

NOI BETOANE REFRACTARE SPECIALE NEW SPECIAL REFRACTORY CONCRETES

NICOLAE ANGELESCU^{1*}, MARCELA MUNTEAN², CRISTINA IONIȚĂ^{1,3}

¹ Universitatea VALAHIA Târgoviște, B-dul Carol nr. 2, 130024, Târgoviște, Dâmbovița, România

² Universitatea POLITEHNICA București, Str. G. Polizu, 11061, sect. 1, București, România

³ S.C. CEPROCIM S.A., B-dul Preciziei, 062203, sect. 6, București, România

Cimentul aluminos este constituintul betoanelor refractare care, în urma proceselor de hidratare-hidroliză, determină întărirea acestora, în condiții normale, consecință a lierii hidraulice. O valoare ridicată a dozajului de ciment aluminos în beton este însoțită de scăderea temperaturii de utilizare și deprecierea caracteristicilor mecano-structurale ale acestui produs. Betoanele refractare sunt fabricate pe scară largă prin utilizarea unor valori obișnuite ale dozajului de ciment aluminos (~20%). Există însă tendința de a reduce dozajul de ciment, la limite foarte scăzute, chiar până la eliminarea sa, în scopul îmbunătățirii proprietăților calitative și de utilizare a acestor materiale refractare. Acest lucru este posibil prin înlocuirea cimentului aluminos cu adaosuri care au aptitudinea să dezvolte alte forme liante, alături de cea hidraulică. Scopul prezentei lucrări constă în prezentarea posibilităților de utilizare a pulberilor aluminose și silicioase, ca substituenți ai cimentului aluminos, care sunt capabile să dezvolte și alte forme liante, diferite de cea hidraulică.

The aluminous cement is the compound, which by its hydration-hydrolysis, is involved in the hardening process of the refractory concretes, under normal condition, like the consequence of hydraulic binding. A high value of aluminous cement dosage in concrete is followed by the decrease of the maximum use temperature and the depreciation of the mechanical and structural characteristics for this refractory material. The refractory concretes are widely manufactured mainly by using a common values of aluminous cement dosage (~20%). Also, there is the trend to decrease the cement dosage, at to very low limits, even up to its remove in order to improve the quality and use properties for these products. This is possible with by substitution of the aluminous cement with admixtures which are capable to develop other binding forms, next to hydraulic one. The aim of the present paper is to present the utilization possibilities of the aluminous and siliceous powders like substituents of the aluminous cement which are able to develop other binding forms, different from the hydraulic one.

Keywords: Refractory concrete, coagulation, hydraulic binding, complex binding system, admixtures, reaction activator

1. Introducere

Există două direcții principale pentru realizarea creșterii performanțelor calitative și de utilizare a betoanelor refractare și anume: scăderea dozajului de ciment până la 10-15% și, respectiv, scăderea avansată a dozajului de ciment la 3-10%. Deci obiectivele urmărite sunt: Betoane cu Conținut Scăzut de Ciment - LCC și Betoane cu Conținut Ultra Scăzut de Ciment - ULCC. Este posibilă dezvoltarea unor structuri compacte, cu rezistență mecanică superioară celor pe care le dezvoltă betoanele cu conținut normal de ciment. Chiar și pentru aceste tipuri moderne de refractare monolitice, este prezentă lierea hidraulică însoțită, bineînțeles, de deficiențe cum sunt cele provocate de prezența cimentului aluminos: scăderea temperaturii maxime de utilizare, scăderea valorii caracteristicilor mecanice în „intervalul critic de temperatură”, valori ridicate ale porozității, etc. - cu menționarea faptului că intensitatea acestora este mai redusă, ca urmare a existenței unui dozaj redus de ciment.

La scăderea dozajul de ciment sub valoarea

1. Introduction

There are two main directions to realise the increase of quality and use performances for the refractory concretes: the decrease of the cement dosage up to 10-15% and, respectively, the advanced decrease of cement dosage up to 3-10%. Therefore the aims are: Low Cement Concrete – LCC, and Ultra Low Cement Concrete – ULCC. It is possible to develop the compact structures, with superior mechanical resistance compared with those of normal cement concrete. Even for these modern types of monolithic refractory, there is a hydraulic binding form which is accompany by the deficiencies caused by the aluminous cement like: the decrease of the maximum temperature used, the decrease of the value of mechanical characteristics within the “critical temperature range”, high porosity values etc. - are also present, excepting the fact that their intensity is lower as result of the decrease of cement dosage.

When the cement dosage decreases below the minimum value mentioned for ULCC –

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel. +40 245.206.101, fax. 0245.217.692, <http://www.valahia.ro>

minimă menționată pentru betoanele de tip ULCC, acțiunea cimentului se modifică de la liant hidraulic la activator de întărire, presupunând că un alt sistem liant se va dezvolta (diferit de cel preponderent hidraulic) și care trebuie să genereze și să dezvolte procesul de întărire.

Dacă dozajul de ciment va fi în continuare redus, chiar până la eliminarea sa, lierea hidraulică diminuează până la dispariție. Într-o astfel de situație, există condiții pentru dezvoltarea de structuri foarte dense care au, implicit, o rezistență mecanică mare, cu condiția ca o altă formă liantă (în mod evident diferită de cea hidraulică) să se dezvolte.

Rezistența mecanică, proprietate decisivă pentru gradul de stabilitate structurală, este cu atât mai mare, pentru aceste produse obținute din sisteme granulare, cu cât coeziunea intergranulară este mai puternică. În aceste condiții, în ceea ce privește betonul refractar, liantul hidraulic joacă un rol complementar, cu posibilitatea de a fi scăzut drastic, până la eliminare completă.

