

## Ogniotrwałe betony mullitowe

### Refractory mullite concrete

#### 1. Wstęp

W ostatnich latach mullit ma coraz większe znaczenie zarówno w ceramice tradycyjnej jak i specjalnej. Szerokie zainteresowanie mullitem wynika z jego bardzo dobrych właściwości mechanicznych i cieplnych. W zależności od sposobu wytwarzania, to jest temperatury i atmosfery procesu, otrzymuje się różne rodzaje mullitu, między innymi mullit pierwotny tworzący kryształy o pokroju płytkowym i wtórny dający kryształy igiełkowate (1).

Ze względu na trudne warunki powstawania, wymagające wysokiej temperatury i niskiego ciśnienia mullit występuje w przyrodzie bardzo rzadko. Jego nazwa pochodzi od szkockiej wyspy Mull, gdzie został odkryty w wysokotemperaturowej magmie (2). Mullit występuje w niej w postaci wtrąceń.

Pomimo, że mullit bardzo rzadko występuje w przyrodzie, jako minerał powstający w wyniku procesów geologicznych, to jednak jest często pojawiającą się fazą w ceramice tradycyjnej i specjalnej. Potwierdzeniem jego znaczenia jest rosnąca z każdym rokiem liczba publikacji poświęcona tej fazie. Tak duże znaczenie mullitu w przemyśle ceramicznym wyjaśnić można następującymi przyczynami (2):

- dużą trwałością w wysokich temperaturach wynikającą z wysokiej temperatury topnienia, a równocześnie z małej rozszerzalności i przewodności cieplnej, dużej odporności na pęcznienie i na korozję, oraz wysokiej wytrzymałości na ściskanie i odporności na kruche pękanie,
- łatwą dostępnością surowców do wytwarzania materiałów bogatych w mullit, a mianowicie  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , glinokrzemiany: andaluzyt, sillimanit, kianit, którymi są boksyt, gliny, kaolin,
- zdolność do tworzenia roztworów stałych z krzemem w szerokim zakresie stosunku molowego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  oraz możliwość podstawień izomorficznych obu tych składników przez kationy różnych metali. Mullit wykazuje zmienny stosunek molowy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do  $\text{SiO}_2$  w roztworze stałym:  $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ , w którym  $x$  zawiera się w przedziale 0,2 – 0,9 (około 55 do 90 % mowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (2).

#### 1. Introduction

In the last years mullite has the increasing importance both in traditional and special ceramics. The vast interest of mullite is linked with its very good mechanical and thermal properties. Depending of the production technology i.e. of applied temperature and gas atmosphere different kinds of mullite can be obtained; among others primary mullite in plate crystals and secondary of needles habit (1).

Mullite is very seldom found in nature because of high temperature and low pressure needed for its synthesis. Its name is descended from the Scottish Island Mull, where it was discovered in high-temperature magma (2). Mullite forms inclusions in this magma.

Contrary to its rare appearance in the nature as a product of geological processes, mullite is frequently found in traditional and special ceramics. Its importance in this field is confirmed by numerous papers devoted to this phase which are appearing in technical literature. This great importance of mullite in ceramics industry can be explained by the following reasons (2):

- high durability at high temperature linked with high melting point and simultaneously with low thermal expansion and conductivity, high resistance against creep and corrosion as well as high compressive strength and low fragility to brittle fracture,
- easy access to the raw material for its production, namely  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aluminosilicates andalusite, sillimanite, cianite and principally bauxite and clays,
- the ability of solid solution formation with silica with high range of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  molar ratio:  $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ , where  $0.2 < 0.9$  (about 55 to 90 molar % of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (2).

The synthesis of mullite presents high technological difficulties, especially the industrial scale. Two methods of mullite production are known: traditional by heating of raw materials at high temperature and modern one by sol-gel process (3). For mullite production with traditional technology the most popular raw materials are kaolin, corundum and sillimanite. The technological process consists in burning of kaolin or other mentioned raw materials.

Synteza mullitu stwarza duże trudności technologiczne, zwłaszcza produkcja przemysłowa. Wyróżnia się dwie metody otrzymywania mullitu: metoda tradycyjna poprzez wyprażenie w wysokich temperaturach i na drodze syntezy zol – żel (3). Do otrzymywania mullitu metodą tradycyjną w skali przemysłowej najczęściej stosuje się kaolin, kaolin + korund i sylimanit. Proces otrzymywania mullitu polega na prażeniu kaolinu lub innych wymienionych surowców naturalnych.

Inną metodą otrzymywania mullitu jest metoda zol – żel, w której otrzymuje się mullit o stosunkowo dużej czystości (4). Proces zol – żel jest obiecującą techniką wytwarzania mullitu w stosunkowo niskiej temperaturze spiekania. W zależności od zastosowanego rodzaju prekursorów koloidalnych lub w formie cząsteczek, wyróżnia się dwa rodzaje żeli:

- quasi-jednofazowe, złożone z mieszaniny cząsteczek, które pozwalają na otrzymanie mullitu w temperaturze 980°C,
- dwufazowe, złożone z mieszaniny koloidalnych składników, które prażone w 980°C przekształcają się w fazę spinelową a dopiero w 1280°C w mullit.

