

ANNA STĘPIEŃ

Kielce University of Technology
Faculty of Civil and Environmental Engineering
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7
25-314 Kielce, Poland
e-mail: ana_stepien@wp.pl

MICROSTRUCTURAL AND FUNCIONAL PROPERTIES OF SILICATE PRODUCTS MODIFIED WITH BASALT AGGREGATE

Abstract

The paper presents the key properties of calcium silicate products modified with basalt aggregate. Silicates are organic products which are widely used in the construction industry. They are used to build partition, structural and even foundation walls. They are characterized by the low level of radioactivity compared to other building materials for walls. Interesting effect may also be seen in the microstructure of these products. Next to the C-S-H phase, other phases emerge in even more structured order. Appropriate production technology and modification leads to the formation of tobermorite or xonotlite. It has been noticed that their presence is strictly related to the durability of silicates.

Keywords: silicate, sand-lime products, microstructure, aggregate, compressive strength, basalt

1. Introduction

Selection of a building material for walls often causes problems among investors. Silicate products are well known under different names such as calcium-silicate products or "the white bricks". It is a group of building materials having a high compressive strength. Depending on the purpose, the value of compressive strength varies between 15 to 25 MPa. Silicates may be used to build construction and partition walls of 18–25 cm thickness as well as foundation walls. They are characterized by high resistance to environmental factors as well as to biological and chemical corrosion. Moreover, they are applicable in almost every environment. Silicates can be also used in chemically aggressive environments. In such case, it is always necessary to consult manufacturers before selecting a particular product.

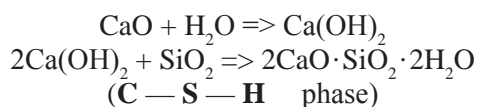
Silicate products belong to the group of safe components which do not have a negative impact on the environment or directly on people. They also present the lowest radioactivity compared to other building materials for construction walls. Not only are silicate products eco-friendly but they could also be cost-effective. Depending on the purpose and amount of the bricks the price range is between 1.20 zł/item to 4.50 zł/item. Undoubtedly, they are user and environment friendly materials. All these above mentioned factors result in the silicates providing a reliable structure and favourable microclimate.

In recent years, much emphasis is placed on sustainable development and environmental performance in civil engineering. Such trend is also noticeable while considering silicate products. Greater focus is currently on the use of additives and admixtures. They improve the properties of silicate products and, therefore, do not show aggression towards the environment. Moreover, silicate products modified with additives, which do not have a negative impact on the environment, may eventually become a recyclable material in the form of aggregates. Widely used as an additive in concrete and calcium-silicate products is basalt aggregate of different granulation (depending on purpose, e.g. road aggregates).

Accordingly, the main aim of this research is to evaluate physical properties of traditional and modified silicate products and to determine their microstructure and its effect on the physical and mechanical properties. In order to perform the necessary research, the traditional silicate products were modified with the basalt aggregate and subjected to comparative analysis. The main evaluation criteria of the examined samples included compressive strength, absorbability and microstructure analysis, in particular the phase structure of selected components.

The manufacturing process of silicate products is analogical to the process of sandstone formation in the earth's crust. Production of silicates is based solely

on natural resources. Silicates are obtained from a mixture of ground quartz sand (around 90% of Si) and slaked lime (around 7% of Ca) with a small amount of water (around 3% of H₂O). The production technology of “the white brick” (silicates) is therefore, an eco-friendly and energy efficient process. Subsequently, the mixture is poured into steel reactors where it is kept for 2 to 4 hours. At this point, the process of lime slaking takes place with the temperature up to app. 60°C. Silica loses its crystal structure which facilitates the subsequent formation of the products. The prepared mixture is placed into the press, in which it is compressed at a pressure between 200 to 300-atm and formed into bricks and blocks of the appropriate size and shape. The most popular products among consumers are silicate blocks with dimensions 250 x 80 x 220, 250 x 120 x 220, 250 x 150 x 220, 250 x 180 x 220 and 250 x 250 x 220 mm. In the final stage, the products are placed in an autoclave and subject to the process of hardening at a temperature of 203°C and at 16-atm pressure. During 6 to 12 hours of autoclaving, chemical reactions that occur between the lime and sand followed by the recrystallisation process of the mixture, improve the compressive strength and durability of the product [1–6]:



2. Methodology of experimental examinations

Currently, many additives and admixtures intended to improve properties of the final product are added to the sand-lime mixture, which is used for the production of silicates. These include i.e.: lithium silicate Li₂Si₅O₁₁, barium aggregate (BaSO₄), technical graphite or various organic compounds and pigments that change the colour of milky-white silicates. It is worth noticing that widely used in civil engineering is also basalt aggregate.

