www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 65, 3, (2013), 327-331

Wpływ rodzaju surowców magnezjowych na właściwości fizyczne i termomechaniczne betonów zasadowych

Ilona Jastrzębska*, Jacek Szczerba, Dominika Madej

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, KCiMO,
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
*e-mail: ijastrz@agh.edu.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono zależności występujące pomiędzy podatnością na hydratację surowców magnezjowych oraz ich składem chemicznym a właściwościami fizykochemicznymi oraz termomechanicznymi betonów przygotowanych na ich bazie. Do badań użyto czterech rodzajów surowców magnezjowych o zróżnicowanym składzie chemicznym. Surowce poddano badaniu podatności na hydratację w warunkach hydrotermalnych. Następnie przygotowano na ich bazie betony i wykonano badania wytrzymałości na zginanie w podwyższonych temperaturach oraz w temperaturze otoczenia, wytrzymałości na ściskanie, gazoprzepuszczalności, porowatości otwartej oraz gęstości pozornej.

Słowa kluczowe: beton ogniotrwały, MgO, surowce magnezjowe, właściwości termomechaniczne, hydratacja

THE INFLUENCE OF THE TYPE OF MAGNESIA RAW MATERIALS ON PHYSICAL AND THERMO-MECHANICAL PROPERTIES OF MAGNESIA CASTABLES

In this work a correlation between hydration susceptibility and chemical composition of magnesia raw materials and physico-chemical, thermo-mechanical properties of castables made of these magnesia raw materials was discussed. The four types of magnesia raw materials of different chemical compositions were selected to examine. First, susceptibility to hydration of magnesia raw materials was determined under hydrothermal conditions. Then castables were prepared with the use of the selected magnesia raw materials. Finally, the castables were tested to determine moduli of rupture at room and elevated temperatures, cold crushing strength, permeability, open porosity and apparent density.

Keywords: Magnesia castable, MgO, Magnesia raw materials, Thermo-mechanica properties, Hydration

1. Wstęp

Betony zasadowe są materiałami powszechnie stosowanymi w przemyśle hutniczym i stalowym, najczęściej w postaci prefabrykatów betonowych oraz mas. Istotną kwestią ich produkcji jest dobór surowców o odpowiedniej jakości, która zapewni im odpowiednią trwałość.

Biorąc pod uwagę dobór surowca magnezjowego pełniącego funkcję kruszywa w betonie lub masie ogniotrwałej, oprócz jego składu chemicznego należy również uwzględnić podatność na hydratację. Peryklaz MgO ulega hydratacji na skutek oddziaływania z cząsteczkami H_2O, zarówno w stanie ciekłym jak i gazowym, a produktem tej reakcji jest brucyt $Mg(OH)_2$ [1-6]:

$$MgO+H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \quad (1)$$

Brucyt tworzy cienką warstwę na powierzchni rdzenia MgO oraz jest z nim słabo związany [2]. Reakcja hydratacji peryklazu wiąże się ze wzrostem objętości ponieważ gęstość utworzonego brucytu jest o 33% mniejsza od gęstości peryklazu [7-8].

Hydratacja magnezji może następować już podczas transportu tego surowca drogą morską, w czasie mieszania czy dojrzewania betonu, a także podczas rozgrzewania urządzenia, w którym zainstalowano beton zawierający wolny MgO [8-13]. Z tego względu bardzo istotnym jest ustalenie odpowiedniej szybkości rozgrzewania urządzenia, aby nie doprowadzić do intensyfikacji procesu hydratacji magnezji lub szybkiego rozkładu brucytu, utworzonego na skutek hydratacji, a w konsekwencji do zniszczenia materiału zamontowanego w tym urządzeniu [8]. Rozkład wodorotlenku zachodzi powyżej temperatury 300 ºC i kończy się w temperaturze ok. 600 ºC, a w zakresie temperatur dekompozycji następuje gwałtowny spadek wytrzymałości mechanicznej związany ze wzrostem porowatości materiału. Wzrost porowatości skutkuje wzrostem powierzchni właściwej materiału, a w konsekwencji podwyższeniem aktywności chemicznej, co zwiększa podatność na wnikanie ciekłego żużla [1].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badania hydratacji w autoklawie różnych rodzajów magnezji przemysłowych oraz podjęto próbę określenia wpływu podatności na hydratację magnezji na właściwości fizykochemiczne oraz

termomechaniczne betonu wykonanego na bazie takiego surowca.

