

ANNA BRACKA¹
ZBIGNIEW RUSIN²

Kielce University of Technology

¹e-mail: akotrys@tu.kielce.pl

²e-mail: Zbigniew.Rusin@tu.kielce.pl

COMPARISON OF PORE CHARACTERISTICS AND WATER ABSORPTION IN CERAMIC MATERIALS WITH FROST RESISTANCE FACTOR, F_c

Abstract

The paper presents the results of ceramic products testing for water absorption, water absorption under vacuum, specific density, and pore size and volume distributions by mercury intrusion porosimetry. The test results were compared against the F_c frost resistance number. It was found that there is no simple correlation between selected physical properties and F_c factor.

Keywords: ceramics, porosity, water absorption, frost resistance, MIP

1. Introduction

Frost resistance depends upon pore geometry and, specifically, upon the proportion of larger pores, which do not fill up with water readily, to smaller pores, which absorb water susceptible to freezing under operating conditions. The relationship between frost resistance and specific pore properties such as water absorption (measured using different methods), specific surface, MIP characteristics, etc., has been described in numerous publications.

One of the most interesting classifications of pores in ceramic materials is the method developed by Maage [3], in which the potential frost resistance is evaluated with a single numerical quantifier determined according to the following formula:

$$F_c = 3.2/PV + 2.4*P3 \quad (1)$$

where: F_c – frost resistance number, PV – pore volume in cm^3/g , $P3$ – percentage of the pores with diameters larger than $3 \mu\text{m}$.

The analysis of comparative test results of direct frost durability of ceramic samples with the pore size and volume distribution determined using mercury porosimetry allowed Maage to find that the ratio of pores with cross - sections bigger than $3 \mu\text{m}$ to the total intruded pore volume as well as the inverse value of the total pore volume is an important factor affecting the frost durability index, F_c . Figure 1 shows selected areas in the system of PV and $P3$, which correspond

to durable ceramic materials, non durable ceramic materials and those of uncertain durability.

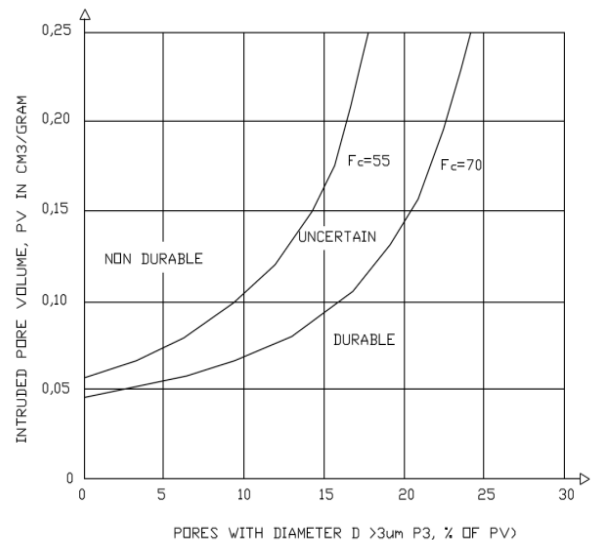


Fig. 1. Influence of total porosity (MIP) and the percentage of pores with sizes bigger than $3 \mu\text{m}$ on frost durability of ceramic materials [3]

The method proposed by Maage attracted attention of many researchers [5]. Some scientists questioned the practical suitability of the method [1] or suggested that the critical value of F_c , determining whether the ceramic material is durable or not, should be different [2, 4].

The authors of this paper, in an attempt to develop their own position in this matter, conducted a number of tests that included determining such basic physical parameters as porosity and water absorption.

2. Own research

Thirty four brick specimens were used for testing, including new bricks and old ones removed from demolished buildings. The tests aimed at determining:

- density and volume density
- water absorption
- water absorption under vacuum
- pores size and volume distribution by mercury intrusion porosimetry (MIP).

The specimens used in absorption and density tests and MIP were dried at a temperature of 105°C. Mercury intrusion with a porosimeter was set to the maximum pressure of about 413 MPa. The value of contact angle was 130 degrees. The tests were conducted at two levels (low and high pressure), which allowed the evaluation of pore size distribution in the range from about 350 μm to 3 nm.

Density tests (LeChatelier) and volume density tests helped calculate total porosity values of the specimens. Water absorption levels were measured by gradually immersing the specimens in water to constant mass. Absorption under vacuum measurement was conducted after 15-minute evacuation and then pouring hot, degassed (pre boiled) water over the specimens.