The sand-lime mixture examined in this research was prepared in Zakład Produkcji Silikatów Ludynia (*Silicate Production Plant Ludynia*). Same mixture is used for the production of silicate elements on a commercial scale. The basalt aggregate of a 2–4mm grain size, applied to the sand-lime traditional mixture at the manufacturing stage, has a positive impact on the process occurring during autoclaving of the mentioned components. As a result, a product with improved compressive strength properties is obtained. The main factor determining application of the basalt aggregate into the sand-lime mixture was its density (around 3,2 kg/m³). Traditional and modified silicate products were subject to the following tests: compressive

strength, microstructure and absorbability. The tests have initially used small samples (experimental) of 4 x 4 x 17 cm size and standard samples of 220 x 250 x 180 cm. Compressive strength tests on small samples were performed using a hydraulic press (manufactured by Italian company Tecnotest KC 300 – KS 300 EUR, Fig. 2). Large samples were tested on a standard hydraulic press (Fig. 3). The microstructure analysis (i.e. phase structure) was done on the basis of images made by a scanning electron microscope (FEI Company – Quanta 250 FEG, Fig. 1).



Fig. 1. Scanning Electron Microscope (SEM), microstructure test, Kielce University of Technology



Fig. 2. Hydraulic Press – compressive strength test, Kielce University of Technology

All included photographs present a method of conducting particular tests.



Fig. 3. Compressive strength test of the product modified with basalt aggregate



Fig. 4. Absorption test of the traditional and modified products

3. Results of experiments

Silicate products modified with the basalt aggregate of a 2–4 mm grain size in the amount of 10, 20, 30, 40, 50% respectively, have shown an increase in compressive strength to 47 MPa at a density of 2,2–2,6 kg/m³. Absorbability of such modified products reduced to 9% (16% in traditional products), whilst the phase structure of those products was slightly changed.

Optimal amount of the basalt aggregate in the silicate mixture is 25–40%. Further increase in the amount of the aggregate in the product results in a decrease in compressive strength. A test with samples using 60% of the additive showed the worst results. Compressive strength of such products rapidly decreased to 9–10 MPa. Excessive interference with the standard composition of the silicate product may therefore lead to the deterioration of the compressive strength as well as other physical and mechanical properties.

Due to their properties, products modified with the basalt aggregate may also be used for the foundation and basement walls. Foundation silicate blocks guarantee that compressive strength is not worse than the one in traditional silicates, whilst the products appropriately modified may reach even higher values (over 30 MPa with this kind of application). Furthermore, the modified products meet all the other criteria (i.e., they are completely non-flammable, have minimized absorbability, meet frost resistance standards). An additional advantage of the application of the basalt aggregate in the production of silicates is better protection against noise. Blocks of this type have very good acoustic parameters. Increased weight of calcium silicate products (and thus their density) has a positive impact on improving acoustics in the rooms made of such materials. It additionally improves temperature and humidity conditions in the room. Buildings made of this type of product can be exploited for the studio, fitness studio, or, in case of single-family houses, a backyard workshop with no unnecessary noise.

Images obtained from a scanning electron microscope (SEM) (Fig. 5) show the existence of different phases in the structure of the tested product. Since silicate products are formed in the process of autocalcination (hydrothermal treatment), it is possible to assume the existence of hydrated calcium silicates of ordered or disordered structure. Studies have demonstrated the appearance of the C–S–H phase (Fig. 5) and another phase referred to as the tobermorite phase (Fig. 6) in the traditional silicate product.

