

ĆWICZENIE

Wpływ nano- i mikroproszków na udział wody związanej przez składniki hydrauliczne ogniotrwałych cementów glinowych

I WĘP TEORETYCZNY

1. **Cement glinowy** – jest spoiwem hydraulicznym, stosowanym także, poza budownictwem, do produkcji nieformowanych materiałów ogniotrwałych.

Cementy glinowe wytwarza się przez spiekanie lub topienie mieszanki wapienia z boksytem lub tlenkiem glinu, zależnie od dopuszczalnej ilości zanieczyszczeń w produkcji. Wyróżnia się cztery rodzaje cementu glinowego w zależności od zawartości Fe_2O_3 i Al_2O_3 (tab. 1). Cement glinowy może zawierać naturalne zanieczyszczenia pochodzące z wyjściowych surowców, oprócz Fe_2O_3 i SiO_2 , także TiO_2 , MgO i tlenki alkaliów (Na_2O , K_2O).

Tab. 1. Rodzaje cementów glinowych.

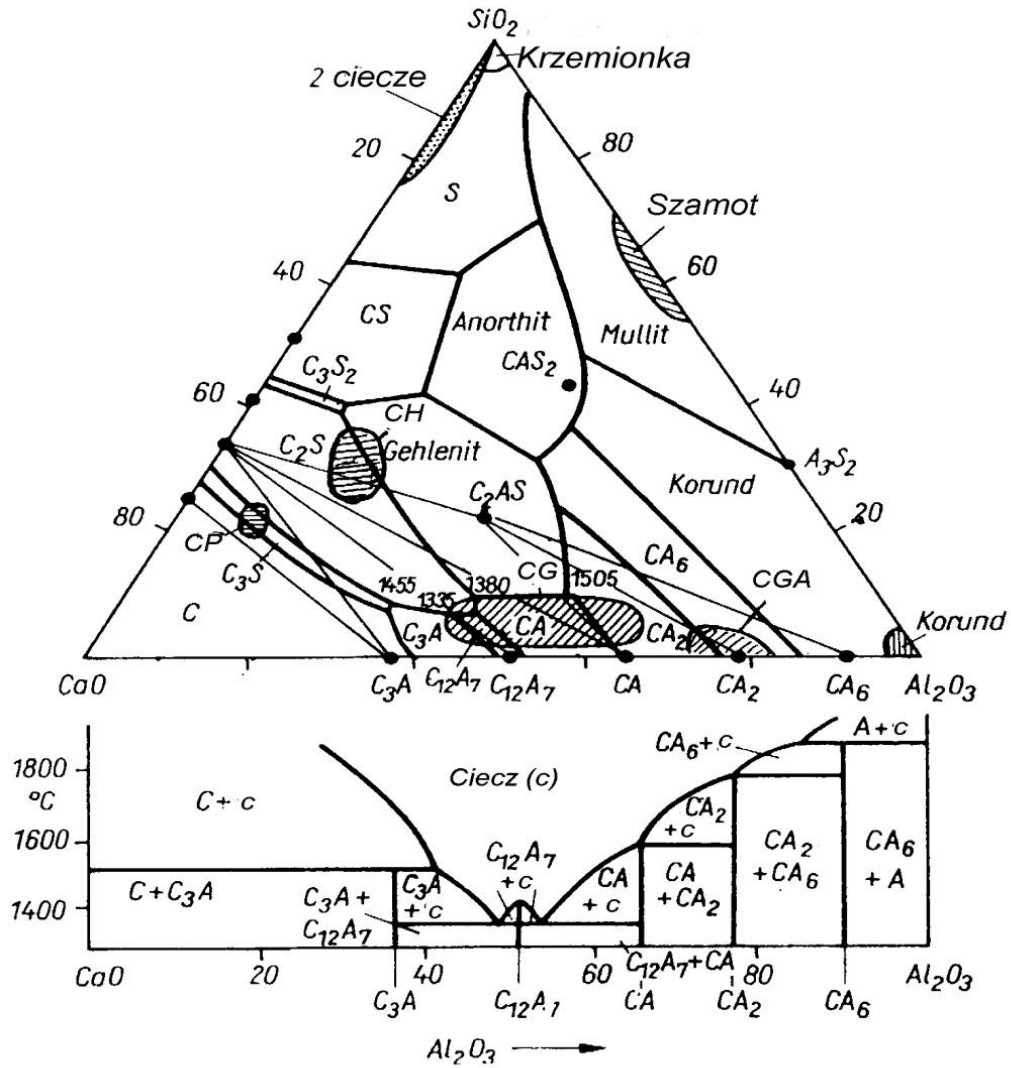
Typ	Skład chemiczny, %				Surowiec glinonośny	Metoda produkcji
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO		
1	37-40	11-17	3-8	36-40	czerwony boksyt	topienie
2	48-51	1-1,5	5-8	39-40	czerwony boksyt	spiekanie, topienie w warunkach redukujących z oddzieleniem met. Fe
3	51-60	1-2,5	3-6	30-40	biały boksyt	spiekanie, topienie
4	78-80	0-0,5	0-0,5	17-27	tlenek glinu	spiekanie, topienie

