

Zmiana prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w cegle ceramicznej eksponowanej w siarczanowym i chlorkowym środowisku korozyjnym

Dr inż. Teresa Stryzewska, dr inż. Stanisław Kańka, Politechnika Krakowska

1. Wprowadzenie

W wyniku podciągania kapilarnego wody, porowata tekstura cegły ceramicznej ulega całkowitemu nasyceniu. Wraz z wodą do materiału wnikają rozpuszczone w niej sole [1]. Wiele z nich, w tym sole siarczanowe i chlorkowe nie są obojętne dla trwałości czerepu cegły. Obecność soli w cegle ceramicznej zwykle zmienia jej właściwości fizyko mechaniczne [2]. Porowata tekstura sprzyja gromadzeniu się produktów korozji oraz wykrystalizowanych soli wraz z upływem czasu eksploatacji [3]. W długim okresie czasu systematyczny proces akumulacji w czerepie cegły substancji prowadzi do stopniowej utraty wyjściowych właściwości. Oczywiście intensywność oraz szybkość tego procesu zależy od rodzaju i agresywności środowiska zewnętrznego (np. rodzaju i stężenia soli) oraz wyjściowych właściwości cegły (skład fazowy oraz struktura porowatości).

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych, które dotyczyły zdolności akumulowania soli siarczanowych i chlorkowych w czerepie cegły zwykłej. Proces ten monitorowano poprzez pomiar zmian masy badanych próbek oraz przez ustalenie zmian prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w czerepie ceramicznym, w którego porowatej teksturze sukcesywnie narasta ilość wykrystalizowanych soli.

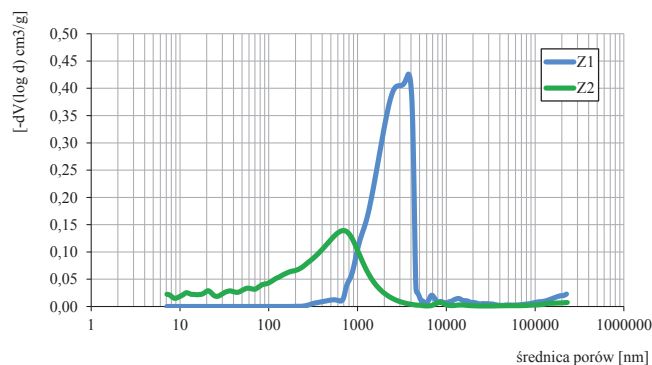
2. Materiały badane

Do badań wybrano dwa rodzaje cegły ceramicznej oznaczone jako Z_1 i Z_2 . Badane materiały dobrano w taki sposób, by właściwości mechaniczne oraz właściwości fizyczne były wyraźnie zróżnicowane. Charakterystykę badanych materiałów [4] przedstawiono w tabeli 1. Badania grawimetryczne oraz pomiar prędkości przejścia fali ultradźwiękowej prowadzono na próbkach walcowych o średnicy 75 mm i wysokości 65 mm (grubość cegły), wyciętych z cegły.

Jednym z ważniejszych aspektów trwałości cegieł ceramicznych w środowisku agresywnym jest struktura

Tabela 1. Charakterystyka badanych materiałów

Właściwość		Z_1	Z_2
Wytrzymałość na ściskanie	[MPa]	34,6	69,5
Gęstość rzeczywista	[g/cm ³]	2,713	2,679
Gęstość objętościowa	[g/cm ³]	1,451	1,832
Nasiąkliwość masowa	[%]	28,1	14,3
Nasiąkliwość objętościowa	[%]	40,7	26,1
Porowatość całkowita	[%]	46,5	31,6
Porowatość otwarta	[%]	39,1	26,2
Porowatość zamknięta	[%]	7,4	5,4



Rys. 1. Krzywe populacyjne materiału Z_1 i Z_2

porowatości. Na rysunku 1 przedstawiono krzywe populacyjne obu materiałów. Na ich podstawie wyznaczono charakterystyczne, dla danego materiału, kategorie porów w zależności od średnicy. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Jednym z ważniejszych czynników determinujących zasolenie materiałów murowych jest struktura porowatości. Materiał o większym udziale bardzo małych porów generalnie charakteryzuje się mniejszą trwałością niż materiał z mniejszą ilością porów większych. Z drugiej zaś strony materiałem bardziej zagrożonym, będącym dominującym miejscem kumulacji soli w materiałach mineralnych, jest materiał o większej porowatości. W porach większych łatwiej dochodzi do procesu krystalizacji.

