

*IZABELA MAJCHROWICZ**

*TERESA WALA***

*ANDRZEJ ŚLIWA****

Wpływ dodatku sepiolitu na własności andaluzytowych betonów ogniotrwałych

Sepiolit [$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$] jest to minerał z gromady krzemianów, zaliczany do minerałów ilastych. Tworzy drobne kryształy o pokroju włoskowym. Sepiolit spośród wielu zastosowań wykorzystywany jest jako dodatek do betonów budowlanych w celu regulacji ich rozptyłu i konsystencji oraz poprawy rozproszenia wypełniacza. W pracy przeprowadzono badania nad możliwością zastosowania sepiolitu w andaluzytowych betonach ogniotrwałych. Określono wpływ dodatku sepiolitu na reologię osnowy oraz na własności mechaniczne i termomechaniczne betonu. Oznaczono skład fazowy próbek metodą dyfrakcji rentgenowskiej i obserwowano ich mikrostrukturę pod mikroskopem optycznym. Przeprowadzono pomiary rozkładu wielkości porów i całkowitej powierzchni porów wysuszonej osnowy betonu, bez i z dodatkiem sepiolitu, za pomocą metody porozymetrii rtęciowej. Oznaczono średnią średnicę porów w wypalonych próbkach przez analizę obrazu mikroskopowego, przy użyciu programu komputerowego Leica. Badania wykazały, że dodatek sepiolitu wpływał na własności reologiczne mieszanki betonowej, a także na pozostałe własności, w tym mechaniczne betonu, zwłaszcza po suszeniu. Dodatek sepiolitu obniżał porowatość otwartą, zwiększał gęstość pozorną i wytrzymałość na ściskanie betonu. Wprowadzenie sepiolitu do mieszanki zmieniło również skład fazowy i mikrostrukturę materiału.

1. Wstęp

Wyłożenie ogniotrwałe kadzi odlewniczych wykonane jest zazwyczaj z wyrobów szamotowych lub glinokrzemianowych, w tym andaluzytowych. Jednakże

* Mgr 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.

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

obecnie obserwuje się tendencję do zastąpienia wypalanych materiałów ogniotrwałych przez odpowiednio wyprofilowane prefabrykaty betonowe lub przez wyłożenie monolityczne [1]. Rozwiązanie to pomaga zwiększyć trwałość wyłożenia kadzi, obniżając liczbę napraw i przerw w pracy oraz poprawiając czystość odlewów (przez zmniejszenie ilości wtrąceń niemetalicznych). Zaletą tego rozwiązania jest brak spoin w wyłożeniu, przez które łatwo penetruje ciekły metal i żużel, prowadząc do szybkiego zużycia wyłożenia kadzi. W przypadku kadzi odlewniczych zaleca się stosowanie andaluzytowego wyłożenia monolitycznego.

Głównymi składnikami wszystkich rodzajów betonów ogniotrwałych są kruszywa, spoiwa i dodatki. Dodatki wywierają duży wpływ na proces otrzymywania i właściwości betonów ogniotrwałych [2–5]. Na przykład kwasy cytrynowy i cytryniany obniżają urabialność betonów w wyniku ich powinowactwa do jonów wapnia, zwiększając rozpuszczanie cementu i w konsekwencji zmniejszając siłę odpychania elektrostatycznego między cząstkami osnowy [2–3]. Kwas octowy obniża lepkość mieszanki betonowej i zwiększa zagęszczenie twardniejącego materiału [4].

Sepiolit [$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$] jest to minerał z gromady krzemianów, zaliczany do minerałów ilastych. Tworzy drobne kryształy o pokroju włoskowym. Spośród wielu zastosowań sepiolit wykorzystywany jest jako dodatek do betonów budowlanych w celu regulacji ich rozplywu i konsystencji oraz poprawy rozproszenia wypełniacza. Nieznany jest natomiast wpływ tego rodzaju dodatku na betony ogniotrwałe.

