

IMPACT OF BASALT AGGREGATE ON POROSITY AND STRENGTH OF SILICATE PRODUCTS

Abstract

This paper presents the key features of calcium silicate products modified by basalt aggregate. The special focus is on porosity and compressive strength of the products discussed. From a practical point of view, these features are particularly important in building materials technology. The primary objective of the conducted research is to identify and analyze the porous structure of traditional and modified products as well as to determine an impact of the basalt aggregate on their compressive strength.

Keywords: silicate, mercury porosimetry, porosity, strength, basalt

1. Introduction

Silicate products are a completely natural building material consisting of sand, lime and water, so they are environment-friendly. Silicate products are characterized by their high strength. Furthermore, they show high resistance to weather conditions, to the process of biological corrosion and owing to their ability to accumulate heat and humidity, silicates have good properties for regulation of interior heat and humidity conditions.

Their unquestionable advantage is also a large mass, which gives them a high acoustic insulation which is of major importance in modern times. They are widely used in many European countries as well as on other continents, though to a smaller degree [1, 2].

The analysis of various filling materials in respect of suitability pointed out to basalt aggregate as the most suitable. Basalt is characterized by high density of 2700 to 3200 kg/m³, which can considerably improve the physical and mechanical properties of a product as well as its acoustic properties [4].

Though widely used, sand-lime products are still scarcely known from a scientific point of view. Knowledge of structural and textural properties of silicate products (i.e. their specific surface area and volume and size of pores) is of key importance in many processes, especially those connected with catalysis and adsorption and in testing physical and mechanical

properties. While scientists succeeded in casting some light on such features of silicate products such as: strength, absorbability and absorption, investigations related to adsorption still are open to many questions. Adsorption is the process causing accumulation of molecules on the surface in a condensed form [5] (of a solid i.e. silicate). The adsorbed substance is called an adsorbate and the substance on which this process occurs is called an adsorbent or substrate [3] (silicate is an adsorbent). An adsorbent's active surface consists also of various pores and ducts. Depending on the degree of adsorbent's fragmentation, its specific surface area enlarges.

Widely-used adsorbents include inter alia different kinds of prepared activated charcoal.

Apart from adsorption [i.e. concentration of adsorbent on a surface], there is a simultaneous occurrence of absorption [i.e. the smooth assimilation of an adsorbate by a silicate product]. The process of adsorption and absorption is generally called sorption [6, 7]. Large specific surface area, porosity and the size of pores are some of the factors influencing adsorbents' sorbed capacity. In order to specify the textural properties of solids, the most-frequently used methods are based on the measurement of the amount of adsorbed adsorbate on the surface of the tested material. The obtained data makes it possible to calculate the specific surface area and porosity of

the analysed product. Silicates are porous materials, therefore they were examined by means of mercury porosimetry. This method enables measurement of volume, distribution and size of macro and mezo pores of solids. It uses one of mercury characteristics that is the non-wetting of surfaces of the most solids, thanks to which mercury under lowered pressure does not automatically penetrate into the pores. When pressure is increased, mercury intrudes into the sample's pores. Knowing the amount of mercury loaded into the pores under given pressure, we can determine the volume and size of pores [8].

2. Methodology of experimental examinations

Tests were conducted in accordance with the previously-assumed methods. Experiments concerned traditional silicate products as well as the products modified by basalt aggregate of a specific fraction and size. Three kinds of tests were made. They contributed to the knowledge and systematization both of structure and texture of traditional (standard) and modified sand-lime products. The content of basalt aggregate of a given fraction (2-4 mm) in the modified elements was: 10, 20 and 30% of an addition in proportion to the product mass, respectively.

The following tests were made:

- strength of modified silicate products,
- absorption caused by capillary rising,
- mercury porosimetry.

The tests results were compared with the results of traditional sand-lime products.

The strength test was performed on traditional and modified silicate elements, the size of 180 x 250 x 220 mm.



