

Ogniotrwałe betony o dużej zawartości tlenku glinowego

High alumina refractory castables

1. Wstęp

Od wielu lat w technologii wytwarzania i stosowania materiałów ogniotrwałych obserwuje się postępujące zainteresowanie tworzywami monolitycznymi, w tym głównie betonami ogniotrwałymi.

Paleta wytwarzanych betonów ogniotrwałych jest bardzo szeroka, co przejawia się w różnorodności stosowanych kruszyw, dodatków modyfikujących oraz spoiw hydraulicznych (1). Najczęściej wykorzystywanym spoiwem hydraulicznym jest, choć nie zawsze, cement glinowy. Ogniotrwałe cementy glinowe są wytwarzane przez wielu producentów, podobnie jak i często stosowane w betonach o małej zawartości cementu i bardzo małej zawartości cementu, aktywne tlenki glinowe (2). Te betony ogniotrwałe były przedmiotem dużej liczby badań, jednak w literaturze rzadko można spotkać informacje na temat wpływu składu ziarnowego mikrowypełniaczy w zakresie mikrometrycznym (poniżej 100 μm) na właściwości matrycy, a tym samym i betonu w temperaturze pokojowej i po poddaniu go działaniu wysokich temperatur.

Zmniejszenie zawartości cementu i wody zarobowej w betonie uzyskać można poprzez dodatek starannie dobranych drobnoziarnistych proszków, a mianowicie kalcynowanych tlenków glinowych, mikrokrzemionki i surowców glinokrzemianowych. Proszki te wpływają także na lepsze wypełnienie przestrzeni między dużymi ziarnami /3/. Wynikiem dobrego upakowania, w połączeniu z małą ilością wody zarobowej potrzebnej do przygotowania betonu, jest jego mała porowatość i duża wytrzymałość mechaniczna. Niniejsza praca podejmuje ten problem i poświęcona jest zbadaniu wpływu dodatku kilku wybranych proszków na właściwości betonów o dużej zawartości glinu i o małej zawartości cementu.

2. Materiały do badań

Badania miały na celu poprawę właściwości ogniotrwałego betonu przemysłowego w wyniku wprowadzenia do jego składu dwóch proszków o specjalnie dobranym składzie ziarnowym: tlenku gli-

1. Introduction

For many years in production and application technology of refractory materials is observed progressive interest of monolithic materials, in this mainly of the refractory castables.

The pallet of produced refractory castables is very wide what shows the variety of used aggregates, modified additives and hydraulic binders (1). The most used hydraulic binder are, though not always, the aluminate cements. The different producers obtain the aluminate cements as well as the active aluminas which are often applied in low- and ultra low cement castables (2). These refractory castables were the object of many investigations however the informations about influence of the grain size distribution of microfillers in micrometric range (under 100 μm) on matrix properties and thereby on castable properties in ambient temperatures and in high temperatures are rarely met in the literature.

The addition of carefully selected fine – grained powders such as active aluminas, microsilica and aluminosilicate raw materials can decrease the cement- and mixing water content in the castables. These powders also influence on the better filling of the spaces between the large grains (3). The results of the good packing in connection with the small mixing water amount which is necessary for castable preparation are the small porosity and high mechanical strength. In the present work this problem was undertaken to investigate the influence of addition of several selected powders addition on the properties of low cement high – alumina castables.

2. Materials for investigations

The aim of the investigations was to improve the properties of the industrial refractory castable in result of adding into the composition two powders with special selected grain size distribution: alumina and high alumina-aluminosilicate powder. For these raw materials and for up yet used andalusite powder as well as aluminate cement the specific surface area BET has been investigated by using the multifunctional equipment ASAP 2010. The grain size

Tablica 1 / Table 1

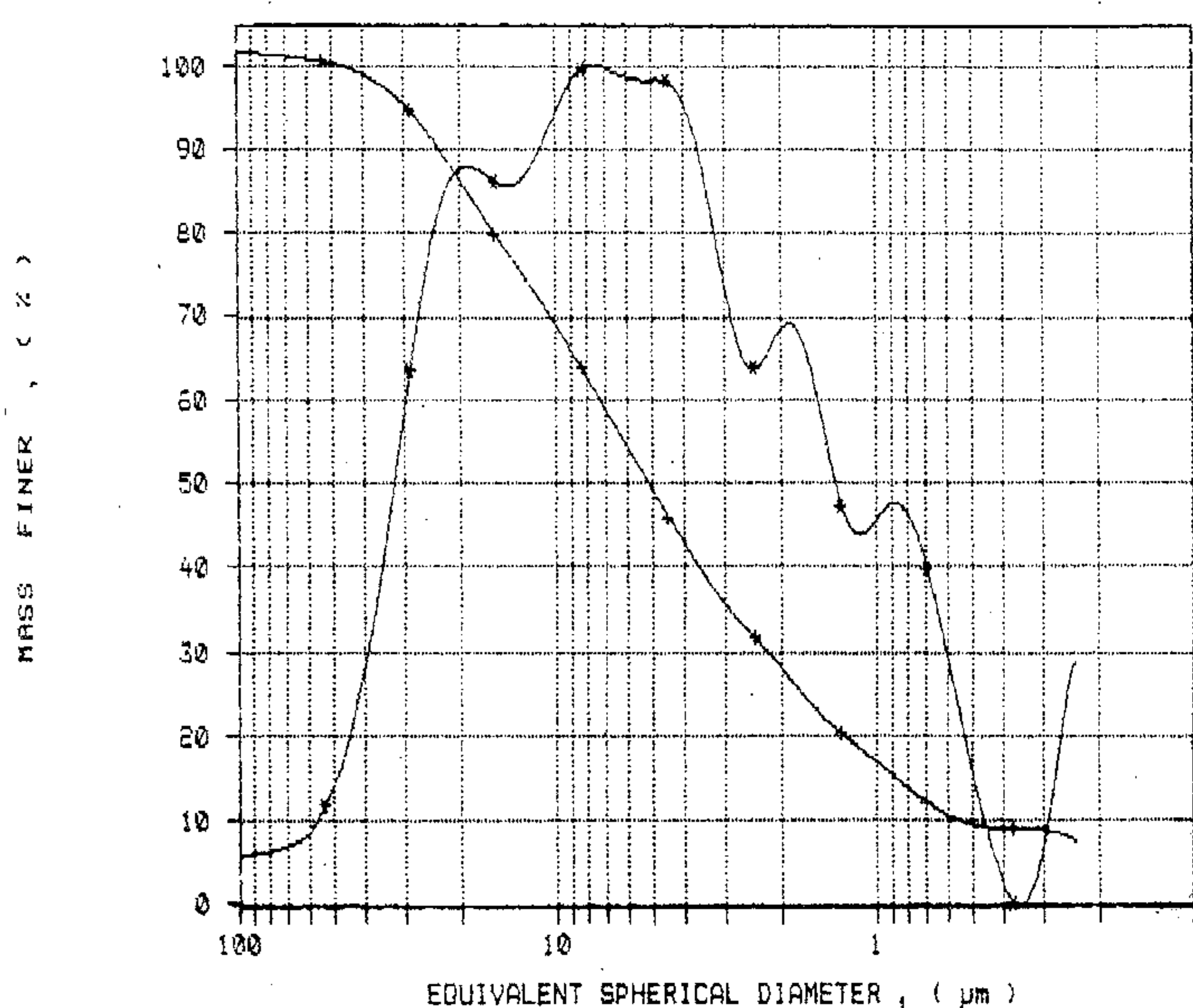
POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA BADANYCH PROSZKÓW
SPECIFIC SURFACE AREA BET OF THE TESTED POWDERS

