

Wpływ sepiolitu na właściwości autoklawizowanego betonu komórkowego

Investigation of effect of sepiolite on the properties of autoclaved aerated concrete

1. Wprowadzenie

Jak wiadomo, autoklawizowany beton komórkowy (ABK) jest lekkim betonem o porowatej budowie. ABK wytwarza się z mieszaniny cementu, wapna i piasku kwarcowego jako drobnego kruszywa, domieszki powodującej powstawanie porów oraz wody, które poddaje się autoklawizacji w nasyconej parze wodnej [EN 771-4].

Prowadzi się badania w celu znalezienia różnych dodatków, poza już stosowanymi, do których należą krzemionkowy popiół lotny i żużel wielkopiecowy. Brane pod uwagę są między innymi boksyt, fosfogips, zeolity i inne dodatki mineralne (Hauser i in. 1999, Mostafa 2005, Kara 2008, Kozak 2010, Kunhanandan Nambiar i Ramamurthy 2006, Albayrak i in. 2007)

Sepiolit jest występującym w przyrodzie drobnokrystalicznym krzemianem magnezu, o strukturze warstwowej. Ma on liczne zastosowania przemysłowe dzięki takim właściwościom jak duża powierzchnia właściwa, włóknista morfologia, porowatość nadającym mu dużą aktywność, łatwość tworzenia zawiesin o dużej lepkości plastycznej, przy stosunkowo małym stężeniu (Yılmaz 2007). Jak się szacuje w Turcji występuje 13,5 miliona ton sepiolitu (DPT 2007).

Jest szereg prac badawczych dotyczących wpływu sepiolitu jako dodatku mineralnego do żelbetu (Jarabo i in. 2010, Fuente i in. 2008, Kavas i in. 2004). Celem tej pracy jest zbadanie wpływu zastępowania piasku kwarcowego sepiolitem na właściwości fizyczne i mechaniczne ABK. Zbadano wytrzymałość na ściskanie, gęstość suchych próbek, zawartość wilgoci i przewodność cieplną próbek ABK klasy G2/04, które zawierały 5%, 10%, 15%, 20% i 25% masowo sepiolitu. Próbki dojrzewały w niskociśnieniowej parze wodnej w 60°C przez cztery godziny, a następnie poddawano je autoklawizacji w 180°C pod ciśnieniem 11 barów przez 6,5 godziny.

1. Introduction

As it is known autoclaved aerated concrete (AAC) is a lightweight concrete with porous structure. According to its common definition AAC concrete is produced by mixing hydraulic binding material such as cement and/or lime with quartz sand fine aggregate, porous contributing additives and water, and by autoclave curing to harden it under high steam pressure (TS EN 771-4).

Efforts are continuing to find the different additives such as fly ash, blast furnace slag, bauxite, phosphogypsum, zeolite etc., in the production of AAC (Hauser et al., 1999; Mostafa, 2005; Kara, 2008; Kozak, 2010; Kunhanandan Nambiar and Ramamurthy, 2006; Albayrak et al., 2007).

Sepiolite is a natural magnesium silicate occurring in very small crystals and belongs to the layered silicates. It has a wide range of industrial applications due to technological properties such as its extensive surface area, fiber morphology, porosity, high activity, ability to form suspensions of high plastic viscosity at low concentrations (Yılmaz, 2007). Turkey has an estimated 13.5 million tons sepiolite reserve (DPT, 2007).

So far, there are several studies relate to usability of sepiolite as raw materials in the production of reinforced cement concrete in the literature (Jarabo et al., 2010; Fuente et al., 2008; Kavas et al., 2004).