Fig. 1. Absorption of traditional (B) and modified (A) silicate products

Sand-lime products underwent tests that aimed to determine their water absorption. Absorption is a smooth assimilation of an adsorbate (here: water) by the entire mass of a silicate product, through capillary rising. Tests concerned traditional and modified silicate products. The process of water absorption through capillary rising by the sample consisted in submerging face sides (220 x 250 mm) of the analysed elements in water at a given depth [(in millimeters)] and for a given time (Fig. 1). The test was conducted in accordance with the standard PN-EN 772-11 [10].

The method of mercury porosimetry enables determining the size of pores which minimal radius depends on maximal pressure achieved during a measurement. Samples of 4 x 4 x 2 cm were used. The pore volume of the tested silicate product is determined on the basis of the known amount of mercury intruded into the pores as a result of the applied pressure. This amount is specified by the capacity method. It was done by measuring changes in capacity of the condenser whose covers include an outer, motionless electrode (put on a dilatometer) and the moveable mercury column in a calibrated dilatometer pipe. The length of the mercury column decreases proportionally to the pressure increase. It is due to the compressibility of mercury and its intrusion into the pores of the tested material. Knowledge of the relationship between the current pressure and the compressibility of mercury makes possible to determine the amount of mercury which penetrated the material pores, and consequently the volume of these pores [8].

Every porous material, including silicates, can be characterized by basic parameters which describe its structure. For determining the porous structure of a solid body these include:

- a) average radius of pores R . It's an average pore radius for a given porous material. Therefore we can state that we face a certain distribution of pore sizes with respect to the radius R . It is denoted in literature as PSD (Pore Size Distribution);
- b) specific surface area S of a solid body. It is equal to the total sum of external surface (S_e) and internal surface (S_i). The external surface corresponds to geometric surface area of porous grains per gram of adsorbent. It is reversely proportional to the grain size. Pore walls form the internal surface area. According to definition, pores have to be open. Thus the S_i value does not concern the area of closed pores.

Generally, the S_i value considerably exceeds the S_e value. The larger specific surface area S the smaller values of pore radii R . Large specific surface area ($S > 500 \text{ m}^2/\text{g}$) indicates the existence of narrow pores. The small specific surface area ($S < 10 \text{ m}^2/\text{g}$) is characteristic of macroporous solids;

- c) total pore volume V_p which corresponds to the volume of liquid adsorbate that fills in pores contained in a unit of sorbent mass [11].

During performance of mercury porosimetry it is also necessary to determine three values. These are: the bulk and apparent density and percentage share of pores in the tested element.

3. Results of experiments

Compression of the tested elements is shown in the photographs below.

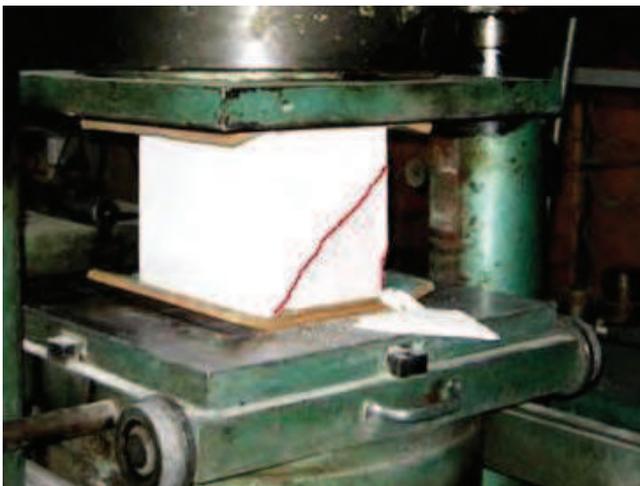


Fig. 2. Strength test of a traditional silicate product



Fig. 3. Strength test of a modified silicate product

The test showed increased strength of modified silicates. The analysis results are shown on the below chart.

