
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 12

ISSN 1899-3230

Rok VI

Warszawa–Opole 2013

*IZABELA MAJCHROWICZ**
*JÓZEF BARAŃSKI***

Związek pomiędzy właściwościami niskocementowego wysokoglinowego betonu ogniotrwałego a zawartością mikrokrzemionki w jego osnowie

Słowa kluczowe: beton ogniotrwały, mikrokrzemionka, wytrzymałość, właściwości fizyczne, ogniotrwałość.

Przeprowadzono wstępne badania dotyczące wpływu zawartości mikrokrzemionki w składzie niskocementowego wysokoglinowego betonu ogniotrwałego na jego właściwości fizyczne, mechaniczne i termomechaniczne. Wykonano próbki betonu zawierające 0, 3, 7 i 10% mas. mikrokrzemionki. Oznaczono ilość wody zarobowej, gęstość pozorną, porowatość otwartą, wytrzymałość na ściskanie w temperaturze pokojowej, wytrzymałość na zginanie w temperaturze 1450°C i ogniotrwałość pod obciążeniem próbek. Badania wykazały, że zwiększenie zawartości mikrokrzemionki prowadziło do obniżenia wody zarobowej w mieszance betonowej i do poprawy właściwości surowych próbek. Natomiast w przypadku próbek wysuszonych i wypalonych obserwowano zwiększenie wytrzymałości na ściskanie i gęstości pozornej oraz obniżenie porowatości otwartej wraz ze zwiększeniem zawartości mikrokrzemionki do 3–7% mas. Dalsze zwiększenie ilości mikrokrzemionki w składzie próbek powodowało pogorszenie tych parametrów. Stwierdzono ponadto, że zwiększenie ilości dodatku mikrokrzemionki prowadziło do zwiększenia wytrzymałości na zginanie w temperaturze 1450°C i ogniotrwałości pod obciążeniem próbek betonu.

1. Wstęp

Początki technologii betonów niskocementowych sięgają 1962 r. Nie znalazły one jednak zastosowania ze względu na niską czystość cementu, obniżającą właściwości użytkowe materiału. Zaczęto betony stosować dopiero w 1974 r. wraz

* Inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

z wprowadzeniem na rynek cementów glinowych o obniżonej zawartości zanieczyszczeń. Betony niskocementowe składają się z kruszywa i osnowy. Jako kruszywo stosuje się szeroki wachlarz surowców, w zależności od przeznaczenia betonu. Mogą to być: palonka szamotowa, andaluzyt, boksyt, korund, węglík krzemu, spinel glinowo-magnezowy, magnezyt itp. Osnowa betonu niskocementowego zawiera oprócz cementu glinowego (w ilości ok. 5% mas.) aktywne proszki tlenku glinu i krzemionki.

Mikrokrzemionka stanowi produkt odpadowy w produkcji żelazokrzemu i krzemu metalicznego. Ma ona postać drobnego proszku od białej do ciemnoszarej barwy, co wskazuje na zawartość węgla. Cząstki mikrokrzemionki posiadają okrągły kształt i wielkość w granicach 0,02–0,45 μm . Powierzchnia właściwa proszku wynosi 15–25 m^2/g , a jego gęstość nasypowa waha się w zakresie 150–250 kg/m^3 [1].

Mikrokrzemionka odgrywa dużą rolę w betonach niskocementowych. Ultradrobne cząstki mikrokrzemionki stosowane są do osnowy betonów celem zapelnienia pustek pomiędzy kruszywem. Redukują one zawartość wody zarobowej w betonach i zwiększają ich gęstość. Dodatek mikrokrzemionki powoduje także wzrost wytrzymałości betonu, dzięki jej pucolanowej naturze – w reakcji z wodą tworzy ona hydraty [2].

Z kolei dodatek aktywnego proszku tlenku glinu do osnowy betonu niskocementowego zwiększa jego ogniotrwałość pod obciążeniem i zmniejsza skłonność do pęknięcia w trakcie suszenia [3].

Celem pracy było określenie wpływu zawartości mikrokrzemionki na właściwości niskocementowego wysokoglinowego betonu ogniotrwałego.