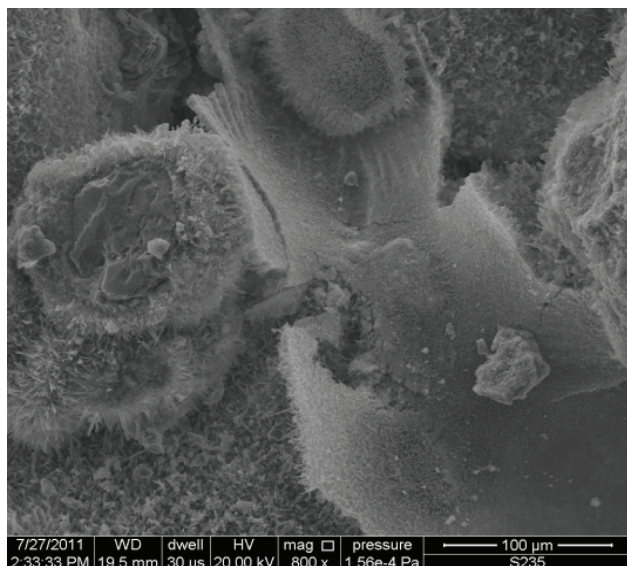


Fig. 5. Phase structure of a traditional silicate product (SiO₂, C-S-H, tobermorite)

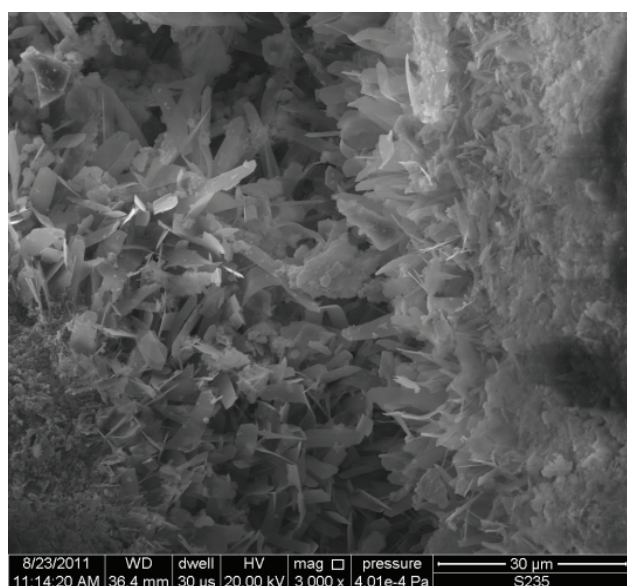


Fig. 6. Phase structure of a traditional silicate product (tobermorite)

Modification of calcium silicate products with the basalt aggregate led to significant improvements in compressive strength of the tested samples. However, it had a less significant impact on the phase structure. Tobermorite, which is often described as the most perfect form of the C–S–H phase, is a hydrated calcium silicate of ordered structure. It usually reveals blade-like shapes in the more or less regular form of hexagons, honeycombs or spherical clusters. In traditional silicates, tobermorite occurs only in a few places and does not constitute the dominant phase. On the other hand, the tobermorite phase occurs predominantly in the modified products. The

scanning microscope allows performing elemental analysis (EDS spectrum) both at any place in the product, as well as in the selected area. Elemental analysis showed the presence of typical silicate elements (Si, O, Ca). The presence of carbon results from the method of the test sample preparation (carbon sputtering).

