

ZMIANY MIKROSTRUKTURY CERAMIKI WYNIKAJĄCE ZE SUBFLORESCENCJI SIARCZANU SODU

Maria WESOŁOWSKA*

* Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Wydział Budownictwa Architektury i Inżynierii Środowiska
Al. prof. S. Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz

Streszczenie: W pracy przedstawiono wpływ krystalizacji siarczanu sodu na zmiany mikrostruktury w ceramice tradycyjnej. Elementy badawcze w postaci połówek cegieł poddano kapilarnemu nawilgacaniu roztworami siarczanu sodu o stężeniach 5, 10, 15, 20 i 25%, a następnie zabezpieczono podstawy ekranami polietylenowymi w celu zapewnienia wysychania tylko przez boczne powierzchnie. Po wyschnięciu wydzielono próbki z warstwy licowej (5mm) oraz położonych poniżej 2 kolejnych warstw (każda po 10mm). Tak przygotowane próbki posłużyły do analizy porównawczej zmian mikrostruktury ceramiki, spowodowanej zabudowaniem krystalizującą solą oraz zniszczenia materiału widocznego po ekstrakcji soli. W badaniach wykorzystano porozymetrię rtęciową oraz mikroskopię konfokalną. Z uwagi na konieczny w badaniach porozymetrycznych proces suszenia próbek do stałej masy, ustalono temperaturę $80 \pm 5^\circ\text{C}$, która pozwoliła na usunięcie wolnej wody bez naruszenia struktury wykrystalizowanej soli. Na podstawie analizy mikrostruktury ceramiki ustalono graniczne stężenie soli inicjujące proces makroskopowego zniszczenia w wyniku subfloreescencji (odspojenia warstwy licowej). Analiza obrazu z mikroskopu konfokalnego pozwoliła ustalić mechanizm zniszczenia materiału ceramicznego. Zaobserwowano charakterystyczny rozpad granulacyjny, który jest efektem wypychania ceramiki przez rozbudowane kryształy siarczanu.

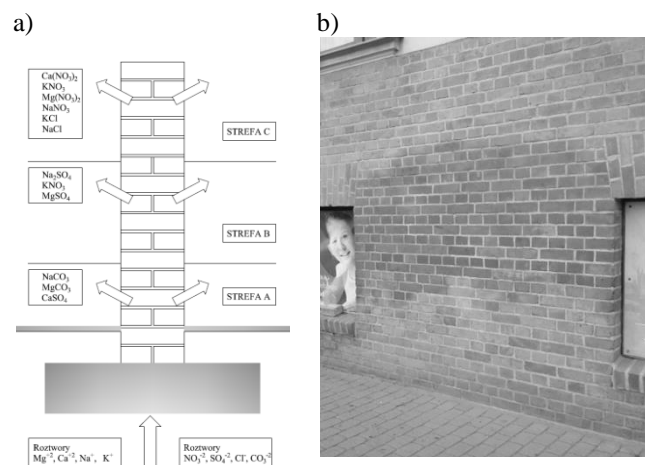
Słowa kluczowe: subfloreescencja soli, mikrostruktura, ceramika

1. WPROWADZENIE

Subfloreescencją określa się potencjalnie szkodliwą akumulację lub nawarstwianie osadu solnego pod powierzchnią murów, wynikające z parowania wilgoci z muru [1]. Zjawisko nasila się w czasie cykli zamrażania i rozmrażania, podczas których mieszanina wilgoci i soli zamarza i ekspanduje, wytwarzając wewnętrzne ciśnienie, które przy dostatecznej wielkości może powodować odszczepianie części muru w zewnętrznych powierzchniach lub ich rozwarstwianie [2].