2. Część doświadczalna

Badania przeprowadzono na próbkach niskocementowego betonu boksytowego. Jako surowce wykorzystano kalcynowany boksyt, aktywny tlenek glinu, cement glinowy oraz mikrokrzemionkę w ilości 0, 3, 7 i 10% mas. Skład chemiczny surowców przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1

Skład chemiczny surowców

Skład chemiczny [%]	Kalcynowany boksyt	Aktywny tlenek glinu	Mikrokrzemionka	Cement glinowy
Al_2O_3	87,33	99,70	0,4	70,0
SiO_2	–	0,03	97,2	0,4
CaO	0,23	0,03	0,1	29,0
Fe_2O_3	1,46	0,03	0,1	0,2
TiO_2	3,67	–	–	–
Na_2O	0,21	0,12	0,2	–

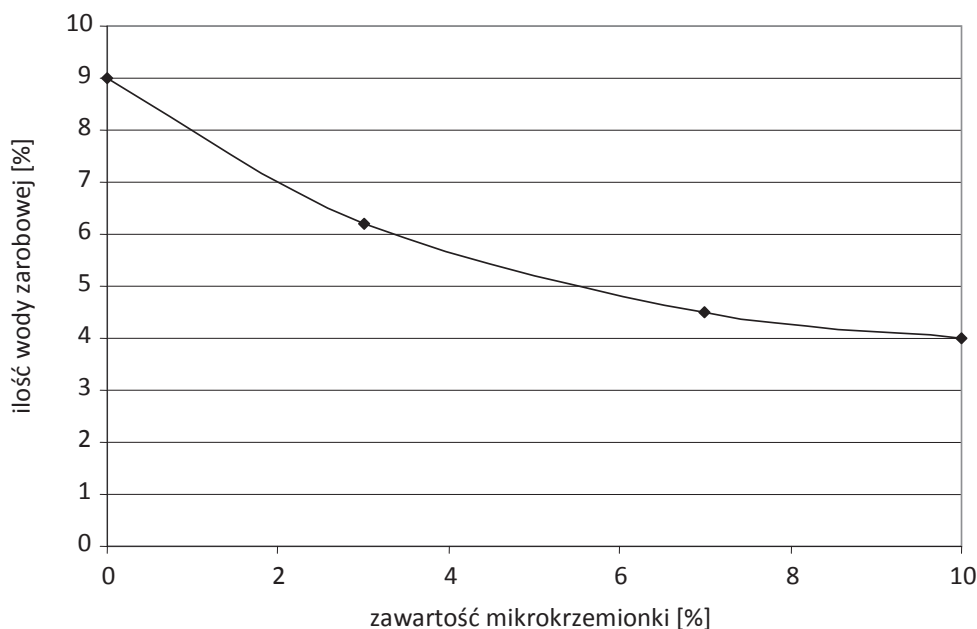
Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Próbki betonów (wielkość jednorazowej mieszanki – 8 kg) przygotowano według normy PN-EN 1402-5: 2003 – Nieformowane wyroby ogniotrwale. Część 5: Przygotowanie i obróbka próbek do badań. Zgodnie z tą normą surowce mieszano na sucho w mieszarce laboratoryjnej typu RN20MK1 przez 30 sekund, a następnie z wodą przez 4 minuty. Próbki formowano przez odlewanie do formy drewnianej. Wymiary próbek wynosiły 230 x 64 x 64 mm (półprostki). Po zaformowaniu próbek przechowywano formę z próbkami w worku foliowym. Po 24 godzinach wyjęto próbki z formy i przechowywano przez kolejne 24 godziny w tych samych warunkach. Następnie próbki suszono w temperaturze 110°C przez 24 godziny i wypalano przez 5 godzin w temperaturze 1500°C. W celu przeprowadzenia badań półprostki pocięto na kostki o wymiarach 64 x 64 x 64 mm.

Następnie wykonano oznaczenia gęstości pozornej i porowatości otwartej metodą Archimedesusa oraz wytrzymałości na ściskanie zgodnie z normą PN-EN ISO 8895: 2007. Zbadano również wytrzymałość na zginanie w temperaturze 1450°C (wg PN-EN 993-7: 2001) oraz ogniotrwałość pod obciążeniem próbek metodą różnicową (wg PN-EN 993-8: 1999).

3. Wyniki badań i ich omówienie

Na rycinie 1 przedstawiono ilość wody zarobowej w mieszankach betonowych w funkcji dodatku mikrokrzemionki.