The purpose of the study is to investigate the effect of sepiolite usage in AAC production as a replacement of quartz sand on the physical and mechanical properties of AAC. The compressive strength, dry density, moisture content, and the thermal conductivity of the type G2/04 AAC samples, containing 5, 10, 15, 20 and 25% by mass of sepiolite was examined. The samples were cured in low pressure steam at 60 °C for four hours, before they were autoclaved at 180 °C and 11 bar pressure for 6.5 hours.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

Naturalny sepiolit stosowany w doświadczeniach pochodził z kopalni Sivrihisar-Eskisehir, która należy do Dolsan Mining Mineral Construction Chemical Inc. Stosowano osadowy β sepiolit o uziarnieniu mniejszym od 80 μm , który występował jako płaskie lub kuliste cząstki lub bezpostaciowe konglomeraty. Rozdrobniono je w kruszarce szczękowej i wyprażono w piecu w 500°C i przesiano przez sito o wymiarach oczka wynoszącego 1 cm. Po przesianiu sepiolit zmielono, powtórnie przesiano i wysuszono w 150°C, a pozostała wilgoć wynosiła 3,09%. Piasek i wapień, po dostarczeniu z kamieniołomów zmieszano w proporcji 85% piasku oraz 15% wapienia i dwukrotnie pokruszono. Następnie zmielono mieszaninę z dodatkiem wody w młynie kulowym. Gęstość uzyskanego szlamu wynosiła około 1570 kg/l. Jako podstawowe spoiwo stosowano cement CEM I 42,5 R, dostarczony przez Cimpor Yibitas Cement Industry and Corporation. Skład chemiczny wszystkich składników podano w tabelicy 1. Wapno dostarczone przez Akyuz Lime Industry Corporation zawierało 94,75% CaO oraz 3,21% strat prażenia. Praktycznie czysty naturalny gips stosowano w przygotowaniu wszystkich serii próbek. Glin dostarczony w formie pasty mieszano z wodą uzyskując zawiesinę o stosunku masowym faza stała do wody wynoszącej 1/3,75.

W tabelicy 2 podano zawartość składników we wszystkich próbkach. Sepiolit zastępował piasek kwarcowy, a jego udział wynosił kolejno 5%, 10%, 15%, 20% i 25%. Próbki oznaczone jako S0, nie zawierające sepiolitu, były próbkami referencyjnymi.

Próbki przygotowywano w ten sposób, że najpierw suche materiały starannie mieszano. Następnie glin mieszano z wodą i zawiesinę dodawano do suchej mieszaniny składników i mieszano przez 15-25 sekund. Mieszaninę składników umieszczano w formach o natłuszczonych olejem ściankach. Glin reagował z wodorotlenkiem wapnia, a wydzielający się gazowy wodór powodował powstanie makroporów w próbkach, co wywoływało ich pęcznienie po około 30 minutach. Próbki dojrzewały w powietrzu w temperaturze 50°C i wilgotności względnej > 95% przez 3,5-4 godzin. Następnie poddawano je autoklawizacji w 180°C, pod ciśnieniem 11 barów.

2.2. Metody

Wytrzymałość na ściskanie i gęstość w stanie suchym oznaczano na kostkach o boku 100 mm, a przewodność cieplną na beleczkach o wymiarach 35x300x300 mm. Z sześciu różnych mieszanin [tablica 2] przygotowano po trzy próbki.

Wytrzymałość na ściskanie oznaczano zgodnie z normą EN 679. Próbki ABK przechowywano w temperaturze nie przekraczającej 60°C, aż osiągnęły wilgotność 4-8%. Wilgotność oznaczano zgodnie z normą EN 772-10, a gęstość w stanie suchym według EN 678.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Natural sepiolite used in the study was obtained from the mine in Sivrihisar-Eskişehir, which belongs to Dolsan Mining Mineral Construction Chemicals Inc. Sedimentary β -sepiolite samples below 80 μm , which formed small, flat and round particles or amorphous aggregates, were used in the study. They were crushed using jaw crusher, burnt at 500°C in oven, and sieved on one cm screen. The sieved sepiolite was ground, sieved again, and dried at 150°C. The remaining loss on ignition was found to be about 3%. Quartz sand and limestone were transported from the mine and stored in the bunkers and mixed in the ratio of 85% sand and 15% limestone to be crushed in the first and second crushers. The mixture after crushing was ground in a ball mill. During the grinding process to limestone and quartz mixture, water was added and sand mud was obtained. The density of the sand mud used in AAC production is about 1569 g/ml. CEM I 42.5 R provided from Cimpor Yibitaş Cement Industry and Corporation was used in the mixture for AAC production. The chemical composition of sepiolite, quartz sand, and cement are presented in Table 1. Lime obtained from Akyüz Lime Industry Corporation has 3.21% LOI and CaO equal 94.75%.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY MATERIAŁÓW, %