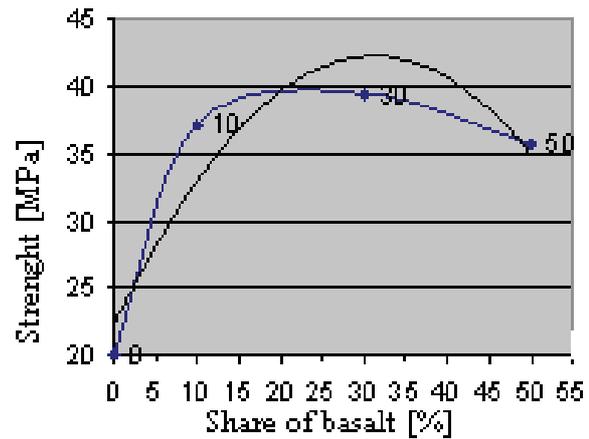


Fig. 4. Dependency of compression strength on the percentage share of aggregate

Figure 4 shows a chart of dependency of the silicate strength on its composition. The strength of a traditional product was about 20 MPa, while silicates modified by basalt aggregate gained far greater compression strength. The application of basalt aggregate of high density increased the density of modified elements. Consequently, increased their compressive strength. The strength optimum ranges from 25 to 35% of the share of aggregate in proportion to the product mass. However, a further increase in the share leads to the decrease in strength. An excessive interference in the sand-lime product structure may also lead to the worsening of other physical and mechanical characteristics.

The presently-applied classification of pores (micro-, mezo- and macro pores) is based on the different adsorptive and capillary reactions IUPAC classifies pores according to their size in the following way:

- micro pores $d_p < 2 \text{ nm}$,
- mezo pores $2 \text{ nm} \leq d_p \leq 50 \text{ nm}$,
- macro pores $d_p > 50 \text{ nm}$ [12].

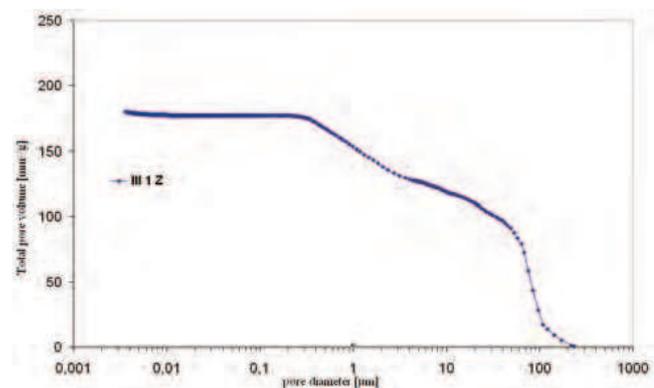


Fig. 5. Dependency of the volume of pores on their diameter in a traditional silicate

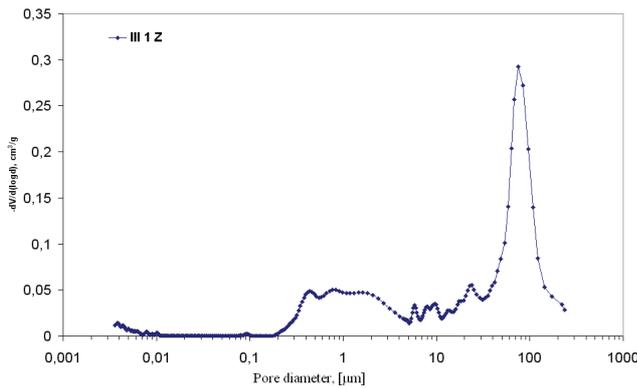


Fig. 6. Distribution of pore volume in a traditional silicate

The charts below (Figures 5 and 6) present dependencies between the diameter of pores and their volume in traditional sand-lime products. The below curves shows, that the smaller diameter of pores in a product, the larger their total volume. The volume of mezo pores is even in a given range (2-50 nm) and has the form of a straight line; while the macro pores are distributed in a more varied and non-uniform way.