Skład żeli glinowokrzemianowych ma znaczny wpływ na proces powstawania mullitu. Żele o niskim pH i małej zawartości wody pozwalają na uzyskanie w mullitu już w temperaturze 980°C.

Celem niniejszej pracy była synteza matrycy ogniotrwałej o dużej zawartości mullitu metodą tradycyjnego wypalania i zastosowanie jej do otrzymania betonów mullitowych oraz korundowych

## 2. Surowce stosowane w badaniach

W badaniach wykorzystano następujące surowce:

- cement glinowy Górkal 70,
- pył krzemionkowy Silimic,
- tlenek glinowy CTC 20,
- proszek andaluzytowy oraz
- jako kruszywo elektrokorund o różnym uziarnieniu (0 – 1, 1 – 3, 3 – 5 mm) i
- palonkę mullitową o uziarnieniu 0 – 3 mm.

Cement ogniotrwały Górkal 70 jest stosowany do produkcji betonów, zapraw i mas ogniotrwałych. Właściwości cementu przedstawiono w tablicy 1, a skład chemiczny andaluzytu przedstawiono w tablicy 2 (5).

Stosowane jako źródło krzemionki pyły krzemionkowe powstają w procesie produkcji krzemu metalicznego lub różnych stopów krzemu z żelazem i innymi metalami w elektrycznych piecach łukowych. Tworzą się one w wyniku utleniania par SiO w fazie gazowej i strącają się w urządzeniach odpylających. Pyły krzemionkowe składają się głównie z kulistych cząstek amorficznego dwutlenku krzemu, o właściwościach pucolanowych (5).

Second method of mullite synthesis is the sol-gel process in which mullite of high purity can be obtained (4). Sol-gel process is a very promising method of mullite production, at relatively low sintering temperature. Depending of the kind of applied precursors as colloids or molecules, two gel types can be distinguished:

- quasi-monophase composed of molecules mixtures which can produce mullite at 980°C,
- two-phase gel composed of colloidal components which heated at 980°C are transformed into spinel phase and at 1280°C only in mullite.

The aluminate-silicate gel composition influences very much the process of mullite formation. Gels of low pH and water content give the possibility of mullite formation already at 980°C.

The goal of this work was the synthesis of refractory matrix rich in mullite, using the traditional burning method and applying the obtained product to the production of mullite and corundum concrete.

## 2. Raw materials

In this study the following raw materials were applied:

- calcium aluminate cement “Górkal 70”,
- silica fume “Silimic”,
- alumina oxide CTC 20,
- andalusite powder,
- as aggregate aloxite in three fractions: 0-1, 1-3, 3-5 mm,
- millite grog fraction 0-3 mm.

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI CEMENTU GÓRKAL 70

THE PROPERTIES OF HIGH ALUMINA CEMENT “GÓRKAL 70”

Ogniotrwałość zwykła / Refractorness	min. 158, sP
Gęstość / Density	3,0, g/cm <sup>3</sup>
Gęstość nasypowa / Bulk density	1,1, g/cm <sup>3</sup>
Zawartość ziaren w przedziale 0 – 63 μm Content of grains under 63 μm	min. 88 %

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY ANDALUZYTU

CHEMICAL COMPOSITION OF ANDALUSITE

Tlenek / Oxide	Udział w % mas. / Content, mass %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7
CaO	0,1
SiO <sub>2</sub>	39,0
MgO	0,2
TiO <sub>2</sub>	0,1

Tlenek glinu CTC 20 składa się z małych ziarenek mniejszych od 20 µm, a zawartość Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest większa od 99,5%, natomiast Na<sub>2</sub>O mniejsza od 0,2%.

„Palonka” mullitowa jest półproduktem stosowanym coraz szerzej do wytwarzania materiałów o dużej zawartości tlenku glinu (1). Podstawowymi składnikami masy do jej otrzymania są gliny ogniotrwałe lub kaoliny i techniczny tlenek glinu. Palonkę praży się w temperaturach 1600 – 1750°C, uzyskując półprodukt o porowatości mniejszej od 10 %, a w najlepszych gatunkach 2 – 3 %. Czasami stosuje się niewielkie dodatki mineralizatorów przyspieszających powstawanie mullitu.

Elektrokorund wyróżnia się dużą twardością (9 w skali Mohsa) oraz mikrotwardością wynoszącą około 18600 MPa. Gęstość wynosi 3,90±0,05 g/cm<sup>3</sup>. Odporność termiczna produktu jest duża, temperatura topnienia wynosi około 2000°C.