CHEMICAL COMPOSITION OF MATERIALS, %

Materiały Materials	Składniki/Components							
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
Sepiolit Sepiolite	17.35	52.64	1.28	2.80	24.91	0.67	0.35	-
Piasek Sand	1.14	89.72	1.12	-	0.19	1.06	0.12	2.09
Cement	62.03	20.03	3.53	2.61	2.35	0.78	0.60	5.17

Practically pure natural gypsum was used in all series.

Aluminum, which is delivered in paste, is mixed with water and aluminum suspension is obtained with the aluminum to mixing water 1/3.75 ratio.

The AAC samples were produced from the following materials: cement, lime, natural gypsum, quartz sand, natural sepiolite, aluminum powder. Aluminum powder was used as the gas-forming agent. Sepiolite was replacing quartz sand, at the share of 5%, 10%, 15%, 20% and 25%. The composition of the AAC samples are presented in Table 2. S0 sample does not contained sepiolite, and it was treated as a reference.

For samples production firstly, the dry raw materials were thoroughly mixed. Then aluminum powder was mixed with water and aluminum suspension was added to the raw mix and homogenized for additional 15-25 seconds. The obtained AAC mixture was casted into the lubricated molds. The AAC mixture began to expand, nearly after 30 minutes; bubbles were produced by the hydrogen

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD MIESZANKI W 1 m³ ABKMIXTURE PROPORTIONS FOR 1 m³ OF AAC

Seria Series	Piasek kwarcowy, Quartz sand, kg	Sepiolit, Sepiolite, kg	Cement, kg	Wapno, Lime, kg	Gips, Gypsum, kg	Woda, Water, kg	Glin Al powder, %
S0	168	0	91	31	29	262	0.55
S5	160	8	91	31	29	262	0.55
S10	151	17	91	31	29	262	0.55
S15	143	25	91	31	29	262	0.55
S20	134	34	91	31	29	262	0.55
S25	126	42	91	31	29	262	0.55

Przewodność cieplną oznaczano zgodnie z normą ISO 8301, stosując aparat Lasercomp Fox 314, którego zakres pomiarowy mieści się w przedziale 0,05 – 10 W m⁻¹K⁻¹.

Mikrostrukturę próbek badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego, wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski, przy czym stosowano aparat Jeol JSM 5600.

3. Wyniki i ich omówienie

Na rysunku 1 pokazano wyniki pomiarów wytrzymałości na ściskanie, przy czym próbka S0 osiągnęła 2,47 MPa. Natomiast próbki ABK z dodatkiem sepiolitu miały wytrzymałość w zakresie od 1,72 do 2,47 MPa, a ostatnia gdy zawartość sepiolitu wynosiła 5%. Większy dodatek sepiolitu przekraczający 10% zmniejsza wytrzymałość, co potwierdza wyniki uzyskane w innych pracach (Fuente i in. 2010). Prawdopodobnie jest to związane z porowatą mikrostrukturą sepiolitu co zwiększa wodoodporność betonu, a więc stosunek w/c.

Pomiary gęstości próbek ABK w stanie suchym wykazały, że wzrasta ona od 406 kg/m³ [S0] do 514 kg/m³, w przypadku próbki S25. Ten wzrost jest proporcjonalny do dodatku sepiolitu w zakresie 5% do 15%, jednak od 15% do 25% zwiększa się bardzo powoli z jego zawartością w próbkach [rysunek 2].

