

Domasłowski, Wiesław

Test krystalizacyjny jako miernik odporności kamieni na działanie soli rozpuszczalnych w wodzie : część II

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 11 (161), 145-166

1987

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

*Zakład Konserwacji Elementów
i Detali Architektonicznych*

Wiesław Domastowski

TEST KRYSTALIZACYJNY JAKO MIERNIK
ODPORNOŚCI KAMIENI
NA DZIAŁANIE SOLI ROZPUSZCZALNYCH W WODZIE

Część II

Zarys treści. Określając odporność kamieni na działanie soli według norm obowiązujących w różnych państwach nie można uzyskać wyników porównywalnych. Przyczyną tego jest stosowanie różnej metodyki wykonywania testu.

Kontynuując badania nad podjętym tematem zbadano efektywność testu solnego zalecanego przez polską normę PN-65 B/04103 oraz rozszerzono badania dotyczące wpływu stężenia roztworów soli i warunków suszenia zasolonych próbek kamieni na rezultaty badań.

Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano wnioski dotyczące przygotowania próbek kamieni do badań, ich zasolenia i sposobu nasycania, suszenia, uwodnienia bezwodnego siarczanu sodowego oraz oceny odporności kamieni.

Celem uzupełnienia badań¹ zrealizowanych w latach poprzednich² prowadzono następujące doświadczenia³:

a) stosując wapienie i piaskowce wykonano testy zgodnie z PN-65 B/04103, co pozwoliło na porównanie efektywności testów wykonanych innymi sposobami;

b) zbadano wpływ warunków suszenia zasolonych próbek wapienia na efektywność testu;

c) kontynuowano badania nad niszczeniem kamieni, uwadniając sole podczas kapilarnego podciągania wody przez zasolone próbki;

d) zbadano wpływ usuwania nadmiaru soli z powierzchni zasolonych próbek kamieni na efektywność testu solnego.

¹ Badania prowadzono na zlecenie Zarządu PP Pracownie Konserwacji Zabytków.

² W. Domastowski, *Test krystalizacyjny jako miernik odporności kamieni na działanie soli rozpuszczalnych w wodzie*, cz. 1, AUNC, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 10, Toruń 1983, s. 3—26.

³ Doświadczenia wykonał st. technik Krzysztof Lisek.

EFEKTYWNOŚĆ TESTU SOLNEGO ZALECANEGO PRZEZ PN-65 B/04103

METODYKA BADAŃ

Do badań użyto kostki (o wymiarach $5 \times 5 \times 5$ cm) wapienia pińczowskiego, wapienia Karsy oraz piaskowców Nietulisko i Żerkowice.

Wysuszone do stałej masy próbki w temp. 110°C ochładzano nad bezwodnym żelem krzemionkowym, a następnie nasycano je przez 20 godz. na drodze całkowitego zanurzenia w nasyconym roztworze (20°C) siarczanu sodowego. Po tym okresie próbki przenoszono do suszarki o temperaturze 105°C i suszono je w tych warunkach przez 4 godz. Po ochłodzeniu nad żelem krzemionkowym próbki ponownie zanurzono do nasyconego roztworu soli. Po każdym cyklu notowano zmiany zachodzące w próbkach. Po 5 cyklach przemywano próbki wodą destylowaną aż do zaniku jonów SO_4 i ustalono ubytek masy próbek na podstawie wzoru:

$$S = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100\%$$

gdzie: m_1 — masa próbki przed badaniami,
 m_2 — masa próbki po badaniach.

WYNIKI BADAŃ

Rezultaty wykonanych doświadczeń przedstawiono w tab. 1 oraz na fot. 1.

Na podstawie tab. 1 wnioskujemy, że po pierwszym cyklu żadna z badanych próbek nie uległa uszkodzeniom — pojawiły się one już po drugim cyklu, niemniej jednak występowały z różną intensywnością zależną od rodzaju kamienia. Najszybciej ulegał zniszczeniu wapień pińczowski i po 5 cyklach jego próbki wykazały największy ubytek masy. Próbki pozostałych kamieni posiadały zbliżoną odporność na działanie soli, czego wyrazem jest ubytek masy w granicach 6—10%.