Rodzaj proszku Kind of powder	Powierzchnia właściwa BET, m ² /g Specific surface area BET, m ² /g
Tlenek glinowy Alumina	2,45
Glinokrzemianowy Aluminosilicate	1,95
Andaluzytowy Andalusite	1,01
Cement glinowy Aluminate cement	2,09

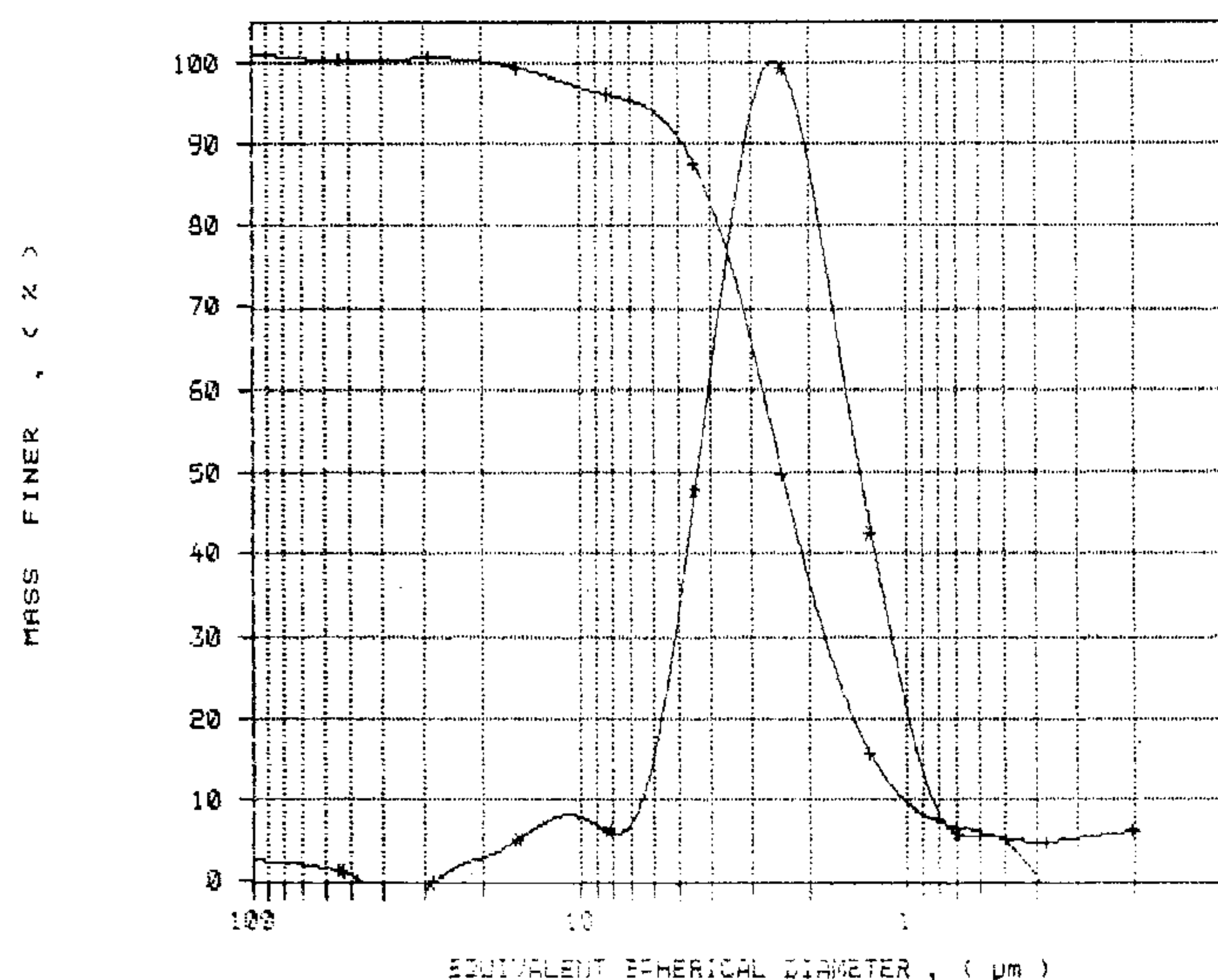
nowego i proszku glinokrzemianowego wysokoglinowego. Zbadano powierzchnię właściwą BET tych surowców oraz stosowanego dotychczas proszku andaluzytowego i cementu glinowego za pomocą wielofunkcyjnej aparatury ASAP 2010. Określono także skład ziarnowy za pomocą rentgenowskiego analizatora ziaren Sedigraph 5100. W tabelicy 1 przedstawiono wyniki badań powierzchni właściwej proszków i cementu glinowego.