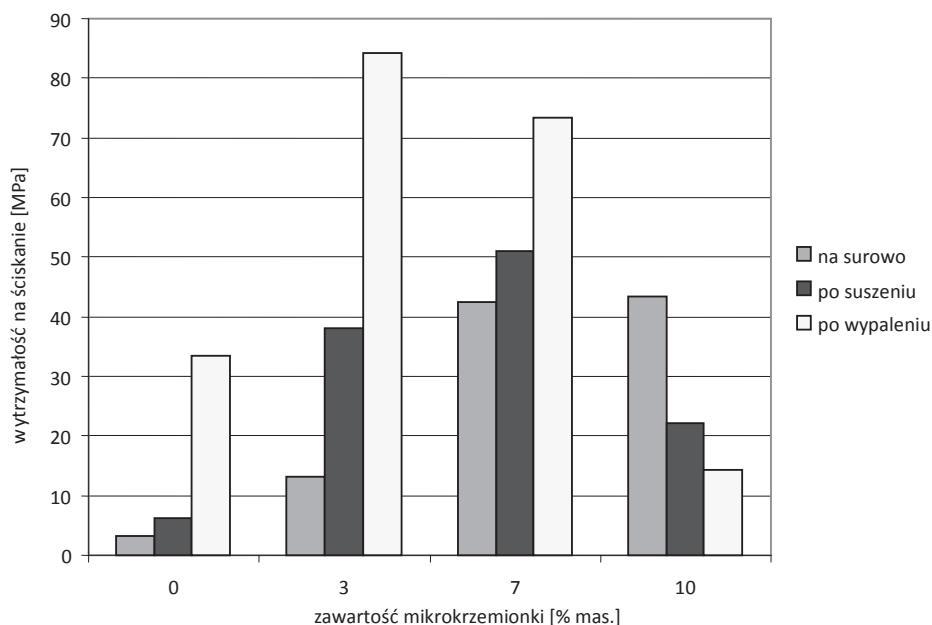


Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Ilość wody zarobowej w mieszankach betonowych w funkcji dodatku mikrokrzemionki

Z ryciny 1 wynika wyraźnie, że zwiększenie ilości mikrokrzemionki w mieszance betonowej prowadziło do obniżenia ilości wody zarobowej. W trakcie formowania badanych mieszanek przez wibrowanie zaobserwowano, że mieszanka niezawierająca mikrokrzemionki w swoim składzie (próbka B0) charakteryzowała się bardzo niską urabialnością. Jednakże już niewielki dodatek mikrokrzemionki w ilości 3% (mieszanka B3) znacznie obniżył zawartość wody zarobowej (z 11 do 7,5%), poprawiając także urabialność mieszanki betonowej. Dalsze zwiększanie zawartości mikrokrzemionki w mieszance obniżało zawartość wody zarobowej, z tym że stopień tego zmniejszenia nie był już tak znaczny. Mieszanka betonowa zawierająca 10% mikrokrzemionki, co prawda, posiadała zdolność formowania, ale była ona bardzo lepka.

Na rycinie 2 zobrazowano wytrzymałość po wiązaniu, suszeniu i po wypaleniu betonu niskocementowego w zależności od zawartości mikrokrzemionki.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

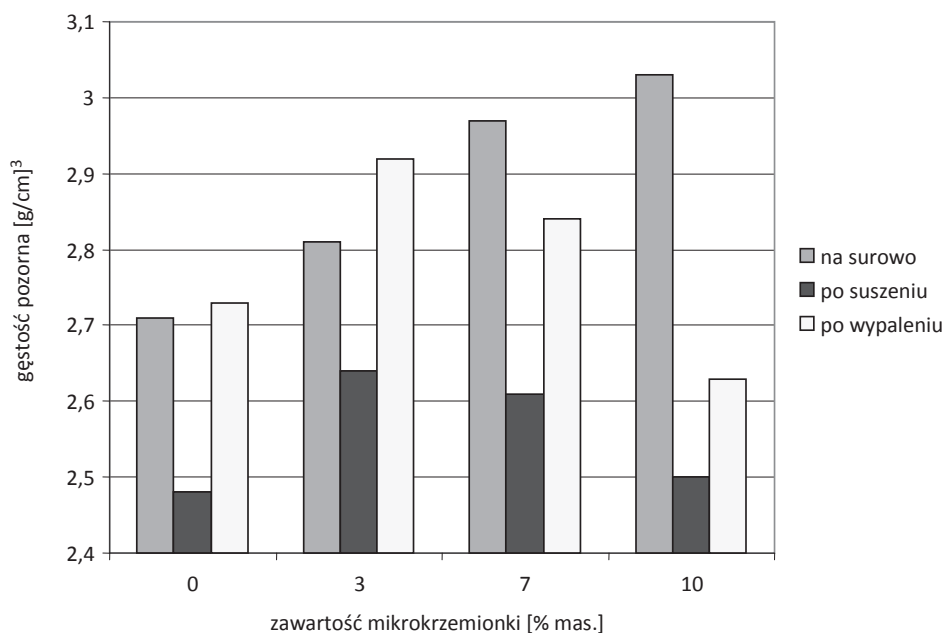
Ryc. 2. Wytrzymałość na ściskanie betonu na surowo, po suszeniu i wypaleniu w zależności od zawartości mikrokrzemionki