3. Test results analysis

Figures 2-7 compile the results attained from the tests and compare selected factors.

The values of water absorption of the specimens are compared with F_c values in Figure 2. The squares designate the test results for water absorption under normal circumstances, whereas the diamonds designate the results for the specimens saturated under vacuum. No clear relationship between F_c and the water absorption was found. The shift of the cloud of the vacuum saturated specimens results to the right side of the chart is understandable and expected.

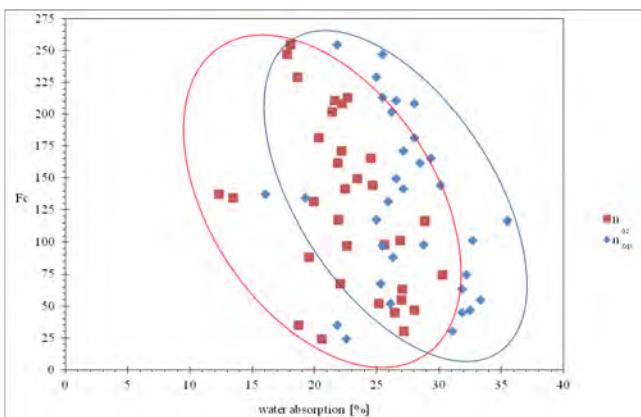


Fig. 2. Distribution of F_c values in relation to water absorption

Figure 3 presents the correlation between F_c and the ratio of the volume absorption (under normal circumstances and under vacuum) to the total porosity of the specimens. The relation of n_{oz} and n_{op} to the total porosity expresses a significant attribute of microstructure in terms of possible pore saturation range.

It is reasonable to suppose that the increased content of water in the specimens soaked under vacuum relates to the largest pores. By virtue of capillary pressure, whose value is inversely proportional to the dimensions of pore cross-sections, it is quite unlikely that small pores remain empty or only partially filled with water after ordinary soaking.

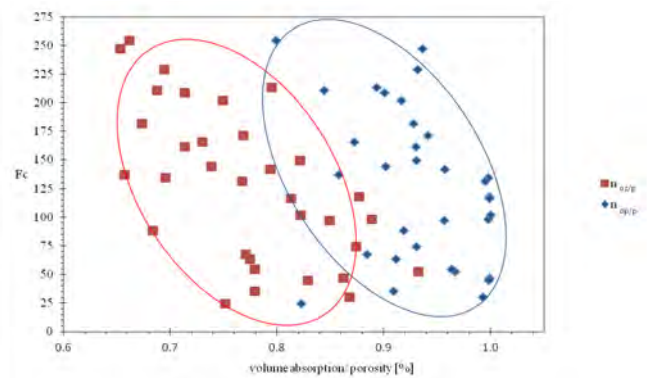


Fig. 3. Relation between F_c and the degree of pore-filling

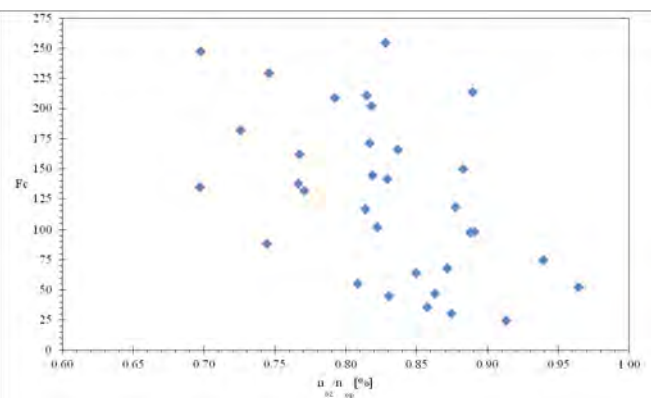


Fig. 4. Relation between F_c and the degree of saturation

The degree of pore-filling during ordinary saturation ranged from 65 to 93% of the total porosity, whereas vacuum saturation raised this parameter to more than 80%. Here as well a general trend can be observed but it seems impossible to precisely define the relationship between F_c and n_{oz}/p .

The degree of material saturation with water, n_{oz}/n_{op} , is the widely used index for potential frost durability evaluation of concrete. For the group of bricks investigated here, the relationship of F_c number and n_{oz}/n_{op} ratio is presented in Figure 4. The lower the n_{oz}/n_{op} value, the bigger numbers of

large pores able to absorb water are present. Theoretically, the lower the n_{oz}/n_{op} factor value, the higher the durability of the material. Similar effect can be observed in air entrained cement matrices in mortars and concretes. The scatter of points in Figure 4 shows no clear relation between the degree of saturation and frost durability F_c .