Scădere dozajului de liant hidraulic (ciment aluminos) sau chiar îndepărtarea acestuia din refractarele monolitice prezintă următoarele consecințe pozitive:

- scăderea cantității de apă, care este o țintă directă și strâns corelată cu porozitatea betonului;
- scăderea pierderii de rezistență mecanică a betonului în domeniul critic de temperatură;
- îmbunătățirea proprietăților piroscopice ale betonului, în special refractaritatea.

Noul sistem definit ca fiind un sistem complex de întărire deoarece, în absența liantului hidraulic (foarte important, de fapt, în procesul de structurare și de întărire a betoanelor refractare uzuale sau cu dozaj scăzut de ciment), va fi creat ca urmare a generării formei de liere prin coagulare-condensare, care poate coexista și în prezența formei de liere chimică. Este necesară crearea condițiilor de compatibilitate între aceste forme liante. Efectele celor două forme liante asupra structurării și întăririi sistemului în ansamblu trebuie să fie complementare.

Întărirea prin coagulare-condensare este determinată de formarea unor structuri de coagulare, ca urmare a unui proces de tranziție sol-gel. Utilizarea solurilor sau pulberilor ultrafine de oxizi care sunt capabile de a forma dispersii în apă, inclusiv coloidale, determină apariția procesului de coagulare și dezvoltare a structurilor de întărire prin coagularea și aglomerarea compușilor solizi ai refractarelor monolitice.

Deoarece noul sistem de întărire se bazează pe lierea prin coagulare, este necesar să se folosească adaosuri specifice, capabile să dezvolte această formă de întărire. Pulberile minerale ultrafine obținute din oxizi refractari au, în context, această proprietate. În scopul realizării acestui obiectiv, este necesară utilizarea a cel puțin două pulberi ultrafine, cum ar fi, de exemplu, pulberile

concrete, the cement action is modified from the hydraulic bond to the hardening activator, assuming that another binder-system will develop (which, obviously, is different from the preponderant hydraulic one), which has to generate and develop the hardening process.

If the cement dosage will be further decreased even until it is completely removed, the hydraulic binding decreases until is not present in the system. In such a situation there are conditions to develop some very dense structures and having implicitly a very high mechanical resistance, provided that another binding form has to be developed (obviously different from the hydraulic one).

The mechanical resistance, a decisive property for the structural stability degree, is as higher for these products obtained from granular systems as stronger the intergranular cohesion is. Under these conditions, the hydraulic binder plays, as concern refractory concrete, a complementary role, with the possibility to be drastically decreased, even until it is completely removed.

The decrease of the hydraulic binder (the aluminous cement) dosage or even its removal from monolithic refractory shows the following positive consequences:

- it decreases the water supply, which is a target directly and closely correlated with the porosity of concrete;
- it decreases the loss of mechanical resistance of concrete on the critical temperature range;
- it improves the pyroscopic properties of concrete, particularly its refractoriness.

It is defined as being a complex hardening system because in the absence of hydraulic binding (very important, as a matter of fact, in the reorganization and hardening process of usual refractory concrete or with a low cement dosage), the new system is created as result of the existence of a coagulation-condensation process, which can coexist in the presence of another hardening process, namely the chemical binding. It is necessary to create compatibility conditions between these binding types. Their influence on the reorganization and hardening of the binding system has to be complementary.

The coagulation-condensation hardening is determined by the formation of coagulation structures as result of a physical transition process sol-gel. Using soils or ultrafine oxide powders which are able to form water dispersions inclusively colloidal ones, the coagulation and binding structures increase by coagulation and agglomeration of the solid compounds of the monolithic refractory.

Because the new hardening system is based on the coagulation binding, it is necessary to use the admixtures, which are able to develop this hardening system. The ultrafine mineral

aluminoase și cele silicioase.

Lierea prin coagulare se datorează faptului că, într-o situație extremă, distanța dintre particule scade într-o asemenea măsură, încât forța de atracție dintre aceste particule crește în comparație cu forța de respingere. În anumite condiții de mediu - care sunt stabilite și controlate - particulele pulberilor ultrafine au proprietatea de a se apropia intim unele de altele. Coagularea are loc corespunzător punctului izoelectric al sistemului dispers atunci când energia de potențial devine zero [1-4]. Pentru sistemul studiat și prezentat în această lucrare, procesul de coagulare are loc la $\text{pH} = 3 - 4$. Astfel, aceste particule se alătură (prin coagulare - condensare) și formează structuri, care sunt foarte dense și foarte rezistente. Unele substanțe chimice (care pot avea, uneori, și rol de liant chimic) stabilesc condițiile de mediu care permit ca procesul de coagulare să se producă iar activatorul de reacție declanșează acest proces.

Întărirea chimică apare ca o consecință a utilizării electroliților chimici, introduși în sistem în scopul de a crea condiții pentru dezvoltarea lierii prin coagulare.

2. Condiții experimentale

Procesul de liere prin coagulare se dezvoltă la o anumită valoare de pH [1-4], care este determinată de natura compoziției chimice a betonului în ansamblu. Astfel, este necesară o condiție suplimentară și anume utilizarea unui electrolit chimic, care să determine realizarea unui pH optim pentru soluția sistemului în curs de întărire [2-6]. Existența unei lieri chimice este astfel, firească și, prin urmare, poate avea efecte benefice, dar numai dacă influența sa este compatibilă și complementară cu forma de liere prin coagulare.

Utilizarea unui activator/inițiator de reacție, care facilitează dezvoltarea procesului de legare prin coagulare este absolut necesar. Datorită prezenței unui ion, care este specific prin natura sa sistemului liant, se poate realiza coagularea în condițiile în care se atinge punctul izoelectric [7].