Jak wynika z pomiarów, powierzchnia właściwa zastosowanych dodatków jest znacznie wyższa od proszku andaluzytowego stosowanego w betonie przemysłowym.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono krzywe populacyjne badanych dodatków oraz cementu glinowego. Rysunek 1 dobrze ilustruje drobnoziarnisty i monomodalny charakter tlenku glinowego, dominuje frakcja 1–5 µm, a jej zawartość wynosi 81%. Rysunek 2 przedstawia skład ziarnowy proszku glinokrzemianowego. Krzywa ma charakter multimodalny i asymetryczny. W składzie ziarnowym przeważa frakcja 0,5–13 µm, której zawartość wynosi około 68%. Na rysunku 3 przedstawiono krzywą populacyjną proszku andaluzytowego. Ma ona charakter multimodalny i asymetryczny. Najliczniejszą grupą ziaren jest frakcja 8–30 µm w

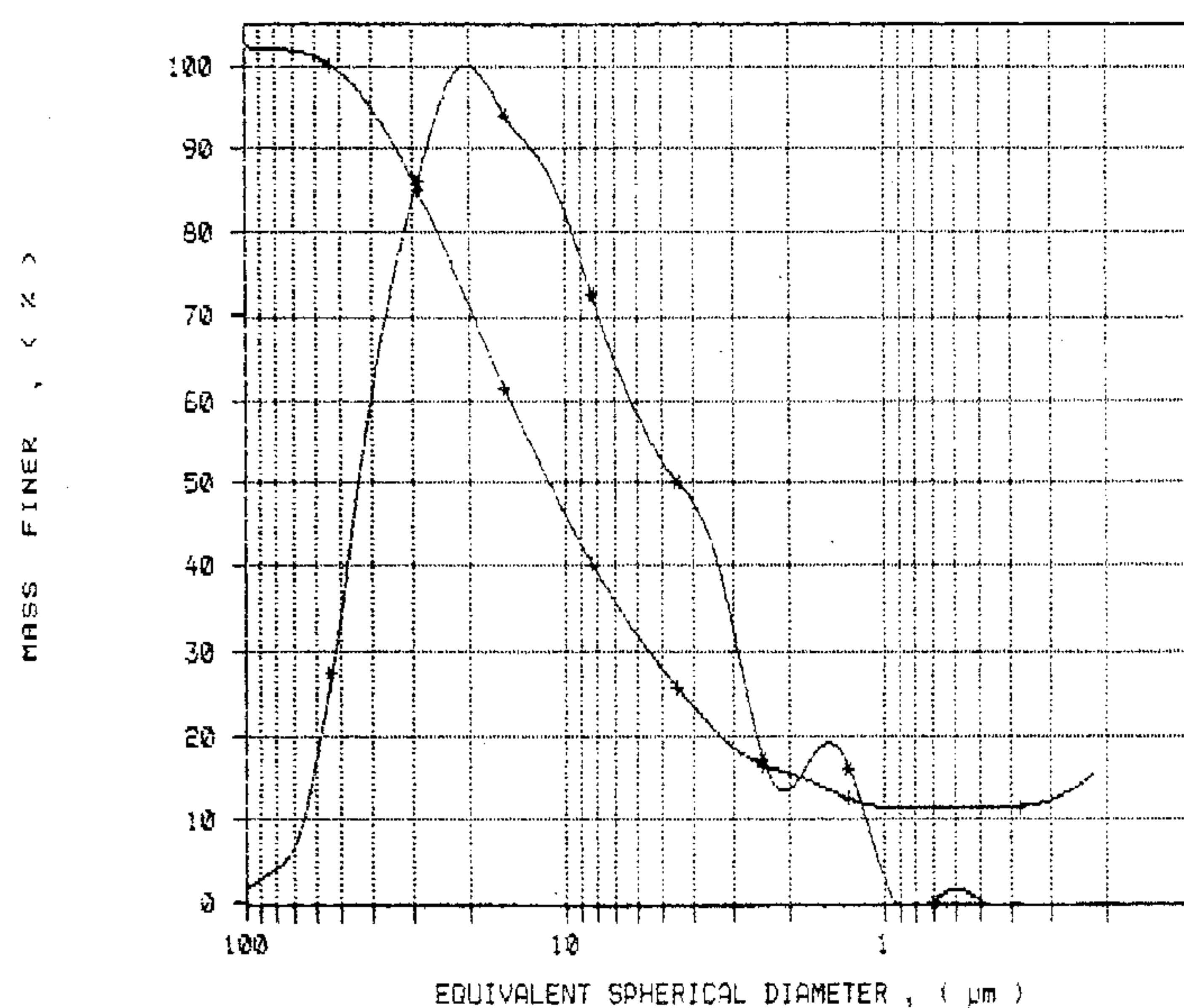


Rys. 2. Skład ziarnowy proszku wysokoglinowego.
Fig. 2. Grain size distribution of high - alumina powder.