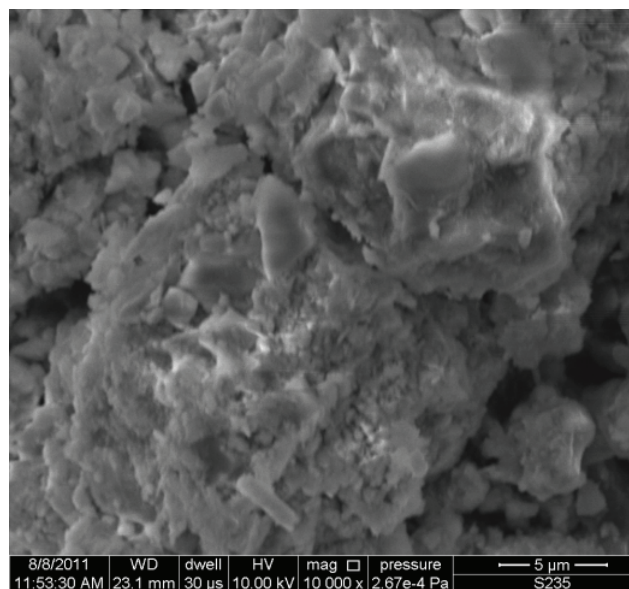


Fig. 7. The microstructure of the modified silicate product

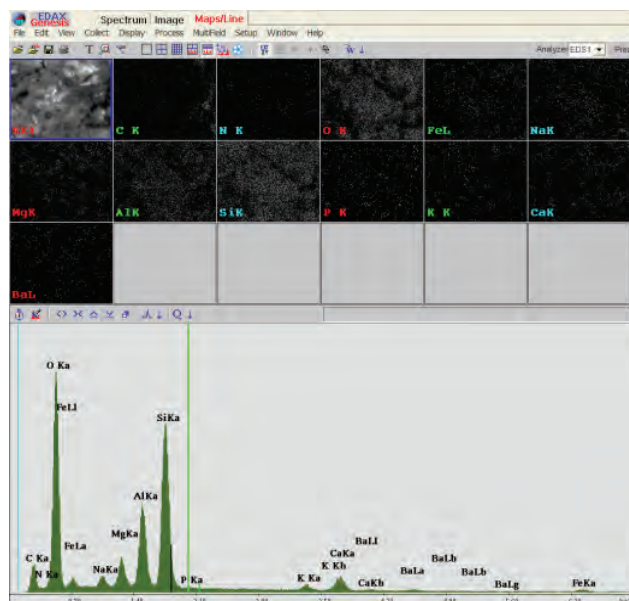


Fig. 8. Analysis in the selected area of the modified silicate product

It is also possible to notice the presence of other elements such as Al, Mg, and Fe, which is related to the method and place of obtaining substrates. However, it was demonstrated that aluminium (Al) has a very good impact on chemical processes in

autoclaving. Synthesis of tobermorite along with aluminium goes much faster (Fig. 9, 10) [7].

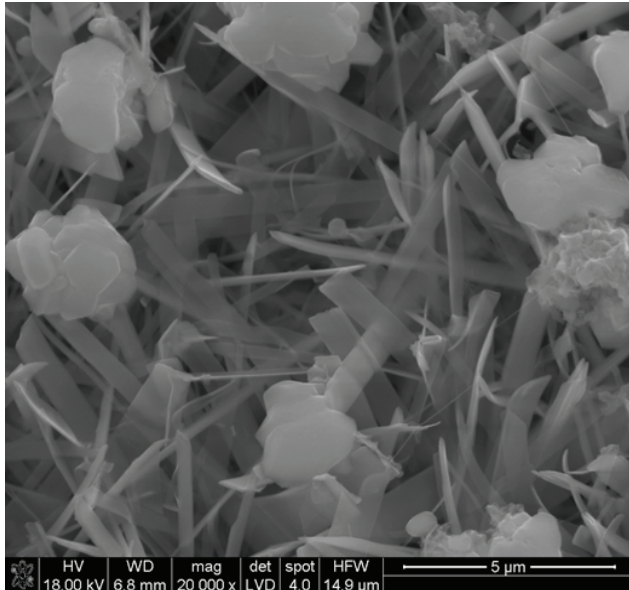


Fig. 9. The microstructure of the modified silicate product (tobermorite)

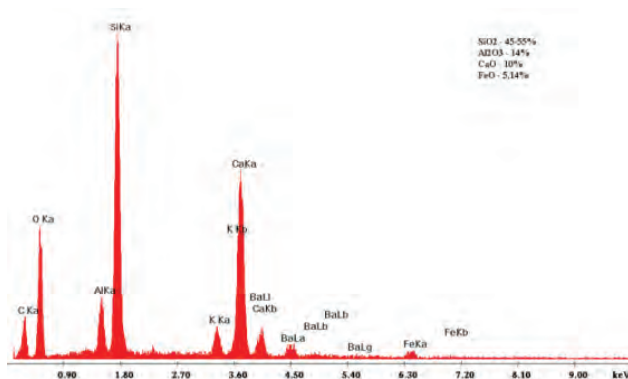


Fig. 10. Elemental analysis at the selected place of the modified silicate product (tobermorite)

4. Conclusions

1. Modification of calcium silicate products with the basalt aggregate nearly tripled their compressive strength.
2. Modification of calcium silicate products with the basalt aggregate resulted in reduction of absorbability from 16% to 9% relatively to the weight of the product.
3. Applying the basalt aggregate to the sand-lime mixture led to an increase in the bulk density of the modified product (2.2–2.6 kg/m³).
4. Excessive interference in the composition of the silicate mixture (60% of basalt aggregate) caused deterioration of physical and mechanical properties of the tested products.