Próbki betonu ogniotrwałego niezawierającego w swoim składzie mikrokrzemionki charakteryzowały się bardzo niską wytrzymałością na ściskanie (3,3 MPa – po wiązaniu, 6,3 MPa – po suszeniu i 33,4 MPa – po wypaleniu). Wraz z dodatkiem mikrokrzemionki w ilości 3% mas., wytrzymałość betonu uległa znacznej poprawie – o ok. 30 MPa dla betonów wysuszonych i aż 50 MPa dla betonów wypalonych. Dalsze zwiększenie dodatku mikrokrzemionki (do 7% mas.) powodowało obniżenie wytrzymałości betonu wypalonego, natomiast w przypadku betonu po wiązaniu i po suszeniu, wytrzymałość na ściskanie ule-

gła poprawie. Zwiększenie dodatku mikrokrzemionki do 10% mas. zwiększyło nieznacznie wytrzymałość na ściskanie betonu po wiązaniu, ale zmniejszyło wytrzymałość betonu wysuszonego. Zwiększenie wytrzymałości na ściskanie betonów po wiązaniu i suszeniu, wraz ze zwiększeniem dodatku mikrokrzemionki, związane było prawdopodobnie z obniżeniem zawartości wody zarobowej i z reaktywnością mikrokrzemionki. Natomiast przyczyna gwałtownego zmniejszenia się wytrzymałości wysuszonego betonu zawierającego 10% mas. mikrokrzemionki nie jest jeszcze dokładnie znana. Kwestia ta będzie przedmiotem dalszych badań.

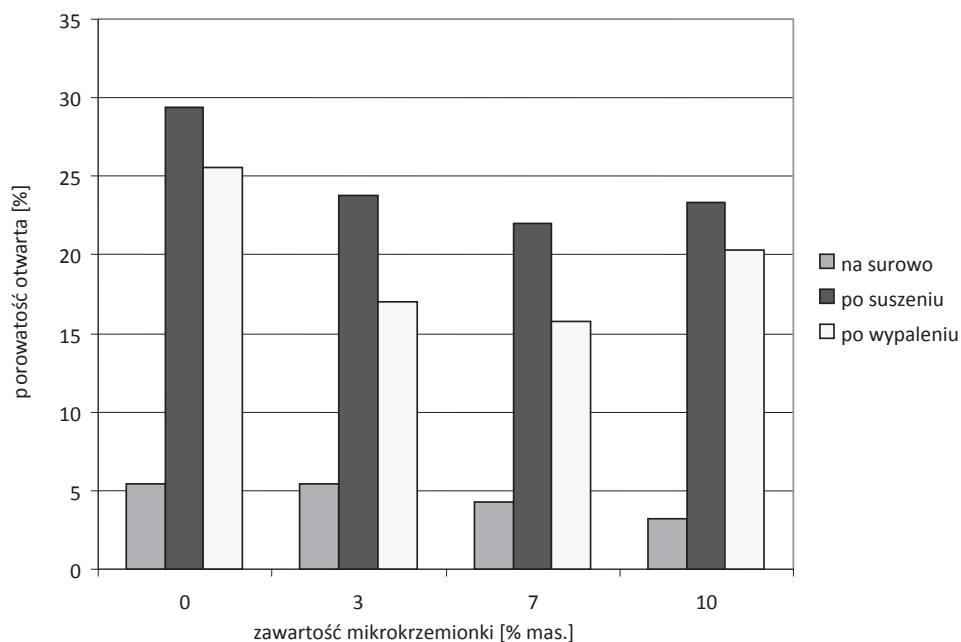
Największą wartość wytrzymałości na ściskanie wypalonych betonów zaobserwowano przy 3% mas. dodatku mikrokrzemionki. Związane to było prawdopodobnie z powstaniem mullitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) w reakcji krzemionki i aktywnego tlenku glinu, jak wykazano to w [4 i 5]. Przy większym dodatku krzemionki w osnowie betonu następowało pogorszenie jego wytrzymałości na ściskanie, co łączyło się ze zmniejszeniem gęstości pozornej i zwiększeniem porowatości otwartej. To z kolei mogło być wynikiem rozszerzalności towarzyszącej krystalizacji nadmiaru mikrokrzemionki w β -krystobalit, co wykazał Shikano i in. [6].