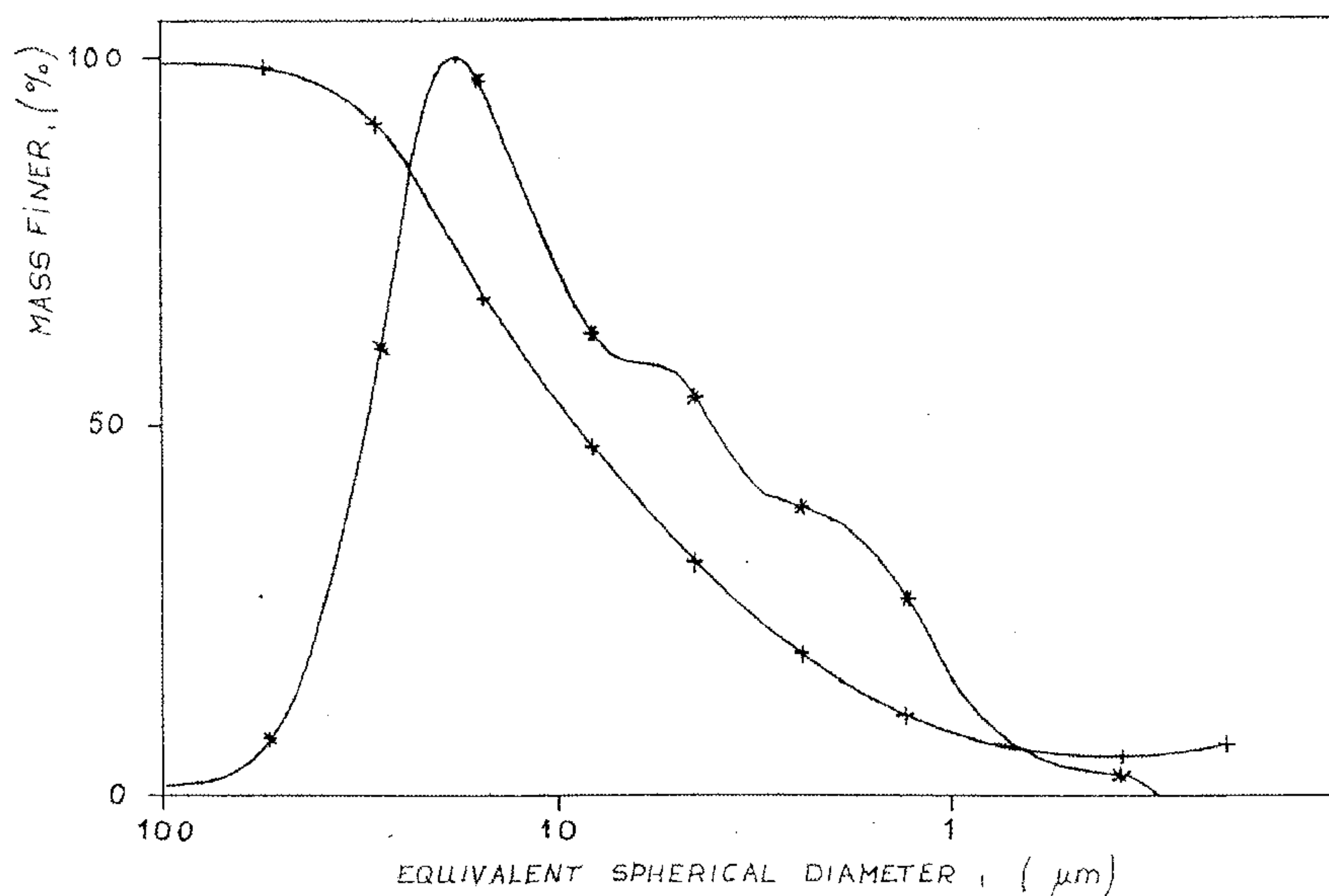
Rys. 1. Skład ziarnowy tlenku glinowego CTC 20.
Fig. 1. Grain size distribution of alumina CTC 20.

distribution with X - ray analyzer Sedigraph 5100 has been also defined. The results of the investigations are shown in table 1 and on the next figures. The measurement results show that specific surface area of used additives is considerable higher as of used in industrial castable andalusite powder. The next figures show the population curves of the tested additions and of the aluminate cement. The fine-grained and monomodal character of alumina illustrates figure 1, the fraction of 1–5 µm prevails with its content about 81%. Grain size distribution of the aluminosilicate powder shows figure 2. This curve has multimodal and asymmetric character. In grain size distribution predominates the fraction of 0.5–13 µm (about 68%). The population curve of the andalusite powder represents figure 3. It has multimodal and asymmetric character. The most frequent group are the grains of 8–30 µm (about 50%). The cumulative and population curves on the figure 4 illustrate the grain size distribution of the aluminate cement. In this about 50%



Rys. 3. Skład ziarnowy proszku andaluzytowego.
Fig. 3. Grain size distribution of andalusite powder.

ilości około 50%. Skład ziarnowy cementu glinowego ilustruje przebieg krzywych kumulacyjnej i populacyjnej przedstawiony na rysunku 4. W tym przypadku około 50% ziaren ma wymiary większe od 10 μm . Badania składu ziarnowego wykazują, że najkorzystniejszym uzupełnieniem składu ziarnowego cementu glinowego jest proszek glinokrzemianowy. Frakcja ziarnowa 0,5–10 μm uzupełnia ilościowo udział tej frakcji w cemencie glinowym, co będzie miało niewątpliwie wpływ na dobre upakowanie ziaren matrycy i zagęszczenie betonu (3).



Rys. 4. Skład ziarnowy cementu glinowego.