References

- [1] Dachowski R., Stępień A., *Masa do produkcji wyrobów silikatowych o podwyższonej wytrzymałości na ściskanie*. Zgłoszenie patentu P.393518, 2010.
- [2] Dachowski R., Stępień A., *Masa na wyroby silikatowe*. Zgłoszenie patentu P.396499, 2011.
- [3] Dachowski R., Stępień A., *Masa na wyroby silikatowe o podwyższonej wytrzymałości na ściskanie*. Zgłoszenie patentu P.396498, 2011.
- [4] Dachowski R., Stępień A., *The impact of technical graphite on the structure and compressive strength of calcium silicate products*. 9th European Conference of Young Research and Science Workers. TRANSCOM 2011. Žilina 2011, pp. 23–26.
- [5] Dachowski R., Stępień A., *The impact of barium aggregate on the microstructure of sand-lime products*. Advanced Materials Research Vols. 250–253 (2011) pp. 618–621.
- [6] Dachowski R., Stępień A., *Structural modification of sand-lime blocks regarding their physical and mechanical features*. 8th fib International, PhD Symposium in Civil Engineering. Kgs, Lyngby, Denmark, June 20–23, 2010, pp. 413–417.
- [7] Nocuń-Wczelik W., *Struktura i najważniejsze właściwości wybranych uwodnionych krzemianów wapienowych*. CERAMICS 59, 1999.

The research is co-financed by the European Union from European Social Fund (ESF), Project „INVENTION – potential young scientists and knowledge transfer and innovation support to important areas of the economy Świętokrzyskie”, identification number: WND-POKL.08.02.01-26-020/11.

Anna Stępień

Właściwości mikrostrukturalne i użytkowe wyrobów silikatowych modyfikowanych kruszywem bazaltowym

1. Wprowadzenie

Wyroby silikatowe znane są również pod nazwą silikaty czy wyroby wapienno-piaskowe lub „biała cegła”. Należą do szeroko stosowanej grupy materiałów budowlanych nie wykazujących negatywnego wpływu ani na środowisko, ani na człowieka. Można je stosować do wznoszenia ścian: działowych, konstrukcyjnych, a nawet fundamentowych. Odznaczają się najniższą zawartością pierwiastków promieniotwórczych w porównaniu z innymi materiałami budowlanymi przeznaczonymi do wznoszenia ścian budynków. Ciekawe zjawiska występują również w mikrostrukturze tych wyrobów. Jako, że są to wyroby powstające w wyniku obróbki hydrotermalnej (autoklawizacja) w ich mikrostrukturze można zaobserwować istnienie struktur fazowych (C–S–H, tobermoryt). Ta grupa materiałów budowlanych charakteryzuje się wysoką wytrzymałością. W zależności od przeznaczenia wartość wytrzymałości na ściskanie mieści się w granicach 15–25 MPa. Silikaty można stosować do wznoszenia ścian działowych i konstrukcyjnych o gr. 18–25 cm, czy ścian fundamentowych. Z uwagi na fakt, że są to elementy, które odznaczają się wysoką odpornością na działanie czynników atmosferycznych, odpornością na korozję biologiczną i chemiczną, można je stosować praktycznie w każdym środowisku. Silikaty znajdują zastosowanie również w środowiskach agresywnych chemicznie, choć w tym przypadku przy doborze konkretnego wyrobu należy zasięgnąć porady producenta. Wyroby silikatowe to materiał nie tylko ekologiczny, ale także ekonomiczny. Ceny bloczka w zależności od przeznaczenia i ilości wahają się od 1,20 zł/szt. do 4,50 zł/szt.

W ostatnich latach duży nacisk kładzie się na rozwój zrównoważony i ekologiczność w budownictwie. Trend ten nie pominął również wyrobów silikatowych. Większą uwagę poświęca się obecnie stosowaniu dodatków i domieszek, które poprawiając właściwości wyrobów budowlanych na przestrzeni lat nie będą działały ujemnie na środowisko. Duże zastosowanie jako dodatek do betonów i wy-

robów silikatowych znajduje kruszywo bazaltowe o różnym uziarnieniu (w zależności od przeznaczenia np. jako kruszywo drogowe). Ponadto wyroby silikatowe modyfikowane dodatkami nie wykazującymi szkodliwego oddziaływania na środowisko po okresie ich użyteczności mogą stać się materiałem odzyskiwalnym (w postaci kruszywa).