Tabela 2. Kategorie porów w materiale Z_1 i Z_2

Materiał	Średnica porów	Udział porów	Udział porów
	[nm]	[g/cm ³]	[%]
Z_1	< 700	0,0038	1,7
	700 ÷ 5000	0,2043	92,2
	> 5000	0,0136	6,1
	Suma	0,2217	100,0
Z_2	< 100	0,0316	21,4
	100 ÷ 3000	0,1112	75,2
	> 3000	0,0050	3,4
	Suma	0,1478	100,0

Materiał taki stosunkowo łatwo ulega penetracji przez środowisko agresywne, a proces wzrostu kryształów początkowo nie jest ograniczony ani hamowany przez sam materiał. Ponadto w ocenie trwałości materiału należy brać również pod uwagę skład fazowy. W przypadku obecności składników reaktywnych w czerepie zachodzą reakcje składników matrycy ze środowiskiem korozyjnym. Dotyczy to reakcji np. jonów wapnia z jonami siarczanowymi, w wyniku czego powstaje wtórny gips.

W materiale Z_1 dominującą kategorią porów są pory o średnicy od 700 do 5000 nm, które stanowią ponad 90% całej populacji porów otwartych w tym materiale. Inną strukturą porowatości charakteryzuje się materiał Z_2 , w którym największy udział stanowią pory o zdecydowanie mniejszej średnicy, tj. od 100 do 3000 nm. Ponadto w materiale tym znajduje się też bardzo dużo porów małych o średnicy poniżej 300 nm, których jest około 20%. Większa porowatość otwarta ułatwia penetrację środowisk agresywnych do wnętrza materiałów.

3. Metodyka badania

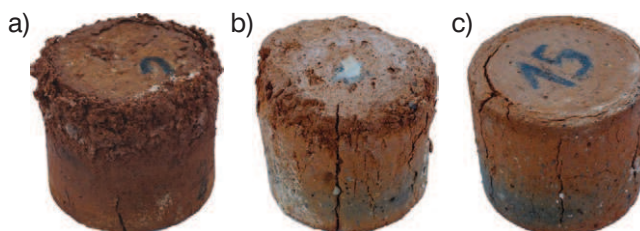
Przedstawione w artykule wyniki badań stanowią część programu badawczego, którego celem było określenie trwałości cegły ceramicznej w środowisku soli siarczanowych i chlorkowych. Zakres badań obejmował badanie zmian cech mechanicznych, struktury porowatości oraz określenie składu fazowego i obserwacje mikrostruktury [5]. Dobór cech diagnostycznych umożliwiających ocenę wpływu środowisk agresywnych wykonano w oparciu o wstępne wyniki badań laboratoryjnych oraz o dane literaturowe w zakresie badań korozyjnych. W przypadku badań ultradźwiękowych zasugerowano się możliwością wykorzystania tej techniki w badaniach materiałów mineralnych do oceny min. takich cech jak: anizotropii materiałów, wytrzymałości czy też stopnia zawilgocenia [6–8]].

Z partii wyprodukowanych wyrobów wybrano nieuszkodzone cegły ceramiczne, z których wiertłem koronowym wycięto odpowiednie próbki. Wysuszone i zważone kształtki poddano ekspozycji korozyjnej w roztworach:

– siarczanu magnezu, w którym stężenie jonów SO_4^{2-} wynosiło 50g/dm³,

– chlorku sodu, o stężeniu jonów Cl^- wynosiło 50 g/dm³,
– siarczanu magnezu i chlorku sodu, w którym stężenie jonów SO_4^{2-} wynosiło 25g/dm³ i stężenie jonów Cl^- wynosi 25g/dm³.