Na rycinach 3 i 4 przedstawiono zależność gęstości pozornej i porowatości otwartej betonów po wiązaniu, suszeniu i po wypaleniu od dodatku mikrokrzemionki.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Zależność gęstości pozornej betonu na surowo, po suszeniu i po wypaleniu od zawartości mikrokrzemionki



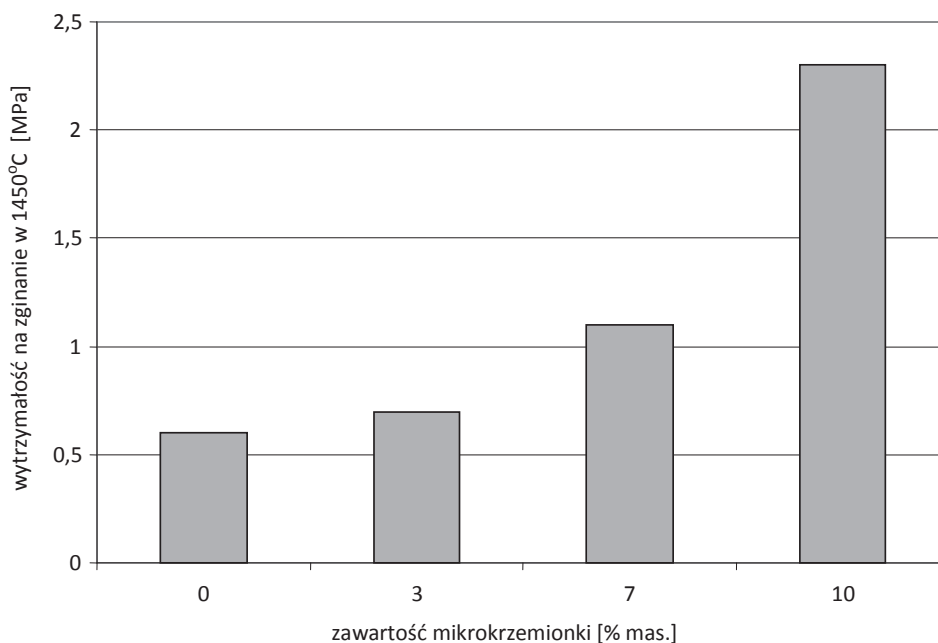
Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 4. Zależność porowatości otwartej betonu na surowo, po suszeniu i po wypaleniu od zawartości mikrokrzemionki

Analizując ryciny 3–4, widoczny jest wpływ zawartości mikrokrzemionki w betonie niskocementowym na jego gęstość pozorną i porowatość otwartą. Kształtowanie się tych zależności pokrywa się z przebiegiem zależności wytrzymałości na ściskanie betonu od zawartości mikrokrzemionki – betony o większej gęstości pozornej i mniejszej porowatości otwartej charakteryzowały się większą wytrzymałością na ściskanie.