Na rysunku 3 pokazano wyniki pomiarów wilgotności próbek, przeprowadzonych zgodnie z normą EN 772-10 Wyniki wykazują, że wilgotność próbki referencyjnej wynosi 17,24%, natomiast wzrasta ona od 18,86% do 23,48% w próbkach z dodatkiem sepiolitu, niemal proporcjonalnie do jego zawartości. Jest to związane z porowatą mikrostrukturą sepiolitu co powoduje wzrost absorpcji wody, typowy dla takiego materiału, to znaczy wilgotności materiału.

Przewodność cieplna próbek ABK z dodatkiem sepiolitu znajdowała się w przedziale od 0,088 do 0,101 W/mK, a dla próbki porównawczej S0 wynosiła 0,105 W/mK. W zakresie do 10% sepiolitu zastępującego piasek przewodność ulega szybkiemu zmniejszeniu [rysunek 4], a w przypadku większego dodatku powoli wzrasta w zakresie od 0,088 do 0,096 W/mK.

gas formed as a reaction of Al with Ca(OH)₂. The specimens were cured at 50°C in air with > 95% RH for 3.5-4 hours and then autoclaved at 180°C equal to 11 bar pressure for about 7 hours.

2.2. Methods

Compressive strength and dry density (DD) were tested on 100 mm cubs and for thermal conductivity test 35 x 300 x 300 mm prismatic specimens were used. Six different mixtures were prepared and three samples for each series were produced.

The compressive strength of AAC was determined according to TS EN 679. AAC samples were conditioned in a climatic chamber at temperature of 60°C, until they reached 4-8% of moisture. The compressive strength of elements, which reached this moisture content were examined.

The moisture content of AAC was determined according to TS EN 772-10 and DD according to TS EN 678 standards.

Thermal conductivity was measured according to TS ISO 8301 standard. The instrument used was Lasercomp Fox 314 with a measuring range of 0.05–10 W m⁻¹K⁻¹.

For the examination of specimens microstructure SEM coupled with energy-dispersive spectroscopy (EDS) were applied and Jeol JSM5600 Scanning Electron Microscope was used.

3. Results and discussion

3.1. Compressive strength

The results of compressive strength measurements are presented in Fig. 1. The compressive strength of the reference sample (S0) is 2.47 MPa and they vary between 2.47 MPa and 1.72 MPa in AAC with sepiolite substitute. Compressive strength in the case of samples containing sepiolite was practically the same till 10% of this additive. The higher sepiolite addition ratio above 10% decreases compressive strength which complies with the findings of other studies (Fuente et al. 2010). Probably it is linked with porous microstructure of sepiolite which increases the demand of mixing water and is increasing water/cement ratio.