W pracy przedstawiono badania dotyczące możliwości zastosowania sepiolitu w andaluzytowych betonach ogniotrwałych. Określono wpływ dodatku sepiolitu na własności reologiczne mieszanki betonowej oraz na własności fizyczne, mechaniczne, mikrostrukturalne i na skład fazowy betonów po wypaleniu.

2. Część doświadczalna

Przygotowano próbki betonu andaluzytowego z kruszywa andaluzytowego, kalcynowanego proszku tlenku glinu, mikrokrzemionki i cementu glinowego. Jako upłynniacz zastosowano trójpolifosforan sodu. Powstało cztery rodzaje próbek, które zawierały 0,0; 0,5; 0,6 i 0,7 ml płynnego dodatku sepiolitu na 1 kg suchej masy. Próbki te oznaczono symbolem, odpowiednio, A0, A5, A6 i A7. Skład chemiczny dodatku sepiolitu przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1
Skład chemiczny dodatku na bazie sepiolitu

Tlenek	Zawartość [%]
SiO ₂	58,01
Al ₂ O ₃	2,64
Fe ₂ O ₃	0,62
TiO ₂	0,09
CaO	0,41
MgO	23,42
K ₂ O	0,80
Na ₂ O	0,98
P ₂ O ₅	0,24

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

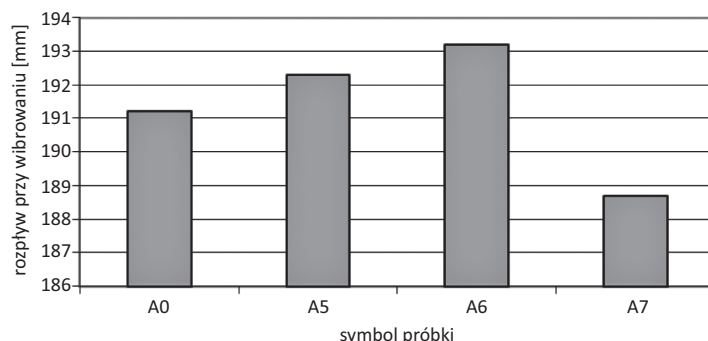
Surowce mieszano na sucho przez 1 minutę, a po dodaniu 5% wody zawierającej trójpolifosforan sodu i dodatek sepiolitu mieszano przez 4 minuty. Oznaczono rozplływ mieszanki na stole wibracyjnym w czasie 30 sekund przy amplitudzie 0,5. Po zakończeniu wibrowania zmierzono średnicę utworzonego placka.

Próbki w kształcie półprostek o wymiarach 230 x 64 x 64 mm zaformowano przez wibrowanie zgodnie z normą PN-EN 1402-5. Próbki pielęgnowano w czasie 48 godzin w plastikowym worku, suszono w 110°C przez 24 godziny i wypalano w 1100, 1300 i 1500°C przez 5 godzin. Półprostki pocięto na kostki o wymiarach 64 x 64 x 64 mm i oznaczono ich gęstość pozorną, porowatość otwartą, wytrzymałość na ściskanie i skurczliwość. Zawibrowano również próbki w kształcie cylindrycznym o wymiarach $\varphi = h = 50$ mm w celu oznaczenia ogniotrwałości pod obciążeniem i w kształcie beleczek o wymiarach 25 x 25 x 148 mm w celu oznaczenia wytrzymałości na zginanie w temperaturze 1450°C. Próbki te pielęgnowano, suszono i wypalono w ten sam sposób jak wyżej wymienione próbki w kształcie półprostek.

Zmierzono rozkład wielkości porów, całkowitą powierzchnię porów i porowatość wysuszonej osnowy betonów, bez lub z dodatkiem sepiolitu, metodą porozymetrii rtęciowej, przy użyciu urządzenia AutoPore IV 9500. Skład fazowy próbek, bez lub z dodatkiem sepiolitu, po wypaleniu w temperaturze 1500°C, oznaczono metodą dyfrakcji rentgenowskiej (PANalytical X`PERT PRO MPD) przy promieniowaniu Cu K α (45 kV, 35 mA). Mikrostrukturę próbek obserwowano pod mikroskopem optycznym. Średnią średnicę porów mierzono za pomocą analizy obrazu, używając programu komputerowego, przy powiększeniu 427 x i 1080 x.