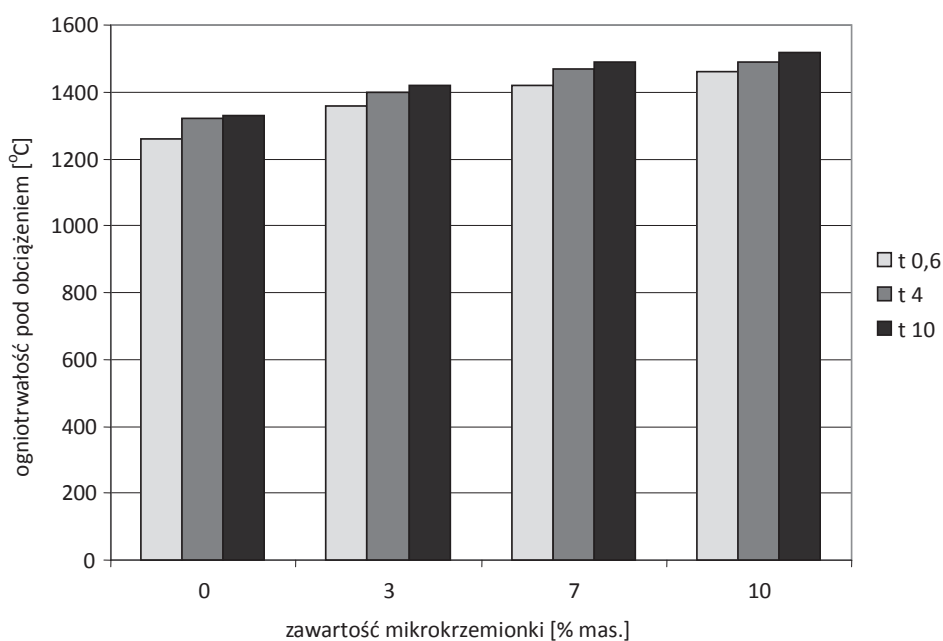
W przypadku betonów surowych zaobserwowano zwiększenie gęstości pozornej i zmniejszenie porowatości otwartej wraz ze zwiększeniem zawartości mikrokrzemionki. Spowodowane to było zagęszczeniem struktury materiału prawdopodobnie przez powstający żel krzemionkowy. Z kolei w betonach wysuszonych i wypalonych, badania wykazały poprawę parametrów wraz ze zwiększeniem zawartości krzemionki, jednakże przy dodatku 10% mikrokrzemionki doszło do wyraźnego obniżenia gęstości pozornej i zwiększenia porowatości otwartej. Przyczyna pogorszenia się gęstości pozornej i porowatości otwartej przy takiej zawartości mikrokrzemionki nie jest znana i stanowić będzie przedmiot dalszych analiz.

Na rycinach 5 i 6 przedstawiono właściwości wysokotemperaturowe betonu niskocementowego w zależności od zawartości mikrokrzemionki.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 5. Zależność wytrzymałości na zginanie betonu w temperaturze 1450°C od zawartości mikrokrzemionki



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 6. Zależność ogniotrwałości pod obciążeniem betonu od zawartości mikrokrzemionki

Z rycin 5 i 6 wynika, że zwiększenie dodatku mikrokrzemionki zwiększało wytrzymałość na zginanie betonu w temperaturze 1450°C i jego ogniotrwałość pod obciążeniem.

W niskocementowych betonach ogniotrwałych, zawierających w osnowie oprócz cementu glinowego także mikrokrzemionkę i tlenek glinu, w temperaturze 1400°C może występować stabilna, lepka faza ciekła składająca się z SiO_2 , Al_2O_3 i CaO , jak to wykazano w [7]. Z tej fazy ciekłej może krystalizować mullit, w związku z tym następuje wzmocnienie struktury materiału, a skład fazy ciekłej zmienia się, tzn. zwiększyła się zawartość anortytu i krzemionki. Zwiększenie mikrokrzemionki w składzie betonu ogniotrwałego powoduje zwiększenie jej zawartości w powstałej fazie ciekłej, prowadzi to do zwiększenia lepkości fazy ciekłej w temperaturze 1450°C, co może tłumaczyć poprawę właściwości wysokotemperaturowych betonu.