Jak wynika z tabeli i fotografii największym zniszczeniom uległy podstawy próbek, co można przypisać większemu zagęszczeniu w nich soli. W następnej kolejności ulegały zniszczeniu narożniki i krawędzie próbek, a następnie ich powierzchnie.

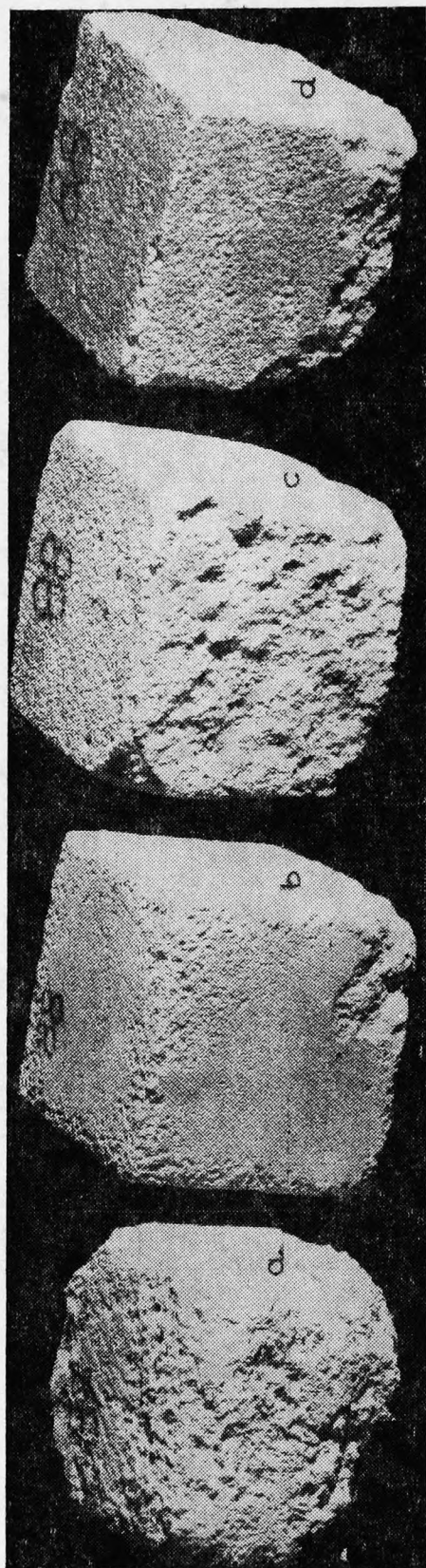
Ponieważ uzyskane wyniki nie odzwierciedlają wytrzymałości mechanicznej poszczególnych kamieni, określono w nich zawartość soli oraz stopień odwodnienia siarczanu sodowego w próbkach. Wyniki podano w tab. 2.

Wynika z niej, że w próbkach piaskowca Żerkowice nastąpiło odwodnienie siarczanu sodowego w 77%. Wapień pińczowski i piaskowiec Nietulisko zawierały 1,97% i 0,96% wody. Woda ta mogła występować w formie związanej z siarczanem sodowym. Biorąc pod uwagę ilość wody ko-

Tabela 1

Zniszczenia próbek kamieni poddanych testowi krystalizacyjnemu zgodnie z PN-65 B/04103