Information displayed in Figures 2-4 may attest to the inability to predict the durability using the F_c number or the inability to use for that purpose simple indices related to water absorption (under natural environment and under vacuum) and porosity.

Frost resistance number F_c depends to the highest degree on the volume percentage of pores with diameters bigger than $3 \mu\text{m}$ in the total porosity level determined by MIP. Figures 5 and 6 show a cumulative and a differential pore size distribution for three out of 34 specimens. Table 1 compiles characteristic data of the specimens presented in Figures 5 and 6.

Table 1. Sample data of three selected bricks

| Spec. No. | p, % | p_{MIP} , % | n_{oz} , % | n_{op} , % | F_c | n_{oz}/p | n_{op}/p | n_{oz}/n_{op} |
|-----------|------|---------------|--------------|--------------|-------|------------|------------|-----------------|
| 24 | 26.8 | 28.0 | 18.6 | 25.0 | 229.1 | 0.69 | 0.93 | 0.75 |
| 18 | 28.7 | 29.8 | 23.4 | 26.5 | 149.7 | 0.82 | 0.93 | 0.88 |
| 31 | 27 | 28.2 | 25.2 | 26.1 | 52.3 | 0.93 | 0.96 | 0.96 |

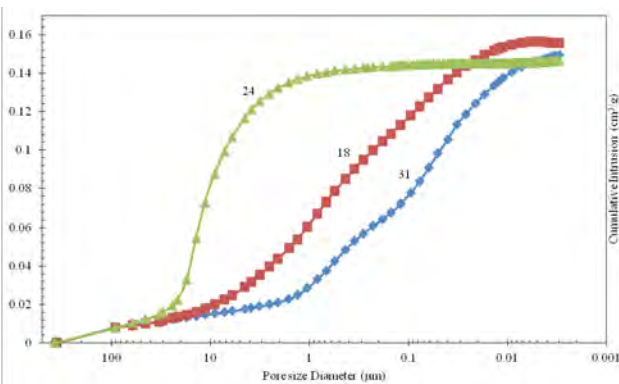


Fig. 5. Examples of cumulative pore size distributions of three selected bricks

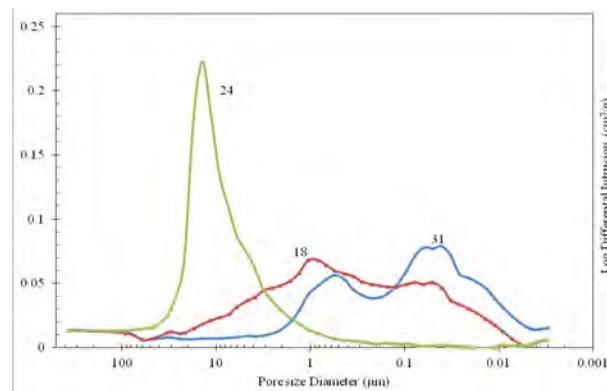


Fig. 6. Examples of differential pore size distributions of three selected bricks

As shown in charts 5-6, specimen 24 had most of its pores larger than $3 \mu\text{m}$ in diameter, and the value of P_3 (acc. to Maage) was 86.4%, whereas for specimens 18 and 31, with a smaller amount of large pores, P_3 values were 22.7% and 12.9%, respectively.

Although specimens 24, 18 and 31 prove the interrelation between F_c and relative water absorption (n_{oz}/p , n_{oz}/n_{op}), Figures 2, 3 and 4 indicate that many of the investigated 34 bricks did not follow that relation.

4. Summary

Lack of clear relationship between frost durability number, F_c , and indices related to porosity and water absorption may indicate that mechanisms of much more complex nature contribute to freeze/thaw damage of ceramic material. Those mechanisms need to be explained using other methods for determining the relations between water phase change and the deterioration process leading to the failure of the material. The recommended methods may include determining linear and volume deformations, calorimetric analysis, water phase change evaluation and the direct frost resistance test.

References

- [1] Koroth S.R., Fazio P., and Feldman D.: *Comparative study of Durability Indices for Clay Bricks*, Journal of Architectural Engineering ASCE, March (1998), pp. 26-33.
- [2] Koroth S.R., Fazio P., and Feldman D.: *Development of New Durability Index for Clay Bricks*, Journal of Architectural Engineering ASCE, September (1998), pp. 87-93.
- [3] Maage M.: Frost resistance and pore size distribution in bricks.
- [4] Winslow D.: *Predicting the Durability of Paving Bricks*, Journal of Testing and Evaluation, JTEVA. Vol. 19, No. 1 (1991), pp. 29-33.
- [5] Żygadło M.: *Trwałość eksploatacyjna wyrobów ceramicznych budowlanej w warunkach działania mrozu*. Politechnika Świętokrzyska, Zeszyty Naukowe Politechniki Świętokrzyskiej Budownictwo, 27, Kielce 1988.