### 3. Próby otrzymania matrycy mullitowej

W oparciu o analizę układu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> i skład chemiczny stosowanych składników przygotowano próbki matrycy, w których udział poszczególnych surowców był następujący:

tlenek glinu CTC 20 –	30 – 40 %
proszek andaluzytowy –	24 – 34 %
Silimic –	4 – 8 %
cement glinowy –	18 – 28 %

Tablica 3 / Table 3

GĘSTOŚĆ HELOWA SKŁADNIKÓW MATRYCY, g/cm<sup>3</sup>

HELIUM DENSITY OF THE MATRIX COMPONENTS

Składnik osnowy / Matrix component	Gęstość / Density
Tlenek glinu / Alumina oxide	4,09
Silimic	3,40
Proszek andaluzytowy / Andalusite powder	3,15
Cement Górkal 70 / HAC „Górkal 70”	3,08

Tablica 4 / Table 4

CHARAKTERYSTYKA SKŁADU ZIARNOWEGO SKŁADNIKÓW MATRYCY

GRADING CHARACTERISTIC OF MATRIX COMPONENTS

Składnik Component	Rozkład ziarnowy Grains distribution	
	Mediana, µm Median	Moda, µm Modal value
Tlenek glinu / Alumina oxide CTC 20	2,91	4,02
Silimic	0,45	0,41
Proszek andaluzytowy Andalusite powder	3,67	4,37
Cement glinowy Górkal 70 HAC „Górkal 70”	8,95	12,48

Calcium aluminate cement is applied for concretes, mortars and gun mixes. Cement properties are presented in Table 1. Andalusite chemical composition is depicted in Table 2 (5).

Silica fume used as source of this component are the by-product of metallic silicon or its different alloys with iron and other metals in arc furnace. It is formed by oxidation of SiO vapour in gas atmosphere and is precipitated in dedusting facilities. Silica fume is composed principally in spherical particles of amorphous silica, having pozzolanic properties (5).

Alumina oxide CTC 20 is composed of very small grains, lower than 20 µm, and the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content is above 99.5%, but the Na<sub>2</sub>O content is lower than 0.2%.

Mullite grog is the raw material applied in increasing scale for production of rich in alumina oxide materials (1). Basic raw materials for its production are the refractory clays or kaolins and technical alumina oxide. Mullite grog is burned at 1600-1750°C obtaining ready to use product of the porosity under 10% and in the best quality brand 2-3%. Seldom some mineralizers are applied to accelerate mullite formation.

Aloxite is very hard (9 in Mohs scale) and has high microhardness about 18600 MPa. Density is 3.90±0.05 g/cm<sup>3</sup>. Thermal durability is also high, melting point about 2000°C.

### 3. Experiments with mullite matrix production

On the basis of the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and chemical composition of components the matrix samples were prepared in which the content of the raw materials was as follows:

alumina oxide CTC 20 –	30 – 40%
andalusite powder –	24 – 34%
Silimic –	4 – 8%
CAC cement –	18 – 28%

In Table 3 the results of helium density measurements for all components are presented. For these measurements AccuPyc 1330 of Micrometrics was used.

In Table 4 characteristic of all components grading, measured with Sedigraph 5100 of Micrometrics, are depicted. The lowest values of median and mode has silica fume “Silimic” and the highest CAC. Mixture of all components with given above proportions, has modal and median values equal 3.30 and 3.51 µm respectively.

From these mixtures cubes were cast, which were burnt at 1000°C, 1200°C and 1500°C and the heating time at these temperatures was two hours. The found physical properties of obtained samples are presented in Table 5. As should be expected the helium density and total porosity both are increasing with burning temperature. However, in the case of the sample burnt at 1500°C total porosity is lower, which without doubt is caused by good sintering.

In Table 6 the shrinkage of matrix samples after drying at 110°C and burning at 1500°C is presented. The shrinkage after drying

Tablica 5 / Table 5

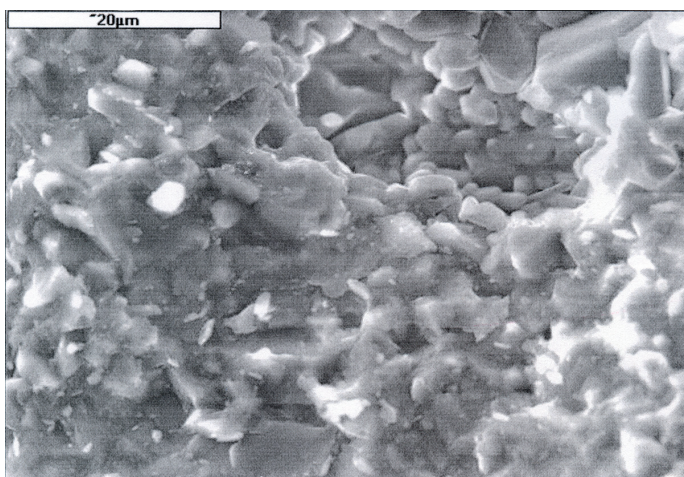
WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE PRÓBEK MATRYCY