Dintre pulberile silicioase a fost selectată silicea amorfă ultrafină datorită proprietăților sale liante excelente, care a făcut posibilă folosirea sa pe scară largă pentru procesarea betoanelor speciale de construcții. Dintre pulberile aluminoase, alumina hidratată a fost preferată datorită gradului său mare de reactivitate [1-6], inclusiv la temperatură normală și, de asemenea, ca urmare a compatibilității sale cu silicea amorfă ultrafină cu care formează mulț la temperaturi înalte. Reactivitatea ridicată a aluminei hidratate, la temperatură normală, este un alt argument care justifică utilizarea acesteia în prezent, pe o scară din ce în ce mai mare, în acest scop. Aceste pulberi se caracterizează printr-o suprafață specifică mare și, de asemenea, printr-o activitate

powders made of refractory oxides have in context this property. In order to realise this aim it is necessary to use at least two ultrafine powders like, for example, the aluminous and siliceous powders.

Coagulation bonding is due of an extreme situation. The distance between the particles is decreasing to such an extent so that the attractive force between the particles increases as compared with the repulsive force. Under some environmental condition – which are settled and controlled – the ultrafine powders have the property to move closer one to another. The coagulation takes place corresponding to the isoelectric point of the dispersed system when the Potential Energy becomes zero [1-4]. For the system studied and presented in this paper the coagulation process took place at $\text{pH} = 3 - 4$. Hereby, these particles are joining (by coagulation -condensation) and building structures, which are very dense and highly resistant. Some chemical substances (which can have, sometimes, also a chemical binder role) settle environmental conditions, which allow the coagulation process to take place and the activator starts this process.

The chemical hardening is a consequence of the chemical electrolytes usage, who is introducing in system in order to create conditions for developing the binding by coagulation.

2. Experimental conditions

The binding process by coagulation develops at a certain pH value, [1-4] that is determined function of the nature of the whole composition of concrete. Thus, a supplementary condition is necessary namely that concerning the utilisation of a chemical electrolyte, which has to create optimal pH -conditions of the system solution (going to be hardened) during hardening [2-6]. These conditions given, the existence of a chemical binding form is natural, thus, it can be beneficial but, only if its influence is compatible and complementary with the binding form by coagulation.

The utilisation of a reaction activator/initiator, which facilitates the developing of the binding process by coagulation, is absolutely necessary. The presence of an ion, which is specific by nature for the system, can be the starter of coagulation binding, when the isoelectric point is realised [7].

From siliceous powders it was selected the Condensed Silica Fume due to its excellent binding properties, which made possible its large scale utilisation for special building concrete processing. From aluminous powders the Hydrated Alumina was preferred because of its high reactivity degree [1-6] inclusively at usual temperatures, also due to its consistence with the Condensed Silica Fume, both forming mullite at

superficială ridicată, cerințe absolut necesare pentru dezvoltarea structurilor monolitice cu rezistență foarte mare și compactitate ridicată [6, 8-10].

Testele preliminare au demonstrat că, pentru sistemul liant, care face obiectul acestei lucrări, monofosfatul de aluminiu se remarcă - prin rezultatele obținute, în rândul substanțelor chimice testate ca electrolit, care poate determina realizarea unui mediu optim pentru dezvoltarea lierii prin coagulare. Substanța fosfatică poate declanșa, concomitent, un proces chimic de întărire, care este, în ansamblu, benefic pentru sistemul complex studiat.

În cadrul aceluși investigații preliminare, s-a demonstrat că prezența ionului Ca^{2+} în soluția sistemului favorizează realizarea punctului izoelectric într-un timp scurt. Activatorul chimic, folosit pentru studierea acțiunii adaosurilor menționate, constă în utilizarea unor materiale speciale care conțin CaO.

Drept agregat refractar s-a utilizat șamota aluminosilicatică (sort D 79). În același scop se pot utiliza și alte agregate refractare cunoscute cum ar fi bauxita, corindonul sau alumina tabulară.

Monofosfatul de aluminiu este un reactiv chimic care se găsește în stare lichidă. Ceilalți constituenți se află în stare solidă, sub formă de pulberi, cu excepția șamotei refractare D 79, care există în diferite fracții granulometrice.

În tabelul 1 și tabelul 2 sunt prezentate caracteristicile materiilor prime utilizate în lucrările experimentale, inclusiv pulberile ultrafine.

high temperatures. The high reactivity of the hydrated alumina, at usual temperature, is the main argument, which explains its utilisation on a more and larger scale, nowadays for this purpose. These powders are characterised by a large specific surface, also a high superficial activity, objective requirements for the developing of structures with very high resistance and great compactness [6, 8-10].

The preliminary tests demonstrates that, for the binding system, which is the subject of the present paper, the aluminium monophosphate is outstanding among the tested chemical substances, due to its results obtained, as an electrolyte which can play the role of an optimal medium for the developing of binding by coagulation. The phosphate substance can start concomitantly, a chemical hardening process, which is, on the whole, beneficial to the studied complex system.

Within the same preliminary investigations, it was demonstrated that the presence of the Ca^{2+} ion in the binding system solution favours the realisation of the isoelectric point at short terms. The chemical activator used for the study action of mentioned admixtures, consists in a special substance containing CaO.

As refractory aggregate will be used silica aluminous clay (sort D 79). For this purpose, any of the usually refractory aggregates like bauxite, corundum, and tabular alumina can be used.

