

dr inż. Anna Stepień¹⁾

Modyfikacja wyrobów wapienno-piaskowych

The modification of the sand-lime products

DOI: 10.15199/33.2015.12.08

Streszczenie. W artykule przeanalizowano wpływ modyfikacji składu mieszanki wapienno-piaskowej (silikatowej) na właściwości i mikrostrukturę gotowych wyrobów. Badaniom poddano mieszanki modyfikowane: kruszywem bazaltowym, kruszywem barytowym oraz krzemianem i polikrzemianem litu. Analizę skutków modyfikacji dokonano na podstawie wyników badań uzyskanych przy wykorzystaniu termicznej analizy różnicowej (DTA), dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) i elektronicznej mikroskopii skaningowej (SEM), a także oznaczania porowatości.

Słowa kluczowe: silikaty, faza C-S-H, lit, baryt, bazalt.

Abstract. The article analyzes the effect of the composition modification of sand-lime (silicate) mixture on the properties and microstructure of the finished products. The study involved a mixture modified with: basalt aggregate, barite aggregate and lithium silicate and polysilicate. The analysis of the effects of modifications were made based on the test results obtained using differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy, as well as the determination of porosity.

Keywords: sand-lime, C-S-H phase, lithium, barite, basalt.

W dobie, gdzie jednym z najważniejszych kryteriów jest ekologia, poszukuje się trwałych i bezpiecznych dla środowiska materiałów [6]. Przełomowym momentem w rozwoju wyrobów wapienno-piaskowych (silikatów) był 1880 r., gdy w drodze eksperymentów Michaelis wynalazł i opatentował technologię produkcji sztucznego piaskowca. W 1894 r. wyprodukowano na skalę przemysłową pierwsze cegły, a w 1903 r. powstała pierwsza w Polsce fabryka silikatów (Mazurska Wytwórnia Cegły Piaskowo-Wapiennej Sp. z o.o.), zrzeszająca 20 pracowników i wytwarzająca przez 7 miesięcy w roku 2,5 mln cegieł. Kolejne zakłady powstawały sukcesywnie, a do najpopularniejszych należały w Leżajsku (1961), Ludyni (1962), Przysięczynie (1962), Kluczach (1968), Krukach (1972). W latach 70. i 80. XX w. wyroby silikatowe zostały wyparte przez technologię „wielkiej płyty” [39]. Wzmożone zainteresowanie silikatami nastąpiło na przełomie lat 80. i 90. XX w. i powiązane było z powołaniem grupy ECSPA (European Calcium Silicate Producers Association), która stanowi platformę dla ekspertów krajowych w dziedzinie technologii, normalizacji i produkcji. Silikaty nie są nasiąkliwe. Wchłaniają wodę jedynie do 16% w stosunku do masy, podczas gdy na-

siąkliwość innych materiałów budowlanych osiąga nawet 24% [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 35, 36]. Przekonanie, że silikat to wyrób zimny i mokry, jest zatem błędne. Silikaty uznawane są za niepalne (A1) i spełniają najostrzejsze wymagania dotyczące odporności ogniowej (240 REI), a ich wytrzymałość sięga 25 MPa. Dostępne są również silikaty o podwyższonych parametrach izolacyjności akustycznej określane symbolami A ($R_w = 57$ dB) i A PLUS ($R_w = 58$ dB) [36]. Na przestrzeni ostatnich lat modyfikowano masę silikatową różnymi komponentami [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31]. Obok Polaków i Włochów tematyką modyfikacji silikatów zajmują się również Japończycy, Francuzi, Chińczycy, Rosjanie i Koreańczycy [3, 4, 8, 9, 10, 11, 12, 30, 31, 32, 33].