Proces subfloreescencji jest możliwy, jeżeli zostaną spełnione (jednocześnie) następujące warunki [3]:

- istnieje źródło soli rozpuszczalnych w wodzie (składniki zaprawy, atmosfera, grunt, elementy metalowe i inne wbudowane w mur),
- do muru przenika woda, w której sole zostaną rozpuszczone,
- występuje czynnik powodujący ruch roztworu soli (różnica stężeń, temperatur lub ciśnienia między wnętrzem muru a jego powierzchnią).



Rys. 1. Krystalizacja soli w murze: a) strefy krystalizacji wg Rokiela [4], b) efekt obecności soli w rzeczywistym obiekcie (fot. autor)

Fig. 1. Salt crystallization in a wall: a) crystallization zones by Rokiela [4], b) salt presence effect in a real object (photo by author)

Dodatkowym czynnikiem, który należy brać pod uwagę przy analizie przyczyn powstawania subfloreescencji, jest czas kontaktu wody ze źródłem soli. Jeśli w murze występuje źródło soli bardzo dobrze rozpuszczalnej

* Autor korespondencyjny, e-mail: marysia@utp.edu.pl

w wodzie (np. chlorku sodu NaCl lub siarczanu sodu Na₂SO₄), to nawet krótki okres, gdy woda będzie miała z nim kontakt (np. krótkotrwały deszcz), może zaowocować rozpuszczeniem w wodzie dużej ilości soli, ich transportem przez materiał porowaty oraz gromadzeniem krystalizującej soli przy powierzchni muru. Skład wykrystalizowanych w murze soli jest zależny od ich rozpuszczalności (rys. 1). Roztwory solne mogą krystalizować w:

- przypowierzchniowej warstwie ceramiki (w szczelinach i porach) – tworzą się wtedy soczewki i skupienia zbudowane z kryształków solnych zwane subflorescencjami lub kryptowykwitami (rys. 2),
- zamkniętych przestrzeniach między poszczególnymi składnikami muru – następuje wtedy rozsadzanie muru (rys. 3).



Rys. 2. Efekt subflorescencji w cegle licowej w postaci soczewek chlorku sodu (fot. autor)

Fig. 2. Subflorescence effect in a face brick in lens-shaped forms of sodium chloride (photo by author)



Rys. 3. Efekt subflorescencji zachodzącej w spoinie muru z elementów ceramicznych (fot. autor)

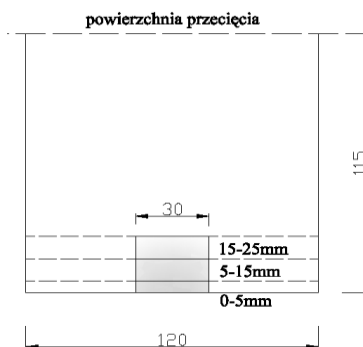
Fig. 3. Subflorescence effect in a joint of a wall made of ceramic elements (photo by author)

Pel i in. wskazują, że koncentracja soli następuje głównie w strefie przypowierzchniowej, obejmującej ok. 25mm [5]. Celem pracy jest określenie wpływu subflorescencji siarczanu sodu (Na₂SO₄) na zmiany w mikrostrukturze

ceramiki oraz ustalenie stężenia soli inicjującego to zjawisko.

2. PROCEDURA BADAŃ

Do badań użyto 36 próbek o wymiarach 120x115x60 mm, wykonanych z ceramiki czerwonej o gęstości brutto 1660kg/m³. Pięć grup po 6 próbek poddawano kapilarnemu nawilgacaniu roztworami siarczanu sodu o stężeniach 5, 10, 15, 20 i 25%. Pozostała grupa stanowiła próbkę wyjściową, oznaczoną, jako 0%. Po nawilgoceniu do stałej masy zabezpieczano górną i dolną powierzchnię ekranami polietylenowymi tak, żeby wysychanie odbywało się tylko przez boczne powierzchnie. Czas wysychania wynosił 10 tygodni. Następnie z każdej próbki wydzielono metodą odłupywania 3 warstwy według schematu przedstawionego na rysunku 4. Precyzyjne odłupywanie zapewniła specjalna wkładka do maszyny wytrzymałościowej, wyposażona w metalowe ostrza (dolne – nieruchome z bocznymi prowadnicami, umożliwiającymi przesuwanie próbki i górne - ruchome). Każdy fragment podzielono na dwie części, z których jedną przeznaczono bezpośrednio do badania a drugą do ekstrakcji soli.