Ekspozycję korozyjną prowadzono cyklicznie. Przez dwie doby badane elementy były zanurzone w roztworach korozyjnych do ½ wysokości kształtki. W tym czasie w wyniku podciągania kapilarnego próbki ulegały nasyceniu na całej wysokości. Następnie nasyczone roztworami korozyjnymi próbki suszono przez dwie kolejne doby w temperaturze 105°C, w celu usunięcia wody higroskopijnej, bez usuwania wody krystalizacyjnej wchodzącej w skład powstających hydratów. Ponadto miejsce krystalizacji zależy od szybkości parowania i szybkości transportu cieczy. W sytuacji gdy proces parowania wilgoci ze ściany zachodzi wolno, krystalizacja soli następuje na powierzchni, czego objawem są wykwit. Natomiast w sytuacji odwrotnej, kiedy szybkość parowania jest znacznie większa, sole krystalizują wewnątrz materiału, powodując jego destrukcję. Z tego też względu próbki suszono w sposób przyspieszony, a nie swobodny w warunkach laboratoryjnych. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że cykliczne nasycanie i suszenie intensyfikuje wpływ soli, a powtarzający się transport wody sprzyja powiększaniu się porów i gromadzeniu w nich rozpuszczonych soli. Równocześnie prowadzono badania na próbkach nie poddawanych ekspozycji korozyjnej tzw. referencyjnych.

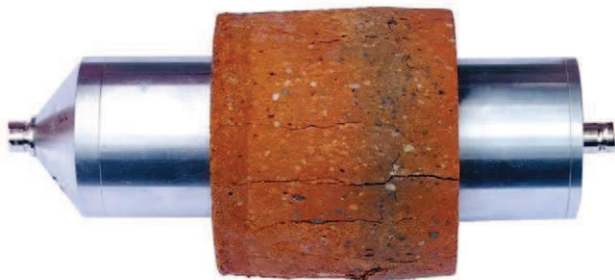


Rys. 2. Obrazy destrukcji czerepu cegły ceramicznej: a) w środowisku $MgSO_4$; b) w środowisku $NaCl$ c) w środowisku $MgSO_4 + NaCl$

W artykule przedstawiono wyniki badań po pełnych 5, 10, 15 i 20 cyklach ekspozycji korozyjnej. Zdjęcia korodowanych próbek przedstawione na rysunku 2 ilustrują charakterystyczny dla danego środowiska sposób ich zniszczenia.

Jako cechy diagnostyczne pozwalające określić zdolność akumulacji poszczególnych soli i produktów korozyjnych powstających w wyniku ich oddziaływania przyjęto zmianę masy korodowanych elementów oraz zmianę prędkości przejścia fali ultradźwiękowych mierzoną po wysokości walca. Metoda ta oparta jest na fizycznym związku między prędkością rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w ośrodku a właściwościami tego ośrodka. W badaniach ultradźwiękowych z reguły zakłada się, że występuje fala płaska jako przybliżenie wycinka fali kulistej w pewnej odległości od źródła. Dlatego

określając związki fizyczne między właściwościami materiału a prędkościami fal ultradźwiękowych rozpatruje się płaską sinusoidalną falę rozchodzącą się ośrodku sprężystym [9]. W tym przypadku wykorzystano zależność wzrostu prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej wraz ze wzrostem gęstości ośrodka stałego, jakim jest czerep ceramiczny, w którego porowatej strukturze krystalizują sole. Badanie wykonano przy użyciu betonoskopu Pundit Plus wyposażonego w głowice cylindryczne o częstotliwości 54 kHz. Na rysunku 3 przedstawiono schemat wykonania pomiarów prędkości przepływu fali ultradźwiękowej.



Rys. 3. Pomiar przepływu fali ultradźwiękowej

4. Wyniki badań i ich analiza

4.1. Badania grawimetryczne

Pomiar masy wykonywano po każdym pełnym cyklu, czyli zawsze po dwóch dobach suszenia w temperaturze 105°C. Dokładność odczytu pomiaru masy wynosiła $\pm 0,05\text{g}$. Otrzymane wyniki pomiarów przedstawiono na rysunkach 4–5.