Rodzaj kamienia	Objawy zniszczeń próbek				Ubytek masy próbek po 5 cyklach $\eta/0$	
	1 cykl	2 cykle	3 cykle	4 cykle		5 cykli
Wapień pińczowski	bez zmian	zniszczenie krawędzi i narożników podstawy oraz lekkie pozostawione krawędzi	całkowite zniszczenie podstawy oraz dalsze zniszczenie krawędzi i narożników	ubytki krawędzi i niszczenie powierzchni próbek (wżery)	ubytki powodujące zaokrąglenie wszystkich krawędzi i dezintegracja powierzchni	21,8
Wapień Kąrsy	bez zmian	minimalne zniszczenia krawędzi podstawy	zniszczenie się powierzchni podstawy i lekkie zaokrąglenie krawędzi	małe złuszczenie się powierzchni wzdłuż krawędzi	wykruszanie się krawędzi i ubytki z dolnej partii	6,1
Piaskowiec Nietulisko	bez zmian	bardzo drobne ubytki w narożnikach	lekka dezintegracja powierzchni podstawy i dalsze niewielkie ubytki w narożnikach	dezintegracja całej powierzchni podstawy, dezintegracja narożników i pow. ścianek	ubytki w dolnych partiach i powierzchniach bocznych	7,0
Piaskowiec Zerkowice	bez zmian	minimalna dezintegracja dolnych narożników	początek dezintegracji i ubytków na krawędziach i narożnikach	zaokrąglenie podstawy, wyraźne ubytki na krawędziach i narożnikach	ubytki w dolnych partiach oraz narożników i krawędzi górnych	10,1



Fot. 1. Próbkki kamieni po 5 cyklach zasalania i suszenia zgodnie z PN-65 B/04103. Fot. A. Skowroński

a — wapień pińczowski, b — wapień z Kars, c — piaskowiec Nietulisko, d — piaskowiec Żerkowice

Tabela 2

Stopień odwodnienia siarczanu sodowego w próbkach ka mieni suszonych przez 4 godziny w temperaturze 105°C

Rodzaj kamienia	Nasiąkliwość nasyconym roztworem soli w/o	Przyrost masy próbek po wysuszeniu w temp. 105°C w/o	Obliczona ilość soli uwodnionej w próbkach w w/o	Obliczona ilość soli bezwodnej w próbkach w w/o	Ilość wody konieczna do uwodnienia soli zawartych w 100 g kamienia w g	Ilość wody zawartej w kamieniu w w/o
Wapień pińczowski	15,37	4,32	5,33	2,35	2,98	1,97
Wapień z Kars	28,23	14,13	9,80	4,32	5,48	9,81
Piaskowiec Nietulisko	13,63	3,05	4,74	2,09	2,65	0,96
Piaskowiec Żerkowice	4,60	0,72	1,59	0,70	0,89	0,2

niecznej do uwodnienia soli w poszczególnych kamieniach można założyć, że w wapieniu pińczowskim odwodnieniu uległo około 34% soli, a w piaskowcu Nietulisko około 64%.

Z obliczeń wynika, że w próbkach wapienia z Kars występowało więcej wody niż było konieczne do uwodnienia siarczanu sodowego (9,81%, podczas gdy do uwodnienia potrzeba 5,48%). Ponieważ pomimo to wapień ulegał zniszczeniu należy przypuszczać, że występował w nim siarczan bezwodny (głównie w porach powierzchniowych próbek), siarczan częściowo lub całkowicie uwodniony oraz woda nie związana.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Biorąc pod uwagę uzyskane rezultaty należy stwierdzić, że test objęty PN-65 B/04103 nie pozwala na otrzymanie obiektywnych rezultatów, czego przyczyną jest zbyt krótki okres suszenia próbek. Dotyczy to szczególnie drobnoporowatych kamieni, np. wapienia z Kars lub z Pińczowa. Kumulujące się sole w porach powierzchniowych tych kamieni utrudniają prawdopodobnie odwodnienie soli występujących we wnętrzu próbek.

Fakt niecałkowitego odwodnienia soli ma oczywisty wpływ na proces niszczenia kamieni, gdyż tylko ich część bierze udział w tym procesie. Temu czynnikowi należy przypisać zbliżony stopień zniszczenia próbek kamieni różniących się wytrzymałością mechaniczną. Jest to przede wszystkim czytelne w przypadku wapienia z Kars, który wykazał zbliżoną bądź większą odporność od piaskowców, a należy do kamieni o niewielkiej odporności.