Tabelul 1

Compoziția chimică a materiilor prime/ The chemical composition of raw materials

Materii prime/ Raw material	Analiza oxidică/ Oxide analyse, %						PC
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Alcalii Alkali	TiO ₂	CaO	
Alumină hidratată specială/ Special hydrated alumina (AH)	64.6	0.03	0.025	0.35	-	-	34.8
Silice amorfă ultrafină/ Condensed Silica Fume (CSF)	0.46	87.5	1.73	1.20	-	1.1	-
Șamotă/ Clay D79	55.2	36.60	1.78	1.69	0.37	-	-
Monofosfat de aluminiu/ Aluminium monophosphat	Al ₂ O ₃ = 7.8%, P ₂ O ₅ = 32.2%						
Activator de reacție/ Reaction activator (RA)	56% CaO						

Tabelul 2

Granulația materiilor prime / Granulation of raw materials

Materii prime/ Raw material	Analiza granulometrică, % rest pe sită (mm) The granulometric analyse, % rest on sieve (mm):											
	6	5	4	3	2	1	05	02	009	006	<006	
Alumină hidratată specială/ Special hydrated alumina (AH)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.4	83.6
Silice amorfă ultrafină/ Condensed Silica Fume (CSF)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Activator de reacție/ Reaction activator (RA)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	97
Șamotă/ Clay D79	-	6.9	29.3	23.8	31.3	5.5	1.9	0.5	0.3	0.2	0.3	

Încercările experimentale au aratat că alumina hidratată și silicea amorfă ultrafină în prezența substanței fosfatice pot fi utilizate pentru a obține produse monolitice cu proprietăți calitative superioare, pentru că astfel de sisteme întărite dezvoltă structuri cu performanțe ridicate, atât în

The aluminium monophosphate is a chemical reagent and is in liquid state. Excepting the refractory clay D 79, which is characterised by several grain sizes, the other constituents, which are in solid state, are pulverous when they are used.

condiții normale, cât și în condiții de întărire sub tratament termic. Procesul de coagulare are loc numai atunci când există un raport optim și bine definit între pulberile minerale componente, pe de o parte și între acestea și electrolitul chimic pe de altă parte. Aceste valori optime depind de natura compușilor respectivi și sunt determinate prin experimente laborioase. Investigații privind rezistența mecanică, porozitatea și masa volumetrică au fost realizate pe probe întărite în condiții normale și de tratament termic. În unele cazuri, evaluarea acestor date a fost făcută prin compararea cu un beton fără adaosuri și cu dozaj normal de ciment (20%). Investigațiile de microscopie electronică au fost efectuate pe paste de compoziții corespunzătoare matricei liante a monoliticele întărite. Matricea liantă, pentru cele două tipuri de produse, a fost realizată prin întărirea unui amestec format din constituenții corespunzători în stare pulverulentă, și anume: ciment și fracție fină de agregat - pentru matricea betonului cu un conținut de 20% ciment și, respectiv, alumină hidratată, silice amorfă ultrafină, substanță fosfatică și activator de reacție (inițiatorul procesului de coagulare), pentru noile produse.

Probele experimentale de beton au fost realizate prin turnare-vibrare. Pentru a evalua rezistența mecanică, porozitatea și masa volumică au fost realizate probe cubice cu dimensiunile 40×40×40 mm. După două zile de întărire la 20°C, epruvetele obținute după cum s-a menționat mai sus, au fost uscate la 110°C până la masă constantă. Ulterior, acestea au fost încălzite la 800°C (temperatura corespunzătoare „domeniului critic”) și, respectiv, la 1500°C (temperatura corespunzătoare dezvoltării legăturii ceramice).

3. Rezultate și discuții

Așa cum s-a anticipat sistemul liant corespunzător noului produs întărit prin coagulare, ajunge la valoarea optimă a pH-ului necesară pentru a iniția procesul de coagulare. Acest lucru se realizează la un raport bine definit între adaosurile folosite. Pentru o astfel de valoare a pH-ului, în prezența activatorului de reacție, sistemul liant devine coeziv și dezvoltă structuri cu o compactitate ridicată, având de asemenea o rezistență mecanică ridicată [2-4]. Proprietățile fizico-mecanice sunt superioare celor dezvoltate de betonul obișnuit, cu care va fi comparat și care are un dozaj normal de ciment de aluminos (20%).

Calitatea proprietăților dezvoltate de către noul produs la întărirea normală (la 20°C și presiune atmosferică) este conservată în timpul tratamentului termic, cu mențiunea că, în astfel de condiții, proprietățile sunt chiar superioare celor dezvoltate la întărire normală.

Astfel, masa volumică a noului produs, obținut prin întărirea prin coagulare, are valori

The characteristics of raw materials used in the experimental works, micronized powders inclusively, are presented in Table 1 and Table 2. Experimental tests emphasized that Hydrated Alumina and Condensed Silica Fume in the presence of the phosphate substance can be used to obtain monolithic products with high qualitative properties because such hardened systems develop structures having high performances either in normal or under heat-treatment hardening conditions. The coagulation process takes place only when there is an optimal and well-defined ratio between mineral powders on one hand and between these and the chemical electrolyte on the other hand. These optimum values depend on the nature of respective compounds and they are determined by laborious experiments. Investigations concerning mechanical resistance, porosity and volume mass were carried out on normal and heat – treated hardened samples. In some cases, the evaluation of these data was made by comparison with concrete having common cement dosage (20%), without admixtures. The microscopic determination was carried out on paste compositions corresponding to the binding matrix of the monolithic. The binding matrix for the two types of products was prepared from an admixture formed of the corresponding compounds in pulverous state: cement and the fine aggregate fraction – for the concrete matrix with 20% cement and, respectively, Hydrated Alumina, Condensed Silica Fume, fine fraction of clay, the phosphate substance and the activator for the initiation of coagulation process for the new products.

The experimental concrete samples were realized by casting – vibration. In order to grade the mechanical resistance, the porosity and volume mass of the monolithic cubic samples with the dimensions 40×40×40 mm were shaped. After two days of hardening at 20°C, the samples shaped as mentioned above were dried at 110°C until constant weight is obtained and, thereafter, at 800°C (the temperature corresponding to the “critic range”) and at 1500°C (the temperature corresponding to the developing of a strong ceramic binding) were heated.