Metoda badań

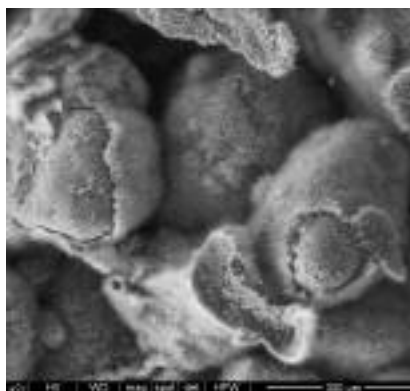
Wykonano badania jednoczynnikowe i dwuczynnikowe próbek wapienno-piaskowych na bazie wybranych modyfikatorów i zgodnie z [7, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 32, 33, 34, 35]. Dobór modyfikatorów ustalono, wykorzystując metodę statystycznej optymalizacji wielokryterialnej i moduł „Wielowymiarowe techniki eksploracyjne” (STATISTICA 10.0). Wyselekcjonowane modyfikatory powinny spełniać kryteria: ekologii, estetyki, ekonomii oraz zrównoważonego rozwoju. Do masy silikatowej wprowadzono: krzemian litu, kruszywo barytowe, kruszywo bazalto-

we. Modyfikacja masy silikatowej polikrzemianem litu, choć korzystnie wpłynęła na poprawę charakterystyk użytkowych wyrobu, wymaga częściowej zmiany procesu technologicznego z racji faktu, iż związek ten jest szybko polaryzujący. Korzystnymi dodatkami okazały się: kruszywo barytowe o uziarnieniu 0 – 2 mm oraz kruszywo bazaltowe o uziarnieniu 2 – 4 mm, natomiast najkorzystniejszą domieszką krzemian litu. W przypadku każdej modyfikowanej serii przygotowano 6 próbek. Próbki o wymiarach 4 x 4 x 16 cm oraz pełne cegły o wymiarach 22 x 25 x 18 cm wykonano w Zakładach Produkcji Silikatów w Ludyni.

Niektóre modyfikatory, choć korzystnie wpływają na wiele właściwości, to jednak gwałtownie hamują procesy chemiczne zachodzące w czasie obróbki hydrotermalnej, powodując uszkodzenie ich mikrostruktury, co w konsekwencji prowadzi do osłabienia trwałości badanego elementu w czasie jego eksploatacji. W badaniach jednoczynnikowych masę silikatową modyfikowano kruszywem w ilości: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60% oraz związkami litu w ilości: 0,5 ÷ 10%. W badaniach dwuczynnikowych ilość dodatku wynosiła 5 ÷ 30%, a domieszki 0,5 ÷ 5% (w stosunku do masy wyrobu).

W celu określenia mikrostruktur tradycyjnych (fotografia 1) i modyfikowanych wyrobów silikatowych wykorzystano analizę próbek za pomocą

¹⁾ Politechnika Świętokrzyska, Wydział Budownictwa i Architektury; e-mail: ana_stepien@wp.pl



Fot. 1. Obraz budowy wewnętrznej wyrobu
Photo 1. Picture of the internal microstructure of the sand-lime product

elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM), termiczną analizę różnicową (DTA), rentgenografię strukturalną (XRD) oraz porozymetrię ręciową. Wnikliwą interpretację mikrostruktury wykonano na podstawie elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM), z użyciem mikroskopu Quanta 250 FEG wyprodukowanego przez firmę FEI Company (PŚk), IROL 5400 z analizatorem EDS (AGH, Kraków) oraz w CLOR w Warszawie [1, 2, 5, 8].

Masa wapienno-piaskowa, która stanowiła bazę do modyfikacji wyrobów, składała się z piasku o uziarnieniu $0 \div 2$ mm, wapna w ilości 10% oraz wody w ilości $7 \div 9\%$ w stosunku do masy wyrobu.

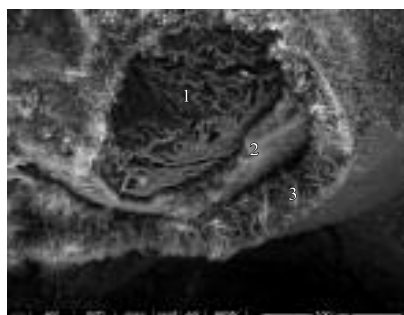
Wyniki badań

Na podstawie badań ustalono średnią wartość wytrzymałości wyrobu tradycyjnego na poziomie 20,51 MPa. Z uwagi na fakt powstawania wyrobów silikatowych w procesie autoklawizacji można spodziewać się zmian w mikrostrukturze modyfikowanego materiału. W tradycyjnych wyrobach powstają w warunkach hydrotermalnych uwodnione krzemiany wapniowe o różnym stopniu krystaliczności, uporządkowania struktury i różnych odległościach międzypłaszczyznowych. Wyroby te podczas modyfikacji odznaczają się równym stosunkiem C/S, co przekłada się na obecność faz: C-S-H, tobermorytu (fotografia 2) i ksonotlitu. Faza C-S-H charakteryzuje się amorficznością, co daje jej dużą powierzchnię właściwą. W miarę wzrostu temperatury i porządkowania struktury fazy przekształcają się. Fazy, którym sprzyja obecność glinu [1, 5, 6, 7], powstają

