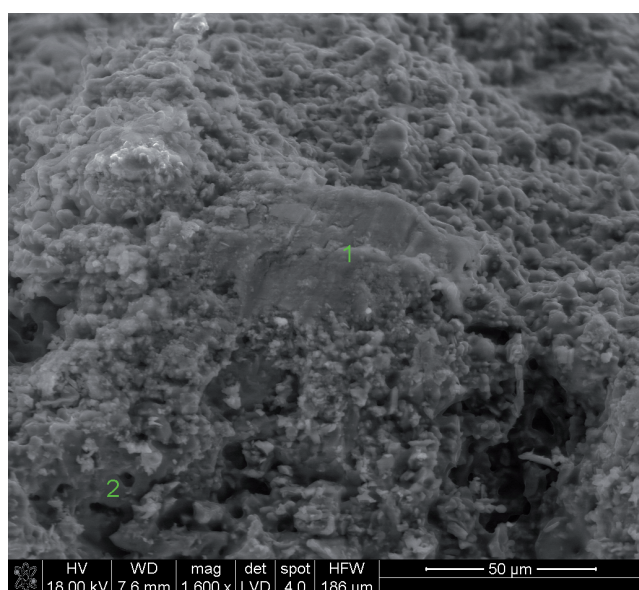
Rys. 1. Rentgenogramy mieszanin prażonych w 1400°C : 1) mieszanina $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,1\text{AlPO}_4 + 0,22\text{CaO}$, 2) mieszanina $\text{AlPO}_4 + \text{CaO}$

Fig. 1. X-ray patterns of the mixtures burned at 1400°C : 1) $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.1\text{AlPO}_4 + 0.22\text{CaO}$, 2) $\text{AlPO}_4 + \text{CaO}$



Rys. 2. Rentgenogramy mieszanin: 1) 4CA + 3 AlPO₄ i 2) 3CA + 2AlPO₄ prażonych w 1400°C: A – Al₂O₃, B – Ca₉Al[PO₄]₇, P – Ca₃[PO₄]₂

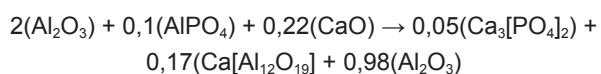
Fig. 2. X-ray patterns of the mixtures: 1) 4CA + 3 AlPO₄ and 2) 3CA + 2AlPO₄, burned at 1400°C: A – Al₂O₃, B – Ca₉Al[PO₄]₇, P – Ca₃[PO₄]₂



Rys. 3. Mikrostruktura mieszaniny AlPO₄ + CaO prażonej w 1400°C, punkt 1, faza CA₆ i jej mikroanaliza

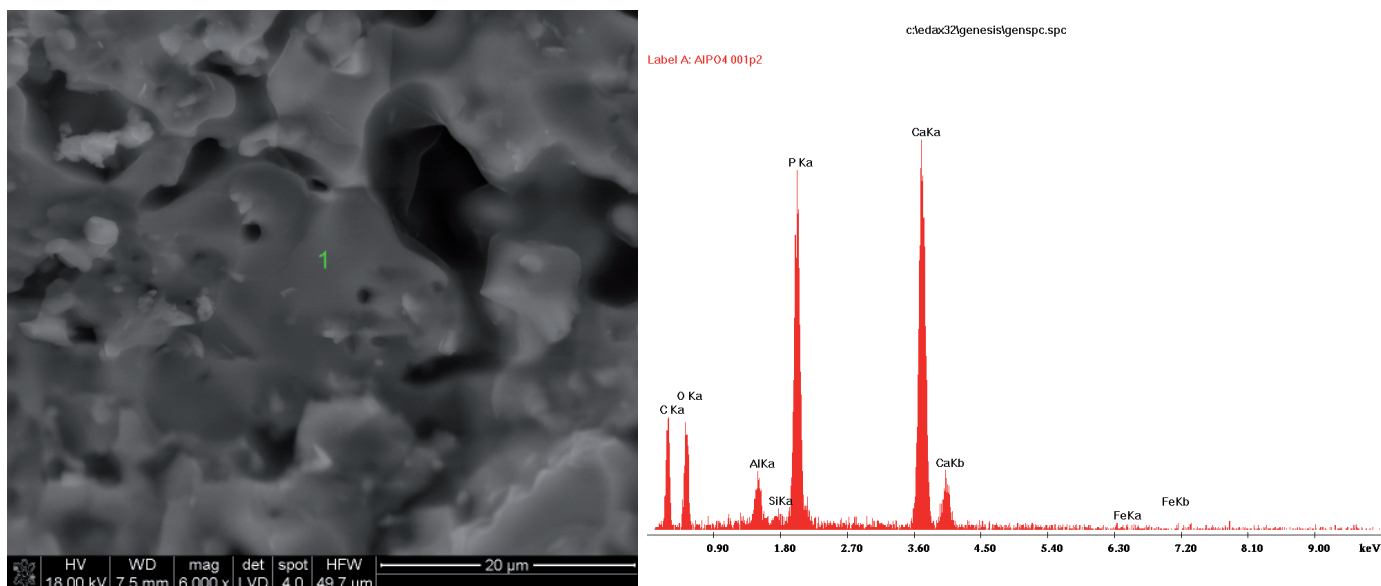
Fig. 3. Microstructure of mix AlPO₄ + CaO burned at 1400°C, point 1, phase CA₆ and its microanalysis