3. Results and discussions

As anticipated, the binding system corresponding to the new product bound by coagulation, reaches a most propitious pH value, which is necessary to start the coagulation process at a well defined ratio between the used admixtures. For such a pH value, in the presence of the reaction activator, this binding system becomes cohesive and develops high compacted structures also having high mechanical resistance [2-4]. These properties are superior to those

superioare față de cea a betonului cu 20% ciment (de referință), ambele întărindu-se atât în condiții normale cât și în condiții de tratament termic (v. tabelul 3). Datele prezentate în tabelul 3 demonstrează clar că structura monolitului întărit prin coagulare este mai densă și mai compactă, în comparație cu cea a betonului de referință. Astfel, în timp ce porozitatea betonului cu 20% ciment este de 29% la întărire normală, 35% la 800°C și, respectiv, 29% la 1500°C, noul produs uscat are o porozitate de 18% la întărire normală, 20% la 800°C și, respectiv, 18% la 1500°C.

developed by the usual concrete (to be compared with) having a normal aluminous cement dosage (20%).

The quality properties developed by the new product at normal hardening (hardening at 20°C) are preserved, also, during its heat treatment, emphasising that in such conditions, the properties are far more improved compared with those developed at normal hardening.

Also, the bulk density of the new product obtained by coagulation-hardening has superior values compared with the standard concrete

Tabelul 3

Caracteristici fizice și chimice ale monoliticelor refractare/ Physical and chemical characteristics of refractory monolithic

Caracteristici/ Characteristics	Unități/ Units	Tip de beton/ Concrete type	
		Beton cu 20% ciment 20% Cement Concrete	Produs nou/ New Product
Compoziție oxidică/ Oxide composition			
CaO	%	6.00	0.10
Al ₂ O ₃		58.56	56.5
SiO ₂		30.0	36.2
Tipul de întărire/ Hardening type	-	Hidraulic/ Hydraulic	Coagulare/ Coagulation
Necesarul de apă/ Water necessary	%	30	8
Masa volumică după 2 zile de întărire normală la 20°C/ Bulk density after 2 days of normal hardening at 20°C			
110°C	g/cm ³	2.03	2.05
800°C		1.86	2.04
1500°C		1.90	2.06
Porozitate după 2 zile de întărire normală la 20°C / Porosity after 2 days of normal hardening at 20°C			
110°C	%	29	18
800°C		35	20
1500°C		29	18
Refractaritatea/ Refractoriness	°C	1550	1700

Imaginile de microscopie electronică prezentate în figurile 1 - 4 susțin afirmațiile anterioare. Structura matricei liante corespunzătoare betonului cu 20% ciment, la întărire normală (fig. 1) nu este uniformă și prezintă aglomerări importante ale produșilor de hidratare a cimentului, dezvoltând astfel o rețea cu porozitate semnificativă și pori de mare dimensiune – fenomen care este amplificat atunci când produsul este încălzit.

Prin comparație, structura matricei specifică noului produs obținut prin lierea prin coagulare, în condiții de întărire normală, este uniformă și prezintă o cantitate mică de pori - fig. 2. Astfel, se poate explica de ce masa volumică a noului produs este mai mare decât cea a betonului de referință –

having 20% cement; the both monoliths having a good hardening under normal and heat treatment conditions (see Table 3). The data shown in Table 3 clearly demonstrate that the structure of the monolith hardened by coagulation is denser and more compact compared with that of the standard concrete. Thus, while the porosity of the 20% cement concrete is 29% at normal hardening and 35% at 800°C, respectively 29% at 1500°C, the new dried product has 18% porosity at normal hardening and 20% at 800°C, respectively 18% at 1500°C.

The electronic microscopy images shown in Figs. 1 - 4 sustain the previous statements. The structure - Fig. 1, of the binding matrix corresponding to the standard concrete (with 20%



Fig. 1 - Microstructura matricei corespunzatoare unui beton cu 20% ciment, întărită liber timp de 2 zile (x1000)/ *The microstructure of the concrete matrix with 20% cement, normal hardened for 2 days (x1000).*

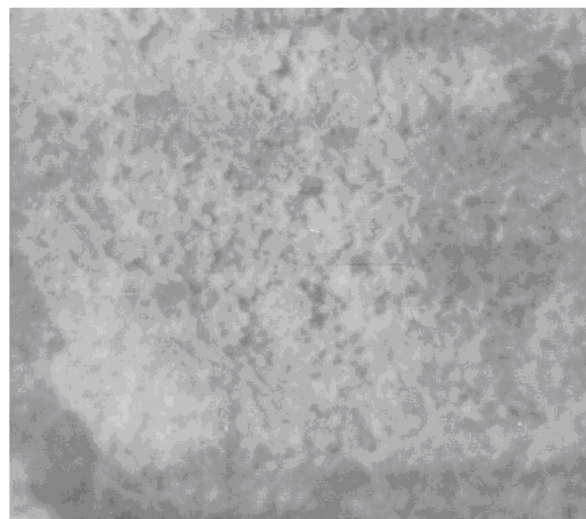


Fig. 2 - Microstructura matricei specifice noului produs obținut prin coagulare, întărit liber prin coagulare (x1000) / *The microstructure of the matrix specific to the new product obtained by coagulation, normal hardened by coagulation (x1000).*