w porach, gdzie zachodzi konieczność zmian z uwagi na malejącą przestrzeń (rysunek 1). Stopień uporządkowania struktury zależy od warunków przygotowania wyrobu oraz syntezy i może się zmieniać od amorficznej po krystaliczną.

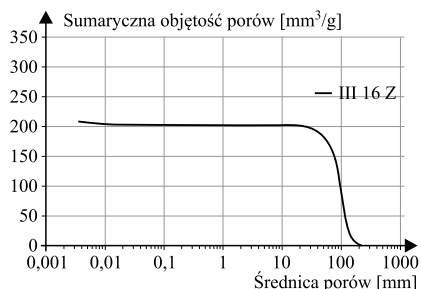
Fazy występują z różną częstotliwością, a ich obecność utożsamiana jest z dużą wartością wytrzymałości. CaO-SiO₂-H₂O – uwodnione krzemiany wapnia powstają w wyniku reakcji krzemianów wapniowych z wodą. Tobermoryt (fotografie 3, 4) odznacza się strukturą uporządkowaną, co przekłada się na porządkowanie struktury powierzchni właściwej, która diametralnie maleje. Najmniejszą powierzchnią właściwą odznacza się ksonotlit. Badania wykazały, że obecność ksonotlitu wpływa na zmniejszenie liczby makroporów, a tym samym wzrost wytrzymałości nawet do 50 MPa.

Na rysunku 2 przedstawiono widmo EDS tradycyjnego wyrobu. Badanie XRD wykazało obecność minerałów, tj.: kwarcu, kalcytu, aragonitu, rutylu, które różnią się twardością i układem krystalograficznym.



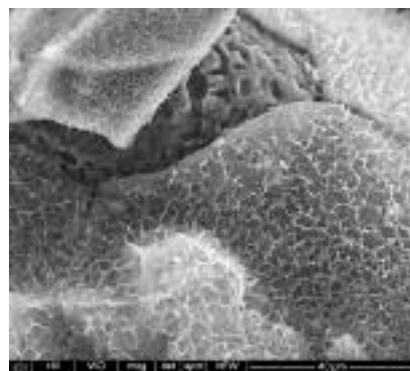
Fot. 2. Obraz mikrostruktury tradycyjnego wyrobu silikatowego: 1 – SiO₂; 2 – faza C-S-H; 3 – tobermoryt

Photo 2. The image of the microstructure of the sand-lime product: 1 – SiO₂; 2 – C-S-H phase; 3 – tobermorite



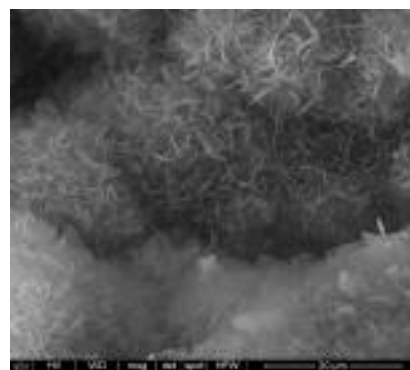
Rys. 1. Średnica porów i ich sumaryczna objętość w tradycyjnym wyrobie silikatowym

Fig. 1. Diameter and total volume of pores in traditional silicate product



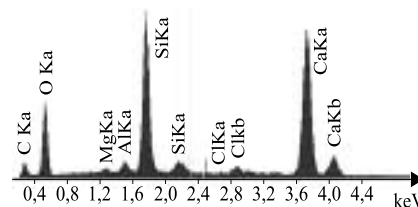
Fot. 3. Mikrostruktura modyfikowanego wyrobu silikatowego