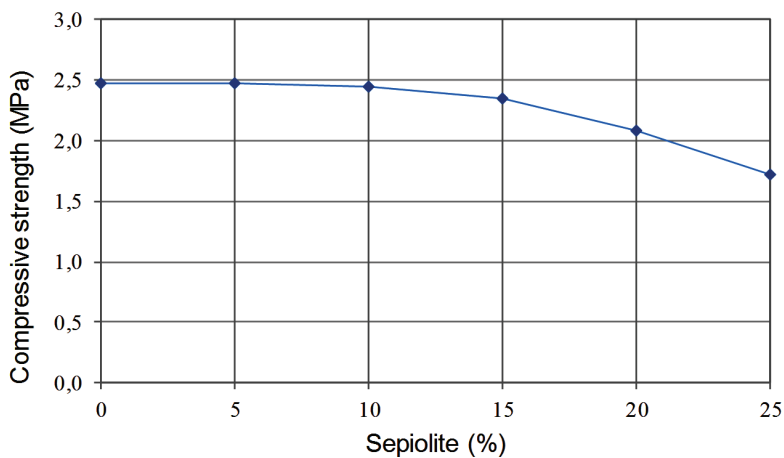


Fig. 1. Compressive strength of AAC samples

Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie próbek ABK

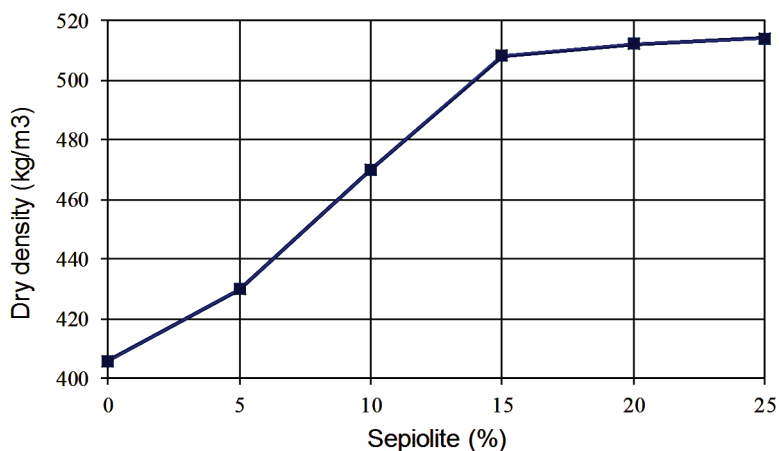


Fig. 2. Dry density of AAC samples

Rys. 2. Gęstość suchych próbek ABK

Obserwacje pod elektronowym mikroskopem skaningowym próbek S0, S5 i S10 wykazały, że mają one jednolitą mikrostrukturę i regularnie rozmieszczone pory. Natomiast próbki z większą zawartością sepiolitu tracą regularność w rozmieszczeniu porów, co jest szczególnie widoczne w próbkach S20 i S25.

Na rysunkach 5 i 6 pokazano mikrostrukturę próbek z 10% i 20% dodatkiem sepiolitu. Jak można było się spodziewać na rysunkach widać, że matryca spoiwowa jest bogata w fazę C-S-H i portlandyt. Faza C-S-H występuje w typowych kryształach włóknistych, których wielkość zawiera się w przedziale od 5 do 10 μm i w podobnym przedziale portlandyt. Makropory zawarte są w przedziale 1 do 15 μm .

4. Wnioski

Wyniki doświadczeń pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

3.2. Dry Density

The DD measurements have shown that density is increasing with sepiolite content in the samples from 406 kg/m³ (S0) to 514 kg/m³ (S25). This increase is almost proportional to sepiolite addition in the range of 5% to 15%, but from 15% to 25% is rising very slowly (Fig. 2).

3.3. Moisture Content

In Fig. 3 the measurements of moisture content of the AAC samples according to TS EN 772-10 standard are presented. The results are showing that moisture content in the reference sample is 17.24%, while it is between 18.86% and 23.48% in the samples with sepiolite substitute, increasing almost proportionally to its addition. Since sepiolite had a porous microstructure the water absorption is typical for such material and thus moisture content is higher.

3.3. Thermal Conductivity

Thermal conductivity of the samples were between 0.088 and 0.101 W/mK. For the reference sample S0 it was 0.105 W/mK. It was observed that till 10% of sepiolite addition is linked with a decrease of the thermal conductivity and a sand substitution higher than 10% is causing a low increase in the thermal conductivity (Fig. 4).

3.4. Macrostructure

The pores on AAC samples surface with sepiolite substitute shows a proper and homogeneous distribution in the samples S0, S5 and S10. However, it is observed that the macropores on surface lost their homogeneous distribution starting from S15, and this non-homogeneous distribution remains in S20 and S25 samples.