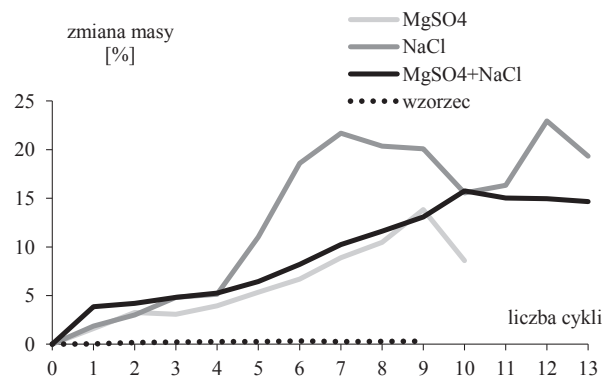
Ze względu na różną odporność korozyjną badanych materiałów Z_1 i Z_2 czas ekspozycji był różny. W przypadku materiału Z_1 pomiary masy zakończono po 13 cyklu, ze względu na destrukcję materiału. Natomiast ekspozycja korozyjna elementów z materiału Z_2 była trzykrotnie dłuższa. W początkowym okresie ekspozycji uzyskane wyniki odzwierciedlały wprost masę soli, która wykrywała w materiale. Natomiast w dłuższym okresie czasu wynik pomiaru masy był wypadkową dwóch procesów; przyrostu masy związanego z krystalizacją soli oraz ubytku w wyniku destrukcji badanych elementów. Ekspozycja korozyjna powodowała łuszczenie i rozwarstwianie materiałów. Wyjątek stanowiły elementy z materiału Z_2 korodowane w środowisku zawierającym równocześnie jony siarczanowe i chlorkowe. W tym przypadku w całym okresie ekspozycji uzyskane wyniki były odzwierciedleniem przyrostu masy związanego z akumulacją soli, ponieważ badane elementy nie wykazywały oznak destrukcji.

Najmniejsze przyrosty masy próbek zarówno materiału Z_1 i Z_2 zarejestrowano w przypadku działania środowiska siarczanu magnezu. W obu przypadkach obserwowano systematyczny przyrost masy do 10 cyklu. Maksymalny przyrost masy materiału Z_1 wynosił 16%,

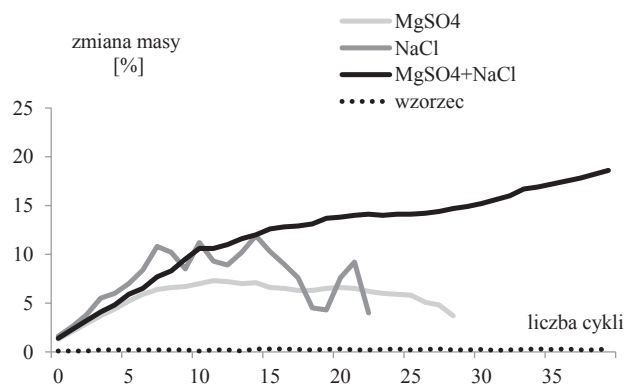
a materiału Z_2 7%. Po tym okresie w przypadku cegły Z_1 nastąpił gwałtowny spadek masy związany z gwałtowną destrukcją próbek.

Charakterystyka zmian masy próbek eksponowanych w roztworze zawierającym tylko jony chlorkowe wskazywała na intensywny przyrost masy próbek w początkowym okresie badania, tj. do 7 cyklu. Maksimum przyrostu masy próbek materiału Z_1 wynosiło 22%, a materiału Z_2 11%. W obu przypadkach dalszy proces ekspozycji powodował gwałtowną destrukcję badanych materiałów. Charakterystyka zmian masy próbek po 7 cyklu obrazuje intensywny proces kruszenia i łuszczenia się obu materiałów, któremu towarzyszył postępujący proces akumulacji chlorku sodu. W ciągu kolejnych cykli korozyjnych nadal obserwowano pojawianie się nowych rys oraz rozrost wcześniejszych.

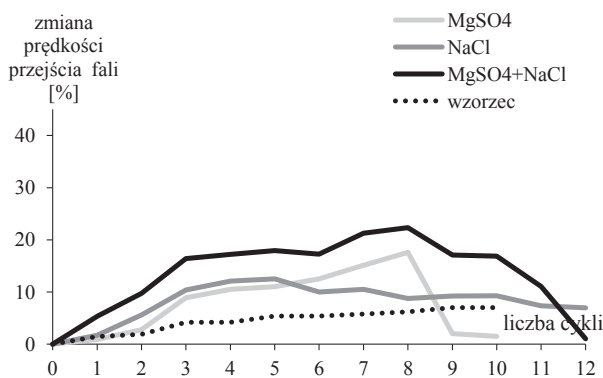
W środowisku zawierającym równocześnie jony siarczanowe i chlorkowe badane materiały zachowywały się nieco odmiennie. W przypadku próbek materiału Z_1 do 10 cyklu rejestrowano systematyczny przyrost masy, który maksymalnie wynosił 16%. W dalszym okresie ekspozycji masa próbek nieznacznie zmniejszała się. Było to wynikiem wykruszania się dolnych warstw oraz kruszenia się krawędzi próbek w miejscu tworzenia się grubych rys o znacznej rozwarości. Próbkę z materiału Z_2 w całym okresie badawczym charakteryzowały się