Photo 3. The microstructure of the modified silicate product



Fot. 4. Tobermorite i faza C-S-H

Photo 4. Tobermorite, C-S-H phase



Rys. 2. Widmo EDS wyrobu wapienno-piaskowego

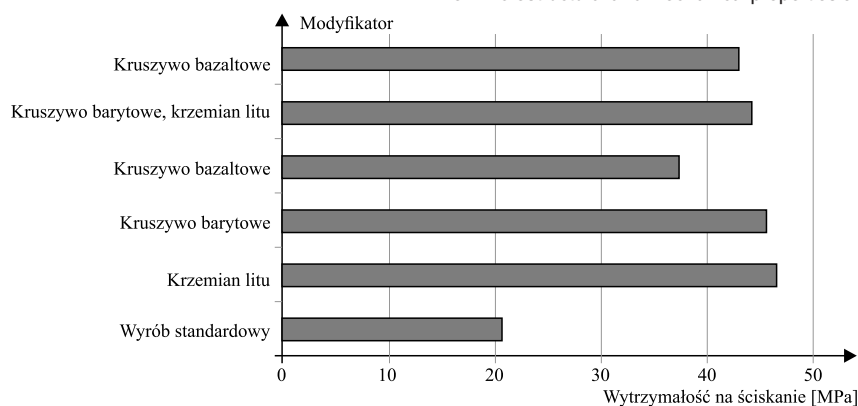
Fig. 2. EDS spectrum of the sand-lime product

Wnioski

Zastosowanie modyfikatorów (szczególnie litu) ograniczyło występowanie wolnych przestrzeni w wyrobach (z uwagi na przebudowę faz występujących w mikrostrukturze wyrobów autoklawizowanych). Wytrzymałość wyrobów zmienia się wraz ze zmianą wielkości, ilości i częstotliwości występowania makro- i mikroporów. Ilość mikro- i makroporów w tradycyjnych wyrobach silikatowych jest równomierna, o czym świadczy rysunek 1. Zaobserwowano większe zagęszczenie porów o średnicy $0,1 \div 10$ μm. Największy udział w mikrostrukturze modyfikowanego wyrobu mają pory o średnicy

10 ÷ 200 µm. Badanie struktury porowatej wyrobów silikatowych modyfikowanych kruszywem barytowym spowodowało wzrost ilości porów o średnicy 0,008 ÷ 0,2 µm.

Modyfikacja masy silikatowej kruszywem barytowym i kruszywem bazaltowym doprowadziła do ograniczenia nasiąkliwości oraz absorpcji wody badanych wyrobów do 12% w stosunku do ich masy. Wartość gęstości objętościowej wzrosła w przypadku modyfikacji masy silikatowej kruszywami ciężkimi, tj. kruszywem barytowym i bazaltowym (wyroby te stanowią jednocześnie bardzo dobre bariery przed promieniowaniem rentgenowskim). Wskazane jest, by wartość gęstości objętościowej mieściła się w tym przypadku w przedziale 1,90 ÷ 2,10 kg/dm³, a wartość wytrzymałości na ściskanie w przedziale 25 ÷ 50 MPa (rysunek 3).



Rys. 3. Zależność wytrzymałości na ściskanie wyrobu wapienno-piaskowego od modyfikatora

Fig. 3. Compressive strength of sand-lime products dependence of modifier

Modyfikacja składu masy silikatowej kruszywem barytowym, krzemianem litu oraz kruszywem bazaltowym przyniosła zadowalające efekty. Ze względów praktycznych wartość dla danego rozwiązania powinna być większa od wartości wyrobów tradycyjnych, natomiast maksymalna przekraczać optymalną wartość aproksymowaną.

Literatura

- [1] Kurdowski W. Chemia cementu i betonu, Wyd. Polski Cement, PWN, Warszawa (2010).
 [2] Kurdowski W. Faza C-S-H, stan zagadnienia. Cz. 2, Cement Wapno Beton, Stowarzyszenie Producentów Cementu, 2008, R. 13/75, nr 5, s. 258 – 268.
 [3] Malhotra S. K., Tehri S. P.: Development of bricks from granulated blast furnace slag. Construction and Building Materials, Vol. 10, Nr 3, pp. 191 – 192, 1996.