Także piaskowiec Nietulisko, który posiada wytrzymałość mechaniczną mniejszą od piaskowca Żerkowice, wykazał większą odporność na działanie soli (6,1% ubytków) od tego drugiego (10,1% ubytków).

WPLYW WARUNKÓW SUSZENIA ZASOLONYCH PRÓBEK KAMIENIA NA EFEKTYWNOŚĆ TESTU SOLNEGO

METODYKA BADAŃ

Doświadczenie prowadzono na próbkach wapienia pińczowskiego o wym. 5×5×5 cm. Zasolone roztworem nasyconym soli próbki (rozd. 1) suszono przez 24 godz. w temp. 60°C oraz przez 4 godz. i 24 godz. w temp. 105°C. Ochłodzone próbki ponownie nasycano roztworem soli i suszono w podanych warunkach. Wykonano 5 cykli, po których próbki odsolono i oznaczono ubytek masy.

WYNIKI BADAŃ

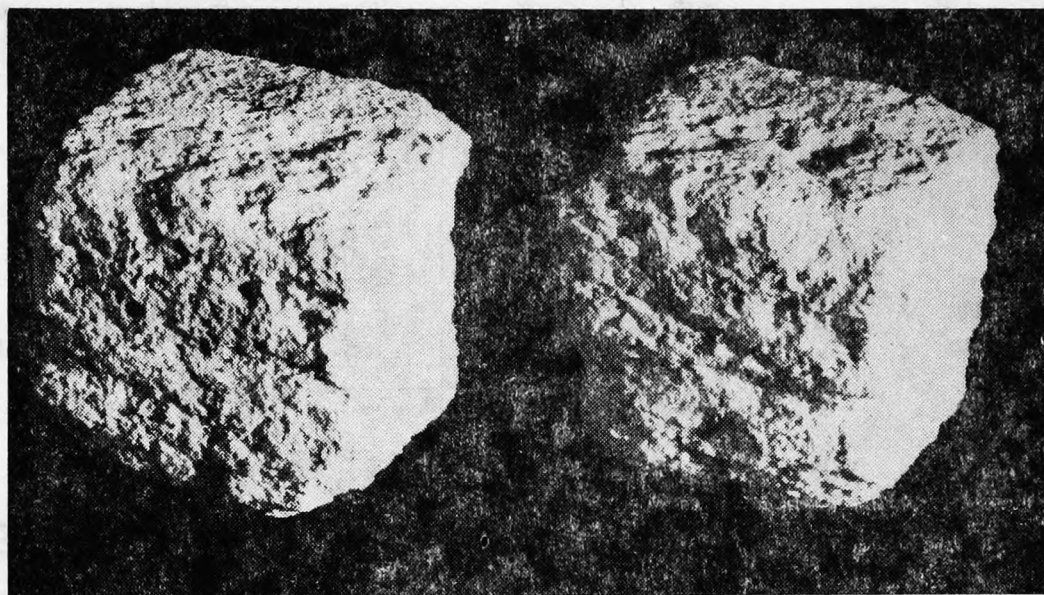
Rezultaty doświadczenia obrazuje tab. 3 oraz fot. 1, 2 i 3.