3. Omówienie wyników badań

Badania rozplwy mieszanki betonowej przy wibrowaniu wykazały wpływ dodatku sepiolitu na jej płynięcie (ryc. 1).

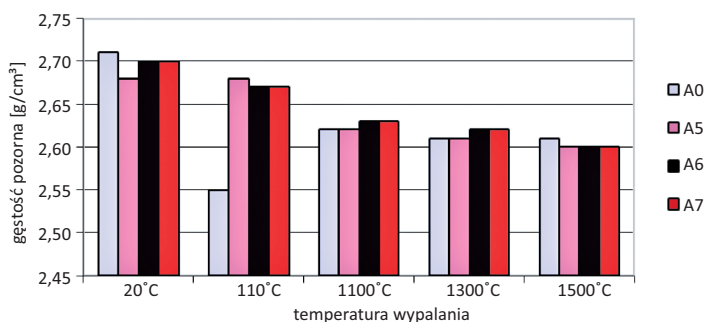


Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Rozplyw przy wibrowaniu mieszanek zawierających 0,0 (A0), 0,5 (A5), 0,6 (A6) i 0,7 (A7) ml dodatku sepiolitu/kg

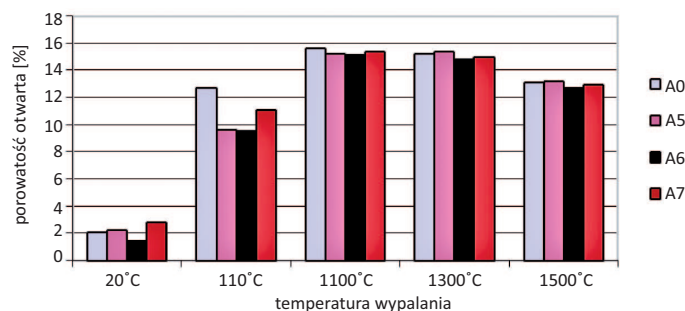
Zwiększenie zawartości dodatku z 0,0 do 0,6 ml/kg prowadziło do niewielkiego zwiększenia rozplywu mieszanki. Dalsze zwiększenie zawartości dodatku do 0,7 ml/kg obniżyło płynięcie mieszaniny. Prawdopodobnie niekorzystny wpływ sepiolitu w tej ilości na rozplyw mieszanki był związany z włoskowym pokrojem jego ziaren.

Wyniki oznaczeń porowatości otwartej i gęstości pozornej (ryc. 2–3) oraz wytrzymałości na ściskanie (ryc. 4) wykazały, że dodatek sepiolitu obniżył nieznacznie gęstość pozorną surowego betonu, natomiast po suszeniu zwiększył ją w dużym stopniu. Z kolei po wypaleniu, zmiana gęstości pozornej próbek po dodaniu sepiolitu była niewielka. Porowatość otwarta wysuszonych próbek z dodatkiem sepiolitu była mniejsza niż w przypadku próbek bez dodatku. Porowatość surowych i wypalonych próbek była podobna, niezależnie od obecności sepiolitu. Większa gęstość pozorna i mniejsza porowatość otwarta surowych próbek z dodatkiem sepiolitu spowodowały ich wyraźniej większą wytrzymałość na ściskanie. Wyższą wytrzymałość obserwowano również w przypadku wypalonych próbek, chociaż nie w tak dużym zakresie.