2. Materiały i metodyka badań

2.1. Materiały do badań i przygotowanie próbek

Do badań wyselekcjonowano cztery rodzaje surowców magnezjowych, tj. trzy rodzaje klinkierów magnezjowych (K1, K2, K3) oraz jeden rodzaj magnezji topionej (F). Skład chemiczny surowców został zbadany metodą XRF przy użyciu spektrometru Philips X'Unique II i przedstawiony w Tabeli 1.

Skład chemiczny mikrokrzemionki użytej do przygotowania mieszanek betonowych podano w Tabeli 2.

Mieszanki betonowe przygotowano z użyciem trzech różnych frakcji ziarnowych poszczególnych surowców magnezjowych oraz mikrokrzemionki jako spoiwa. Jako dodatek upłynniający zastosowano heksametafosforan sodu $Na_6P_6O_{18}\cdot 6H_2O$. Skład mieszanek betonowych przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 1. Skład chemiczny surowców magnezjowych.
Table 1. Chemical composition of magnesia raw materials.

Nazwa surowca	Zawartość tlenku [%]					Stosunek mol. CaO/SiO_2
	MgO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	
K1	96,4	2,31	0,65	0,18	0,17	3,8
K2	95,0	1,66	1,76	0,58	0,75	1,0
K3	87,53	3,25	0,56	0,29	7,56	6,2
F	98,0	0,97	0,38	0,12	0,48	2,7

Tabela 3. Skład mieszanek betonowych.
Table 3. Refractory castable composition.

Składnik	Frakcja	Zawartość [% mas.]
Surowiec magnezjowy	do 4 mm	94
Mikrokrzemionka	0,235 μm	6
Upłynniacz		0,1
Woda		5

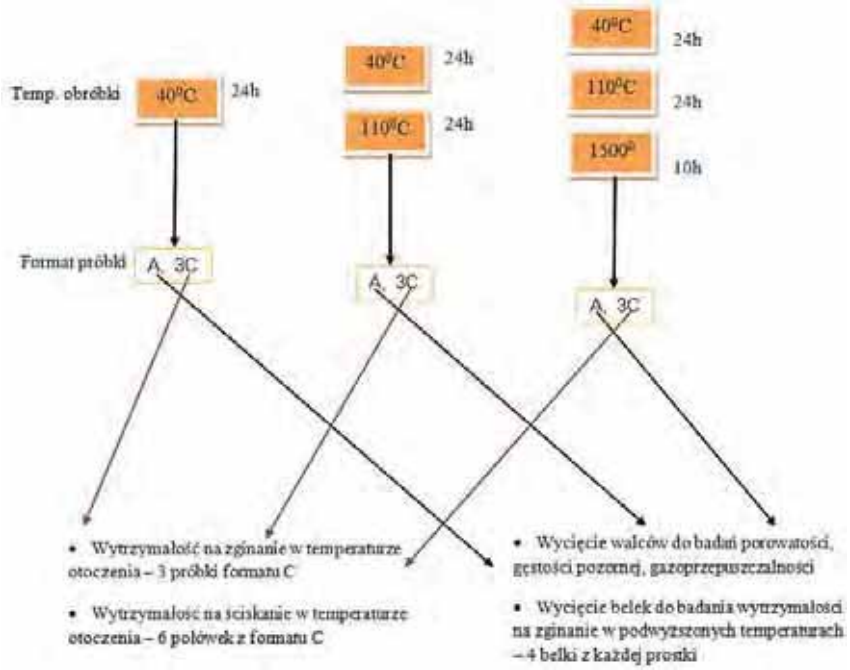
Mieszanki betonowe przygotowano wg normy PN-EN 1402-5. Formowano je przez wibrowanie na stole wibracyjnym przy amplitudzie 0,5 mm przez 4 minuty. Z każdego rodzaju surowca uformowano próbki formatu A (230 mm × 114 mm × 64 mm) oraz formatu C (230 mm × 64 mm × 64 mm). Próbki betonów przetrzymywano w formach przez 24 godziny przy wilgotności względnej 100%. Następnie poddano je obróbce termicznej w 40 ºC (24 godziny), część dodatkowo w 110 ºC (24 godziny), a część dodatkowo wypalono w temperaturze 1500 ºC (10 godzin). Procedura obróbki termicznej oraz przeznaczenie próbek do badań zostały przedstawione na Rys. 1.