Rys. 4. Schemat pobrania próbek materiału do badań mikrostruktury

Fig. 4. Diagram of sample material selection for microstructure tests

Tak przygotowane pojedyncze fragmenty o masie około 5 g zestawiono w jedną próbkę ogólną. W celu ekstrakcji soli próbki ogólne umieszczono w zlewkach o pojemności 2000 cm³, zalano wodą destylowaną w stosunku 1:50 i pozostawiono na 24 godziny w normalnych warunkach. Proces powtórzono 5 razy. W dalszej kolejności próbki wysuszone do stałej masy. Mając na uwadze właściwości uwodnionego siarczanu sodowego (podczas ogrzewania osiągając temperaturę ok. +32°C, rozpuszcza się we własnej wodzie krystalicznej a osiągając temperaturę ok. +100°C, woda z związku odparowuje i tworzy się bezwodny siarczan sodowy - tenardyt, Na₂SO₄), pogrupowane w naczyniach próbki poddano suszeniu w

temperaturze $+80\pm 5^{\circ}\text{C}$. Po wyjęciu z suszarki próbki studzono w ekzykatorze i ważono je po osiągnięciu temperatury od 30°C do 40°C .

Z tak przygotowanych próbek ogólnych wyselekcjonowano próbki laboratoryjne Bezpośrednio przed badaniem porozymetrycznym próbki zważono z dokładnością do $0,001\text{g}$ i umieszczono w penetrometrze.

Do wyznaczenia parametrów struktury i rozkładu porowatości wykorzystano metodę porozymetrii rtęciowej [6]. Pomiar wykonano przy użyciu aparatu Autopore 9220 w zakresie ciśnień od atmosferycznego do 414 MPa , co pozwoliło na pomiar objętości i rozkładu wymiarów porów w zakresie promieni od ok. 313000 nm do 4 nm . Zgodnie z klasyfikacją IUPAC [7], wyróżniony zakres obejmuje: makropory (średnica porów $313000 - 50\text{ nm}$) i mezopory (średnica porów $50 - 2\text{ nm}$). Poza zasięgiem pomiaru znajdują się mezopory o najmniejszych wymiarach i mikropory ($<4\text{ nm}$). Przepływ kapilarny ma miejsce głównie w porach o średnicach z zakresu $300 \div 3000\text{ nm}$. Pory mające mniejsze średnice, ze względu na istotny wpływ sił tarcia oraz pory o średnicach większych ze względu na istotny wpływ sił grawitacji determinują przepływ kapilarny w dużo mniejszym stopniu [8]

Oprócz rozkładu wymiarów porów na podstawie analizy porozymetrycznej wyznaczono gęstość materiałów w rtęci przy ciśnieniu $0,1\text{ MPa}$ i 414 MPa . Przy ciśnieniu $0,1\text{ MPa}$ rtęć nie penetruje do wnętrza próbek, a jedynie je obmywa, czyli zmierzona wartość jest gęstością objętościową. Pod ciśnieniem 400 MPa rtęć może penetrować pory szersze niż 4 nm w materiale, zatem zmierzona wartość dP jest gęstością uwzględniającą pory mniejsze niż 4 nm .

W wyniku pomiarów w porozymetrze rtęciowym ustalono następujące parametry mikrostruktury: intruzję rtęci, całkowitą objętość porów, gęstość i gęstość objętościową materiału, rozkład objętości porów w funkcji ich średnicy, jako zależność całkowitą i zależność różniczkową.