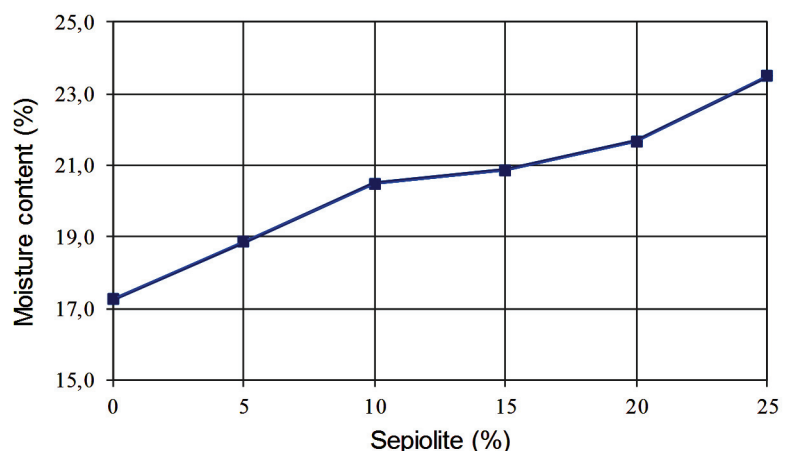


Fig. 3. Moisture content of AAC samples

Rys. 3. Zawartość wilgoci w próbkach ABK

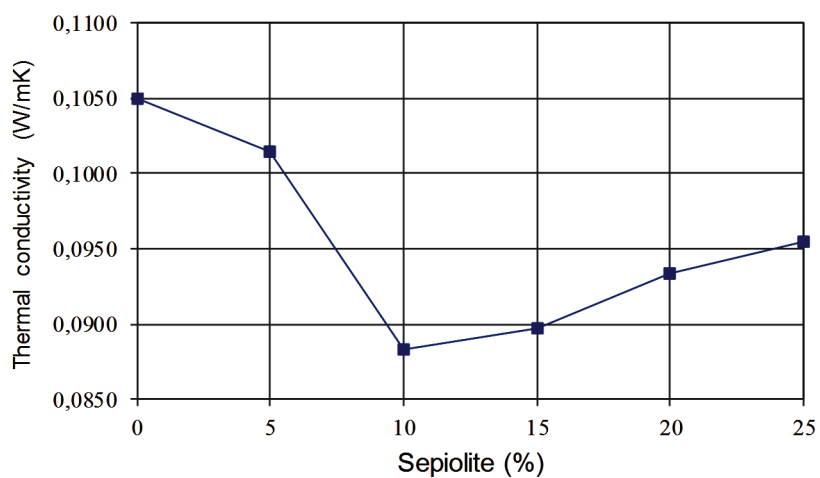


Fig. 4. Thermal conductivity of AAC samples

Rys. 4. Przewodność cieplna próbek ABK

3.5. Microstructure

On the basis of SEM images the microstructural characteristics of AACs with sepiolite substitute was evaluated. The results of SEM observation of AAC samples with 10% sepiolite content are given in Fig. 5. As it should be expected the binder matrix is composed principally of C-S-H and portlandite (Fig. 5).

As can be seen in Fig. 6, AAC with 20% sepiolite addition the binder matrix is also rich in C-S-H and portlandite crystals. The size of C-S-H fibrous crystals are in the range of 5-10 μm , and CH in the range of 4-10 μm and there are 1-5 μm voids.

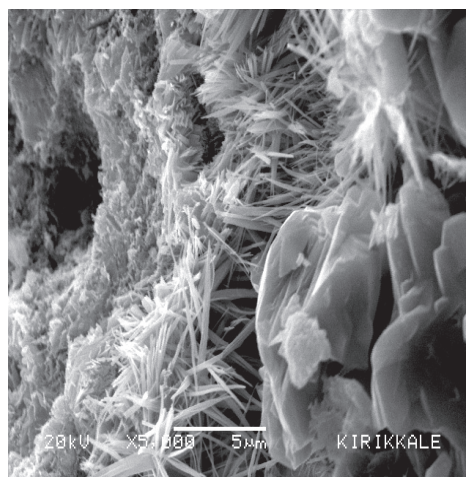
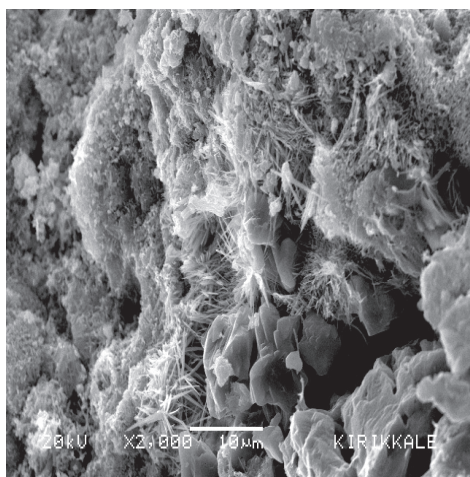