Figures 7 and 8 present dependencies between the diameter of pores and their volume in modified sand-lime products.

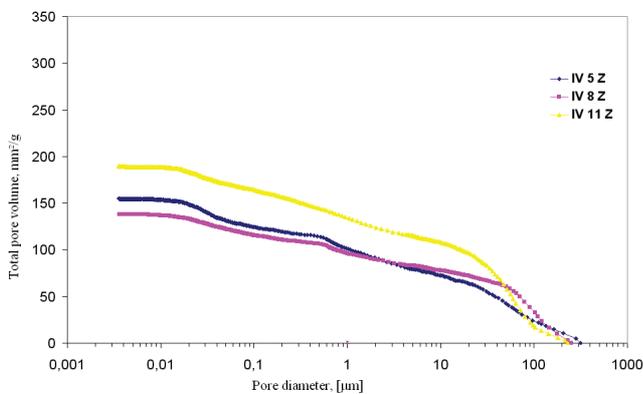


Fig. 7. Dependency of the volume of pores on their diameter in a modified silicate

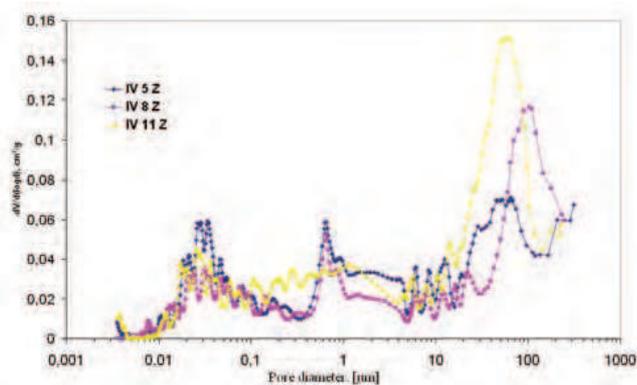


Fig. 8. Distribution of pore volume in a modified silicate

Figure 7 shows dependency between the volume of pores and their diameter in products modified by basalt aggregate. The blue curve (IV 5 Z) indicates a product with 10% of aggregate, the yellow curve (IV 11 Z) shows a product with 30% of aggregate, and the pink curve (IV 8 Z) symbolizes a product with 50% of basalt aggregate. Traditional silicate products consist of sand and lime with a small amount of water. The insertion of bigger grain-size aggregate into a product resulted in formation of additional pores of different diameters. In mercury porosimetry the best result was obtained by the product with 10% of basalt aggregate. Curve IV 5 Z has the smoothest distribution. The charts show that the occurrence both of mezo and macro pores is similar. However, the comparison of the results of mercury porosimetry with the strength test of the product of the identical content of basalt aggregate gave less optimistic results. The silicate product with 30% of aggregate turned out poorly though it is characterized by the best compression strength. The chart showing the pore distribution is, in this case, uneven and abrupt. The content of macro pores considerably exceeds the content of mezo pores in the tested product. Curve IV 8 Z contains the smallest total volume of mezo pores of the smallest diameter that occurs here while the distribution and volume of macro pores approximates curve IV 5 Z.

Summarizing of the above facts we may state that: indicates curve IV 5 Z as the best. The blue curve (IV 5 Z) shows the least anomalies and runs in the smoothest way in relation to the remaining two. For the purpose of better understanding of the obtained dependencies it's necessary to conduct an additional test on the Scanning Electron Microscope (SEM).

Data obtained as a result of the test related to absorption caused by capillary rising of silicate products showed the following dependencies.