Udział objętości porów, odpowiedzialnych za przepływ kapilarny wyliczono na podstawie wzoru:

$$U_{cap} = \frac{\sum_{i=300nm}^{3000nm} IV_{cap}}{TIV} \cdot P \quad (1)$$

gdzie:

IV_{cap} - intruzja rtęci w zakresie średnic $300 \div 3000\text{ nm}$,

TIV - całkowita intruzja rtęci,

P - porowatość otwarta, %

Do obrazowania zakresu zniszczeń mikrostruktury materiału wykorzystano mikroskopię konfokalną. Mikroskopia konfokalna jest odmianą mikroskopii świetlnej charakteryzującej się zwiększonym kontrastem, a w konsekwencji rozdzielczością. Światło, które jest wzbudzone w punktach leżących poza ogniskiem jest eliminowane przez system pinholi (obiektowy

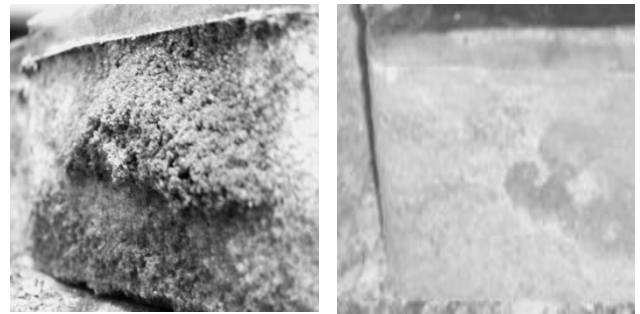
otworek) i nie bierze udziału w tworzeniu obrazu. Wynikiem tego jest obraz 3D niezawierający składowych pochodzących z płaszczyzn innych niż ogniskowa.

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

W trakcie wysychania ceramicznych wyrobów murowych w obecności siarczanu sodu stwierdzono, że procesy niszczenia materiału ceramicznego ujawniają się od początku wysychania. Materiał ceramiczny jest rozsadzany i wypychany poza powierzchnię razem z krystalizującą solą, tworząc obfite igiełkowate wykwity. Na powierzchni powstaje rozbudowany, puszysty, obsypujący się pod własnym ciężarem nalot z drobinami ceramiki, który dopiero z czasem ulega przeobrażeniu, przechodząc do opisywanego w literaturze [9] zbitego osadu (rys. 5). W trakcie suszenia zgromadzony na powierzchni zbity osad obsypuje się. Przy ekstrakcji soli następuje odpajanie płaskich fragmentów ceramiki.

a) po 3 dniach wysychania

b) po 21 dniach wysychania



Rys. 5. Krystalizacja siarczanu sodu w trakcie wysychania próbek
Fig. 5. Crystallization of sodium sulphate during the drying of samples

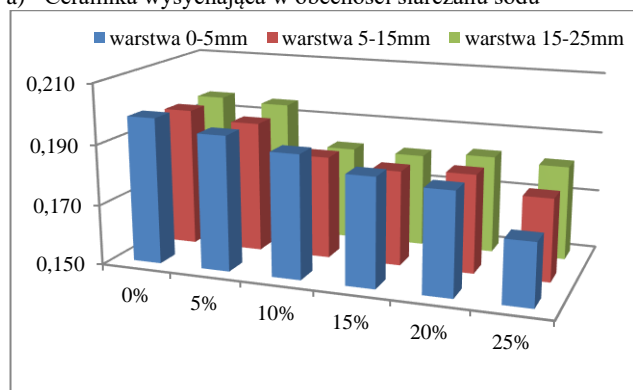
W wyniku badań porozymetrycznych dla wydzielonych warstw ceramiki ustalono gęstość, gęstość objętościową oraz objętość wtłoczonej do próbek rtęci. Wyniki zestawiono w tab. 1 i na rys. 6.