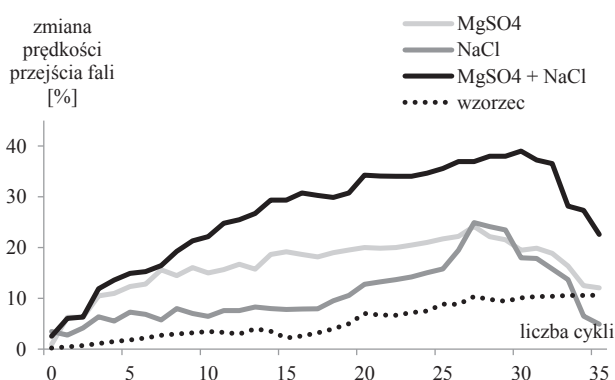
Rys. 4. Względna zmiana masy cegły Z_1



Rys. 5. Względna zmiana masy cegły Z_2



Rys. 6. Względna zmiana prędkości przejścia fali przez materiał Z_1 poddany cyklicznej ekspozycji korozyjnej



Rys. 7. Względna zmiana prędkości przejścia fali przez materiał Z_2 poddany cyklicznej ekspozycji korozyjnej

przyrostem masy, bez oznak destrukcji. Zatem przyrost masy, nawet w końcowym etapie ekspozycji odzwierciedlał zdolność akumulacji soli w teksturze materiału bez jego destrukcji.

4.2. Badania ultrasonograficzne

Pomiary prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej wykonywano po każdym pełnym cyklu ekspozycji korozyjnej, na próbkach suszonych przez dwie doby w temp. 105°C.

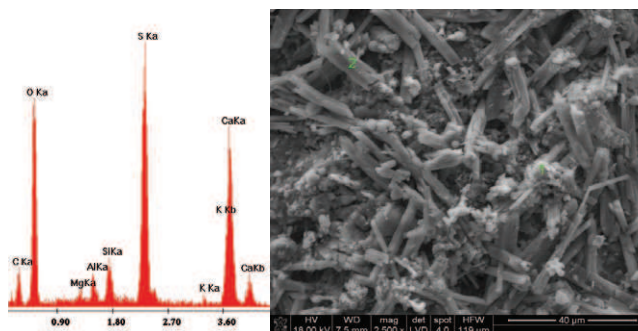
Celem badania było określenie zmian prędkości przejścia fali ultradźwiękowej przez materiały po określonym czasie ekspozycji korozyjnej. Wiadomym jest, że ruch falowy w nieruchomym ośrodku stałym, czyli w tym przypadku czerepie ceramicznym wywoływany jest zaburzeniem stanu równowagi spowodowanym przyłożeniem sił zmiennych w czasie. Cząstki ośrodka zaczynają wówczas drgać i przekazują część energii sąsiednim cząstkom. Przenoszenie tej energii jest istotą ruchu fal sprężystych, a prędkość tego przenoszenia jest nazywana prędkością przejścia fali. Pomiar prędkości przejścia fali jest parametrem umożliwiającym monitorowanie zmian zachodzących w materiale pod wpływem środowiska zewnętrznego. Przyrost prędkości przejścia fali przez próbki, z których uprzednio usunięto wodę higroskopijną jest wynikiem doszczelnienia tekstury wykrytymi solami.

Na rysunkach 6–7 przedstawiono zmiany prędkości przejścia fali próbek korodowanych w odniesieniu do próbki referencyjnej. Prędkość przepływu fali ultradźwiękowej w materiale Z_1 i Z_2 nieskażonym i w stanie wysuszonym wynosiła odpowiednio 2,66 i 3,37 km/s.