2.2. Metodyka badawcza

Badanie hydratacji surowców przeprowadzono wg normy ASTM C 544-92. Zgodnie z tą normą do przygotowania próbki użyto trzech różnych frakcji ziarnowych surowca magnezjowego: 3,35 μm - 1,7 μm, 1,7 μm - 0,85 μm, 425 μm - 300 μm. Masa każdej frakcji wynosiła 33,33 g, a masa całej próbki 100 g. Podane frakcje wymieszano ze sobą i umieszczono w tyglu, który włożono do autoklawu i przetrzymywano

Tabela 2 Skład chemiczny mikrokrzemionki.
Table 2. Chemical composition of microsilica.

Nazwa	Zawartość tlenku [%]								
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	TiO_2	MnO	Na_2O
Mikrokrzemionka Elkem 955	96,56	0,22	0,38	0,28	0,29	0,67	0,01	0,01	0,17



Rys. 1. Procedura obróbki cieplnej oraz badań betonów na bazie surowców magnezjowych.
Fig. 1. Procedure of thermal treatment and examinations of magnesia castables.

przez 5 godzin w warunkach temperatury 162 ºC i ciśnienia 552 kPa. Po badaniu próbkę zważono i przesiano przez sito o wielkości oczek 335 µm. Pozostałą na sicie frakcję również zważono, a stopień hydratacji wyznaczono wg następującego wzoru:

$$\text{stopień hydratacji [\%]} = (G-H)/G \cdot 100 \qquad (2)$$

gdzie:
G – masa próbki wysuszonej po hydratacji [g],
H – masa zhydratyzowanej próbki pozostałej na sicie 335 µm [g].

Gazoprzepuszczalność betonów wyznaczono wg normy PN-EN 993-4. Porowatość otwartą oraz gęstość pozorną zbadano metodą Archimedesa zgodnie z normą PN-EN 993-1. Badanie gazoprzepuszczalności oraz porowatości otwartej wykonano na próbkach walcowych o wymiarach 50 mm × 50 mm. Wynik podano jako średnią wartość z trzech pomiarów.

Wytrzymałość na zginanie przeprowadzono metodą trójpunktową wg normy PN-EN 993-6. Szybkość przyrostu obciążenia próbki wynosiła 0,15 MPa/s, a rozstaw pomiędzy podporami 180 mm.

Wytrzymałość na zginanie w podwyższonych temperaturach przeprowadzono wg normy PN-EN 993-7 na belkach o wymiarach 25 mm × 25 mm × 150 mm. Badanie wykonano w temperaturze 1250 ºC oraz 1450 ºC, na 3. próbkach z każdego materiału.

Wytrzymałość na ściskanie przeprowadzono wg normy PN-EN 1402-6. Badanie wykonano na połówkach próbek formatu C otrzymanych po zginaniu, ze stałą szybkością obciążania równą 1 MPa/s.