2. **Cement glinowy – skład fazowy**

Skład fazowy cementów glinowych można ocenić na podstawie ich pola w układzie trójskładnikowym $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (rys. 1): C_2S , C_2AS , $C_{12}A_7$, **CA**, **CA₂** (C = CaO, A = Al_2O_3 , S = SiO_2). Jest on jednak bardzo zmienny i zależy głównie od składu chemicznego.

Tab. 2. Charakterystyka wybranych glinianów wapienia.

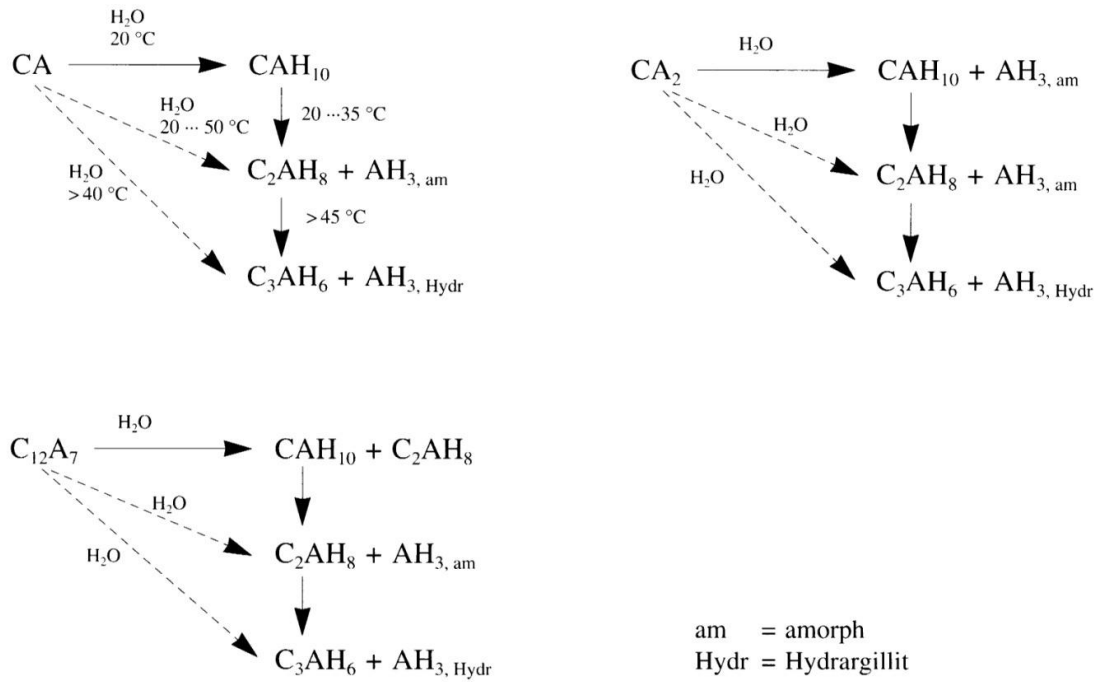
Związek	Zawartość składnika [% mas.]		Temperatura topnienia [°C]	Gęstość [g/cm ³]
	CaO	Al_2O_3		
C₁₂A₇	48,6	51,4	1392-1413	2,69
CA	35,4	64,6	1602 (inkongruentnie)	2,98
CA₂	21,7	78,3	1750-1765 (inkongruentnie)	2,91