Anna Bracka
Zbigniew Rusin

Porównanie wskaźnika mrozoodporności ceramiki F_c z charakterystyką porów i nasiąkliwością

1. Wprowadzenie

Mrozoodporność jest w głównym stopniu zależna od charakterystyki geometrycznej porów, a w szczególności proporcji porów większych, nie wypełniających się łatwo wodą do porów mniejszych, które pochłaniają wodę zdolną do zamrażania w warunkach eksploatacyjnych. W literaturze można odnaleźć wiele publikacji odnoszących się do związków mrozoodporności ze specyficznymi cechami porów, np. nasiąkliwością (badaną różnymi sposobami), powierzchnią właściwą porów, charakterystyką MIP itp.

Jednym z ciekawszych sposobów klasyfikacji porów w materiałach ceramicznych, jest metoda opracowana przez Maaga [3], w której do opisu potencjalnej mrozoodporności wykorzystuje się pojedynczy wskaźnik liczbowy, określony zgodnie z formułą (1).

Na podstawie analizy wyników badań porównawczych bezpośredniej mrozoodporności próbek materiałów ceramicznych z rozkładem wielkości i objętości porów określonych metodą porozymetrii rtęciowej Maag stwierdził, że decydującymi parametrami wpływającymi na wartość F_c są stosunek objętości porów o wymiarach przekroju powyżej $3 \mu\text{m}$ do całkowitej objętości porów zajętych przez rtęć w metodzie MIP oraz odwrotność całkowitej porowatości. Na rysunku 1 przedstawiono wydzielone obszary w układzie PV i $P3$, które odpowiadają materiałom ceramicznym mrozoodpornym, niemrozoodpornym oraz należącym do strefy przejściowej, o niepewnej trwałości.

Propozycja przedstawiona przez Maaga była analizowana w różnych opracowaniach [5]. Część autorów podawała w wątpliwość praktyczną przydatność metody [1]. Przy czym, niektórzy z nich sugerowali zmiany wartości kryterium F_c oddzielającego ceramikę trwałą od nietrwałą [2, 4].

Autorzy próbując wypracować własne stanowisko w tej kwestii podjęli szereg badań, z których oznaczenie podstawowych cech fizycznych, takich jak porowatość i nasiąkliwość uznali za podstawowe.

2. Opis badań własnych

Do badań wykorzystano 34 próbki nowych i starych cegieł pobranych z rozbieranych obiektów. Wykonano następujące testy:

- oznaczenie gęstości i gęstości objętościowej,
- oznaczenie nasiąkliwości zwykłej,
- oznaczenie nasiąkliwości pod próżnią,
- rozkładu wymiarów porów i ich objętości metodą porozymetrii rtęciowej (MIP).

Próbki do badań MIP, nasiąkliwości i gęstości były suszone w temperaturze 105°C . Penetracja rtęci wykonana przy użyciu porozymetru została określona przy maksymalnym ciśnieniu ok. 413 MPa . Do obliczeń przyjęto wartość kąta zwilżalności na poziomie 130 stopni. Badania wykonano dwustopniowo (niskie i wysokie ciśnienie), które umożliwiły ocenę rozkładu wymiarów porów w zakresie od około $350 \mu\text{m}$ do 3 nm .

Na podstawie badań gęstości (LeChatelier) i gęstości objętościowej obliczono wartości całkowitej porowatości poszczególnych próbek. Badania nasiąkliwości zwykłej wykonano przez zanurzenie stopniowe próbek w wodzie, do momentu stabilizacji ich masy. Nasiąkliwości pod próżnią wykonano po 15 minutach próżniowania i zalaniu próbek odgazowaną (wcześniej przegotowaną) gorącą wodą.

3. Wyniki pomiarów i ich analiza

Na rysunkach 2-7 przedstawiono uzyskane rezultaty oraz porównanie wybranych wskaźników. Na rysunku 2 porównano nasiąkliwości próbek ceramicznych z wartościami F_c . Kwadratami oznaczono wyniki badań nasiąkliwości zwykłej, romby oznaczają wyniki badań nasączonych próżniowo. Nie stwierdzono jednoznacznej zależności pomiędzy F_c a nasiąkliwością. Przesunięcie chmury wyników próbek nasączonych próżniowo w prawą stronę wykresu jest zrozumiałe i zgodne z oczekiwaniami.