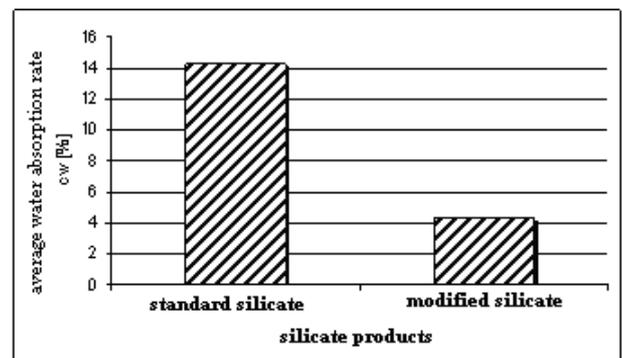


Fig. 9. Difference in water absorption in traditional and modified silicate products

The above chart presents water absorption ability by two types of the tested elements. Each material is characterized by a specific absorbability and humidity. Due to its microporous (microcapillary) structure, the silicate brick absorbs water very quickly, but it stops after a maximum saturation of 16%. Such water rising does not lower other properties of the silicate. The present tests aim at improving physical and mechanical properties of this type of products. The experiment has shown that traditional (standard) silicates are characterized by the considerably greater water absorption than their modified equivalents (Fig. 9). Thus, in the tested products, the change in material structure contributed to considerable percentage decrease in water absorption with the simultaneous increase in strength. Summarizing it up we may state, that standard silicates have been entirely moistened by water through capillary rising while modified products have been damped a little above the half of their height (where $h=17$ cm per 22 cm of the product height).

4. Conclusions

1. The change in the structure of silicate products modified by basalt aggregate improved compression strength of the products.
2. The application of an addition in the form of basalt aggregate of high density led to the increase in density of the product itself.
3. The increase in density of the product modified by basalt aggregate reduced absorbability caused by capillary rising of the new silicate product.
4. The introduction of bigger grain-size basalt aggregate into the sand-lime product caused formation of additional pores of different diameters. Consequently that brought about a change in the structure and texture of the modified product.
5. It has been proved that the increase in density of a traditional product modified by appropriate aggregate may lead to improvement of some assumed physical and mechanical properties, without changing the element's volume.
6. The introduction of 30% content of basalt aggregate into the sand-lime product proportionally to the product mass caused the increase in compression strength of the silicate product.
7. The most optimal distribution of pores manifests itself at 10% content of aggregate in the product.

References

- [1] Parker Philip M., Lilly E., *The 2006-2011 World Outlook for All Silica*. Brick and Shapes Excluding Semi-Silica. INSEAD (Singapore and Fontainebleau, France) ICON Group International, Inc. 2005.
- [2] Dachowski R., Linczowski C., *Comparison of the Most Popular Wall Building Materials Used in Detached Houses*. Przemiana. Kielce, 1998.
- [3] Stypuła B., Adsorption – *Process Occurring on the Surface of Condensed Bodies*. Laboratory tests, Akademia Górniczo-Hutnicza in Cracow.
- [4] Dachowski R., Stępień A., *Examination of Physical Characteristics of the Modified Sand-Lime Products*. Transcom 2009, pp. 35-38, Slovak Republic.
- [5] Oscik J., Adsorption, PWN Warsaw, 1979.
- [6] Atkins P.W., *Basics of Physical Chemistry*, PWN, Warsaw 2001.
- [7] Pigoń K., Ruziewicz Z., *Physical Chemistry*, PWN, Warsaw 1980.
- [8] *Porous Structure of Solids – Mercury Porosimetry*, Industrial Laboratory of Chemical Technology, Politechnika Wroclawska.
- [9] Imielińska K., Wojtyra R., *Impact of Water Absorption on Properties of Vinyl Ester Laminates Strengthened by Aramid and Glass Fibre*. COMPOSITES 3 (2003) 7.
- [10] PN-EN 772-11 *Methods of Wall Elements Testing*.
- [11] Szymański E., *Laboratory Tests in Physical Chemistry - Measuring Equipment*, UMCS Lublin, 1991.
- [12] Maresz K., *Occurrence and Characteristics of New Mezo-porous Proton Catalysts and their Application in Esterification Reaction*. Ph.D. thesis, Institute of Chemical Engineering of Polish Academy of Sciences in Gliwice.