Fig. 4. Grain size distribution of aluminosilicate powder.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

Beton przemysłowy stosowany w badaniach miał następujący skład: kruszywo glinokrzemianowe o uziarnieniu 0–5 mm w ilości 67% i drobnziarniste składniki (proszek andaluzytowy, mikrokrzemionka, tlenek glinowy EB), których udział wynosił 33% oraz jako spoiwo cement glinowy „Górkal 70”, którego zawartość wynosiła 12%. Ze składników betonu przemysłowego przygotowano mieszankę betonową, do której dodano 6% wody i 0,15% upłynniacza w postaci trójpolifosforanu sodowego. Zbadano właściwości

3. Results of investigations and their discussion

The industrial castable used in researches had composition as follow: aluminosilicate aggregates in graining 0–5 mm with content 67%, fine-grained components (andalusite powder, microsilica, alumina EB) with participation 33% and aluminosilicate cement "Górkal 70" as the binder in amount 12%. The castable composition was prepared from these components to which was added water in amount of 6% and 0.15% of sodium tripolyphosphate as a fluxing agent. The properties of the castable after hardening and after firing at temperature 1500°C were investigated. The preparation procedure of the castable was as follow. The fine-grained components were mixed in laboratory mixer for 3 minutes, then water in the suitable amount with the fluxing agent and aggregate was

added and it was mixed again. From such prepared castable mix cylinder shaped samples were formed on the vibrating table for 1 minute by frequency 55 Hz. The samples were kept in the forms for 24 hours then were dried at temperature 110°C and fired at 1500°C for 2 hours. The technological properties of the industrial castable were shown in a table 2.

The powders were used for pastes preparation considering the industrial castable composition. The compositions

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI TECHNOLOGICZNE WYSOKOGLINOWEGO BETONU PRZEMYSŁOWEGO O MAŁEJ ZAWARTOŚCI CEMENTU

TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF INDUSTRIAL HIGH-ALUMINA LOW CEMENT CASTABLE

Właściwość Property	Po stwardnieniu After hardening	Po wysuszeniu After drying	Po wypaleniu After firing
Wytrzymałość na ściskanie, MPa Compressive strength, MPa	44,0	57,2	62,9
Gęstość helowa, g/cm ³ Density, g/cm ³	2,89	2,94	2,99
Gęstość pozorną, g/cm ³ Bulk density, g/cm ³	2,52	2,55	2,57
Porowatość całkowita, % Total porosity, %	12,9	21,9	25,1
Porowatość całkowita, cm ³ /g Total porosity, cm ³ /g	0,051	0,155	0,174
Skurczliwość, % Shrinkage, %	—	0,17	0,70
Ogniotrwałość pod obciążeniem, T _{0,6} °C Refractoriness under load, T _{0,6} °C			1500
Odporność na nagłe zmiany temperatury, ilość zmian wodnych Resistance to thermal shocks (water shocks quantity)			11

próbek betonu po stwardnieniu i po wypaleniu w temperaturze 1500°C. Sposób przygotowania próbek betonu był następujący. Składniki drobnoziarniste wymieszano „na sucho” w mieszarce laboratoryjnej przez 3 minuty, dodano odpowiednią ilość wody wraz z upłynniaczem oraz kruszywo i ponownie wymieszano. Tak przygotowaną masę przekładano do form w kształcie walca i wibrowano na stole wibracyjnym przez 1 minutę przy częstotliwości drgań 55 Hz. Próbki pozostawały w formach przez 24 godziny, a po wyjęciu z form suszono je w temperaturze 110°C i następnie wypalono w temperaturze 1500°C przez 2 h. W tablicy 2 przedstawiono właściwości technologiczne betonu przemysłowego.

Proszki wykorzystano do przygotowania zaczynów, biorąc pod uwagę skład betonu przemysłowego. Składy zaczynów były następujące:

Z 1 – 100% cementu glinowego

Z 2 – 64% proszku andaluzytowego i 36% cementu glinowego

Z 3 – 64% tlenku glinowego CTC 20 i 36% cementu glinowego

Z 4 – 64% proszku wysokoglinowego i 36% cementu glinowego

Zaczyny sporządzano dodając wodę w stosunku woda / spoiwo = 2 i 0,15% trójpolifosforanu sodowego. Wysuszone próbki zaczynów wypalono w temperaturze 1500°C. Zaczyn zawierający tylko

of the pastes were as follow:

Z1 – 100% aluminate cement

Z2 – 64% andalusite powder and 36% aluminate cement

Z3 – 64% alumina and 36% aluminate cement

Z4 – 64% aluminosilicate powder and 36% aluminate cement

The pastes were prepared by adding of water by proportion water/binder = 2 and 0.15% sodium polyphosphate. The dried sample of the pastes were fired at 1500°C. The cement pastes were also fired at temperatures: 300, 500 and 1000°C. Then their properties were defined what is shown in a table 3. The results given in the table 3 show that the best properties has the paste containing 64% aluminosilicate powder and 36% aluminate cement what remains in accordance with the earlier remarks relating to grain size distribution of these materials.

The size of propagation was investigated on the shaking table by using as fluxing agents sodium tripolyphosphate and the resin of Bakelite firm. The results of researches were shown in a table 4. The investigations were to show that the greatest propagation was obtained in case of addition of 0.3% sodium tripolyphosphate.

The favourable content of aluminate cement in case of the mixes

with aluminosilicate aggregate and aluminosilicate powder, microsilica, alumina EB, aluminate cement as matrix has been examined. For these mixes was added of 6% water and 0.3% (in relation to the matrix) of sodium tripolyphosphate. According to aluminate cement content was used the different amount of aluminosilicate powder.

The results of the

researches were presented in a table 5. The highest strength was reached for the samples which included 8% of cement and 19% of aluminosilicate powder.