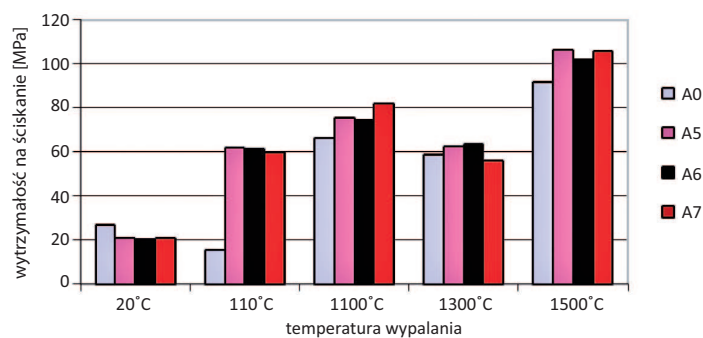
Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Gęstość pozorna próbek zawierających 0,0 (A0), 0,5 (A5), 0,6 (A6) i 0,7 (A7) ml dodatku sepiolitu/kg



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Porowatość otwarta próbek zawierających 0,0 (A0), 0,5 (A5), 0,6 (A6) i 0,7 (A7) ml dodatku sepiolitu/kg



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 4. Wytrzymałość na ściskanie próbek zawierających 0,0 (A0), 0,5 (A5), 0,6 (A6) i 0,7 (A7) ml dodatku sepiolitu/kg

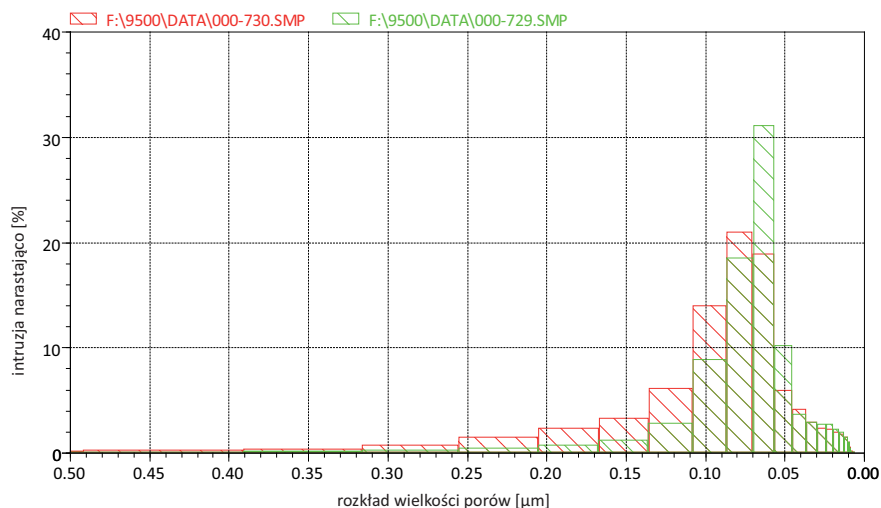
Całkowitą powierzchnię porów, porowatość i rozkład wielkości porów osnowy betonów bez i z dodatkiem sepiolitu 0,7 ml/kg przedstawiono w tabeli 2 i na rycinie 5.

Tabela 2

*Całkowita powierzchnia porów i porowatość wysuszonej osnowy betonu,
bez i z dodatkiem sepiolitu*

Parametr	Osnowa bez dodatku	Osnowa z dodatkiem
Całkowita powierzchnia porów [m ² /g]	9,377	8,183
Porowatość [%]	24,44	23,40

Źródło: Opracowanie własne.



Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Ryc. 5. Rozkład wielkości porów wysuszonej osnowy betonu, bez i z dodatkiem sepiolitu (A0 – kolor zielony, A7 – kolor czerwony)

Analiza powyższych wyników wykazała, że dodatek sepiolitu prowadził do obniżenia całkowitej powierzchni porów i porowatości wysuszonej osnowy betonu. Dodatek ten zmienił również rozkład wielkości porów w osnowie. Próbki z dodatkiem sepiolitu posiadały mniej porów o średnicy poniżej $0,07 \mu\text{m}$ w porównaniu do próbek bez dodatku. Prawdopodobnie sepiolit zagęścił osnowę betonu, wypełniając małe pory, co prowadziło do zwiększenia gęstości pozornej i wytrzymałości próbek oraz do obniżenia ich porowatości.

Oznaczenie własności wysokotemperaturowych betonów (tab. 3 i ryc. 6) wykazało, że dodatek sepiolitu w ilości 0,5 i 0,6 ml/kg suchej mieszanki zwiększył ogniotrwałość pod obciążeniem ($T_{0,6}$) z 1690 do powyżej 1700°C . Dalsze zwiększenie dodatku sepiolitu prowadziło jednak do obniżenia ogniotrwałości do 1670°C .