Przedstawione wyniki badań wskazują obniżenie wartości gęstości właściwej dla próbek wysychających w obecności siarczanu sodu. Jest to spowodowane osadzeniem się siarczanu w strukturze ceramiki, którego gęstość wynosi $2,32\text{ g/cm}^3$ [8]. Dla stężeń soli do 15% widoczne jest wypełnianie krystalizującym siarczanem. Natomiast przy wyższych stężeniach sól krystalizuje na powierzchni oraz w strefie pod powierzchnią ($5-25\text{ mm}$). Efekt krystalizacji soli jest widoczny w wielkości intruzji rtęci (rys. 6).

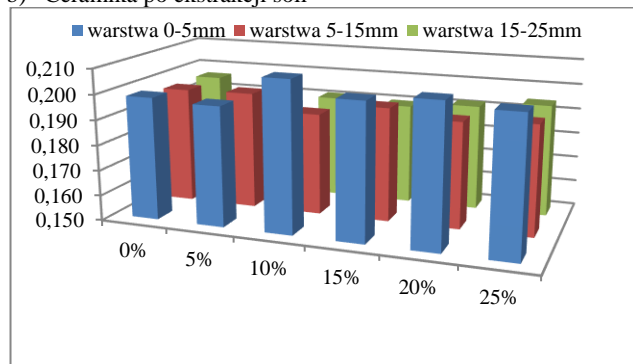
W badanej ceramice z warstwy licowej stwierdzono wysoki udział porowatości, odpowiadającej za przepływ kapilarny. W przypadku wysychania w obecności soli udział tego zakresu porów zwiększa się przy jednoczesnym zmniejszeniu całkowitej porowatości otwartej. Po ekstrakcji

soli dla stężeń do 15% widoczny jest wzrost udziału porów >30nm przy porównywalnych wartościach z zakresu 3,0-30 nm. Jest to efekt krystalizacji soli. Badania Koniorczyka, i in. [10] wskazują, że w przypadku muru ceglanego przy powierzchni naprężenia mogą osiągnąć wartości bliskie wytrzymałości cegły na rozciąganie równej ok. 1MPa. Prowadzić to może do powstania rys i uszkodzeń powierzchniowych murów. Powyżej tego stężenia wyniki porowatości zbliżone są do próbki wyjściowej (oznaczonej w tabeli 2 jako „0”). Można więc przyjąć, że jest to graniczna wartość, przy której rozpoczyna się proces subflorescencji.

a) Ceramika wysychająca w obecności siarczanu sodu



b) Ceramika po ekstrakcji soli



Rys. 6. Intruzja rtęci w próbki ceramiki
Fig. 6. Mercury intrusion into ceramic samples

Wykonana obserwacja mikroskopem konfokalnym próbek, w których nastąpił proces krystalizacji soli, wykazała, że całkowita destrukcja ceramiki wywołana siarczanami obejmuje warstwę o grubości 407µm (rys. 7). Zaobserwowane uszkodzenia zasolonej ceramiki można porównać do wietrzenia solnego skał (eskudacji) – definiowanego jako rodzaj wietrzenia fizycznego polegającego na rozdrabnianiu materiału poprzez fizyczne działanie soli. Wietrzenie solne zachodzi wskutek krystalizacji soli w porach i szczelinach ceramiki. Kryształ

soli wywiera coraz większy nacisk na ściany porów, powodując rozpad materiału ceramicznego. Rozpad może być zarówno granularny (często określane mianem „pudrowania murów”), jak i blokowy powodujący zniszczenie strukturalne. W przypadku siarczanu sodu ma miejsce rozpad granularny.