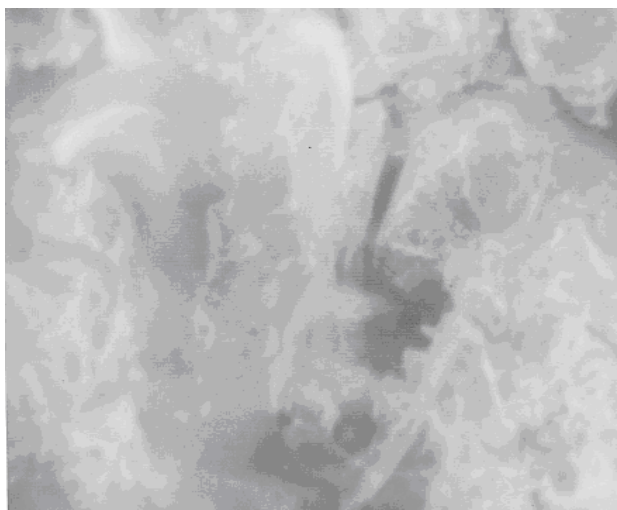


Fig. 3 - Microstructura matricei specifice noului produs obținut prin coagulare, tratat termic la 800°C (x1000)/ *The microstructure of the matrix specific to the new product obtained by coagulation, heat treated at 800°C (x1000).*

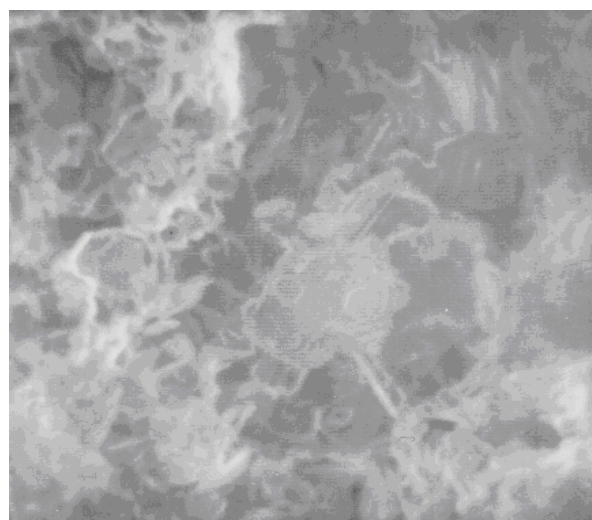


Fig. 4 - Microstructura matricei specifice noului produs obținut prin coagulare, tratat termic la 1500°C (x1000)/ *The microstructure of the matrix specific to the new product obtained by coagulation heat treated at 1500°C (x1000).*

fig. 1. De asemenea, în condiții de tratament termic la 800°C și 1500°C – (fig. 3 și fig. 4), este remarcat un grad ridicat de uniformitate structurală a matricei noului produs monolitic. În plus, concomitent cu creșterea temperaturii, crește de asemenea și gradul de compactitate, arătând tendința de a forma noi unități structurale cristalizate și interconectate.

Evoluția rezistenței mecanice funcție de valoarea raportului P_2O_5/RA (la valoarea raportului $AH/RA = 5,30$ și $CSF/RA = 2,7$) este prezentată în graficele din figura 5.

În cazul în care rezistența mecanică relativă a produsului întărit la 20°C prin coagulare la valoarea raportului $P_2O_5/RA = 0,16$ este conside-

ment) at free hardening is not uniform and shows important agglomerations of the cement hydration products, thus developing a significant porous net and, even, larger gaps – a phenomenon, which is amplified when the product is heated.

By comparison, the structure of the matrix, which is specific to the new product obtained by coagulation binding, free hardened is more uniform and shows a small amount of pores – Fig. 2. Thus, it can be explained why the volume mass of the new product is higher than that of the standard concrete – Fig. 1. Also, under heat treatment conditions at 800°C and 1500°C – Fig. 3 and Fig 4, a high structural uniformity degree of the new

rată a fi egală cu 100 (care, totuși, este superioară celei dezvoltate de betonul standard, în aceleași condiții de întărire), aceasta crește cu raportul P_2O_5/RA până la $P_2O_5/RA = 3,3$, când rezistența atinge o valoare maximă. Prin încălzire la $800^\circ C$, rezistența mecanică crește pentru toate valorile studiate ale raportului P_2O_5/RA în comparație cu rezistența aceluiși produs întărit în condiții normale de temperatură, $20^\circ C$.

Astfel, pentru $P_2O_5/RA = 0,16$ când rezistența mecanică la compresiune este 100 la întărire normală, rezistența mecanică relativă a produsului încălzit la $800^\circ C$ este 150. Rezistența crește cu valoarea raportului de P_2O_5/RA până la $P_2O_5/RA = 3,3$, atunci când, asemănător condițiilor normale de întărire, rezistența relativă crește până la o valoare maximă. Importanța observațiilor cu privire la evoluția rezistenței mecanice la $800^\circ C$ constă în faptul că această temperatură aparține domeniului critic, în care proprietățile mecanice și structurale ale betoanelor refractare obișnuite – cu întărire exclusiv hidraulică sunt drastic diminuate. De exemplu, rezistența mecanică scade uneori, pentru un astfel de beton (cu 20% ciment), chiar și până la 60% din valoarea dezvoltată în condiții normale de întărire, datorită modificărilor morfologice și texturale ale neformațiunilor de hidratare care rezultă la întărirea liberă a unui asemenea beton.

Aceste modificări sunt însoțite, în mod firesc, în cazul betoanelor obișnuite, de deprecierea structurii și implicit, de scăderea rezistenței mecanice. În cazul noului produs, obținut prin întărirea de coagulare, nu există o depreciere a caracteristicilor mecanice și structurale ci, dimpotrivă, aceste proprietăți sunt chiar îmbunătățite în mod substanțial la $800^\circ C$, în comparație cu respectivele proprietăți dezvoltate la întărirea normală. Acest comportament, benefic pentru refractarele monolitice aflate în exploatare, este datorat lipsei mecanismului hidraulic de liere la întărirea normală și, în consecință, nu există neformațiuni de hidratare a cimentului, care ar suferi modificări morfologice și texturale la încălzire. Un comportament similar al evoluției rezistenței mecanice în funcție de valoarea raportului P_2O_5/RA este observată la încălzirea până la $1500^\circ C$. Astfel, pentru $P_2O_5/RA = 0,16$ rezistența mecanică crește semnificativ (rezistența relativă este de 1600), în comparație cu cea corespunzătoare unei întăriri normale (100). Rezistența mecanică a produselor încălzite la $1500^\circ C$ crește cu raportul P_2O_5/RA până la valoarea 3,3 a acestuia, valoare la care – similar celorlalte două cazuri menționate mai sus, rezistența dezvoltată atinge maximum de intensitate (rezistența relativă este de 7100).