Na jej podstawie stwierdzamy, że warunki suszenia próbek mają de-

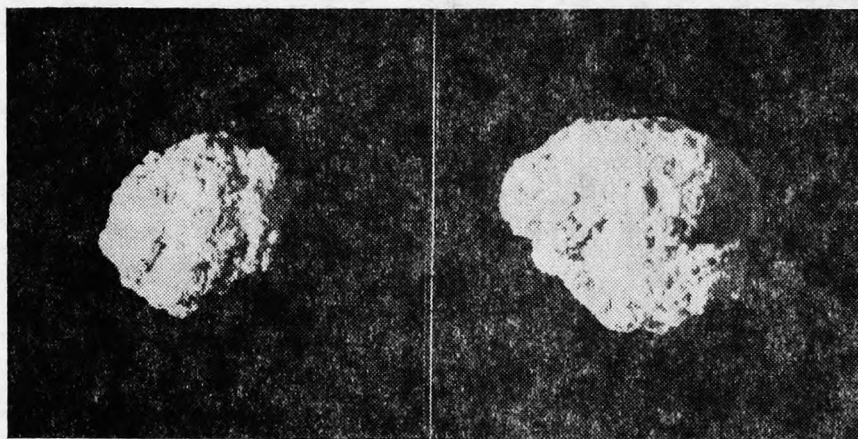
Tabela 3

Wpływ warunków suszenia próbek wapienia na wyniki testu krystalizacyjnego

Warunki suszenia	Objawy zniszczeń próbek					Ubytek masy po 5 cyklach w %
	1 cykl	2 cykle	3 cykle	4 cykle	5 cykli	
24 godziny 60°C	bez zmian	drobne ubytki na powierzchniach (wyjątek podstawa) oraz niewielkie na narożach i krawędziach	dalsze ubytki punktowe na powierzchniach oraz narożach i krawędziach	ubytki w postaci wżerów na wszystkich powierzchniach, szczególnie górnej	dezintegracja, złuszczenie się i osypywanie całej powierzchni próbek	18,4
4 godziny 105°C	bez zmian	zniszczenie krawędzi i narożników podstawy oraz lekkie pozostałych krawędzi	całkowite zniszczenie podstawy oraz dalsze zniszczenie krawędzi i narożników	ubytki krawędzi i niszczenie powierzchni próbek (wżery)	ubytki powodujące zaokrąglenie wszystkich krawędzi i dezintegracja powierzchni	21,8
24 godziny 105°C	bez zmian	pękanie próbek, zaokrąglenie się krawędzi, dezintegracja powierzchni	dalsze pękanie, rozpad i dezintegracja	rozpad poszczególnych próbek	całkowite zniszczenie	98,2



Fot. 2. Wapień pińczowski po 5 cyklach zasalania i suszenia przez 24 godziny w temp. 60°C. Fot. A. Skowroński



Fot. 3. Wapień pińczowski po 5 cyklach zasalania i suszenia przez 24 godziny w temp. 105°C. Fot. A. Skowroński

cydujące znaczenie, jeżeli chodzi o efektywność testu solnego. Najłagodniej przebiegały zniszczenia w próbkach suszonych w temp. 60°C (fot. 2). Szybciej w próbkach suszonych przez 4 godz. w temp. 105°C (fot. 1), gdzie już po drugim cyklu uwidoczniły się zniszczenia podstawy i krawędzi, a gwałtownie w próbkach suszonych w wymienionej temperaturze przez 24 godz. (fot. 3). Po drugim cyklu próbki rozpadały się, a po trzecim były już praktycznie całkowicie zniszczone.

Tabela 4

Wpływ warunków suszenia wapienia na stopień odwodnienia zawartego w nim siarczaniu sodowego

Warunki suszenia próbek	Nasiąkliwość roztworem soli w/d	Przyrost masy próbek w/d	Obliczona ilość soli uwodnionej w próbkach w/d	Obliczona ilość soli bezwodnej w próbkach w/g	Ilość wody konieczna do uwodnienia soli zawartej w 100 g kamienia w/o	Ilość wody zawarta w 100 g kamienia w/o
24 godziny 60°C	15,58	5,18	5,40	2,38	3,02	2,80
4 godziny 105°C	15,37	4,32	5,33	2,35	2,98	1,97
24 godziny 105°C	15,85	2,46	5,51	2,43	3,08	0,03

Przyczyny takiego stanu rzeczy wyjaśniają dane zamieszczone w tab. 4.

Wynika z niej, że jedynie w próbkach suszonych przez 24 godz. w temp. 105°C nastąpiło całkowite odwodnienie kamienia oraz oczywiście soli.