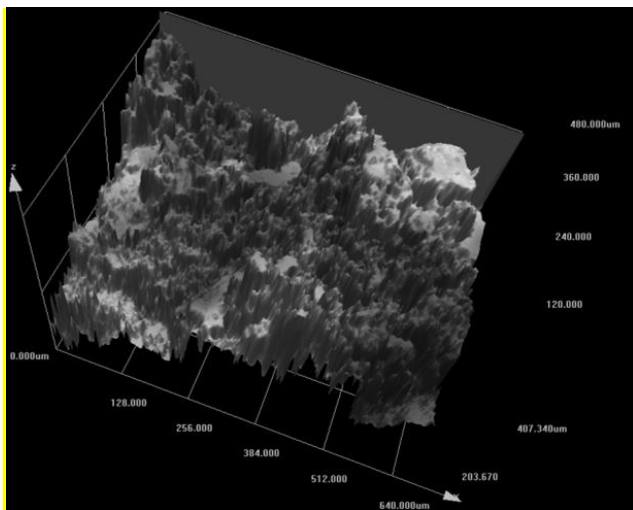
Tabela 1. Podstawowe parametry mikrostruktury ceramiki
Table 1. Basic parameters of ceramic microstructure

Stężenie Na ₂ SO ₄		Gęstość g/cm ³		Gęstość objętościowa g/cm ³		Powierzchnia porów m ² /g	
		I	II	I	II	I	II
0	0-5mm	2,52		1,68		28,44	
	5-15mm	2,49		1,67		28,47	
	15-25mm	2,49		1,67		27,92	
5%	0-5mm	2,50	2,52	1,68	1,62	16,98	26,50
	5-15mm	2,47	2,49	1,67	1,66	12,58	16,33
	15-25mm	2,47	2,47	1,67	1,68	13,42	16,18
10%	0-5mm	2,49	2,52	1,69	1,65	15,83	21,94
	5-15mm	2,47	2,47	1,70	1,71	13,24	16,09
	15-25mm	2,45	2,46	1,69	1,67	12,24	15,74
15%	0-5mm	2,44	2,45	1,71	1,69	11,94	13,46
	5-15mm	2,45	2,46	1,71	1,68	9,95	12,20
	15-25mm	2,42	2,43	1,68	1,67	9,89	12,13
20%	0-5mm	2,50	2,53	1,71	1,66	20,67	23,68
	5-15mm	2,46	2,47	1,70	1,69	18,58	19,43
	15-25mm	2,47	2,49	1,70	1,68	18,21	20,67
25%	0-5mm	2,50	2,52	1,75	1,66	19,46	24,64
	5-15mm	2,46	2,48	1,71	1,68	18,62	20,47
	15-25mm	2,45	2,46	1,70	1,68	18,23	19,22

Przyjęte oznaczenia:
I – ceramika wysychająca w obecności siarczanu sodu
II – ceramika po ekstrakcji soli

Tabela 2. Wyniki badań porowatości warstwy licowej (0-5mm)
Table 2. Results of surface layer porosity test (0-5mm)

Stężenie Na ₂ SO ₄	Porowatość otwarta %	Udział zakresów porów, %		
		>30nm	3,0-30nm	<3nm
0% (wyjściowa)	32,4	1,7	10,8	19,9
Ceramika wysychająca w obecności soli				
5%	31,9	3,7	11,3	16,9
10%	32,2	2,4	13,0	16,8
15%	30,1	2,5	12,9	14,6
20%	31,2	2,2	10,5	18,4
25%	29,9	2,0	11,9	15,9
Ceramika po ekstrakcji soli				
5%	31,9	4,1	10,0	19,2
10%	34,5	5,6	10,7	18,1
15%	35,0	5,3	12,4	17,3
20%	31,2	2,0	10,0	18,2
25%	31,0	2,8	11,0	17,3



Rys.7. Obraz zniszczenia powierzchni ceramiki budowlanej w wyniku krystalizacji siarczanu sodu na podstawie mikroskopii konfokalnej

Fig. 7. Picture of damage on ceramic surface resulting from sodium sulphate crystallization based on confocal microscopy