Anna Stępień

Wpływ kruszywa bazaltowego na porowatość i wytrzymałość wyrobów silikatowych

1. Wprowadzenie

Wyroby silikatowe są całkowicie naturalnym materiałem budowlanym, składającym się z piasku, wapna i wody, są więc przyjazne dla środowiska naturalnego. Cechą charakterystyczną silikatów jest ich znaczna wytrzymałość. Ponadto odznaczają się wysoką odpornością na działanie czynników atmosferycznych, odpornością na proces korozji biologicznej, a dzięki zdolności do akumulacji ciepła i wilgoci silikaty posiadają bardzo dobre właściwości do regulacji warunków ciepłno-wilgotnościowych w pomieszczeniu.

Ich niewątpliwą zaletą jest również duża masa, która sprawia, że cechują się wysoką izolacyjnością akustyczną, co ma niebagatelne znaczenie w dzisiejszych czasach. Na szeroką skalę stosuje się je w wielu krajach europejskich, jak również na pozostałych kontynentach, choć w mniejszym stopniu [1, 2].

Analiza różnorodnych wypełniaczy, przeprowadzona w celu dobrania najbardziej odpowiedniego, wskazała na kruszywo bazaltowe.

Wyroby wapienno-piaskowe choć tak powszechnie stosowane z naukowego punktu widzenia są jednak wciąż mało znane. Znajomość właściwości strukturalnych (tj. powierzchni właściwej oraz objętości i rozmiaru porów) wyrobów silikatowych, ma kluczowe znaczenie w wielu procesach, szczególnie związanych z katalizą i adsorpcją, jak również przy badaniu właściwości fizyko-mechanicznych. O ile naukowcom udało się rzucić nieco światła na takie cechy wyrobów silikatowych jak: wytrzymałość na ściskanie, nasiąkliwość i absorpcja, o tyle badania nad adsorpcją wciąż pozostawiają szereg pytań. Adsorpcja to proces powodujący nagromadzenie się cząstek na powierzchni fazy skondensowanej [5] (ciała stałego, czyli silikatu). Substancję, która ulega adsorpcji nazywana jest adsorbentem, a substancja na której ten proces zachodzi – adsorbentem lub podłożem [3] (adsorbentem jest silikat). Powierzchnię czynną adsorbentu tworzą również różne pory i kanaliki. Zależnie od stopnia rozdrobnienia adsorbentu zwiększa się jego powierzchnia właściwa. Do często stosowanych adsorbentów należą między in-

nymi różne gatunki specjalnie preparowanego węgla aktywnego.

Obok adsorpcji, polegającej na powierzchniowym zagęszczaniu adsorbentu, występuje równoległe zjawisko absorpcji, które polega na równomiernym pochłanianiu adsorbentu przez wyrób silikatowy. Zjawisko adsorpcji i absorpcji nazwano ogólnie sorpcją [6, 7]. Duża powierzchnia właściwa, porowatość oraz rozmiar porów są jednymi z czynników wpływających na zdolność sorpcyjną adsorbentów. W celu określenia właściwości teksturalnych ciał stałych stosowane są najczęściej metody polegające na pomiarze ilości adsorbentu zaadsorbowanego na powierzchni badanego materiału. Na podstawie otrzymanych danych możliwe jest obliczenie powierzchni właściwej i porowatości wyrobu poddanego analizie. Silikaty to materiały porowate, dlatego też zostały poddane doświadczeniom z zastosowaniem porozymetrii rtęciowej. Wykorzystuje się w niej jedną z cech rtęci, jaką jest brak zwilżalności powierzchni większości ciał stałych. Zwiększenie ciśnienia powoduje „wepchnięcie” rtęci do wnętrza porów. Znając ilość rtęci wtłoczonej pod danym ciśnieniem do wnętrza porów możliwe jest określenie objętości porów oraz ich rozmiarów [8].