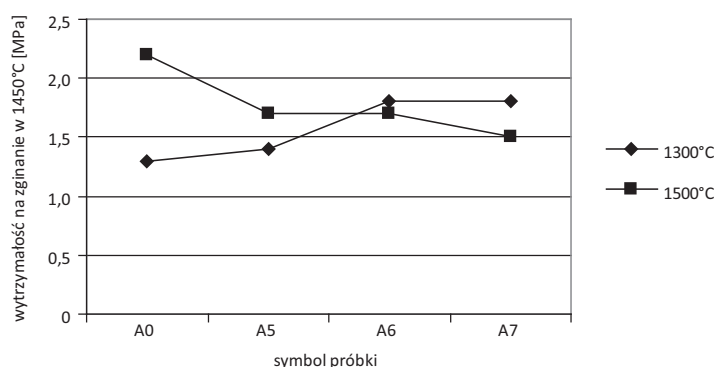
T a b e l a 3

Ogniotrwałość pod obciążeniem próbek zawierających 0,0 (A0), 0,5 (A5), 0,6 (A6) i 0,7 (A7) ml dodatku sepiolitu/kg

Symbol próbki	Ogniotrwałość pod obciążeniem [$^\circ\text{C}$]	
	$T_{0,6}$	T_4
A0	1690	> 1700
A5	> 1700	> 1700
A6	> 1700	> 1700
A7	1670	> 1700

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

W przypadku próbek wypalonych w temperaturze 1300°C, zwiększenie ilości dodatku sepiolitu z 0,0 do 0,6 ml/kg spowodowało zwiększenie wytrzymałości na zginanie w 1450°C z 1,3 do 1,8 MPa. Dalsze zwiększenie ilości sepiolitu nie zmieniło wartości tej wytrzymałości. Z kolei w przypadku próbek wypalonych w temperaturze 1500°C, zwiększenie zawartości sepiolitu prowadziło do obniżenia wytrzymałości na zginanie w temperaturze 1450°C.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 6. Wytrzymałość na zginanie w temperaturze 1450°C próbek zawierających 0,0 (A0), 0,5 (A5), 0,6 (A6) i 0,7 (A7) ml dodatku sepiolitu/kg, wypalonych w temperaturze 1300 i 1500°C

Skład fazowy próbek bez i z dodatkiem sepiolitu, wypalonych w temperaturze 1500°C, przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Skład fazowy próbek