3. Wyniki badań i dyskusja

Badanie podatności na hydratację surowców magnezjowych wykazało największy stopień hydratacji dla klinkieru K1 równy 70,4%. Klinkier K2 wykazał w przybliżeniu dwukrotnie mniejszy stopień hydratacji w porównaniu do klinkieru K1, natomiast magnezja topiona F wykazała się ponad czterokrotnie mniejszą podatnością na hydratację, odnosząc ją do podatności klinkieru K1. Najbardziej odporny na hydratację był klinkier słowacki K3, posiadający w swoim składzie chemicznym ponad 7% Fe_2O_3. Wyniki badania podatności na hydratację zostały podane w Tabeli 4.

Gazoprzepuszczalność próbek betonów po obróbce termicznej w 24 ºC oraz w 110 ºC była poza zakresem możliwym do oznaczenia na użytym aparacie (< 0,1 nPm). Wynikało to z utworzenia dużej ilości hydratów, które zablokowały pory kapilarne betonu, nie pozwalając na przepływ powietrza przez próbkę [14-15]. Wyniki badania gazoprzepuszczalności

Tabela 4. Wyniki badania podatności na hydratację surowców magnezjowych.
Table 4. Hydration test results of magnesia raw materials.

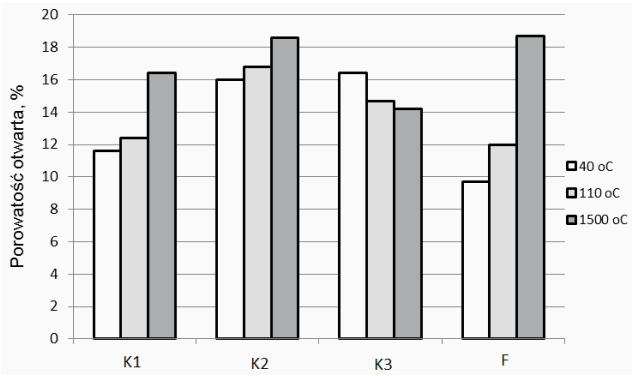
Surowiec	Średni stopień hydratacji [% mas.]	Stosunek CaO/SiO_2 [mol.]
K1	70,4	3,8
K2	36,7	1,0
K3	8,4	6,2
F	16,5	2,7

Tabela 5. Wyniki badania gazoprzepuszczalności betonów wypalonych w 1500 ºC.
Table 5. Permeability of castables tested after sintering at 1500 ºC.

Beton na bazie surowca magnezjowego	Średnia gazoprzepuszczalność [nPm]
K1	7,8
K2	2,4
K3	1,9
F	4,6

betonów po wypaleniu w 1500 ºC zamieszczono w Tabeli 5. Największą gazoprzepuszczalnością równą 7,8 nPm charakteryzował się beton przygotowany na bazie klinkieru K1, którego stopień hydratacji był największy. Następnym w kolejności gazoprzepuszczalności był beton na bazie magnezji F, którego gazoprzepuszczalność była równa 4,9 nPm. Najmniejszą gazoprzepuszczalnością cechował się klinkier K3, który wykazał jednocześnie najmniejszy stopień podatności na hydratację.

Badanie porowatości otwartej próbek betonów po obróbce cieplej w temperaturach 40 ºC, 110 ºC i 1500 ºC (Tabela 6) wykazało wzrost wartości porowatości wraz ze wzrostem temperatury obróbki w przypadku betonów na bazie klinkieru K1, K2 oraz magnezji F. Odmiennie było w przypadku betonu na bazie klinkieru K3 (Rys. 2.). Znaczna zawartość żelaza obecna w tym klinkierze pozwoliła na lepsze spieczenie betonu na bazie omawianego surowca. Najmniejsza wartość porowatości po wypaleniu dla tego betonu równa 14,3% implikowała zarazem wysoką gęstość pozorną wynoszącą 3,01 g/cm^3 oraz niską gazoprzepuszczalność betonu.