Based on the results of conducted investigations the modified composition of castable mix was determined including 67% aluminosilicate aggregate with grain size distribution 0–5 mm and 33% of fine grained components, in this 19% of aluminosilicate powder and 8% of aluminate cement so as well as also microsilica and alumina EB. It

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI MATRYCY

MATRICES PROPERTIES

Właściwość Property	Z ₁ ³⁰⁰	Z ₁ ⁵⁰⁰	Z ₁ ¹⁰⁰⁰	Z ₁ ¹⁵⁰⁰	Z ₂ ¹⁵⁰⁰	Z ₃ ¹⁵⁰⁰	Z ₄ ¹⁵⁰⁰
Skurczliwość, % Shrinkage, %	0,13	0,62	0,38	3,27	1,24	0,13	1,53
Gęstość helowa, g/cm ³ Density, g/cm ³	2,77	2,81	3,11	2,93	3,15	3,80	3,06
Gęstość pozorną, g/cm ³ Bulk density, g/cm ³	2,13	1,96	1,96	2,53	2,45	1,97	2,63
Porowatość całkowita, cm ³ /g Total porosity, %	23,1	30,0	37,0	13,7	22,4	48,2	14,1
Porowatość całkowita, % Total porosity, cm ³ /g	0,108	0,153	0,186	0,054	0,092	0,245	0,053
Powierzchnia właściwa BET, m ² /g BET surface area, m ² /g	5,44	14,78	5,88	0,16	0,31	1,24	0,13
Objętość małych porów (mezo- i mikro-), cm ³ /g Small pore volume (meso and micro), cm ³ /g	0,0206	0,059	0,0203	0,00026	0,00028	0,00027	0,000055
Średnia średnica małych porów, nm Average small pore diameter, nm	15,2	14,0	13,8	6,4	3,6	8,6	1,7

Tablica 4 / Table 4

ROZPŁYW PRÓBEK ZACZYNU Z4

PROPAGATION OF PASTE SAMPLES

Zawartość upłynniacza, % Fluxing agent content, %	Rozpływ, cm Propagation, cm	
	Trójpolifosforan sodu Sodium tripolyphosphate	Żywica firmy Bakelite Resin of Bakelite firm
0,1	16	11
0,2	18	12
0,3	22	12

cement glinowy wypalono również w temperaturach: 300, 500 i 1000°C. Następnie oznaczono ich właściwości, które przedstawiono w tabelicy 3.

Podane w tabeli wyniki wykazują, że najlepsze właściwości posiada zaczyn zawierający 64% proszku glinokrzemianowego i 36% cementu glinowego, co pozostaje w zgodności z wcześniejszymi uwagami dotyczącymi składu ziarnowego tych materiałów.

Zbadano wielkość rozplywu na stoliku potrząsalnym, stosując jako upłynniacze trójpolifosforan sodowy oraz żywicę firmy Bakelite. Wyniki badań przedstawiono w tabelicy 4.

Tablica 5 / Table 5

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE PRÓBEK BETONU WYSOKOGLINOWEGO Z RÓŻNĄ ZAWARTOŚCIĄ CEMENTU GLINOWEGO

MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH ALUMINA SAMPLES WITH DIFFERENT ALUMINATE CEMENT CONTENT

Zawartość cementu glinowego, % Aluminate cement content, %	Wytrzymałość na ściskanie, MPa Compressive strength, MPa
6	21,8
8	45,6
12	34,2

Tablica 6 / Table 6

WŁAŚCIWOŚCI TECHNOLOGICZNE ZMODYFIKOWANEGO BETONU WYSOKOGLINOWEGO O MAŁEJ ZAWARTOŚCI CEMENTU
TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF MODIFIED HIGH ALUMINA CASTABLE WITH LOW CONTENT OF ALUMINATE CEMENT

Właściwość Property	Beton Castable		
	po stwardnieniu after hardening	po wysuszeniu after drying	po wypaleniu after firing
Skurczliwość, % Shrinkage, %	0,00	0,10	0,60
Wytrzymałość na ściskanie, MPa Compressive strength, MPa	45,0	104,0	104,0
Gęstość helowa, g/cm ³ Density, g/cm ³	2,89	2,98	2,98
Gęstość pozorna, g/cm ³ Bulk density, g/cm ³	2,59	2,65	2,53
Porowatość całkowita, % Total porosity, %	10,20	11,16	14,94
Porowatość całkowita, cm ³ /g Total porosity, cm ³ /g	0,039	0,042	0,059
Ogniotrwałość pod obciążeniem, T _{0,6} °C Refractoriness under load, T _{0,6} °C	–	–	1550
Odporność na nagłe zmiany temperatury, ilość zmian wodnych Resistance to thermal shocks (water shocks quantity)	–	–	powyżej 15 over 15

Jak widać, największy rozplyw uzyskano w przypadku dodatku 0,3% trójpolifosforanu sodu.

Zbadano najkorzystniejszą zawartość cementu glinowego w przypadku mieszanek zawierających kruszywo glinokrzemianowe oraz jako matrycę proszek glinokrzemianowy, mikrokrzemionkę, tlenek glinowy EB i cement glinowy. Do tych mieszanek dodano 6% wody i 0,3% trójpolifosforanu sodowego w stosunku do matrycy. Zależnie od zawartości cementu glinowego wprowadzano różne ilości proszku glinokrzemianowego. Wyniki badań przedstawiono w tabelicy 5.

Najwyższą wytrzymałość mechaniczną wykazały próbki, które zawierały 8% cementu i 19% proszku glinokrzemianowego.

W oparciu o wyniki przeprowadzonych badań ustalono zmodyfikowany skład mieszanki betonowej zawierającej 67% kruszywa glinokrzemianowego o uziarnieniu 0–5 mm i 33% drobnoziarnistych składników, w tym 19% proszku glinokrzemianowego i 8% cementu glinowego oraz mikrokrzemionkę i tlenek glinowy EB,

was added 6% of water and 0.3% of sodium triphosphate (in relation to matrix). The technological properties after hardening so as after firing at temperature 1500°C were determined. The results were given in a table 6.

The microstructure of industrial castables (figure 5) was observed in scanning electron microscope. The corundum grains and felted with them the mullite crystals of needle habit are visible. It can also observe great amount of pores distributing in the whole sample.

On other hand the sample of modified raw material and grain composition possesses the much more compact texture (figure 6). The matrix is sintered and well connected with corundum grains.

As a result of dates included in the table 2 and 6 the castable with modified composition has much better properties as industrial castable, especially the higher strength and compactness. Unquestionable participation to shape so good properties of the castable has the replacement in the matrix of the andalusite powder for aluminosilicate powder especially its favourable grain size

jako matrycę. Wprowadzono 6% wody i 0,3% trójpolifosforanu sodu w stosunku do matrycy. Oznaczono właściwości technologiczne mieszanek betonowych zarówno po stwardnieniu jak i wypaleniu w temperaturze 1500°C. Wyniki tych badań podano w tablicy 6.