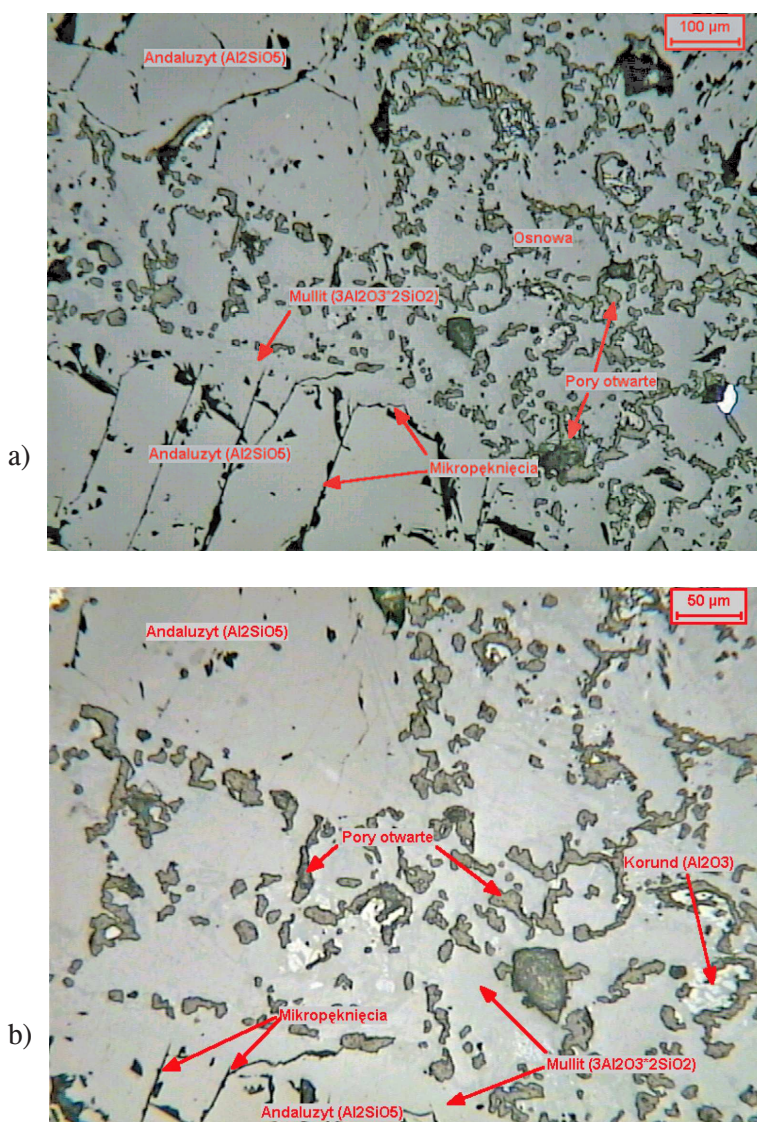
Rodzaj fazy	Zawartość [%]	
	próbka bez dodatku	próbka z dodatkiem (A7)
Faza szklista	11,1±1,4	18,3±1,4
Andaluzyt	39,8±0,4	30,4±0,3
Mullit	43,2±0,4	48,0±0,4
Krystobalit	0,6±0,2	0,7±0,2
Anortyt	2,8±0,4	1,2±0,3
Kwarc	0,3±0,1	0,4±0,1
Korund	1,9±0,1	0,9±0,1

Źródło: Opracowanie własne.

Oznaczenie składu fazowego próbek bez i z dodatkiem wykazało, że wprowadzenie sepiolitu do składu andaluzytowego betonu ogniotrwałego zmieniło w niewielkim stopniu zawartość niektórych faz. Próbki z sepiolitem posiadały więcej fazy szklistej i mullitu oraz mniej andaluzytu, anortytu i korundu w porównaniu

do próbek bez sepiolitu. Prawdopodobnie sepiolit ułatwiał przemianę andalazytu w mullit i tworzył fazę ciekłą z innymi składnikami osnowy w wysokiej temperaturze. Utworzenie fazy ciekłej mogło być przyczyną obniżenia wytrzymałości betonu na zginanie w temperaturze 1450°C.

Na rycinach 7 i 8 przedstawiono mikrostrukturę próbek wypalonych w temperaturze 1500°C, odpowiednio, bez i z dodatkiem sepiolitu.