2. Metodyka badań eksperymentalnych

Badania wykonano według wcześniej przyjętej metodyki i w oparciu o normę PN-EN 772-11. Doświadczeniom poddano tradycyjne wyroby silikatowe, jak również te modyfikowane kruszywem bazaltowym o określonej frakcji i wymiarach. Wykonano trzy rodzaje badań, które pomogły w poznaniu i usystematyzowaniu zarówno struktury, jak i tekstury wyrobów wapienno-piaskowych tradycyjnych oraz modyfikowanych. Zawartość kruszywa bazaltowego o określonej frakcji (2-4 mm) w modyfikowanych elementach wynosiła odpowiednio 10, 20 i 30% dodatku w stosunku do masy wyrobu.

Wykonano następujące badania:

- wytrzymałość modyfikowanych wyrobów silikatowych,
- absorpcję spowodowaną podciąganiem kapilarnym,
- porozymetrię rtęciową.

Uzyskane w wyniku doświadczeń dane zestawiono z wynikami tradycyjnych wyrobów wapienno-piaskowych.

3. Wyniki badań eksperymentalnych

Rysunek 4 przedstawia wykres zależności wytrzymałości silikatu w odniesieniu do jego składu. Wytrzymałość tradycyjnego wyrobu wyniosła około 20 MPa, podczas gdy silikaty modyfikowane kruszywem bazaltowym uzyskały znacznie większą wytrzymałość na ściskanie. Zastosowanie kruszywa bazaltowego o dużej gęstości doprowadziło do zwiększenia gęstości elementów modyfikowanych, a tym samym do podniesienia ich wytrzymałości na ściskanie. Optimum wytrzymałościowe znajduje się w przedziale 25-35% udziału kruszywa w stosunku do masy wyrobu. Dalsze zwiększanie udziału tego rodzaju kruszywa w wyrobie powoduje jednak spadek wytrzymałości. Nadmierna ingerencja w strukturę wyrobu wapienno-piaskowego może doprowadzić również do pogorszenia się innych cech fizyko-mechanicznych tych elementów.

Obecnie stosowana klasyfikacja porów (mikropory, mezopory i makropory) oparta jest na różnicy zachodzących w nich zjawisk adsorpcyjnych i kapilarnych. Pory klasyfikowane są przez IUPAC ze względu na ich rozmiar.

Wykresy (rys. 5 i 6) przedstawiają zależności między średnicą porów a ich objętością w tradycyjnych wyrobach wapienno-piaskowych. Z poniższych krzy-

wych można odczytać, że im mniejsza jest średnica porów występujących w wyrobie, tym większa jest ich objętość sumaryczna. Objętość mezoporów jest równomierna w określonym przedziale (2-50 nm) i przybiera postać prostej, natomiast rozkład makroporów jest bardziej zróżnicowany i niejednorodny.

Na rysunek 7 przedstawiono zależność pomiędzy objętością porów a ich średnicą w modyfikowanych kruszywem bazaltowym wyrobach. Najkorzystniej w porozymetrii rtęciowej wypadł wyrób z 10% zawartością kruszywa bazaltowego. Na wykresach widać, że występowanie zarówno mezo- jak i makroporów jest zbliżone.

Wyrób silikatowy z 30% zawartością kruszywa wypadł niekorzystnie, choć odznacza się on najlepszą wytrzymałością na ściskanie.

4. Wnioski

1. Zmiana struktury wyrobów silikatowych modyfikowanych kruszywem bazaltowym korzystnie wpłynęła na poprawę wytrzymałości na ściskanie powstałego wyrobu.
2. Zastosowanie dodatku w postaci kruszywa bazaltowego o dużej gęstości spowodowało tym samym zwiększenie gęstości samego wyrobu.
3. Wzrost gęstości wyrobu modyfikowanego kruszywem bazaltowym ograniczył absorpcyjność powodowaną podciąganiem kapilarnym nowego wyrobu silikatowego.