[4] Pytel Z., Małolepszy J.: Wykorzystanie błota pochromowego w produkcji wyrobów wapienno-piaskowych. Materiały Budowlane 1990, nr 6, s. 14 – 15.

[5] Nocuń-Wczelik W. Struktura i najważniejsze właściwości wybranych uwodnionych krzemianów wap. CERAMICS 1999, POLISH CERAMICS BULLETIN 21, ISSN 0860-3340.

[6] Parker P. World Outlook for All Silica. Brick and Shapes Excluding Semi-Silica. The 2006 – 2011, INSEAD (Singapore and Fontainebleau, France) ICON Group Intern. Inc. 2005.

[7] Pędzich Z., Trybalska B. i inni, Zastosowanie porozym. ręciowej do określenia porowatości odlewów kompozyt. Komisja Budowy Maszyn PAN-Oddz. w Poznaniu, Arch. Technol. Maszyn i Automatyk. Vol. 26 nr 1, 2006.

[8] Stępień A., The impact of barium sulfate on the microstructural and mechanical properties of autoclaved silicate products. http://leidykla.vgtu.lt/conferences/ENVIRO_2014/Abstracts/1/055.html

[9] Stępień A. Influence of lithium silicate on microstructural and mechanical properties of

[16] PN-EN 771-2 Wymagania dotyczące elem. murowych. Część 2: Elementy murowe silikatowe.

[17] PN-EN 772-1:2011 Metody badań elementów murowych. Część 1: Określenie wytrzymałości na ściskanie.

[18] PN-EN 772-10 Określenie wilgotności elementów silikatowych i elementów z autoklawizowanego betonu komórkowego.

[19] PN-EN 772-11 Metody badań elementów murowych.

[20] PN-EN 772-13:2001 Metody badań elementów murowych.

[21] PN-EN 772-9 Określenie objętości brutto, objętości netto i udziału procentowego drążenia elementów murowych ceramicznych.

[22] PN-EN-1290-4 Badania betonu-Część 4: Wytrzymałość na ściskanie. Wymagania dla maszyn.

[23] Stępień A., Dachowski R. Impact of lithium silicate as an additive to the mass of silicate products (PL 216588).

[24] Stępień A., Dachowski R. Impact of barite aggregate as an additive to the mass of silicate products, (PL 216687).

[25] Dachowski R., Stępień A. Impact of technical graphite as an additive to the mass of silicate prod. (PL 217354).

[26] Stępień A., Dachowski R. Mass of silicate products. P. 396499.

[27] Dachowski R., Stępień A. Mass of silicate products with high compressive strength features. P. 396498.

[28] Dachowski R., Stępień A. Mass for the production of products with high compressive strength features. P393518.

[29] Dachowski R., Stępień A. Method and research to determine acoustic insulation of building elements and calcium silicate and concrete materials in particular. PL205358.

[30] Dachowski R., Jasinska I., Stępień A., Application of foamed glass granulate and the lithium polysilicate as additives in the mass of the silicate products. Patent acc. to the appl. for a pat. P. 40796.

[31] Welmatov O. A. Sposób optymalizacji technologicznego procesu izgotovleina silikatowego kircicza. RU 2306290.2006.

[32] Witthohn M., Wittenborn, DE, Klemm R., Chemnitz, DE. Proces zwiększania pojemności cieplnej cegieł wapienno-silikatowych oraz cegła z materiału wapienno-silikatowego, PL/EP 1752509

[33] JP 2001220209 Building material and method of producing the same and construction process.

[34] Dyczek J., Janiec, A. Charakterystyka wollastonitu otrzymanego z ksonotlitu i tobermorytu. Polskie Tow. Ceram. 2008. (Polski Biuletyn Ceramiczny/Polskie Tow. Ceram.), PAN, Oddz. w Krakowie. Ceramika, ISSN 0860-3340, v. 103/2.

[35] Mucha Ł. Wpływ dodatków mineralnych na właściwości fizykomechaniczne wyrobów silikatowych, Praca mgr, 2010.

[36] GRUPA SILIKATY & Silca (materiały informacyjne).

Przyjęto do druku: 12.10.2015 r.