Refractaritatea noului produs monolitic obținut prin întărirea de coagulare are o valoare mai mare față de betonul de referință, cu 20% (v. tabelul 3), chiar dacă ambele produse fac parte din

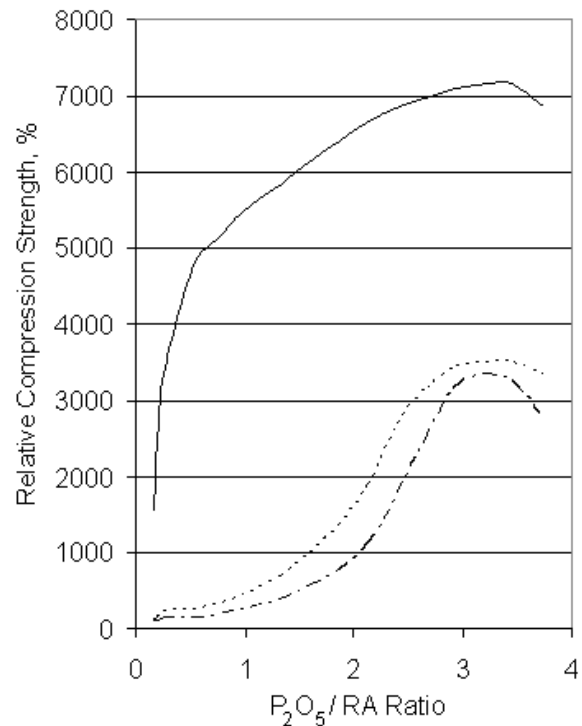


Fig. 5 - Variația rezistenței mecanice față de raportul P_2O_5/RA pentru $AH/RA = 5,30$ și $CFS/RA = 2,7$ / Mechanical resistance variation versus P_2O_5/RA ratio for $AH/RA = 5.30$ and $CSF/RA = 2.7$.

100% = Rezistența mecanică pentru raportul $P_2O_5/RA = 0,16$ / Mechanical resistance for ratio $P_2O_5/RA = 0.16$

- - - - - Uscat la $110^\circ C$ după două zile de întărire liberă / Dry at $110^\circ C$ after two days of free hardening.

..... Tratat la $800^\circ C$ după două zile de întărire liberă / Treated at $800^\circ C$ after two days of free hardening.

----- Ars la $1500^\circ C$ după două zile de întărire liberă / Fired at $1500^\circ C$ after two days of free hardening.

monolithic product matrix is emphasised. Besides, concomitantly with the temperature increase the compactness degree increases too, by showing the trend to form structural units, which are interconnected and new crystallised.

The evolution of the mechanical resistance versus the value of ratio P_2O_5/RA (at the value of ratio $AH/RA = 5.30$ and $CSF/RA = 2.7$) is emphasised from the graphs which are shown in Figure 5.

If the relative mechanical resistance of the normal hardened product by coagulation at $P_2O_5/RA = 0.16$ is considered to be equal to 100 (which, however is superior to that developed by the standard concrete under the same hardening conditions), this increases with the P_2O_5/RA ratio up to $P_2O_5/RA = 3.3$, when the resistance reaches a maximum value. By heating up to $800^\circ C$, the mechanical resistance increases for all the studied values of the P_2O_5/RA ratio compared with the resistance of the same normal hardened product. Thus, for $P_2O_5/RA = 0.16$ where the compressive strength is 100 at normal hardening, the relative mechanic resistance of the product heated up to $800^\circ C$ is 150. The resistance increases with the value of the P_2O_5/RA ratio up to $P_2O_5/RA = 3.3$

aceeași clasă compozițională.

4. Concluzii

1. Prin utilizarea unor rapoarte masice bine definite ale pulberilor de alumină hidratată și silice amorfă ultrafină se dezvoltă un nou sistem de întărire pentru produsele monolitice, și anume forma de liere prin coagulare.

2. Coagularea are loc la o anumită valoare a pH-ului (specifică pentru orice compoziție a betonului), valoare care este indusă, prin utilizarea unui anumit electrolit (de exemplu substanță fosfatică, în acest caz).

3. Procesul de coagulare este inițiat de un activator de reacție, folosit în cantitate foarte mică, care poate fi un furnizor de ioni de Ca^{2+} .

4. Produsele monolitice, obținute prin coagulare sunt caracterizate prin proprietăți mecanice și structurale superioare celor ale unui beton refractar din aceeași clasă compozițională, dar care are un dozaj obișnuit de ciment aluminos (20%).

5. Produsele monolitice, obținute prin întărirea prin coagulare, nu se caracterizează prin diminuarea rezistenței mecanice în domeniul critic de temperaturi (ca în cazul betonului cu conținut normal de ciment aluminos) ci, dimpotrivă, rezistența mecanică este superioară celei dezvoltate la întărirea normală.

6. În cazul studiat, valoarea maximă a rezistenței mecanice, atât la întărire normală cât și la încălzire, este atinsă pentru aceeași valoare a raportului $\text{P}_2\text{O}_5/\text{RA}$, de 3,3.