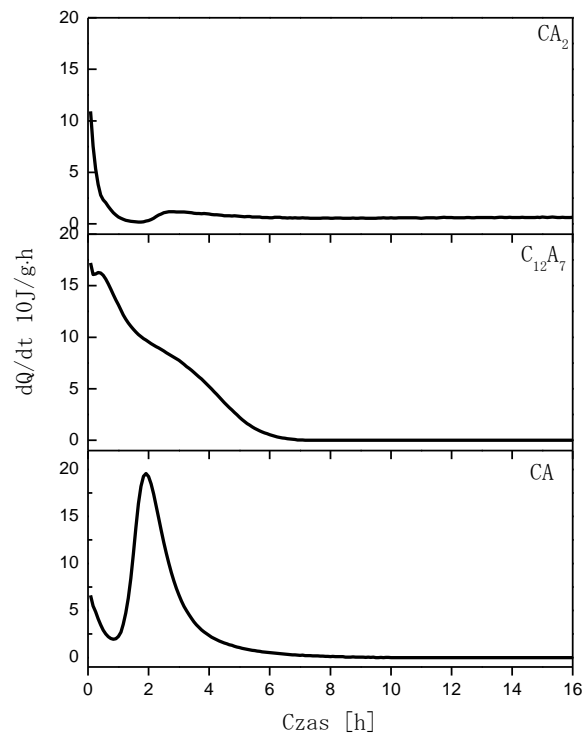
Rys. 1. Pola cementów w układzie CaO-Al₂O₃-SiO₂; CP – Cement portlandzki, CH – Cement żuźlowy, CG – Cement glinowy, CGA – Cement glinowy o podwyższonej zawartości Al₂O₃.

Tab. 3. Reaktywność glinianów wapnia z wodą.

Faza	C ₃ A	C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	CA ₆
Stosunek mol. CaO/Al ₂ O ₃	3	1,7	1	0,5	0,2
Reaktywność z wodą w temp. 20°C	b. szybko	szybko	wolno	b. wolno	nie reaguje



Rys. 2. Schemat reakcji glinianów wapnia z H₂O.



Rys. 3. Krzywe mikrokalorymetryczne obrazujące przebieg szybkości wydzielania ciepła podczas hydratacji faz CA, C₁₂A₇ oraz CA₂ w funkcji czasu¹.

¹ D. Madej, J. Szczerba, W. Nocuń-Wczelik, „Microcalorimetric study on compounds of the CaO-Al₂O₃-ZrO₂ system hydration”, Reaktywność ciał stałych, Ceramika vol. 115 s. 157-164.

3. Cementy glinowe wytwarzane przez GÓRKA CEMENT sp. z o.o.

- ❖ Ogniotrwały cement **GÓRKAL 70** jest spoiwem hydraulicznym, stosowanym do produkcji betonów, zapraw i mas ogniotrwałych.

<p><u>Typowy skład chemiczny:</u> zawartość - Al_2O_3 69 - 71% zawartość - CaO 28 - 30% zawartość - SiO_2 mniej niż 0,5% zawartość - Fe_2O_3 mniej niż 0,3%</p>	<p><u>Skład fazowy:</u> FAZA PODSTAWOWA: - monoglinian wapnia CaAl_2O_4 (CA) - dwuglinian wapnia CaAl_4O_7 (CA_2) FAZY TOWARZYSZĄCE: - siedmioglinian dwunastowapniowy $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7) - odmiana tlenku glinu Al_2O_3</p>
---	--

- ❖ Cement **GÓRKAL 50** jest spoiwem hydraulicznym stosowanym do produkcji betonów ogniotrwałych i mas izolacyjnych pracujących w zakresie temperatur 1300 – 1450°C.

<p><u>Typowy skład chemiczny:</u> zawartość - Al_2O_3 50 - 55% zawartość - CaO 36 - 38% zawartość - SiO_2 2 - 4% zawartość - Fe_2O_3 max. 10%</p>	<p>FAZA PODSTAWOWA: - monoglinian wapnia CaAl_2O_4 (CA) FAZY TOWARZYSZĄCE: - dwuglinian wapnia CA_2 - brownmilleryt $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (C_4AF) - siedmioglinian dwunastowapniowy C_{12}A_7 - gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (C_2AS)</p>
---	--

- ❖ Cement **GÓRKAL 40** jest spoiwem hydraulicznym stosowanym do mas, betonów i prefabrykatów:

- w urządzeniach grzewczych pracujących do temperatury 1300°C,
- w specjalnym budownictwie przemysłowym,
- w chemii budowlanej jako składnik zapraw i klejów,
- w zakładach górniczych,
- w indywidualnych pracach reparacyjnych oraz instalacyjnych (przewody kominowe, wentylacyjne, piece).