Na rysunku 5 pokazano przykładowy obraz mikrostruktury betonu przemysłowego pod mikroskopem skaningowym. Widoczne są ziarna korundu i spilśnione kryształy mullitu o pokroju igieł. Można również zaobserwować dużą ilość porów, rozmieszczonych w całej próbce.

Rysunek 6 obrazuje mikrostrukturę betonu o ulepszonym składzie surowcowym i ziarnowym. Próbkę posiada zwartą teksturę. Osnowa jest spieczona. Widoczne jest dobre połączenie ziaren korundu z matrycą.

Jak wynika z danych zawartych w tablicach 2 i 6 beton o zmodyfikowanym składzie posiada znacznie lepsze właściwości niż beton przemysłowy, szczególnie dotyczy to wyższej wytrzymałości na ściskanie oraz dużej zwartości. Niewątpliwym udziałem w ukształtowaniu się tak dobrych właściwości betonu ma zastąpienie w matrycy proszku andaluzytowego proszkiem wysokoglinowym, a szczególnie jego korzystny, w stosunku do cementu, skład ziarnowy oraz dwukrotnie większa powierzchnia właściwa i wynikająca z tego większa zdolność do spiekania.

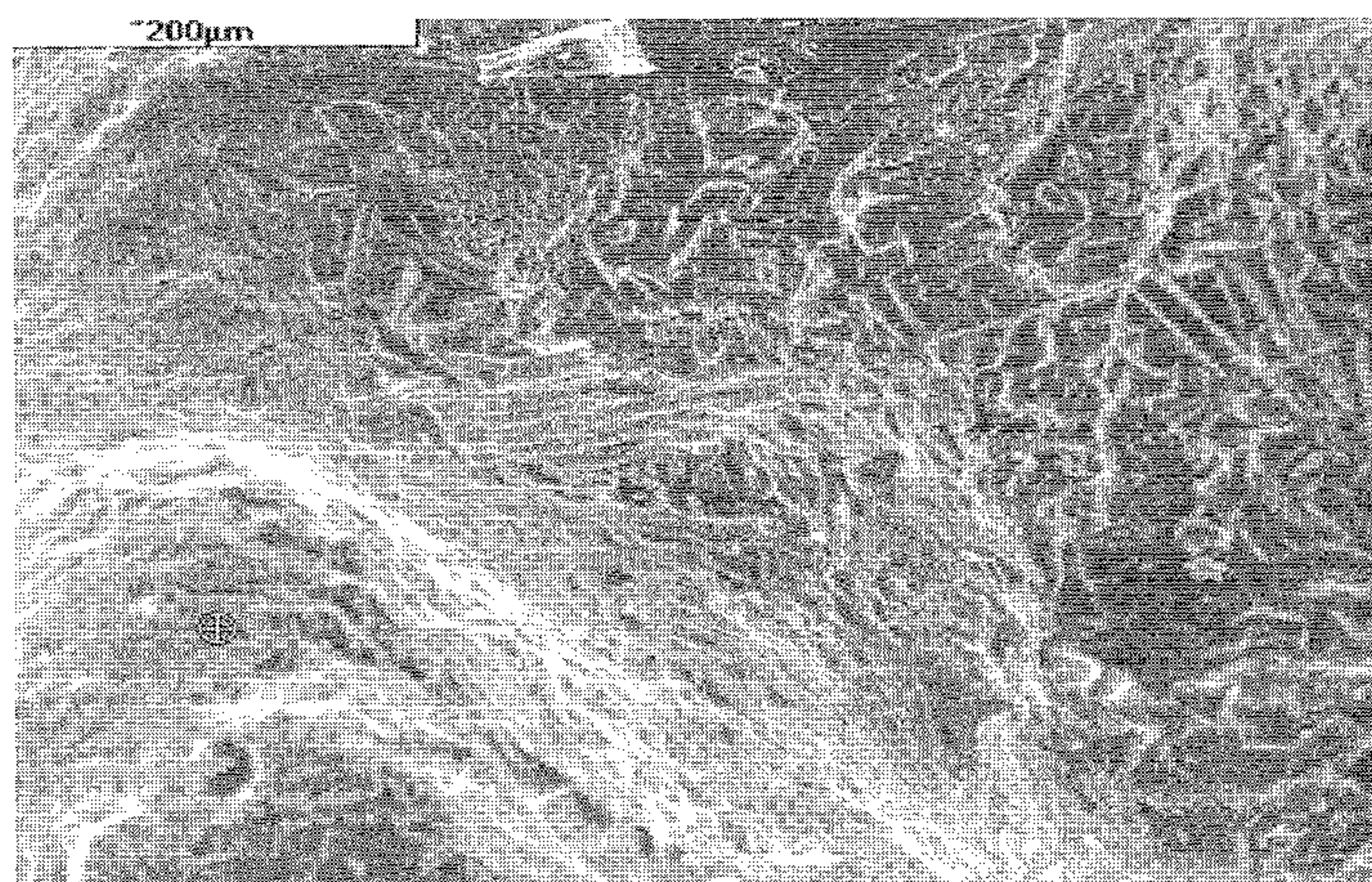
4. Wnioski

1. Uziarnienie i rodzaj wprowadzonych do matrycy proszków ma duży wpływ na właściwości betonów o dużej zawartości tlenu glinowego i o małej zawartości cementu.
2. Modyfikacja matrycy pozwoliła na zmniejszenie zawartości cementu glinowego. Najkorzystniejsze właściwości posiada zaczyn zawierający proszek glinokrzemianowy, w którego składzie ziarnowym dominuje frakcja 0,5 - 10 μm .
3. Beton, do którego wprowadzono proszek glinokrzemianowy odznaczał się dużą zwartością, a ponadto dobrą wytrzymałością mechaniczną na ściskanie i odpornością na nagłe zmiany temperatury, przewyższając pod tymi względami beton przemysłowy.