4. PODSUMOWANIE

W pracy zaprezentowano wyniki badań skutków krystalizacji soli w ceramice tradycyjnej. Badania miały na celu ustalenie zakresu destrukcji materiału przy krystalizacji siarczanu sodu oraz granicznego stężenia, przy którym inicjowany jest intensywny proces subflorescencji. Zastosowano roztwory o stężeniach 5, 10, 15, 20 i 25%. Ustalono, że do stężenia 15% krystalizująca sól obniża gęstość właściwą próbek. W zakresie tych stężeń jest możliwa ekstrakcja soli przez moczenie – materiał ma zbliżoną gęstość objętościową do próbki, w której sól nie krystalizowała. Przy wyższych stężeniach następuje nagromadzenie soli pod powierzchnią, wywołujące niszczenie ceramiki. Jedną z metod oceny zakresu zniszczenia jest mikroskopia konfokalna, która z dużą rozdzielczością pozwala obrazować powierzchnię w wymiarze 3D. Pozwala również na identyfikację mechanizmu zniszczenia.

MICROSTRUCTURE CERAMIC CHANGES RESULTING FROM SODIUM SULPHATE SUBFLORESCENCE

Summary: In this article the influence of sodium sulphate crystallization was discussed on microstructure changes in traditional ceramic. The tested elements in form of brick halves underwent capillary moistening in sodium sulphate solution with concentration of 5, 10, 15, 20, and 25%, and then their bottom walls were protected with polyethylene covers in order to ensure drying only through side walls. After drying, samples were taken from face walls (5mm) and 2 subsequent lower layers (each 10mm thick). So prepared samples were used for comparative analysis of

ceramic microstructure changes caused by salt crystallization and material damage visible after salt extraction. In the tests mercury porosimetry and confocal microscopy were used. Because of necessity to dry the samples to solid mass, the temperature of $80^{\circ}\pm 5^{\circ}\text{C}$ was defined which enabled removing free water without damaging of crystallized salt structure. Based on ceramic analysis there was found the initial salt concentration when macroscopic damage starts as a result of subflorescence (face layer delamination). The analysis of pictures from a confocal microscope enabled to define the mechanism for ceramic material damage. There was observed characteristic granular diffusion which is the effect of pushing out ceramic by building out the sulphate crystals.

Literatura

- [1] Grimmer A.E., *A Glossary of Historic Masonry Deterioration Problems and Preservation Treatments*. Department of Interior National Park Service, Preservation Assistance Division Washington 1984.
- [2] London M., *How to Care for Old and Historic Brick and Stone*. Preservation Press Washington 1988.
- [3] Hueston F.M., *Subflorescence: the deterioration of historic stone & masonry through the crystallization of water-soluble salts*. The National Training Centre for Stone & Masonry Trades Longwood 1996.
- [4] Rokiel M., *Hydroizolacje w budownictwie – poradnik*. Dom Wydawniczy Medium Warszawa 2006.
- [5] Pel L., Huinink H., Kopinga K., van Hees R.P.J., Adan O.C.G., *Efflorescence pathway diagram: understanding salt weathering*. Constr. Build. Mater. 18(5) 2004, 309-313.
- [6] ASTM D4404 - 10 Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry.
- [7] IUPAC Reporting Physisorption Data, Pure Appl. Chem., 57 (1985) 603J.
- [8] Wesołowska M., *Wpływ zewnętrznego pola elektromagnetycznego na kinetykę procesów nawilgacania i wysychania kompozytu ceramicznego*. Praca doktorska. Politechnika Łódzka 2000.
- [9] Tokarski Z., Wolfke S., *Korozyja ceramicznych materiałów budowlanych*. Arkady, Warszawa 1969.
- [10] Koniorczyk M., Grymin W., Konca P., Gawin D., *Transport i krystalizacja soli podczas wysychania materiałów budowlanych*, 58 Konferencja Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN oraz Komitetu Nauki PZITB, Rzeszów-Krynica 2012.

Praca powstała z wykorzystaniem aparatury zakupionej w ramach projektu „Realizacja II etapu Regionalnego Centrum Innowacyjności” współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego województwa kujawsko – pomorskiego na lata 2007 – 2013.