PHYSICAL PROPERTIES OF THE MATRIX

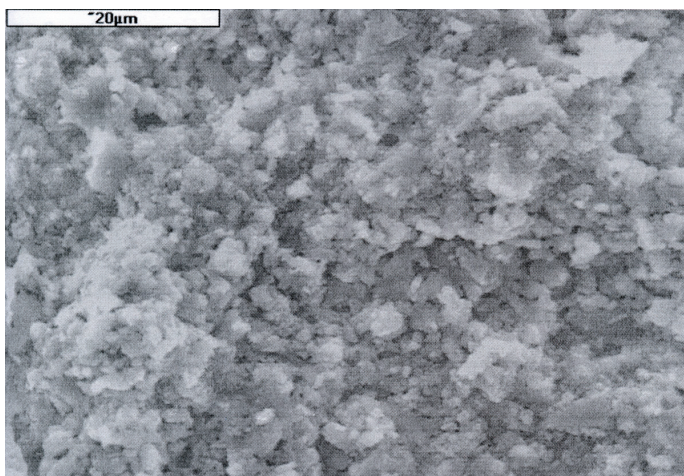
Próbka Sample	Gęstość helowa Helium density g/cm <sup>3</sup>	Gęstość pozorna Bulk density g/cm <sup>3</sup>	Sumaryczna objętość porów Total pores volume cm <sup>3</sup> /g	Porowatość całkowita Total porosity %
Po wysuszeniu / After drying	3,0214	2,2853	0,1066	24,4
Po wypaleniu w 1000°C / After burning	3,3526	2,2254	0,1510	33,6
Po wypaleniu w 1200°C / After burning	3,3669	2,1960	0,1583	34,8
Po wypaleniu w 1500°C / After burnng	2,9897	3,9215	0,0078	2,3

W tablicy 3 przedstawiono wyniki badań gęstości helowej wszystkich składników, wykonane za pomocą piknometru helowego AccuPyc 1330, produkcji firmy Micrometrics.

W tablicy 4 podano skład ziarnowy składników, oznaczony za pomocą analizatora rentgenowskiego Sedigraph 5100, produkcji firmy Micrometrics. Rozkład ziarnowy oraz mediana tego rozkładu miały najmniejszą wartość dla mikrokrzemionki Silimic, natomiast największą dla cementu glinowego. Mieszanka wszystkich składników o podanym powyżej składzie miała uziarnienie, którego mediana wynosiła 3,51 µm, natomiast moda 3,30 µm.



Rys. 1. Mikrostruktura matrycy wypalanej w 1000°C  
Fig. 1. Microstructure of matrix sample burnt at 1000°C



Rys. 2. Mikrostruktura próbki matrycy wypalanej w 1200°C  
Fig. 2. Microstructure of matrix sample burnt at 1200°C

Tablica 6 / Table 6

SKURCZ SUSZENIA I WYPALANIA PRÓBEK MATRYCY MULLITOWEJ, %  
SHRINKAGE AFTER DRYING AND BURNING OF THE SAMPLES OF MULLITE MATRIX

Próbka Sample	Skurcz suszenia Drying shrinkage	Skurcz wypalania Burning shrinkage
Po wysuszeniu w 110 °C After drying at 110°C	0,1	-
Po wypaleniu w 1500°C After burning at 1500°C	-	9,5

Tablica 7 / Table 7

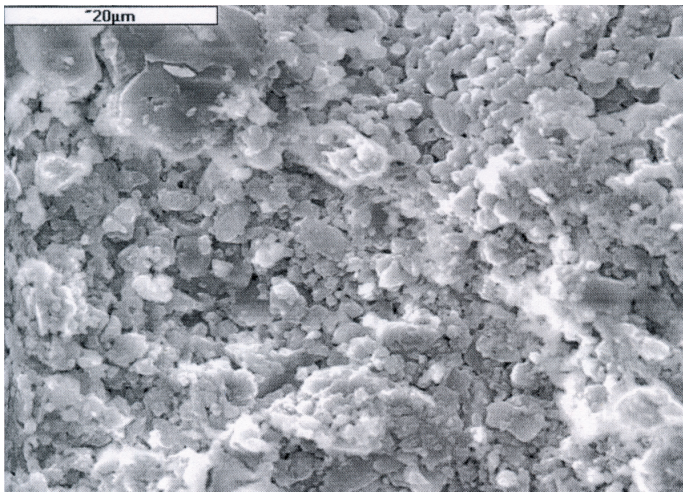
WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE I ZGINANIE PRÓBEK MATRYCY MULLITOWEJ, MPa

COMPRESSIVE AND FLEXURAL STRENGTH OF MULLITE MATRIX, MPa

Próbka	Na ściskanie On compression	Na zginanie On flexion
Po wysuszeniu w 110°C After drying at 110°C	7,02	6,69
Po wypaleniu w 1000°C Afer burning at 1000°C	14,18	1152
Po wypaleniu w 1200°C After burning at 1200°C	17,07	7,07
Po wypaleniu w 1500°C After burning at 1500°C	52,20	25,53

at 110°C is low, after burning at 1500°C is higher, however, its value is in the acceptable range for these kinds of materials. The compressive and flexural strengths of produced matrix samples are increasing with burning temperature, attaining after burning at 1500°C 52 MPa and 26 MPa respectively (table 7).