Acest articol a fost realizat în cadrul Programului Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013. INVESTEȘTE ÎN OAMENI! Axa prioritară 1 „Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere”. Domeniul major de intervenție 1.5. „Programe doctorale și postdoctorale în sprijinul cercetării”. Titlul proiectului: „Bursele doctorale, premiza pentru creșterea competitivității și competențelor în cercetarea științifică”. Cod contract: POSDRU/88/1.5./S/63269.

REFERENCES

1. N. Angelescu, Corrosion resistant materials – special concrete (in Romanian). Macarie Publishing House, Târgoviște, 2001, 198 p.
2. Z. Li, and G. Ye - Bonding and Recent Progress of Monolithic Refractories. *Interceram*, 1992, **41** (3), 169.
3. N. Angelescu - Complex Binding Matrix. *Special Magazine on Engineering Materials*, Jyubliana, 1996, 1, p. 11.
4. I. Teoreanu, and N. Angelescu, Fundamentals in Developing New Generations of Refractory Concretes. Concretes with Simple and Complex Binding Systems. *Roumanian Chemical Quarterly Reviews*, 1996, **4**(1-2), 123.
5. N. Angelescu, et. al. – Different Binding Systems Coexistence. The Fifth NCB International Seminar, New Delhi, 21-24 November 1996, III, XIII, p. 112.

when, similar to the normal hardening conditions, the relative resistance increases up to a maximal value. The importance of the observations concerning the evolution of the mechanical resistance at 800°C consists in the fact that this temperature belongs to the critical range, for which the mechanical and structural properties of the normal hydraulic hardened refractory concretes are drastically depreciated. For example, the mechanical resistance decreases sometimes for such concrete (with 20% cement dosage), even up to 60% of the value developed under normal hardening conditions due to the morphological and textural modifications of the new structures, which result from the free hardening of cement concrete.

These modifications are accompanied, for common concretes, by the depreciation of the structure and, implicitly, by the decrease of the mechanical resistance. In the case of the new product, obtained by the coagulation hardening, there is not a depreciation of the mechanical and structural characteristics; on the contrary, these properties are even substantially improved at 800°C , as compared with the respective properties, developed by normal hardening. This behaviour, which is beneficial for the refractory monolithic working, is due to the absence of hydraulic binding mechanism at normal hardening and, thus, there are not new hydration products of cement, which should undergo morphological and textural modifications at heating. A similar behaviour of the mechanical resistance evolution in function of the $\text{P}_2\text{O}_5/\text{RA}$ ratio value is observed at heating up to 1500°C . Thus, for $\text{P}_2\text{O}_5/\text{RA} = 0.16$ the mechanical resistance increases significantly (the relative resistance is of 1600) compared with that which corresponds to the normal hardening (100). The resistance increases with $\text{P}_2\text{O}_5/\text{RA}$ ratio up to $\text{P}_2\text{O}_5/\text{RA} = 3.3$, a value of when (similar to the other two above-mentioned cases) the resistance developed increases to a maximum (the relative resistance is of 7100).

The refractoriness of the new monolithic product, which is obtained by coagulation – binding has a higher value compared with the standard concrete with 20% cement (see Table 3), even if both products belong to the same composition.

4. Conclusions

1. By using certain well defined ratios of Hydrated Alumina and Condensed Silica Fume powders, a new binding system is developed for monolithic products, namely the coagulation – binding.

2. The coagulation-binding takes place for a certain pH-value (specific to any chemical composition of the concrete), a value which is induced, by using a specific electrolyte (ex. phosphate substances).

6. L. Rebouillant, M. Rigaud, J. P. Ildfonse, V. Gabis, P. Dubreuil, and P. Daniellou, Cement-free Castables with Micronized Andalusite. 9th SIMCER, 5-8 October, 1998.
7. * * * , New bonding system for monolithic refractories (in Romanian), Metallurgical Research Institute Bucharest, Technical Reports, Matnantech Programme, 2001, C 37, 88 p.
8. H. Shataff, and A. M. Alshamsi - The Effect of Condensed Silica Fume on some Properties of Concrete in Hot Climate. First International Conference on Reinforced Concrete Materials in Hot Climates, 2427 April, 1994.
9. I. Teoreanu, and N. Angelescu – Refractory concretes with complex binders and high dispersion mineral powders (in Romanian), Building Materials, 1992, **22** (4), 256.
10. I. Teoreanu, and N. Angelescu, New generation of refractory concretes – added concretes with low and very low alumina cement content. Hardening mechanism (in Romanian), Building Materials, 1991, **21**(2-3), 68.

3. The coagulation process is started by a very low amount of reactive initiator, which can be any Ca^{+2} ions supplier.

4. The monolithic products, obtained by coagulation are characterised by mechanical and structural properties, which are superior to those of refractory concrete from the same compositional class, but having a usual aluminous cement dosage (20%).

5. The monolithic products, obtained by developing the coagulation hardening system, do not emphasise a lower mechanical resistance on the critical range of temperatures (as for concrete containing aluminous cement), on the contrary, the mechanical resistance is superior to that developed at normal hardening.

6. In the studied case, the highest value of mechanical resistance both at normal hardening and heating is reached for the same value of $\text{P}_2\text{O}_5/\text{RA}$ ratio, 3.3.

This article was produced under the Operational Sectorial Programme Human Resources Development 2007-2013. INVESTING IN PEOPLE! Priority Axis 1 "Education and training in support of growth and development of knowledge-based society". Area of intervention 1.5. "Doctoral and postdoctoral programs in support of research". Title: "Doctoral Scholarships, the prerequisite for increasing competitiveness and scientific research skills. Contract number: POSDRU/88/1.5./S/63269



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIE
MINISTERUL MUNCII,
FAMILIEI ȘI PROTECȚIEI
SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU
2007-2013



Instrumente Structurale
2007 - 2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



Universitatea Valahia
din Târgoviște