Fig. 5. Microstructure of AAC samples with 10% sepiolite substitute

Rys. 5. Mikrostruktura próbek z dodatkiem 10% sepiolitu

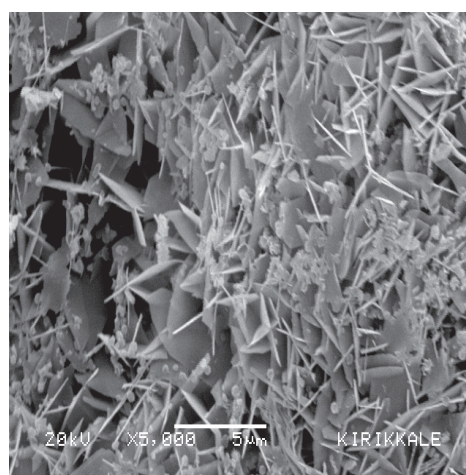
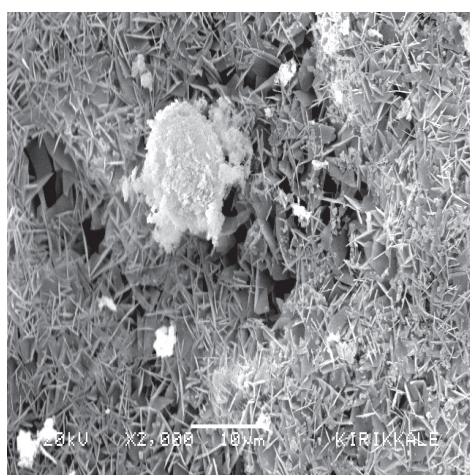


Fig. 6. X2.000 and X5.000 SEM image of AAC with 20% sepiolite addition

Rys. 6. Mikrostruktura próbek ABK z dodatkiem 20% sepiolitu

- rosnący dodatek sepiolitu zwiększa lepkość plastyczną mieszanki betonowej, prawdopodobnie w związku z absorpcją wody przez sepiolit. Jest to związane z jego porowatą mikrostrukturą,
- sepiolit zastępujący piasek kwarcowy w składzie mieszanki betonowej w zakresie 5% do 10% nie ma większego wpływu na wytrzymałość na ściskanie próbek ABK, natomiast większy dodatek zmniejsza wytrzymałość,
- dodatek sepiolitu zwiększa zawartość wilgoci w próbkach ABK z tej samej przyczyny,
- dodatek sepiolitu zmniejsza przewodność cieplną, przy czym najkorzystniejszy dodatek wynosi 10%.

Dodatkowo uzyskane wyniki wykazują na celowość zastosowania plastyfikatora zmniejszającego ilość wody, której dodatek zwiększył się z zawartością sepiolitu. Będzie to miało korzystny wpływ na wytrzymałość oraz zawartość wilgoci próbek ABK z dodatkiem sepiolitu.