W związku z powyższym, celem badań jest ocena właściwości fizycznych tradycyjnych i modyfikowanych wyrobów silikatowych oraz określenie ich mikrostruktury, a dalej wpływu mikrostruktury na właściwości fizykomechaniczne.

Do przeprowadzenia potrzebnych badań, tradycyjne silikaty zmodyfikowano kruszywem bazaltowym i poddano je analizie porównawczej. Głównym kryterium oceny badanych wyrobów była wytrzymałość, nasiąkliwość oraz analiza mikrostruktury. Proces produkcji wyrobów silikatowych jest powtórzeniem procesu powstawania piaskowca w skorupie ziemskiej. Produkcja silikatów opiera się o surowce naturalne (piasek, wapno, woda). Technologia produkcji „białej cegły” jest więc procesem ekologicznie neutralnym i energooszczędnym. Przygotowaną mieszankę wysypuje się do stalowych reaktorów, gdzie pozostaje od 2 do 4 godzin. Tu następuje proces gaszenia wapna, a wraz z nim wzrost temperatury do poziomu ok. 60°C, w którym krzemionka traci swą krystaliczną strukturę. Następnie mieszanka silikatowa kierowana jest do prasy, w której pod ciśnieniem 200–300 atmosfer formowane są cegły oraz bloki o odpowiednich rozmiarach i kształcie. Największą popularnością wśród konsumentów cieszą się bloczki silikatowe o wymiarach 250 x 80 x 220, 250 x 120 x 220, 250 x 150 x 220, 250 x 180 x 220 oraz 250 x 250 x 220 mm. W końcowej fazie uformowane elementy umieszczane są w autoklawach i poddane procesowi hartowania w temperaturze 203°C pod ciśnieniem 16 atmosfer. W czasie 6–12 godzin autoklawizacji zachodzą reakcje chemiczne między wapnem i piaskiem oraz następuje proces rekrytalizacji mieszanki dzięki czemu wyroby uzyskują dużą wytrzymałość i trwałość.

2. Metodyka badań eksperymentalnych

Do masy silikatowej wprowadza się obecnie wiele dodatków i domieszek, które mają na celu polepszenie określonych właściwości końcowego produktu. Należą do nich m.in.: krzemian litu, kruszywo barytowe, grafit techniczny czy różnego rodzaju związki organiczne i pigmenty mające na celu zmianę barwy mlecznobiałych silikatów. Szerokie zastosowanie znajduje w budownictwie również kruszywo bazaltowe. Bardzo korzystnie wypadają próby modyfikacji wyrobów silikatowych kruszywem bazaltowym. Mieszanka wapienno-piaskowa wykorzystywana w badaniach przygotowywana jest w Zakładach Produkcji Silikatów w Ludyni. Z tej samej mieszanki produkowane są elementy silikatowe na skalę przemysłową. Wprowadzenie na etapie produkcji do tradycyjnej masy silikatowej kruszywa bazaltowego o uziarnieniu 2–4 mm w sposób korzystny wpływa na przebieg procesów zachodzących w czasie autoklawizacji omawianych elementów. W efekcie tego uzyskuje się wyrób o podwyższonych właściwościach wytrzymałościowych. Czynnikiem warunkującym wprowadzenie do masy silikatowej kruszywa bazaltowego był jego ciężar (około 3,2 kg/m³). Odpowiednio przygotowane wyroby poddano badaniom: wytrzymałości, mikrostruktury oraz nasiąkliwości. Badaniom zostały poddane elementy doświadczalne o wymiarach 4 x 4 x 16 cm oraz standardowe silikaty o wym. 220 x 250 x 180 cm. Badanie wytrzymałości na ściskanie małogabarytowych elementów wykonane zostało na prasie hydraulicznej włoskiej firmy Tecnotest KC 300–KS 300 EUR (rys. 2). Wielkogabarytowe wyroby zbadano na standardowej prasie hydraulicznej (rys. 3). Analiza mikrostruktury wykonana została na elektronowym mikroskopie skaningowym Quanta 250 FEG firmy FEI Company (rys. 1).