W celu oceny prawdopodobieństwa zajścia samorzutnego reakcji prowadzących do utworzenia zespołu faz znalezionych w próbkach rentgenograficznie przeprowadzono odpowiednie obliczenia, przy czym wykorzystano podane w literaturze standardowe potencjały termodynamiczne tych pięciu związków (5 – 8). Następnie, wykorzystując entropię i ciepła właściwe tych faz podane w tablicach 1 i 2, obliczono ich potencjały termodynamiczne w temperaturze reakcji, to jest w 1693 K, stosując zasady podane przez Kulika (9). Wykorzystanie wyników analizy rentgenograficznej pozwala napisać schematyczne równanie następującej reakcji (mieszanina 2):



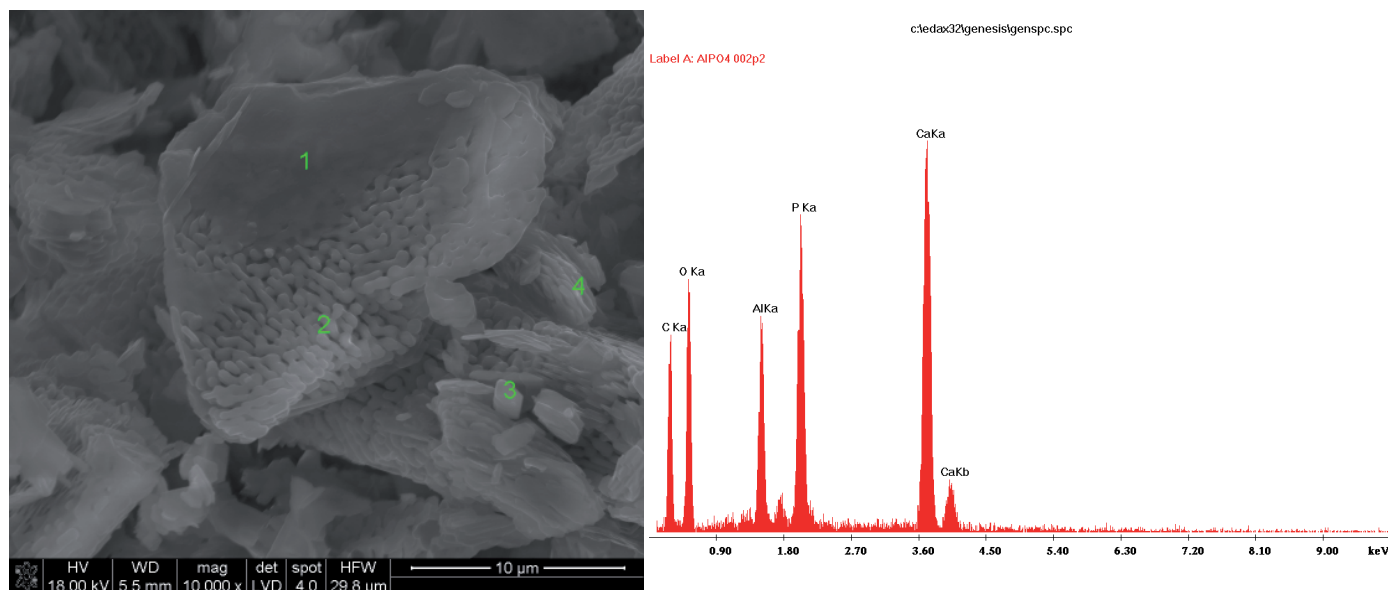
with the content of CA in the mix, but the tricomponent phase is decreasing [Fig. 2].