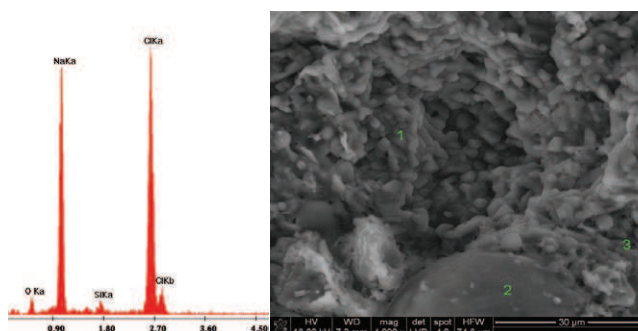
W przyjętym sposobie ekspozycji korozyjnej próbki nasycano wodą destylowaną i roztworami korozyjnymi w wyniku podciągania kapilarnego. Ten sposób nasykania powodował, że rozpuszczalne składniki czerepu cegły były transportowane wraz z wodą w górną część próbek, gdzie gromadziły się wypełniając wolne przestrzenie. Fakt ten tłumaczy przyrost prędkości fali w próbkach referencyjnych, którego nie uwzględniano każdorazowo w analizie wyników próbek skażonych siarczanami i chlorkami.

Gromadzenie się wykrytymi solami oraz powstałych produktów korozji w porach materiału w początkowym okresie ekspozycji korozyjnej powoduje ich wypełnienie. Proces ten początkowo jest praktycznie niezauważalny, dopiero w momencie gdy wolne przestrzenie zostaną wypełnione, a proces krystalizacji przebiega nadal, następuje zniszczenie materiału. Jednym ze sposobów monitorowania zmian zachodzących w teksturze materiału może być pomiar prędkości przepływu fali.

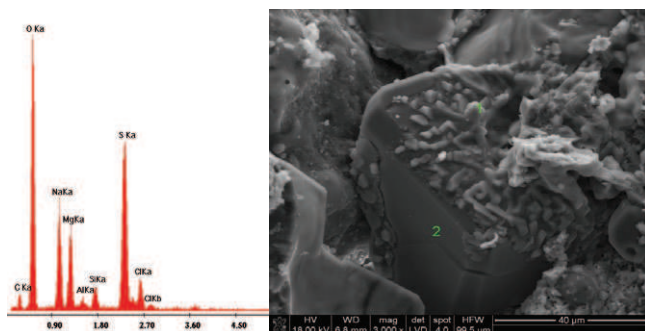
W badaniach wykazano, że we wszystkich środowiskach obserwowano proces doszczelnienia czerepu ceramicznego w wyniku krystalizacji soli, czemu towarzyszył wzrost prędkości przejścia fali. Jak już wspomniano, początkowe doszczelnienie tekstury badanych cegieł, a następnie ich zniszczenie jest wynikiem



Rys. 8. Mikrostruktura cegły poddanej ekspozycji w roztworze $MgSO_4$; widoczne kryształy gipsu wtórnego



Rys. 9. Mikrostruktura cegły poddanej ekspozycji w roztworze $NaCl$; widoczne kryształy chlorku sodu wypełniające por



Rys. 10. Mikrostruktura cegły poddanej ekspozycji w roztworze $MgSO_4 + NaCl$; widoczny kryształ chlorku sodu i siarczan magnezu

krystalizacji soli oraz powstających produktów korozji. Na rysunkach 8–10 przedstawiono typowe produkty krystalizacji soli i procesów korozji zachodzących w czerepie cegły ceramicznej wraz z przykładową analizą EDS wykonaną w punkcie.

Biorąc pod uwagę liczbę cykli, po której rejestrowano maksimum prędkości fali, można stwierdzić, że możliwość akumulacji soli w czerepie materiału Z_1 pomimo większej porowatości otwartej była wyraźnie mniejsza w porównaniu do materiału Z_2 . Większa dostępność tekstury materiału Z_1 na środowisko agresywne była jedną z istotniejszych przyczyn wczesnego zniszczenia tego materiału. Ponadto obserwacje w mikroskopie skaningowym wykazały w tym materiale obecność produktów korozji takich jak gips, który ze względu na ekspansywny charakter jest jedną z głównych przyczyn zniszczenia materiału. Nie bez znaczenia pozostaje wytrzymałość obu materiałów, która jest wypadkową przede wszystkim struktury porowatości oraz sił spójności. Aby materiał uległ zniszczeniu w wyniku krystalizacji soli, ciśnienie krystalizacji musi być większe niż wytrzymałość materiału. Zatem w materiale Z_2 o wyraźnie większej wytrzymałości pomimo większej zawartości porów małych proces destrukcji następuje zdecydowanie wolniej.