W pozostałych próbkach, które zawierały zbliżoną zawartość soli, woda występowała w ilości 2,80% (próbki suszone w 60°C) i 1,97% (suszone przez 4 godz. w 105°C). Na podstawie wymienionych ilości wody można przypuszczać, że w pierwszych próbkach jedynie 7,3% soli zostało całkowicie odwodnionych, a w drugim 33,9%.

Zawartość soli bezwodnej wyjaśnia efektywność omawianego testu solnego.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że zarówno 4-godzinny czas suszenia próbek w temp. 105°C, jak też 24-godzinny w temp. 60°C nie jest wystarczający dla odwodnienia zasolonych próbek wapienia. Niepełne odwodnienie siarczanu sodowego musi z natury rzeczy być powodem słabszego przebiegu procesu niszczenia przez sole i — co jest bardzo ważne — nie pozwala na uzyskiwanie obiektywnych, porównywalnych rezultatów.

WPLYW UWADNIANIA SIARCZANU SODOWEGO PODCZAS KAPILARNEGO PODCIĄGANIA WODY PRZEZ PRÓBK NA ICH ODPORNOŚĆ NA DZIAŁANIE SOLI

W poprzednich badaniach⁴ nasycano próbki roztworami soli o różnym stężeniu (maksymalnym — roztwór nasycony w temperaturze 20°C) na drodze kąpieli w warunkach normalnych.

Celem zwiększenia efektywności testu przeprowadzono obecnie doświadczenia stosując roztwór o możliwie najwyższym stężeniu oraz nasycając próbki pod normalnym oraz zmniejszonym ciśnieniem.

METODYKA BADAŃ

Do badań użyto piaskowca Nietulisko o wym. 5×5×5 cm. Wysuszone próbki do stałej masy w temp. 110°C ochładzano nad żelem krzemionkowym, a następnie ogrzewano je do temperatury 40°C i nasycano nasyconym roztworem siarczanu sodowego, także o temperaturze 40°C, pod normalnym i zmniejszonym ciśnieniem.

Celem nasycenia w warunkach normalnych próbki zanurzano do roztworu na 1/4 ich wysokości, po 2 godz. do 1/2 wysokości, a po następnych 2 godz. do 3/4. Po upływie dalszych 2 godz. próbki zalewano nadmiarem

⁴ W. Domasłowski, op. cit., s. 10, test 2.

roztworu, który tworzył nad ich górnymi powierzchniami warstwę grubości 5 cm. Nasycanie prowadzono aż do ustalenia się masy próbek.

Celem nasycania pod zmniejszonym ciśnieniem umieszczano próbki (temp. 40°C) w roztworze (nadmiar tworzył warstwę 5 cm) o temp. 40°C, a następnie wytwarzano próżnię około 25 mm słupa Hg. Nasycano w tych warunkach przez 30 min.

Nasycone próbki piaskowca suszono w temp. 110°C przez 4 doby, określając po 1, 2 i 4 dobach ich masy, a następnie ochładzano je nad żelem krzemionkowym (6 godz.), wstawiono do szalek Petriego i nasycano kapilarnie wodą, dozując ją w takiej ilości, aby po nasyceniu próbki tworzyła ona na szalce warstewkę 2—3 mm. Konieczną ilość wody obliczano na podstawie wzoru:

$$X = \frac{m_2(m_2 - m_1)}{m_1 \cdot d} \cdot 1,1$$

gdzie: m_1 — masa próbki przed zasoleniem,

m_2 — masa próbki nasyconej roztworem soli,

d — gęstość roztworu soli (1,315 g/cm³).

Aby uniknąć kumulacji soli w górnych partiach próbek nasycano je, obracając za każdym cyklem o 180°C. W ten sposób w co drugim cyklu próbki zmieniały pozycję zarówno w czasie kapilarnego nasycania, jak też suszenia.