The results of microstructure examination under SEM [Jeol – 5400] are presented on Fig. 1 – 6. On Fig. 1. [sample burnt at 1000°C] the large clusters of corundum can be seen and interstitial matter is composed of calcium aluminate. On Fig. 2. the microstructure of sample burnt at 1200°C is shown. The clusters of platy mullite crystals can be seen, as well as calcium aluminate. Teh texture is compact, without microcracks. On Fig. 3. mullite matrix is presented [sample burnt at 1500°C], which, as was expected, is composed principally of mullite paricles. X-ray microanalysis confirm high content of mullite in the matrix (Fig. 4-6).



Rys. 3. Mikrostruktura próbki matrycy wypalanej w 1500°C

Fig. 3. Microstructure of matrix sample burnt at 1500°C

Z zestawów sporządzono kostki, które prażono w trzech temperaturach: 1000, 1200 i 1500°C, przy czym czas wygrzewania w tej temperaturze wynosił 2 godziny. Oznaczone właściwości fizyczne uzyskanych próbek przedstawiono w tabelicy 5. Jak można było się spodziewać gęstość helowa i porowatość całkowita rosną wraz z temperaturą prażenia. Natomiast w przypadku próbki prażonej w 1500°C porowatość całkowita maleje, co niewątpliwie świadczy o dobrym jej spieczeniu.

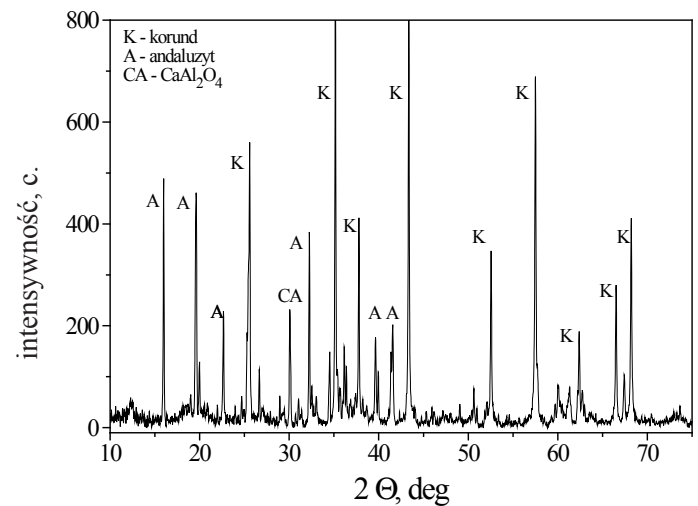
W tabelicy 6 podano skurcz próbek matrycy po wysuszeniu w 110°C i wypaleniu w 1500°C. Skurcz matrycy po wysuszeniu w 110°C jest niewielki, po wypaleniu w temperaturze 1500°C jest większy, ale ma wartość dopuszczalną dla tego rodzaju materiałów. Zarówno wytrzymałość na ściskanie jak i na zginanie uzyskanych próbek matrycy wzrasta wraz z temperaturą, osiągając w przypadku prażenia w temperaturze 1500°C odpowiednio 52 MPa i 26 MPa w (tabelica 7).

Wyniki przeprowadzonych obserwacji mikrostruktury wypalonych próbek pod elektronowym mikroskopem skaningowym Jeol – 5400 pokazano na rysunkach 1-6. Na rysunku 1 (próbka prażona w 1000°C) widoczne są duże skupiska ziaren korundu, a mikroobszary pomiędzy nimi wypełnione są glinianami wapniowymi. Na rysunku 2 pokazano mikrostrukturę matrycy po wypaleniu w 1200°C. Widoczne są duże skupiska mullitu o pokroju płytkowym, występują także gliniany wapnia. Tekstura jest zwarta, bez spękań. Na rysunku 3 widoczna jest matryca mullitowa (próbka prażona w 1500°C), która jest ona złożona głównie z mullitu. Mikroanalizy rentgenowskie mikroobszarów w próbkach potwierdzają dużą zawartość mullitu w matrycy (rysunki 4 – 6).

#### 4. Próby otrzymania betonów mullitowych i korundowych z matrycą mullitową

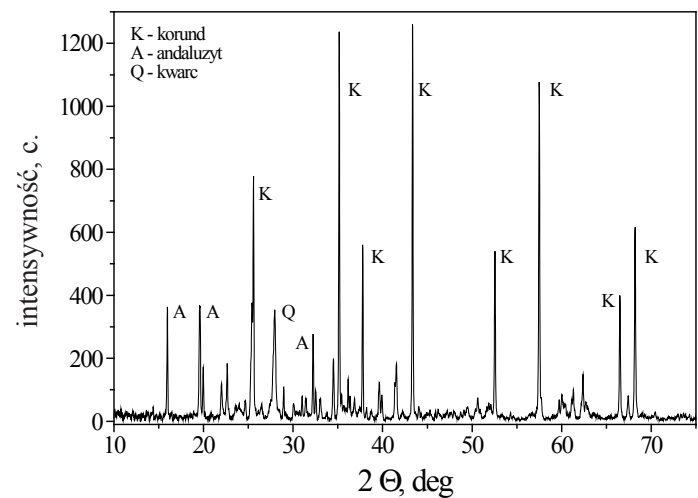
W badaniach stosowano masy o następujących składach:

- beton A: 70% palonki mullitowej 0 – 3 mm,
- 30% matrycy mullitowej,



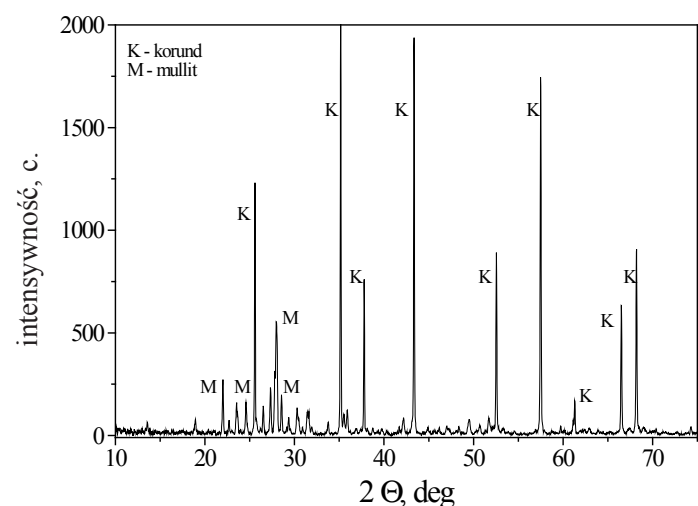
Rys. 4. Rentgenogram próbki matrycy wypalanej w 1000°C

Fig. 4. X-ray of matrix sample burnt at 1000°C



Rys. 5. Rentgenogram matrycy wypalanej w 1200°C

Fig. 5. X-ray pattern of matrix sample burnt at 1200°C



Rys. 6. Rentgenogram próbki matrycy wypalanej w 1500°C

Fig. 6. X-ray pattern of matrix sample burnt at 1500°C

7 % wody,  
0,20 trójpolifosforanu  
sodu.

beton B: 70% elektrokorundu 0 –  
5 mm,  
30% matrycy mullitowej,  
7% wody,  
0,20% trójpolifosforanu  
sodu.

Próbki betonów zostały przygotowane w następujący sposób. Po wprowadzeniu do pojemnika wszystkich składników matrycy wymieszano je na sucho, a następnie dodano wymaganą ilość wody z upłynniaczem i powtórnie wymieszano. Wprowadzano kruszywo i ponownie wymieszano [10 minut]. Następnie próbki poddawano zagęszczaniu metodą vibracji przy częstotliwości 55 Hz, przez okres jednej minuty. Po zawibrowaniu próbki pozostawiano w formach przez 3 dni. Właściwości próbek badano po trzech dniach dojrzewania, po wysuszeniu w temperaturze 110°C oraz po wypaleniu w temperaturze 1500°C. W tabelicy 8 podano oznaczone właściwości próbek mullitowych betonów A i korundowych B.

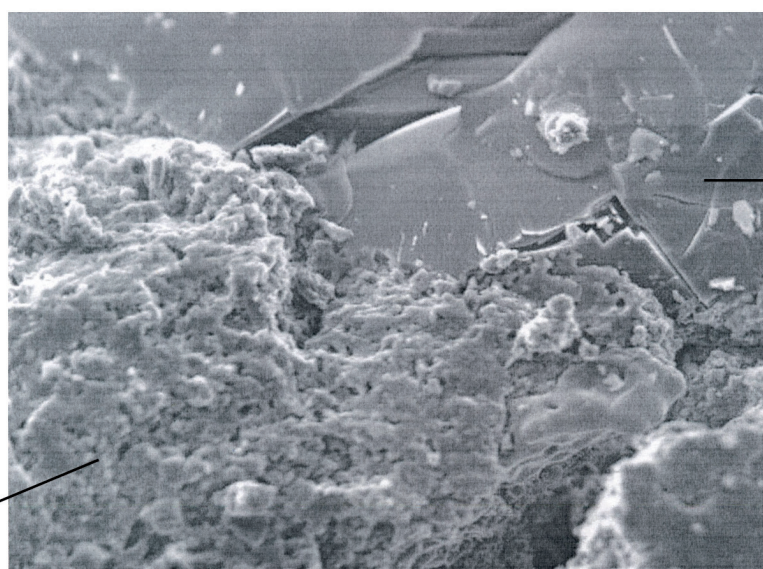
Uzyskane wyniki wykazują, że, jak można było się spodziewać, w trakcie prażenia wzrosła gęstość pozorna obu betonów, natomiast zmalała gęstość helowa, sumaryczna objętość porów, a więc porowatość całkowita. Znacznie wzrosła także wytrzymałość na ściskanie, prawie dwukrotnie.