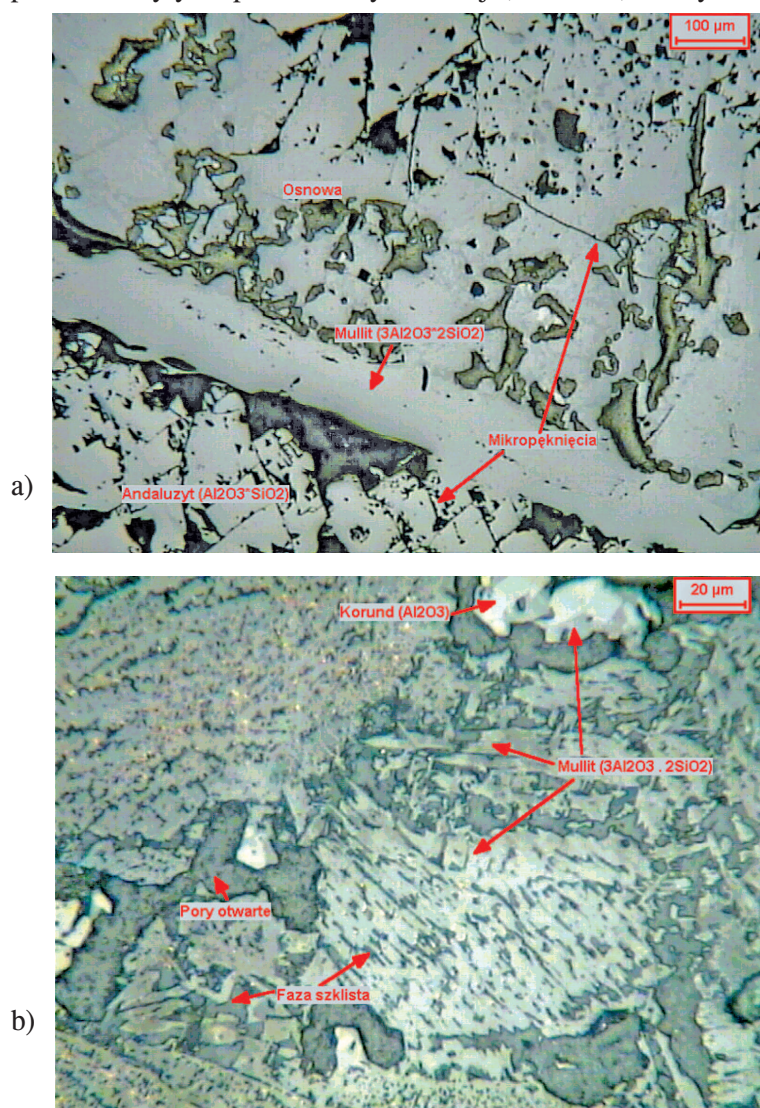


Źródło:
Opracowanie
własne.

Ryc. 7.
Mikrostruktura
próbek
bez dodatku
sepiolitu:
a)
mikrostruktura
betonu,
b)
mikrostruktura
osnowy

Mikrostruktura betonu bez dodatku sepiolitu była zwarta i niejednorodna, zbudowana ze szkieletu ceramicznego i osnowy. Szkielet ceramiczny reprezento-

wany był przez ziarna andalazytu z obwódkami mullitowymi o szerokości 6–60 μm . Ziarna andalazytu były spękane. Lokalnie mikropęknięcia były zabliźnione przez SiO_2 . Obserwowano również izolowane skupienia ziaren kwarcu. Osnowa była wykształcona w postaci drobnokrystalicznego mullitu, agregatów mullito-szklistych i tabliczkowych lub słupkowych kryształów korundu. Szkielet ceramiczny połączony był z osnową za pomocą mullitu, natomiast ziarna osnowy połączone były za pomocą fazy szklistej i, lokalnie, anortytu.



Ź r ó d ł o:
Opracowanie
własne.

Ryc. 8.
Mikrostruktura
próbek
z dodatkiem
sepiolitu:
a)
mikrostruktura
betonu,
b)
mikrostruktura
osnowy

Mikrostruktura betonu z dodatkiem sepiolitu również zawierała ziarna andalazytu z obwódkami mullitu. Jednak grubość tych obwódek była większa

(40–200 μm). Obwódki mullitu obserwowano także wokół ziaren korundu, co świadczyło o większym stopniu przemiany w mullit. Osnowa wykształcona była ze spільnionych listewek mullitu o długości do 20 μm .

4. Wnioski

Przeprowadzono badania wpływu dodatku sepiolitu na własności reologiczne mieszanki betonowej oraz na gęstość pozorną, porowatość otwartą, własności mechaniczne, mikrostrukturalne i skład fazowy wypalonego, andaluzytowego betonu ogniotrwałego. Badania te wykazały, że dodatek sepiolitu wpływał na własności reologiczne mieszanki betonowej. Zwiększenie zawartości dodatku z 0,0 do 0,6 ml/kg prowadziło do niewielkiego zwiększenia rozplýwu mieszanki. Dalsze zwiększenie zawartości dodatku do 0,7 ml/kg obniżyło plýnięcie mieszaniny. Prawdopodobnie niekorzystny wpływ sepiolitu w tej ilości na rozplýw mieszanki był związany z włoskowym pokrojem jego ziaren.