References / Literatura

1. M. Albayrak, A. Yörükoğlu, S. Karahan, S. Atlıhan, H. Y. Aruntaş, I. Girgin, Influence of zeolite additive on properties of autoclaved aerated concrete, *Building and Environment*, 42, 3161–3165 (2007).
2. DPT Dokuncu Kalkınma Planı (2007-2013): Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara 2007 (in Turkish).
3. E. Fuente, R. Jarabo, A. Moral, C. Negro, L. Izquierdo, Effect of sepiolite on retention and drainage of suspensions of fiber-reinforced cement. *Constr. Build. Mat.*, 24, 2117-2123 (2010).
4. K. Güçlüer, Uçucu külden üretilen silis dumanı katkılı gazbeton örnekleri üzerine kür etkisinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon 2011 (in Turkish).
5. A. Hauser, U. Eggenberger, T. Mumenthaler, Fly ash from cellulose industry as secondary raw material in autoclaved aerated concrete, *Cem. Concr. Res.*, 29, 297-302 (1999).
6. X. Huang, W. Ni, W. Cui, Z. Wang, L. Zhu, Preparation of autoclaved aerated concrete using copper tailings and blast, *Constr. Build. Mat.*, 27, 1-5 (2012).
7. R. Jarabo, E. Fuente, A. Moral, Á. Blanco, L. Izquierdo, C. Negro, Effect of sepiolite on the flocculation of suspensions of fibre-reinforced cement, *Cem. Concr. Res.*, 40, 1524-153 (2010).
8. İ. Kara, Seyitömer Uçucu külünün farklı yapı malzemeleri olarak değerlendirilmesi. Institute of Science and Technology, PhD Thesis, Eskişehir, Turkey 2008 (in Turkish).
9. T. Kavas, E. Sabah, M. S. Çelik, Structural Properties of Sepiolite-Reinforced Cement Composite, *Cem. Concr. Res.*, 34, 2135-2139 (2004).
10. Ş. Kozak, Gazbeton üretiminde uçucu külün hammaddede olarak kullanımının araştırılması, Institute of Science and Technology, PhD Thesis, Afyon, Turkey 2010.
11. E. K. Kunhanandan Nambiar, K. Ramamurthy, Influence of filler type on the properties of foam concrete, *Cem. Concr. Comp.*, 28, 5, 475-480 (2006).
12. N. Y. Mostafa, Influence of air-cooled slag on physicochemical properties of autoclaved aerated concrete, *Cem. Concr. Res.*, 35, 1349-1357 (2005).

4. Conclusions

From the results of experiments the following conclusions can be drawn:

- The increasing sepiolite substitution ratio increased the mixture viscosity by water absorption. It causes the increase of water demand,
- Sepiolite replacing quartz sand at the share of 0-10% did not significantly change the compressive strength of the AAC samples, but the higher addition in the range between 10-25% is reducing compressive strength. It is probably linked with soft and porous sepiolite properties which is replacing hard quartz sand and simultaneously is increasing the moisture content of AAC samples.
- In the chemical composition of AAC samples with sepiolite substitute, generally an increase in the SiO₂ ratio and a decrease in the CaO ratio were recorded,
- Sepiolite addition is reducing thermal conductivity by about 10%. However, low increase of thermal conductivity is found for AAC samples with higher than 10% addition of sepiolite. But even with 25% sepiolite replacing quartz sand thermal conductivity is much lower than for S0 sample,
- AAC samples with 5% and 10% of sepiolite replacing quartz sand had lower thermal conductivity and higher compressive strength. The optimum sepiolite addition is 10%.

Based on the results of this study a suggestion can be made that water reducing agents can be used to prevent the increasing need for water, as a consequence of sepiolite addition. Thus in AAC production this admixture is needed for water demand of fresh concrete decrease. It should have the advantageous effect on compressive strength and moisture content of AAC samples.

13. TS EN 678; Determination of the dry density of autoclaved aerated concrete. Turkish Standards Institute, Ankara, Turkey 1995.
14. TS EN 679; Determination of the compressive strength of autoclaved aerated concrete. Turkish Standards Institute, Ankara, Turkey 2008.
15. TS EN 771-4; Specification for masonry units - Part 4: Autoclaved aerated concrete masonry units. Turkish Standards Institute, Ankara, Turkey 2012.
16. TS EN 772-10; Methods of test for masonry units - Part 10: Determination of moisture content of calcium silicate and autoclaved aerated concrete units. Turkish Standards Institute, Ankara, Turkey 2000.
17. TS ISO 8301; Thermal insulation - Determination of steady - state thermal resistance and related properties - Heat flow meter apparatus. Turkish Standards Institute, Ankara, Turkey 2002.
18. Y. Yılmaz, Eskişehir Yöresi Sepiyolitinin, Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir 2007 (in Turkish).