For the evaluation of the spontaneous reactions probability of the phases assembly, found in the samples by X-ray analysis, the calculation of free enthalpy change should be calculated. The standard free enthalpy and others thermodynamic data for all five phases can be found in literature (5-8). Then, using the entropy and specific heat of these phases, given in the tables 1 and 2, the free enthalpy at the reaction temperature i.e. 1693 K was calculated, applying the rules presented by Kulik (9). The results of X-ray analysis enables to write the following schematic reaction equation (mix 2):



Rys. 4. Mikrostruktura próbki $\text{AlPO}_4 + \text{CaO}$ prażona w 1400°C , pole złożone głównie z fazy $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$. Widać, że w tym mikroobszarze występowały w próbce znaczne ilości stopu

Fig. 4. Microstructure of the mix $\text{AlPO}_4 + \text{CaO}$ burned at 1400°C , the field composed principally of $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$. It is evident that in this field the sample was rich in melt

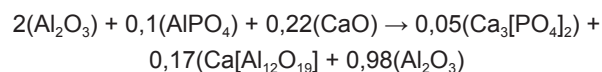


Rys. 5. Próbkę jak na rys. 3 i 4; kryształ fazy $\text{Ca}_9\text{Al}[\text{PO}_4]_7$ (p. 1) oraz jej mikroanaliza rentgenowska

Fig. 5. The sample as in Figs 3 and 4; the phase $\text{Ca}_9\text{Al}[\text{PO}_4]_7$ (p. 1) and its microanalysis

Wstawiając uzyskane wartości do tego równania obliczono towarzyszącą temu procesowi zmianę potencjału termodynamicznego, która wynosi $-1211,6 \text{ kJ/mol Al}_2\text{O}_3$. Jest to więc proces samorzutny.

Powstawanie w wypalonym betonie stwardzonych faz $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ i $\text{Ca}[\text{Al}_{12}\text{O}_{19}]$ powinno korzystnie wpływać na jego właściwości. W celu sprawdzenia tej hipotezy przygotowano beton korundowy o przemysłowym składzie, w którym – w pierwszym przypadku 7% cementu glinowego zmniejszono do 3,5%, a 3,5% zastąpiono fosforanem glinu, a w drugim – pozostawiono 7% cementu glinowego i dodano 8% kwasu fosforowego. Składniki osnowy mieszano w mieszadzie przez 5 minut, następnie dodano kruszywo, mieszano przez 2 minuty, po czym dodano wodę i upłynniacz i ponownie mieszano przez 5 minut. Mieszaninę betonową, po



Introducing the obtained data in the reaction equation the change of free enthalpy was calculated, which is equal -1211.6 kJ/mole of Al_2O_3 . It means that this process is spontaneous.

Formation in the burned concrete the aforementioned phases, namely $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ and $\text{Ca}[\text{Al}_{12}\text{O}_{19}]$, should have an advantageous effect on its properties. To verify this hypothesis the refractory concrete of industrial composition was produced in laboratory, in which the content of calcium alumina cement; in the first case – was reduced from 7% to 3,5% and 3,5% of alumina phosphate was added, and in the second case – the 7% of calcium aluminate cement remained without change, but 8% of phosphoric acid was

Tablica 1 / Table 1

POTENCJAŁY TERMODYNAMICZNE I ENTROPIA ANALIZOWANYCH FAZ W kJ/mol

THE STANDARD FREE ENTHALPY AND ENTROPY OF THE PHASES IN kJ/mol

Faza	ΔG°	ΔS^*	Faza	ΔG°	ΔS^*
Al_2O_3	-378,1	12,17	$Ca_3[PO_4]_2$	3881,13	235,75
CaO	-144,25	9,13	$AlPO_4$	1541,17	696,39
$Ca[Al_{12}O_{19}]$	10.722	343,7			