Rys. 2. Zależność porowatości otwartej betonów na bazie surowców magnezjowych od ich temperatury obróbki cieplnej.
Fig. 2. Open porosity of magnesia castables as a function of heat treatment temperature.

Betony na bazie klinkieru K2 oraz magnezji topionej F cechowały się podobnymi wartościami porowatości otwartej po wypaleniu, równej odpowiednio 18,6% i 18,7%. Beton na bazie klinkieru K1 wykazał się porowatością otwartą na poziomie ok. 17%.

Wytrzymałość na ściskanie przyjmowała największe wartości w przypadku wszystkich próbek betonów po obróbce w 110 ºC (Tabela 7). Było to spowodowane jak opisano wcześniej utworzeniem dużej ilości hydratów wypełniających pory materiału i spajających strukturę, podwyższając tym samym jego wytrzymałość. Największe wartości wytrzymałości w tej grupie wykazał beton na bazie magnezji topionej F, osiągając

Tabela 6. Wyniki badania porowatości otwartej i gęstości pozornej betonów magnezjowych po obróbce cieplnej w temperaturach 40 ºC, 110 ºC i 1500 ºC.
Table 6. Open porosity and apparent density of magnesia castables after thermal treatment at 40 ºC, 110 ºC and 1500 ºC.

Beton na bazie surowca magnezjowego	Temperatura obróbki cieplnej					
	40 ºC		110 ºC		1500 ºC	
	P_o [%]	ρ_{poz} [g/cm^3]	P_o [%]	ρ_{poz} [g/cm^3]	P_o [%]	ρ_{poz} [g/cm^3]
K1	11,6	2,81	12,4	2,79	16,9	2,84
K2	16,0	2,74	16,8	2,70	18,6	2,78
K3	16,4	2,80	14,7	2,86	14,2	3,01
F	9,7	2,81	12,0	2,81	18,7	2,80

P_o – porowatość otwarta, ρ_{poz} – gęstość pozorna

Tabela 7. Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie betonów magnezjowych po obróbce cieplnej w temperaturach 40 ºC, 110 ºC i 1500 ºC.
Table 7. Cold crushing strength of magnesia castables after thermal treatment at 40 ºC, 110 ºC and 1500 ºC.

Temperatura obróbki	Wytrzymałość na ściskanie próbek betonów na bazie surowca magnezjowego $\sigma_{ść}$ [MPa]			
	K1	K2	K3	F
40 ºC	45,7	50,3	27,9	129,4
110 ºC	53,0	60,9	40,1	176,1
1500 ºC	43,8	53,6	59,9	125,7

Tabela 8. Wyniki badania wytrzymałości na zginanie w temperaturze otoczenia betonów magnezjowych po obróbce cieplnej w temperaturach 40 ºC, 110 ºC i 1500 ºC.
Table 8. Modulus of rupture of magnesia castables after thermal treatment at 40ºC, 110ºC and 1500ºC.

Temperatura obróbki	Wytrzymałość na zginanie próbek betonów na bazie surowca magnezjowego σ_{zgo} [MPa]			
	K1	K2	K3	F
40 ºC	4,9	6,8	2,5	5,7
110 ºC	6,2	8,7	3,4	7,2
1500 ºC	5,4	9,5	7,7	6,5

średnią wartość 176,1 MPa. Beton na bazie topionego surowca wykazał również największe wartości wytrzymałości po obróbce cieplnej w 40 ºC i 110 ºC. Beton na bazie klinkieru K2 wykazał ok 2,5-krotnie mniejsze wartości wytrzymałości na ściskanie po każdym etapie obróbki w porównaniu do betonu na bazie magnezji F. Beton na bazie klinkieru K3 wykazał najmniejsze wartości wytrzymałości na ściskanie po obróbce w 40 ºC i 110 ºC, natomiast po wypaleniu jego wytrzymałość była większa niż betonów na bazie klinkierów K1 i K2 i wynosiła w przybliżeniu 60 MPa. Wytrzymałość betonów na bazie klinkierów K1 oraz K2 zmalała po wypaleniu odpowiednio o ok. 17% i 12%.