Największy efekt doszczelnienia czerepu cegły ceramicznej obserwowano w przypadku próbek poddanych ekspozycji w roztworze zawierającym obie sole. Maksymalny przyrost prędkości przejścia fali w materiale Z_1 wynosił 22%, a w materiale Z_2 39%.

W środowisku siarczanu magnezu efekt maksymalnego doszczelniania uzyskano na poziomie przyrostu prędkości przepływu fali 17%, w materiale Z_1 i 25% w materiale Z_2 . Po uzyskaniu maksimum obserwowano gwałtowny spadek prędkości przepływu fali. Związane było to z tłumieniem fal na granicy ośrodka ciągłego czyli doszczelnionego wykryszalowanymi solami czerepu ceramicznego i ośrodka sprężystego, czyli wypełnionej powietrzem rysy.

Natomiast w środowisku chlorku sodu charakterystyka zmian przyrostu prędkości wskazywała na wczesną utratę ciągłości (mikro-, a następnie makropęknięcia) materiału spowodowaną krystalizacją chlorku sodu. Dotyczyło to przede wszystkim elementów z materiału

Z_1 . W tym przypadku maksymalny przyrost prędkości przejścia fali wynosił 12% i był rejestrowany między 5 a 6 cyklem ekspozycji. Dalszej ekspozycji towarzyszyło powstawanie płaszczyzn łupliwości, obecność których powodowała spadek prędkości przepływu fali ultradźwiękowej.

5. Podsumowanie

Badanie przepływu prędkości fali w materiałach mineralnych takich jak cegła daje możliwość oceny zmian zachodzących w teksturze pod wpływem środowiska zewnętrznego. W aspekcie trwałości obiektów murowanych taki monitoring ułatwia podejmowanie działań mających na celu ograniczenie destrukcyjnego oddziaływania soli na materiał. Proces krystalizacji początkowo przebiega w porach materiału, wypełniając je, co można uznać nawet za pozytywny efekt. Przez długi okres czasu skutki tego procesu poza pogorszeniem estetyki w wyniku pojawienia się wykwitów na ścianach mogą być słabo widoczne. Jednakże w sytuacji, gdy pory w materiale zostaną już wypełnione, a proces krystalizacji przebiega nadal, następuje gwałtowne pogorszenie stanu technicznego obiektu. Analiza wyników badań prędkości przepływu fali ultradźwiękowej umożliwia monitorowanie stanu materiałów. Należy pamiętać, że zawartość soli, przy której następuje zniszczenie, jest różna i zależy od rodzaju soli i właściwości materiału, zwłaszcza struktury porowatości i sił spójności tego materiału. Badanie takie może być podstawą określenia czasu życia materiału, w którym traci on zwięźłość.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Hall C., Hoff William D., Water transport in brick, stone and concrete. Wydanie drugie. Taylor and Francis Group 2009
- [2] Strzewska T., Dobór cechy diagnostycznej w badaniach wpływu soli rozpuszczalnych w wodzie na trwałość cegły zwykłej. Materiały Budowlane 2012/5, s.69-71
- [3] Strzewska T., Wodnicka K., Tekstura i mikrostruktura cegły ceramicznej skażonej jonami chlorkowymi i siarczanowymi. Materiały Ceramiczne 2013/1, s.87-91
- [4] Strzewska T., Wpływ pełnego nasycenia wodą na wybrane właściwości fizykomechaniczne cegły ceramicznej. Materiały Ceramiczne 1/2014. s.81-87
- [5] Strzewska T., The change in selected properties of ceramic materials obtained from ceramic brick treated by the sulphate and chloride ions. Construction and Building Materials 66 (2014), s.268-274
- [6] Runkiewicz L., Rodzik W., Badania nieniszczące wytrzymałości murowanych obiektów zabytkowych. Inżynieria i Budownictwo 1990/2, s.50-52
- [7] Hager I., Wytrzymałość na ściskanie i prędkość rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w betonach zwykłych i wysokowartościowych poddanych działaniu wysokiej temperatury, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska 2011/276, s. 307-312
- [8] Olek J., Śliwiński J., Możliwości badania pełnych cegieł ceramicznych metodami nieniszczącymi, Czasopismo Techniczne 1/1977, s.12-14
- [9] Lewińska-Romicka A., Badania nieniszczące. Podstawy defektoskopii. WNT, Warszawa 2001