4. Podsumowanie

Badano wpływ zawartości mikrokrzemionki w niskocementowym boksytowym betonie ogniotrwałym na jego właściwość w temperaturze otoczenia i w wysokiej temperaturze. Wielkość dodatku mikrokrzemionki wahała się w granicach 0–10% mas. Oznaczono gęstość pozorną, porowatość otwartą i wytrzymałość na ściskanie w temperaturze otoczenia oraz ogniotrwałość pod obciążeniem i wytrzymałość na zginanie w temperaturze 1450°C. Badania wykazały duży wpływ zawartości mikrokrzemionki na ilość wody zarobowej w mieszance betonowej oraz na wymienioną uprzednio właściwość betonu niskocementowego, po wiązaniu, suszeniu i wypaleniu. Zwiększenie dodatku mikrokrzemionki prowadziło do zmniejszenia ilości wody zarobowej w mieszance betonowej, dzięki temu mikrokrzemionka spełniała rolę mikrowypełniacza w przestrzeni międzyziarnowej mieszanki betonowej, co wynika z badań zmian porowatości po suszeniu.

Ograniczenie wody zarobowej spowodowało również zwiększenie zwartości betonu ogniotrwałego po wiązaniu, co objawiało się zwiększeniem gęstości pozornej i zmniejszeniem porowatości otwartej. W połączeniu z pucolanową naturą mikrokrzemionki (zdolnością do reakcji z wodą z utworzeniem hydratów) prowadziło to do zwiększenia wytrzymałości betonu po wiązaniu. Największą wytrzymałość wypalonego betonu obserwowano przy 3% mas. dodatku mikrokrzemionki. Prawdopodobnie doszło do całkowitego jej przereagowania z 7% mas. aktywnego tlenku glinu podczas wypalania, co przypuszczalnie przyczyniło się do utworzenia mullitu.

Z kolei w przypadku właściwości wysokotemperaturowych, takich jak wytrzymałość na zginanie w 1450°C i ogniotrwałość pod obciążeniem, stopniowe zwiększenie dodatku mikrokrzemionki prowadziło do zwiększenia wartości tych parametrów. Prawdopodobnie przyczyną tego było zwiększenie lepkości fazy ciekłej w wyniku wzbogacenia jej o SiO_2 .*

* Artykuł przygotowany w oparciu o pracę badawczą finansowaną ze środków statutowych.

Literatura

- [1] B a n e r j e e S., *Monolithic refractories. A comprehensive handbook*, World Scientific Publishing, River Edge 1998.
- [2] M a j c h r o w i c z I., B a r a ń s k i J., *Rozwój technologii wytwarzania betonów ogniotrwałych*, „Materiały Ceramiczne” 2002, nr 4, s. 144–150.
- [3] D r o ź d ź M., W o ń e k W., *Stan badań nad ogniotrwałymi betonami niskocementowymi w Polsce*, „Materiały Ogniotrwałe” 1989, nr 5, s. 113–122.
- [4] Z a w r a h M.F.M., K h a l i l N.M., *Effect of mullite formation on properties of refractory castables*, „Ceramics International” 2001, [Vol. 27], s. 689–694.
- [5] M y h r e B., *Let's make a mullite matrix*, „Refractories Applications and News” 2008, No. 6, s. 11–19.
- [6] S h i k a n o H. i n., *Role of silica flour in low cement castable*, „Taikabutsu Overseas” 1990, No. 1, s. 17–22.
- [7] M y h r e B., *Hot strength and Bond-phase reactions in low and ultralow-cement castables*, referat wygłoszony na konferencji UNITECR'93, maszynopis w posiadaniu autorów.

IZABELA MAJCHROWICZ
JÓZEF BARAŃSKI

THE RELATIONSHIP BETWEEN THE PROPERTIES OF LOW-CEMENT HIGH-ALUMINA CASTABLE AND MICROSILICA CONTENT IN THE MATRIX

Keywords: refractory castable, microsilica, strength, physical properties, refractoriness.

Preliminary investigations of the influence of the microsilica content on physical, mechanical and thermo-mechanical properties of low-cement high-alumina castable were conducted. Castable samples containing 0, 3, 7 and 10% mass. microsilica were prepared. Amount of mixing water, apparent density, open porosity, compressive strength at room temperature, flexural strength at 1450°C and refractoriness under load of samples were determined. Studies have shown that increasing of the microsilica content led to a reduction of the mixing water in the concrete mix and to improving of the cured samples properties. In the case of dried and fired samples, an increase of the compressive strength and apparent density and decrease of the open porosity with an increase of the microsilica content up to 3–7% mass. was observed. Further increasing of the microsilica amount in the composition of the samples resulted in a deterioration of these parameters. It was also found that increasing of the microsilica addition led to an increase of the flexural strength at 1450°C and refractoriness under load of castable samples.