Dodatek sepiolitu wpływał również na gęstość pozorną, porowatość otwartą i własności mechaniczne betonu. Efekt ten był szczególnie widoczny w przypadku wysuszonych próbek materiału. Dodatek sepiolitu obniżał porowatość otwartą, zwiększał gęstość pozorną i wytrzymałość betonu na ściskanie. Prawdopodobnie sepiolit zagęszczał osnowę materiału, wypełniając małe pory.

Ulepszona gęstość pozorną, porowatość otwartą i wytrzymałość na ściskanie betonu po wypaleniu związana była z jego składem fazowym i mikrostrukturą. Wprowadzenie sepiolitu do osnowy materiału przyczyniło się do zwiększenia zawartości fazy szklistej i mullitu w wysokiej temperaturze. Sepiolit ułatwiał przemianę andaluzytu i częściowo reakcję korundu do mullitu. Spełniał również rolę dodatku spiekającego, zwiększając ilość ciekłej fazy w wysokiej temperaturze. Sepiolit zmieniał charakter rozkładu wielkości porów z jednomodalnego na dwumodalny, wynikiem tego była poprawa właściwości betonu.

Literatura

- [1] G a b i s V.M., *Main trends in the development of high-performance refractories for the foundry industry*, „Stahl und Eisen” 1995: XXXVIIIth International Colloquium on Refractories, Aachen, s. 9–14.
- [2] O l i v e i r a I.R., P a n d o l f e l l i V.C., *Chemical additives and their behavior on the refractory castable processing and properties*, „Refractories Applications and News” 2009, Vol. 14, No. 1, s. 9–16.
- [3] O l i v e i r a I.R., S t u d a r t A.R., V a l e n z u e l a F.A.O., P a n d o l f e l l i V.C., *Setting behavior of ultra-low cement refractory castables in the presence of citrate and polymethacrylate salts*, „Journal of the European Ceramic Society” 2003, Vol. 23, s. 2225–2235.
- [4] E l H a f i a n e Y., S m i t h A., B o n n e t J.P., T a n o u t i B., *Effect of a carboxylic acid on the rheological behavior of an aluminous cement paste and consequences on the*

properties of the hardened material, „Journal of the European Ceramic Society” 2005, Vol. 25, s. 1143–1147.

[5] Fryda H., Scrivener K., Bier T., Espinosa B., *Relation between setting properties of low cement castables and interactions within the binder system (CAC – fillers – admixtures – water)*, [w:] UNITECR 97, ed. M.A. Stelt, Vol. 3, American Ceramic Society, B.m. 1997, s. 1315–1323.

IZABELA MAJCHROWICZ
TERESA WALA
ANDRZEJ ŚLIWA

THE EFFECT OF A SEPIOLITE-BASED ADDITIVE ON THE PROPERTIES OF ANDALUSITE CASTABLES

Sepiolite [$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$] is a clay mineral, a complex magnesium silicate, with fibrous morphology. Among different applications, sepiolite is used in construction concretes for controlling of flow and consistency or improving of filler dispersion and distribution. In this paper, a studies on the possibility of sepiolite application in andalusite-based refractory castables have been presented. The effect of sepiolite addition on matrix rheology as well as mechanical and thermomechanical properties of castable was determined. Phase composition of samples was evaluated by X-ray diffraction method and its microstructure was observed by optical microscope. The pore size distribution, total pore area and porosity of the dried castable matrix, with and without an admixture of sepiolite was measured by the mercury porosimetry. The average pore diameter of the fired samples was measured by image analysis of micrographs, using Leica software. The results have revealed that the sepiolite additive affects the rheological properties of the castable mix as well as the bulk density, apparent porosity and mechanical properties of castables. This effect was most significant in dried samples. The sepiolite additive reduced the open porosity, increased bulk density and cold crushing strength of the castable. The introduction of sepiolite into the castable matrix changed also its phase composition and microstructure.