Wytrzymałość na zginanie betonów (Tabela 8) po obróbce w 110 ºC osiąga największe wartości podobnie jak było w przypadku wytrzymałości na ściskanie. Największą wytrzymałością na zginanie po każdym etapie obróbki cieplnej charakteryzował się beton na bazie klinkieru K2, osiągając wartość 9,5 MPa po wypaleniu w 1500 ºC. Beton na bazie klinkieru K3 wykazał natomiast najmniejsze wartości wytrzymałości na zginanie po obróbce w 40 ºC i 110 ºC, natomiast po wypaleniu jego wytrzymałość wzrosła o ponad 55% w stosunku do wytrzymałości po obróbce w 110 ºC osiągając wartość 7,7 MPa. Najmniejszą wytrzymałością na zginanie po wypaleniu wynoszącą 5,4 MPa cechował się beton na bazie klinkieru K1.

Jak wynika z badań wytrzymałości na zginanie w podwyższonych temperaturach (Tabela 9) wytrzymałość w temperaturze 1450 ºC jest o ok. 50% i 46% mniejsza od wytrzymałości wyznaczonej w temperaturze 1250 ºC odpowiednio dla betonów na bazie klinkierów K1, F i K2, K3. Beton na bazie klinkieru K2 wykazał największe wartości wytrzymałości w obu temperaturach badania, osiągając wartość wytrzymałości 13,2 MPa w temperaturze 1450 ºC oraz 6,1 MPa w temperaturze 1250 ºC. Następnym w kolejności wytrzymałości był beton na bazie klinkieru K2, a tuż za nim beton na bazie klinkieru K3. Najmniejszą wytrzymałość posiada beton na bazie klinkieru K1, najbardziej podatnego na hydratację. Badanie w 1250 ºC wykazało, że posiada on wytrzymałość równą 8,5 MPa, podczas gdy jego wytrzymałość na zginanie w temperaturze 1450 ºC wynosi zaledwie 4,3 MPa.

Tabela 9 Wyniki badania wytrzymałości na zginanie w temperaturze 1250 ºC i 1450 ºC betonów magnezjowych.
Table 9. Hot modulus of rupture of magnesia castables at 1250 ºC and 1450 ºC.

Beton na bazie surowca magnezjowego	Wytrzymałość na zginanie, σ_{zgp} [MPa]	
	1250 ºC	1450 ºC
K1	8,5	4,3
K2	13,2	6,1
K3	10,8	5,0
F	9,5	4,7

4. Wnioski

Jak wykazały przeprowadzone badania hydratacji surowców, a także badania fizyczne oraz termomechaniczne betonów można dopatrywać się zależności pomiędzy podatnością surowca na hydratację, a wyżej wymienionymi właściwościami betonu wykonanego na jego bazie.

Beton na bazie klinkieru K1, tzn. surowca o największym stopniu hydratacji wykazał, w porównaniu do pozostałych betonów, najmniejszą wytrzymałość na zginanie w temperaturze 1250 ºC i 1450 ºC. Wytrzymałość na zginanie w temperaturze otoczenia betonu na bazie klinkieru K1 po wypaleniu w 1500 ºC osiągnęła również najmniejszą wartość.

Dużą wytrzymałością na zginanie charakteryzował się beton na bazie klinkieru K3, który posiadał w swoim składzie dużą zawartość hematytu i którego stopień hydratacji był najmniejszy. Było to zapewne spowodowane specyficzną mikrostrukturą surowca K3, w której skład wchodziły fazy ferrytowe odporne na reakcję z wodą. Duża zawartość tlenku żelaza w strukturze zapewniła również najlepsze spieczenie betonu na jego bazie, czego dowodem jest zmniejszająca się porowatość otwarta jak również zwiększająca się gęstość

pozorna wraz ze wzrostem temperatury obróbki. Beton ten posiadał także o 18% i 10% większą wytrzymałość na ściskanie po wypaleniu w porównaniu do betonu na bazie klinkieru K1 i K2.