Badania były finansowane ze środków Komitetu Badań Naukowych w ramach projektu nr 4 T08D 003 25.

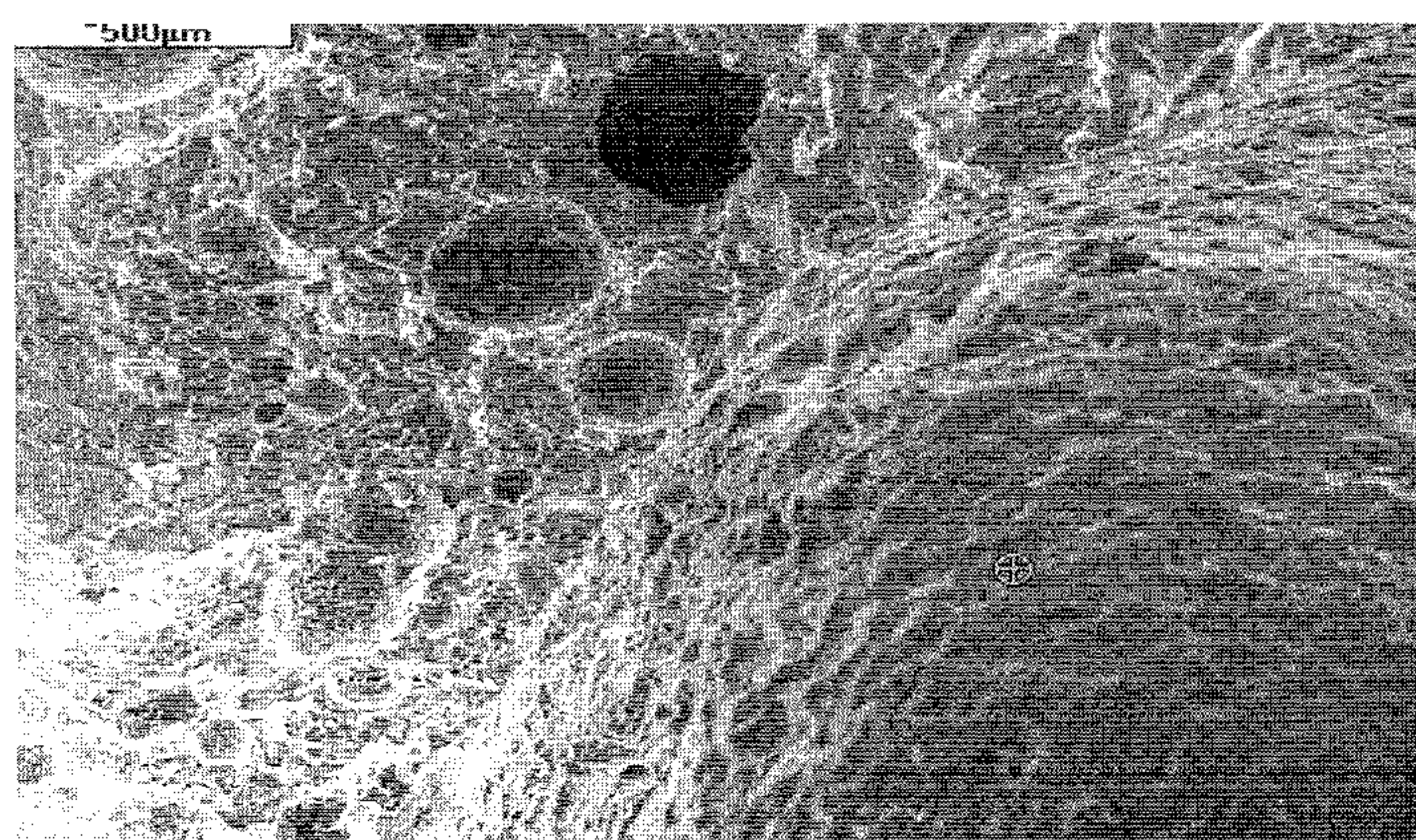
Literatura \ References

1. G. Routschka: Feuerfeste Werkstoffe - Überblick und Entwicklungen. Teil 2: Ungeformte feuerfeste Werkstoffe. Das Keramische Jahrbuch, cfi / Ber. DKG. 21-23, (2003).
2. L. Mandecka - Kamień, A. Kielski, K. Wodnicka: Aktywne tlenki glinowe do wytwarzania betonów ogniotrwałych, Materiały Ceramiczne vol. LV, 1, 27 - 32, (2003).
3. L. Mandecka - Kamień, A. Kielski, K. Makuch, K. Wodnicka, H. Pomadowski, Wpływ wybranych drobnomielonych dodatków na właściwości betonów boksytowych o małej zawartości cementu, Cement Wapno Beton, vol. IX/LXXXI, 2, 73-77, (2004).



Rys. 5. Mikrostruktura betonu przemysłowego.

Fig. 5. Microstructure of commercial high alumina castable.



Rys. 6. Mikrostruktura ulepszanego betonu.

Fig. 6. Microstructure of modified high alumina castable.

distribution to aluminate cement and twice higher specific surface area which causes the better sinterability.

4. Conclusions

1. The grain size distribution and the kind of powder used in the matrix influence on the properties high - alumina castables with low cement content.
2. The modification of matrix allowed to decrease of aluminate cement content. The best properties shows the paste containing aluminosilicate powder in which grain size distribution prevails a fraction of 0,5–10 μm .
3. The castable into which matrix aluminosilicate powder was added has shown the large compactness and more over high cold crushing strength and resistance for thermal shocks to be predominate over the industrial castable.

Acknowledgement

This research was supported with funds from the "State Committee for Scientific Research" (KBN) under the project no. 4 T08D 003 25.