Na rysunku 3 przedstawiono analogicznie zależność F_c od stosunku wartości nasiąkliwości objętościowej (zwykłej i pod próżnią) do porowatości całkowitej próbek. Stosunek n_{oz} i n_{op} do porowatości całkowitej

wyraża istotną cechę mikrostruktury w kontekście zakresu możliwego wypełnienia porów wodą.

Należy przypuszczać, że zwiększona zawartość wody przy nasączeniu próżniowym dotyczy porów o największych średnicach. Raczej mało prawdopodobne jest, by pory małe pozostały puste lub częściowo tylko wypełnione wodą po nasączeniu zwykłym ze względu na specyfikę ciśnienia kapilarnego, którego wartość jest odwrotnie proporcjonalna do wymiarów przekroju porów.

Można stwierdzić, że stopień wypełnienia porów wody podczas nasączenia zwykłego zawierał się w grupie badanych materiałów od 65% do 93% ogólnej porowatości, natomiast nasączenie próżniowe zwiększyło ten wskaźnik do poziomu powyżej 80%. Także w tym przypadku poza stwierdzeniem ogólnej tendencji nie jest możliwe określenie precyzyjnej zależności $F_c - n_{oz}/p$.

Wskaźnikiem, który z powodzeniem wykorzystywany jest w technologii betonów do opisu potencjalnej mrozoodporności jest stopień nasączenia materiału wodą: n_{oz}/n_{op} . W grupie badanych cegieł zależność wskaźnika F_c od stosunku n_{oz}/n_{op} przedstawiono na rysunku 4. Im niższa jest wartość n_{oz}/n_{op} , tym więcej w materiale jest porów o dużych wymiarach w porównaniu do wszystkich porów zdolnych do pochłaniania wody. Teoretycznie im niższa wartość wskaźnika n_{oz}/n_{op} , tym wyższa powinna być trwałość materiału. Zjawisko o podobnym charakterze jest obserwowane w napowietrzonych matrycach cementowych w zaprawach i betonach. Rozproszenie wyników badań na rysunku 4 wskazuje, że pomiędzy stopniem nasączenia a F_c nie ma jednoznacznej zależności.

Przedstawione na rysunkach 2-4 informacje mogą świadczyć o braku możliwości oszacowania prognozy trwałości za pomocą wskaźnika F_c lub braku możliwości wykorzystania do tego celu prostych wskaźników powiązanych z nasiakliwością (zwykłą i pod próżnią) i porowatością ogólną.

Wartość wskaźnika F_c w największym stopniu zależy od procentowego udziału w ogólnej porowatości określonej z wykorzystaniem MIP, porów o wymiarach przekroju powyżej 3 μm . Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono skumulowany i różniczkowy wykres rozkładu wymiaru porów trzech próbek z pośród 34 badanych. W tabeli 1 zamieszczono dane charakterystyczne próbek przedstawionych na rysunkach 5 i 6.

Jak widać na rysunkach 5-6 próbka nr 24 zawiera najwięcej porów o wymiarach przekroju powyżej 3 μm , wartość P3 (wg Maaga) wynosi dla niej 86,4%, natomiast próbki nr 18 i 31 mają mniej tych porów,

a wartości P3 dla nich wynoszą odpowiednio 22,7% oraz 12,9%. O ile w próbkach 24, 18 i 31 występuje związek pomiędzy F_c i nasiakliwością względną (n_{oz}/p , n_{oz}/n_{op}) to z rysunków 2, 3 i 4 wynika, że pośród 34 badanych cegieł wiele od tej relacji odstaje.

4. Podsumowanie

Brak jednoznacznego związku pomiędzy wskaźnikiem F_c oraz wskaźnikami zależnymi od porowatości i nasiakliwości może świadczyć o bardziej skomplikowanej naturze mechanizmów niszczących ceramikę podczas zamrażania. Ich wyjaśnienie wymaga dodatkowych badań przy użyciu innych metod określających związki pomiędzy przemianą fazową wody a procesem odkształceniowym i w efekcie uszkodzeniami materiału. Do tych badań między innymi należą oznaczenia odkształceń objętościowych i liniowych, kalorymetrycznych, ocena procesu przemiany fazowej wody oraz mrozoodporność bezpośrednia.