Tablica 8 / Table 8

WŁAŚCIWOŚCI PRÓBEK BETONÓW A I B

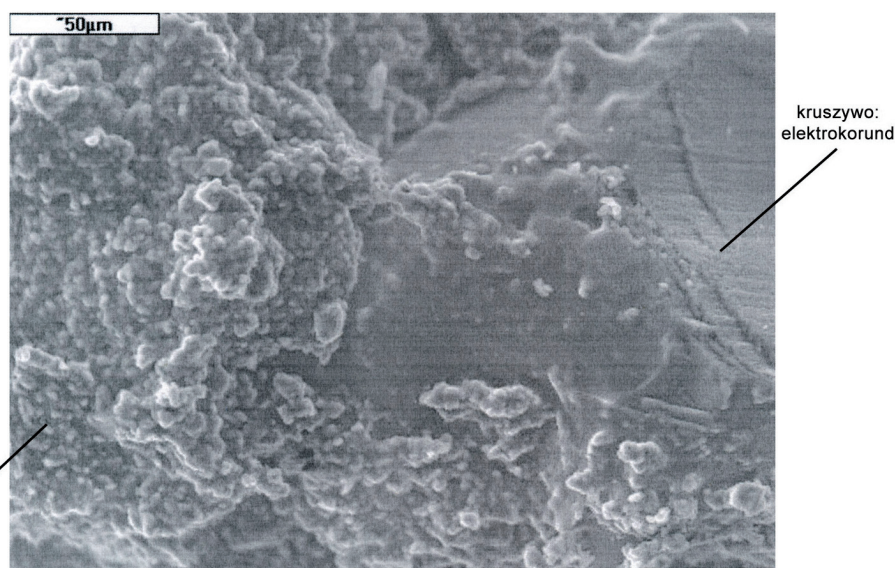
PROPERTIES OF CONCRETE SAMPLES A AND B

Właściwość Property	Beton A Concrete A	Beton B Concrete B
Gęstość helowa, g/cm <sup>3</sup> Helium density, g/cm <sup>3</sup>	3,1661	4,1337
Gęstość pozorna, g/cm <sup>3</sup> Bulk density, g/cm <sup>3</sup>	2,5709	3,2913
Sumaryczna objętość porów, % Total pores volume, %	0,0731	0,0548
Wytrzymałość na ściskanie, MPa Compressive strength, MPa	83,69	110,63
Skurcz wypalania, % Burning shrinkage, %	0,4	0,3



Rys. 7. Mikrostruktura betonu A po wypaleniu w 1500°C

Fig. 7. Microstructure of concrete A sample burnt at 1500°C



Rys. 8. Mikrostruktura próbki betonu B wypalonego w 1500°C

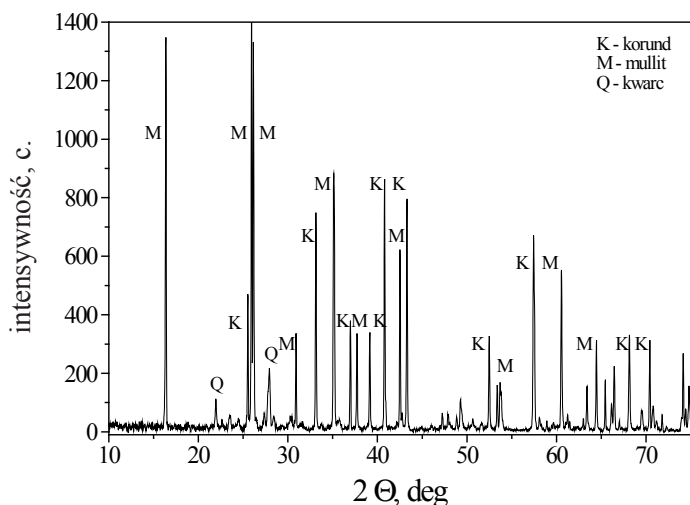
Fig. 8. Microstructure of concrete B sample, burnt at 1500°C

#### 4. Experiments of mullite and corundum concretes production with mullite matrix

In the experiments the mixtures of following composition were applied:

concrete A: 70% of mullite grog, 0 – 3 mm,  
30% of mullite matrix,  
7% of water,  
0.2% of tripolyphosphate.

concrete B: 70% of aloxite 0 – 5 mm,  
30% of mullite matrix,



Rys. 9. Rentgenogram próbki betonu A prażonej w 1500°C

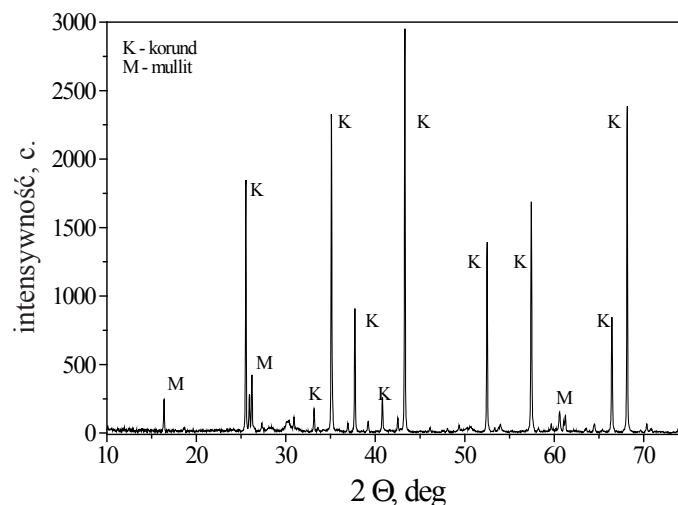
Fig. 9. X-ray pattern of concrete A sample, burnt at 1500°C