* W J/mol

przeniesieniu do form w kształcie beleczek o wymiarach 25 x 25 x 100 mm i walców o wymiarach $d = h = 50$ mm, wibrowano przez 1 minutę przy częstotliwości 55 Hz. Próbkę pozostawiono w formach przez 3 dni, a następnie, po wyjęciu, prażono je w temperaturze 1500°C przez 2 godziny. Po wolnym ochłodzeniu zbadano właściwości próbek, a mianowicie wytrzymałość na ścislenie, porowatość całkowitą, gęstość pozorną, odporność na nagłe zmiany temperatury i ogniotrwałość pod obciążeniem. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 3.

Właściwości fizyczne badanych betonów są bardzo dobre, szczególnie zwraca uwagę duża wytrzymałość na ścislenie oraz mała porowatość całkowita. Duża ogniotrwałość pod obciążeniem pozwala stosować te betony w wysokich temperaturach. Wyniki badań potwierdzają korzystny wpływ dodatku fosforanu glinu lub kwasu fosforowego do mieszanki betonowej i związanej z tym obecności faz $Ca_3[PO_4]_2$ i $Ca[Al_{12}O_{19}]$, powstających w wysokich temperaturach, na właściwości betonu, także na wytrzymałość mechaniczną. Powstawanie, związanych z fosforanami eutektyk w szerokim zakresie temperatur, a szczególnie powyżej 1000°C, ma korzystny wpływ na zmniejszenie porowatości materiału.

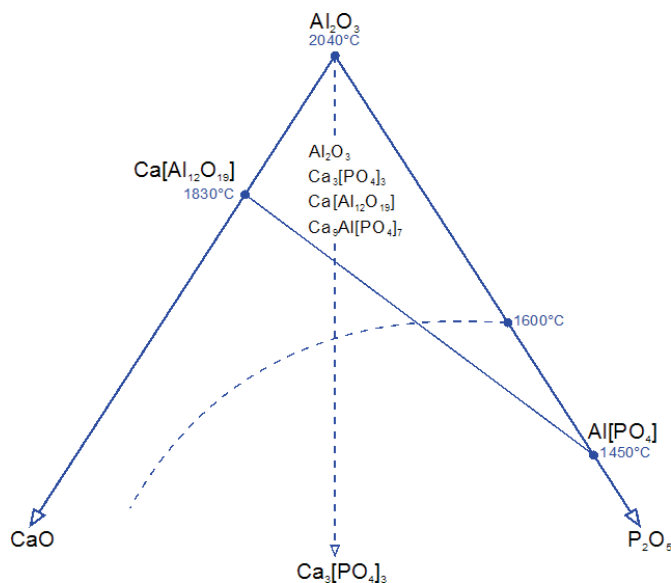
Tablica 3

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE BETONÓW KORUNDOWYCH O MAŁEJ ZAWARTOŚCI CEMENTU, Z DODATKIEM FOSFORANU GLINU LUB KWASU FOSFOROWEGO

Właściwość	Beton po wypaleniu w 1500°C	
	dodatek $AlPO_4$	dodatek H_3PO_4
Wytrzymałość na ścislenie [MPa]	110,60	165,40
Skurczliwość wypalania [%]	-0,80	-0,65
Porowatość całkowita [%]	14,60	11,20
Gęstość pozorną [g/cm ³]	3,01	3,16
Odporność na nagłe zmiany temperatury [ilość zmian wodnych]	Powyżej 15	Powyżej 15
Ogniotrwałość pod obciążeniem $T_{0,6}$ [°C]	>1680	>1680

3. Wnioski

W oparciu o uzyskane wyniki badań mieszanin modelowych oraz laboratoryjnych zestawów odpowiadających przemysłowym korundowym betonom ogniotrwałym można wyciągnąć następujące wnioski:



Rys. 6. Wycinek układu CaO- Al_2O_3 - P_2O_5 , bogaty w glin. Pokazano składy faz występujących w subsolidusie w 1400°C. Linia przerywana łącząca Al_2O_3 z $Ca_3[PO_4]_2$ ogranicza pole występowania fazy $Ca_3Al[PO_4]_7$

Fig. 6. The section of the system C-A-P, rich in aluminium. The phases assembly in subsolidus at 1400° C are shown. The line joining A and C_3P limits the field of $Ca_3Al[PO_4]_7$ formation

Tablica 2 / Table 2

CIEPŁO WŁAŚCIWE W J/mol I a_0 ANALIZOWANYCH FAZ

SPECIFIC HEAT J/mol AND a_0 COEFFICIENT OF THE EXAMINED PHASES

Faza	C_p	a_0	Faza	C_p	a_0
Al_2O_3	12,17	0,0773	$Ca_3[PO_4]_2$	227,39	-
CaO	6,44	0,0182	$AlPO_4$	93,09	-
$Ca[Al_{12}O_{19}]$	39,3	0,0277			

additionally introduced. The matrix components were mixed in the mixer during 5 minutes and then the aggregate was added and mixed further 2 minutes, then water and plasticizer were introduced and again mixed 5 minutes. Concrete mix, after filling the moulds in order to obtain the bars of the dimension 25x25x100 mm and cylinders of the dimension $d = h = 50$ mm, was vibrated during 1 minute, with the frequency of 55 Hz. The samples remained in moulds during 3 days, and then, after demoulding, were burned at 1500°C for 2 hours. After slow cooling, the properties of the samples were examined, namely the compressive strength, porosity, apparent density, resistance to thermal shock and refractoriness under load. Obtained results are depicted in table 3.

The physical properties of concretes, produced in laboratory, are very good, particularly the high compressive strength and low porosity should be mention. The high refractoriness under load enables the use of these concretes at high temperatures. The experimental results show that the addition of alumina phosphate or phosphoric acid to the concrete mix, as well as the formation of the phases $Ca_3[PO_4]_2$ and $Ca[Al_{12}O_{19}]$ at high temperature, have advantageous effect on the properties of refractory concrete. The phosphate presence in the material gives the eutectic formation at

1. W mieszaninach modelowych, odpowiadających składom betonów ogniotrwałych opartych na korundzie z dodatkiem małej ilości fosforanów, w trakcie ich pracy w temperaturze 1400°C, będą powstawały dwie fazy: $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ i $\text{Ca}[\text{Al}_{12}\text{O}_{19}]$.
2. CaO lub $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ będą reagowały z AlPO_4 wypierając glin z tego fosforanu, z utworzeniem dwu faz podanych we wniosku pierwszym.
3. Gdy stosunek masowy P_2O_5 do CaO będzie wyższy od 0,845 powstaje również faza $\text{Ca}_9\text{Al}[\text{PO}_4]_7$, jednak obecność tej fazy jest mało prawdopodobna w betonach korundowych, z uwagi na ich skład chemiczny.
4. W związku z powstawaniem stopu, związanego prawdopodobnie z eutektyką $3\text{CaOP}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_5$, w betonach korundowych powstawał będzie stosunkowo łatwo hibonit CA_6 .
5. Powstawanie fazy CA_6 kosztem CA_2 , lub C_{12}A_7 , w trakcie pracy korundowych betonów w wyższych temperaturach, będzie korzystnie wpływało na ich właściwości, przede wszystkim ogniotrwałość zwykłą oraz pod obciążeniem, ze względu na znacznie wyższą temperaturę topnienia od innych glinianów wapnia. Przeprowadzone badania potwierdzają to przypuszczenie. Można także przypomnieć, że faza $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ ma najwyższą temperaturę topnienia w układzie $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$.
6. Korzystny wpływ niewielkiego dodatku fosforu na właściwości ogniotrwałych betonów korundowych, w tym także na wytrzymałość, będzie prawdopodobnie polegała na powstawaniu fazy CA_6 .

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr N N507 402239.