<p><u>Typowy skład chemiczny:</u> zawartość - Al_2O_3 min. 40% zawartość - CaO min. 36% zawartość - SiO_2 2 - 4% zawartość - Fe_2O_3 14%</p>	<p>FAZA PODSTAWOWA: - monoglinian wapnia CaAl_2O_4 (CA) FAZY TOWARZYSZĄCE: - brownmilleryt C_4AF - siedmioglinian dwunastowapniowy C_{12}A_7 - gehlenit C_2AS</p>
--	--

Źródło danych: <http://www.gorka.com.pl/>

Wymagane dodatkowo wiadomości:

1. Ogólna charakterystyka nano- i mikro- dodatków takich jak: nanotlenek SiO_2 , mikrokrzemionka, reaktywny tlenek glinu.
2. Przykłady zastosowań nano- i mikro- dodatków w nieformowanych materiałach ogniotrwałych.
3. Podział procesu hydratacji na stadia na podstawie krzywej szybkości wydzielania ciepła.

II WYKONANIE ĆWICZENIA

Surowce: cement glinowy, woda, nano- i mikrodotatki: nanotlenek SiO₂, mikrokrzemionka, reaktywny tlenek glinu.

Sprzęt: waga laboratoryjna, suszarka, szklane naczynia laboratoryjne, szpatułki, folia aluminiowa.

I PRZYGOTOWANIE PASTY

W celu przygotowania pasty należy:

1. Do zważonego wcześniej naczynka wagowego odważyć **4,5g próbki cementu glinowego**. Dodać **0,5g** odpowiedniego dodatku wskazanego przez Prowadzącego zajęcia.
2. Należy wykonać także próbę bez zastosowania dodatku – **próba odniesienia (5g cementu glinowego)**.
3. Zawartość każdego naczynka wagowego dokładnie wymieszać.
4. Do zhomogenizowanych mieszanek dodać wodę z zachowaniem stosunku **W/C** (woda/spoiwo) = **0,4 (2,0g)** i dokładnie wymieszać.
5. Sporządzone zaczyny pozostawić na około **0,5 h**.

II WYKONANIE OZNACZENIA

Sporządzone pasty przenieść do czystego naczynka wagowego wyłożonego folią aluminiową, a następnie umieścić je w suszarce laboratoryjnej. Proces suszenia prowadzić w temperaturze 105 ± 5°C. Należy kontrolować ubytek masy co 15 min, aż do uzyskania stałej masy próbki.

Zawartość wolnej wody w zaczynie na każdym etapie badania, a także po uzyskaniu stałej masy próbki oblicza się następująco:

$$W_F = \frac{m_p - m_k}{m_p} \cdot 100 [\%]$$

gdzie:

W_F – zawartość wilgoci w paście (wolna woda) po x min. suszenia, %

m_p – masa próbki wyjściowej, g

m_k – masa próbki po x min. suszenia, g

Po uzyskaniu stałej masy próbki należy podać ilość wody związanej przez składniki cementu glinowego.

III PRZYGOTOWANIE SPRAWOZDANIA

- a) Opracowanie części literaturowej → nie więcej niż 1 strona maszynopisu z podaniem źródeł literaturowych (publikacje anglojęzyczne). Należy skupić się głównie na przykładach (min. 3) zastosowania nano- i mikro- dodatków w materiałach ogniotrwałych.
- b) Opracowanie części doświadczalnej powinno zawierać:
- krótki opis wykonania ćwiczenia z własnymi obserwacjami i spostrzeżeniami dotyczącymi zachowania się sporządzanych prób,
 - wyniki oznaczeń przedstawione w postaci tabeli oraz w postaci graficznej,
 - komentarze do wyników i wnioski.

Literatura:

1. W. Kurdowski, „Chemia cementu i betonu”, Wydawnictwo POLSKI CEMENT, Wydawnictwo Naukowe PWN oraz inne źródła.
2. Nocuń-Wczelik W. (red.), Laboratorium materiałów wiążących, UWN-D AGH, Kraków, 2003.