Na rysunku 7 pokazano mikrostrukturę próbki betonu A. Tekstura próbki jest zwarta, lecz występuje pewna ilość mikropęknięć. Na rysunku 8 uwidoczniono przeciętną mikrostrukturę przełamania próbki betonu B. Mikrostruktura jest zwarta; a stopień zagęszczenia jest znaczny. Pokazane jest ziarno korundu połączone z matrycą mullitową. Dyfraktogramy (rysunek 9 i 10) potwierdzają znaleziony za pomocą mikroanaliz skład fazowy, w którym występują głównie mullit i korund.

## 5. Wnioski

- 1) Potwierdzono możliwość syntezy matrycy mullitowej na drodze prażenia masy surowcowej w 1500°C, przy zastosowaniu jako surowce wyjściowe: tlenek glinowy CTC 20, Silimic, proszek andaluzytowy i cement glinowy Górkal 70.
- 2) Otrzymana matryca mullitowa charakteryzowała się małą porowatością i dużą wytrzymałością mechaniczną.
- 3) Wytrzymałość mechaniczna betonów mullitowych i korundowych znacznie wzrosła po dodaniu matrycy mullitowej. Wynosiła ona odpowiednio: dla betonów mullitowych po wysuszeniu 42 MPa i po wypaleniu 84 MPa. W przypadku betonów korundowych – po wysuszeniu 58 MPa, natomiast po wypaleniu 111 MPa.
- 4) Badania mikroskopowe i rentgenowskie potwierdziły w próbkach prażonych w 1500°C dużą zawartość mullitu.
- 5) Kontynuacja badań, będzie miała na celu otrzymanie obu rodzajów betonów – mullitowych i korundowych w warunkach przemysłowych.

Opisane doświadczenia zostały wykonane w ramach pracy statutowej nr 11.11.160.603.



Rys. 10. Rentgenogram próbki betonu B wypalonego w 1500°C

Fig. 10. X-ray pattern of concrete B sample, burnt at 1500°C

7% of water,

0.2% of triphosphate.

The concrete samples were prepared in the following manner: after introducing to the mixer two main components dry-mixing was applied, and then the demanded water quantity with plasticizer was added and mixed again. Then the aggregate was added and the whole content of the mixer was once more mixed during 10 minutes. Afterwards the concrete mix was compacted by vibration with the frequency of 55 Hz, during one minute. From compacted mix cubes were cast and cured in the moulds for 3 days. The properties of the samples, demoulded after this period of curing, which were previously dried at 110°C and second part burned at 1500°C. In the Table 8 the results of this samples properties examination, for both concretes A and B are presented.

As should be expected the obtained results confirm the increase of bulk density of both concrete A and B samples after burning, but helium density, total pores volume – thus total porosity – were decreasing. Also compressive strength was increasing significantly, almost twice.

An example of the microstructure of concrete A sample is shown on Fig. 7. The texture is compact, but some microcracks are formed. On Fig. 8 the average microstructure of concrete B is presented. The microstructure is dense and the degree of compaction is high. The corundum grains linked with mullite matrix can be seen. The X-ray patterns [Figs. 9 and 10] confirm the phase composition of concretes, which consists generally of mullite or corundum.

## 5. Conclusions

- 1) The possibility of mullite matrix synthesis by burning at 1500°C was experimentally proven; the following raw materials can be applied: alumina oxide CTC 20, Silimic, andalusite powder and high alumina cement "Górkal 70".

## Literatura / References

1. F. Nadachowski: Zarys technologii materiałów ogniotrwałych. Śląskie Wydawnictwo Techniczne, Katowice, 1995
  2. H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildman: Structure and properties of mullite – a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 2008, 329 – 344
  3. M. M. Schmücker, H. Schneider: Mullite – typ gel and glasses. Mullite, VCH, Weinheim, 2005, 93 – 128
  4. B. Ganesh, J. Ferreira: Influence of raw material type and the overall chemical composition on phase formation and sintered microstructure of mullite aggregates. *Ceramics International* 35, 2009, 5, 2007 – 2015
  5. A. Bolewski, M. Budkiewicz, P. Wyszomirski: Surowce Ceramiczne. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, 1991
- 2) The produced mullite matrix had low porosity and high strength.
  - 3) The strength of mullite and corundum concretes increased significantly after addition of mullite matrix and was equal 42 MPa and 84 MPa, after drying and burning of mullite concrete respectively. In the case of corundum concrete these strengths were 58 MPa and 111 MPa, respectively.
  - 4) X-ray and SEM examinations confirmed high mullite content in all concrete samples.
  - 5) The goal of further research will be the production of mullite and corundum concretes in full industrial scale.

This study was done in the frame of statut project no. 11.11.160.603.