Natomiast beton na bazie magnezji F, której stopień hydratacji był o ponad 70% mniejszy od najbardziej zhydratyzowanego klinkieru K1, wykazał bardzo dobrą wytrzymałość na ściskanie po wypaleniu, osiągając wartość 125,7 MPa, podczas gdy wytrzymałość na ściskanie po wypaleniu betonu na bazie klinkieru K1 wyniosła 43,8 MPa.

Dostrzegalne są także powiązania stopnia hydratacji surowca magnezjowego z gazoprzepuszczalnością betonu na jego bazie. Największą gazoprzepuszczalnością charakteryzuje się beton na bazie najbardziej zhydratyzowanego klinkieru K1. Natomiast gazoprzepuszczalność betonu na bazie klinkieru K3 o najmniejszym stopniu hydratacji osiąga najmniejszą wartość.

Przeprowadzone badania na przemysłowych surowcach magnezjowych mogą okazać się przydatne przy ich doborze oraz wykorzystaniu do produkcji materiałów ogniotrwałych, których warunki pracy mogą sprzyjać zachodzeniu reakcji hydratacji.

Podziękowania

Praca wspierana przez NCBiR, grant Nr INNOTECH-K2/IN2/16/181920/NCBR/13.

Literatura

[1] Salomão, R., Bittencourt, L.R.M., Pandolfelli, V.C.: *Ceram. Int.*, 33, (2007), 803-810.
[2] Mucahit, S., Sedat, A., Salih, O.: *Ceram. Int.*, 35, (2009), 2571-2576.
[3] Salomão, R., Pandolfelli, V.C.: *Ceram. Int.*, 35, (2009), 3117-3124.
[4] Chatterjii, S.: *Cement and Concrete Res.*, 25, 1, (1995), 51-56.
[5] Ali, M.M., Mullick, A.K.: *Cement and Concrete Res.*, 28, (1998), 1585-1594.
[6] Souza, T.M., Braulio, M.A.L., Luz, A.P., Bonadia, P., Pandolfelli, V.C.: *Ceram. Int.*, 38, (2012), 3969-3976.
[7] Cardoso, F.A., Innocentini, M.D.M., Akiyoshi, M.M., Pandolfelli, V.C.: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, (2004), 2073-2078.
[8] Salomão, R., Pandolfelli, V. C.: *Ceram. Int.*, 34, (2008), 1829-1834.
[9] Amaral, L.F., Oliveira, I.R., Salomão, R., Follini, E., Pandofelli, V.C.: *Ceram. Int.*, 36, (2010), 1047-1054.
[10] Birchal, V.S., Rocha, S.D.F., Mansur, M.B., Ciminelli, V.S.T., Can, J.: *Chem. Eng.*, 79, (2001), 507-511.
[11] Oprea, G., Zhou, S., Troczynski, T., Rigby, J., Lauzon, P.: Hydratation kinetics of magnesia-based bricks, *9th Biennial Worldwide Congress on Refractories*, 16th May 2005.
[12] Lauzon, P., Rigby, J., Oprea, C., Troczynski, T., Oprea, G.: Hydratation studies on magnesia-containing refractories, *UNITECR 2003, Proceedings*, 2003, 54-57.
[13] Rocha, S.D.F., Mansur, M.B., Ciminelli, V.S.T.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79, (2004), 816-821.
[14] Kurdowski, W.: *Chemia materiałów budowlanych*, Wydawnictwo AGH, Kraków, (2003).
[15] Jaśniok, M., Zybura, A.: *Przegl. Bud.*, 1, (2007), 20-25.

♦

Otrzymano 6 maja 2013, zaakceptowano 24 lipca 2013