Literatura / References

1. Routschka G., Feuerfeste Werkstoffe – Überblick und Entwicklungen. Teil 2: Ungeformte feuerfeste Werkstoffe. Das Keramiker Jahrbuch 2003/ cft, pp. 21-33.
2. Mandecka-Kamień L., Rapacz-Kmita A., Wodnicka K., Mysza B., Wpływ dodatku fosforanu glinu na właściwości niskocementowych betonów korundowych, Materiały VIII Konferencji Polskiego Towarzystwa Ceramicznego, Zakopane, 22 – 25 września 2011, pp.51.
3. Mandecka-Kamień L., Makuch K., Zbadanie możliwości zwiększenia aktywności hydraulicznej dwuglinianu wapniowego, Cement-Wapno-Beton Vol. XIII/LXXV,5, pp. 269-279, 2008.
4. Braulio M.A.L., Rigaud M., Buhr A., Parr C., Pandolfelli V.C., Spinel – containing alumina – based refractory castables, Ceramics International, Vol. 37, 6, pp. 1705-1724, 2011.
5. Geiger C.A., Kleppa O.J., Mysen B.O., Latimer J.M., Grossman L., Enthalpies of formation of CaAl_4O_7 and $\text{Ca}[\text{Al}_{12}\text{O}_{19}]$ (hibonite) by high temperature, alkali borate solution calorimetry, Geochimica et Cosmochimica Acta Vol. 52, pp. 1729-1736, 1988.
6. D. A. Fumo, M. R. Morelli, A. M. Segadaes, Combustion synthesis of calcium aluminates, Materials Research Bulletin, Vol. 31, No. 10, p. 1247, 1996.
7. Pradyot Patnaik, Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, p. 13 and 84, 2002.
8. http://www.pg.gda.pl/chem/Dydaktyka/Fizyczna/chf_tch_I_cr_003a.pdf.
9. D. Kulik, Minimising uncertainty induced by temperature extrapolations of thermodynamic data: a pragmatic view on the integration of thermodynamic databases into geochemical computer codes. The use of thermodynamic databases in performance assessment, OECD, Barcelona (2002), pp. 125-137.

Table 3

PHYSICAL PROPERTIES OF CORUNDUM REFRACTORY CONCRETES AFTER BURNING AT 1500°C, WITH LOW ADDITION OF AlPO_4 OR H_3PO_4 TO THE CONCRETE MIX

	Addition to the concrete mix	
	AlPO_4	H_3PO_4
Compressive strength [MPa]	110,60	165,40
Burning shrinkage [%]	-0,80	-0,65
Total porosity [%]	14,60	11,20
Apparent density [g/cm ³]	3,01	3,16
Resistance to thermal shock [number of water changes]	above 15	above 15
Refractoriness under load $T_{0,6}$ [°C]	>1680	>1680

the wide temperature range, especially above 1000°C, which has the positive influence on porosity decrease.

3. Conclusions

From the results obtained in this study of model mixtures, as well as the laboratory compositions of corundum refractory concrete the following conclusions can be drawn:

1. In model mixtures of the compositions close to corundum refractory concrete, with low addition of phosphate, at the exploitation temperature close to 1400°C, two phases will be formed: $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ and $\text{Ca}[\text{Al}_{12}\text{O}_{19}]$.
2. CaO or $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ will react with AlPO_4 replacing alumina in this phosphate, with the formation of aforementioned two phases.
3. In the case of higher mass ratio of P_2O_5 to CaO as 0,845 the phase $\text{Ca}_9\text{Al}[\text{PO}_4]_7$ will also be formed. However, there is a low probability of this phase crystallization, due to the chemical composition of corundum refractory concrete.
4. The melt formation, linked probably with the eutectic $3\text{CaOP}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{O}_5$ hibonite CA_6 will crystallize in corundum refractory concrete.
5. Hibonite formation at the expense of CA_2 or C_{12}A_7 , during the exploitation of corundum refractory materials at higher temperature, will advantageously influence their refractoriness and the refractoriness under load, in view of much higher melting temperature of CA_6 . The experimental results confirm this conclusions. It can be also noted that the phase $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ has the highest melting temperature in the system $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$.
6. The advantageous influence of phosphate low addition on the properties of corundum refractory concrete, among others also on strength, will probably be caused by CA_6 formation.

The cost of the study was covered under Grunt N N507402239.