3. Wyniki badań eksperymentalnych

Wyroby silikatowe modyfikowane kruszywem bazaltowym w ilości odpowiednio: 10, 20, 30, 40, 50 % kruszywa wykazały zwiększenie wytrzymałości na ściskanie do 47 MPa, przy gęstości 2,2–2,6 kg/m³. Nasiąkliwość tak modyfikowanych wyrobów została ograniczona do 9% w stosunku do ich masy (ze standardowych 16%). Struktura fazowa wyrobów uległa nieznacznej zmianie. Optymalny udział kruszywa bazaltowego w masie silikatowej to 25–40 % w stosunku do masy wyrobu. Dalsze zwiększanie udziału kruszywa w wyrobie powoduje pogorszenie ich parametrów użytkowych. Silikaty modyfikowane kruszywem bazaltowym ze względu na swoje właściwości mogą być stosowane również

do wykonywania ścian i murów fundamentowych i piwnicznych. Bloczki fundamentowe posiadają gwarancje wytrzymałości nie mniejszą od tradycyjnych silikatów, a odpowiednio zmodyfikowane osiągają większe wartości (przekraczające 30 MPa), spełniając również wszystkie pozostałe kryteria. Dodatkowym atutem zastosowania kruszywa bazaltowego w produkcji silikatów jest polepszona ochrona przed hałasem. Bloczki tego typu posiadają bardzo dobre parametry akustyczne. Zwiększona masa wyrobów silikatowych (a tym samym gęstość) ma korzystny wpływ na poprawę akustyki pomieszczeń wykonanych z tego rodzaju materiału. Budynki wykonane z tego typu wyrobów można zagospodarować na studio czy warsztat (w przypadku domów jednorodzinnych) bez obawy o uciążliwy hałas. Zwiększona masa wpływa też na polepszenie warunków cieplno-wilgotnościowych w pomieszczeniu. Uzyskane z mikroskopu skaningowego (SEM) zdjęcia (rys. 5) dowodzą istnienia poszczególnych faz w strukturze badanego wyrobu. Jako, że wyroby silikatowe powstają w procesie autoklawizacji można założyć istnienie uwodnionych krzemianów wapniowych o uporządkowanej (tobermoryt, rys. 6) lub nieuporządkowanej strukturze (faza C–S–H, rys. 5). Tobermoryt określony mianem najdoskonalszej postaci fazy C–S–H najczęściej przybiera postać blaszkowatą. W tradycyjnym silikacie tobermoryt występuje miejscami i nie jest fazą dominującą. W modyfikowanym wyrobie jak pokazują zdjęcia skaningowe tobermoryt występuje w przeważającej mierze. Elektronowy mikroskop skaningowy pozwala na wykonanie analizy pierwiastkowej (tzw. widmo EDS) zarówno w dowolnym punkcie wyrobu, jak również w zaznaczonym obszarze. Analiza pierwiastkowa wykazała obecność typowych dla silikatów pierwiastków (Si, O, Ca). Obecność węgla wynika w przeważającej mierze ze sposobu przygotowywania próbki do badań (napylanie węglem). Obecność innych pierwiastków tj. Al, Mg i Fe wynika ze sposobu i miejsca pozyskiwania substratów. Jak udowodniono glin (Al) korzystnie wpływa na przebieg procesów chemicznych w czasie autoklawizacji. Synteza tobermorytu w obecności glinu przebiega zdecydowanie szybciej (rys. 9, 10) [7].

4. Wnioski

1. Modyfikacja wyrobów silikatowych kruszywem bazaltowym doprowadziła do trzykrotnego wzrostu wytrzymałości na ściskanie.
2. Modyfikacja wyrobów silikatowych kruszywem bazaltowym spowodowała ograniczenie nasiąkliwości z 16% na 9% w stosunku do masy wyrobu.

3. Wprowadzenie do masy wapienno piaskowej kruszywa bazaltowego doprowadziło do zwiększenia gęstości objętościowej modyfikowanego wyrobu (2,2–2,6 kg/m³).
4. Nadmierna ingerencja w skład mieszanki silikatowej (60% kruszywa bazaltowego) powoduje pogorszenie właściwości użytkowych badanych wyrobów.

Praca współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Projektu „INWENCJA - Potencjał młodych naukowców oraz transfer wiedzy i innowacji wsparciem dla kluczowych dziedzin świętokrzyskiej gospodarki” o numerze identyfikacyjnym WND-POKL.08.02.01-26-020/1.