Próbki nasycano przez 24 godz., oznaczając po 2, 4, 6 i 24 godz. przyrost masy. Suszono je w temp. 110°C przez 18 godz. i ochładzano nad żelem krzemionkowym (6 godz.). Począwszy od drugiego cyklu nasycania wodą, w którym wystąpiły wyraźne zniszczenia próbek, określano ubytki ich masy (procentowy ubytek w stosunku do masy zasolonej, suchej próbki).

WYNIKI BADAŃ

Wpływ sposobu i czasu nasycania próbek roztworami soli na ich nasiąkliwość (stopień nasycania)

Wyniki zestawiono w tab. 5.

Jak wynika z tabeli próbki nasycane przez 24 godz. pod normalnym ciśnieniem oraz nasycane przez 30 min pod próżnią uzyskały maksymalny stopień nasycenia. Siedmiodobowe nasycanie spowodowało wzrost masy pierwszych z wymienionych próbek o 0,05%, a drugich o 0,07%.

Stopień nasycenia próbek zasalanych pod próżnią był wyższy o ponad 20% od nasycanych pod normalnym ciśnieniem.

Tabela 5

Wpływ czasu i sposobu nasycania próbek piaskowca na jego nasiąkliwość

Sposób nasycania próbek	Nasiąkliwość próbek po nasyceniu w odstępach dobowych %/d				
	1	3	4	6	7
Ciśnienie normalne	13,83	13,89	13,89	13,87	13,88
Próżnia	16,98	17,04	17,05	17,03	17,05

*Wpływ czasu suszenia zasolonych próbek
na efektywność odwadniania siarczanu sodowego*

Wyniki zestawiono w tab. 6.

Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdza się, że w ciągu 1 doby próbki piaskowca zostały całkowicie odwodnione. Wskutek nasycania próbek roztworem nasyconym w temp. 40°C wzrosła zawartość soli bezwodnej w porównaniu z próbkami nasyconymi w temp. normalnej (tab. 2). I tak próbki nasycone pod ciśnieniem normalnym zawierały o 124,4% więcej soli, a pod próżnią o 175,5%. Ilość soli w próbkach nasycanych pod próżnią była większa o 22,8% niż w próbkach nasycanych pod normalnym ciśnieniem.

Tabela 6

Wpływ czasu suszenia w temp. 110°C na efektywność odwadniania siarczanu sodowego

Sposób zasalania próbek	Masy suszonych próbek w odstępach dobowych (g)			Stwierdzona zawartość bezwodnej soli w próbkach %/d	Obliczona zawartość soli bezwodnej %/d
	1 doba	2 doby	4 doby		
Ciśnienie normalne	243,87	243,87	243,86	4,45	4,69
Próżnia	246,33	246,32	246,32	5,44	5,76

*Ustalenie czasu koniecznego do całkowitego nasycenia wodą
próbek kamieni na drodze kapilarnego podciągania*

Wyniki podano w tab. 7.

Wynika z niej, że po 24 godz. nasycania nasiąkliwość próbek wzrasta o 14,7% w stosunku do próbek nasycanych przez 2 godz., podczas gdy próbki nasycane przez 6 godz. wykazują wzrost o około 2,1%. Biorąc po-

Tabela 7

Ustalenie czasu koniecznego do kapilarnego nasycania próbek piaskowca wodą

Sposób zasilania próbek	Przyrost masy próbek w %				Ilość wody dodana do próbek %	Ilość wody obliczona na podstawie wzoru %
	2 godz.	4 godz.	6 godz.	24 godz.		
Ciśnienie normalne	8,67	9,23	9,15	10,01	13,1	11,6
Próżnia	9,60	9,44	9,50	10,94	14,2	15,2

wyższe pod uwagę, można przyjąć, że w przypadku poddawania testom piaskowca Nietulisko minimalny czas kapilarnego nasycania próbek wodą powinien wynosić 2 godziny.

Obliczana na podstawie wzoru ilość wody, jaką należy stosować do nasycania próbek, została potwierdzona eksperymentalnie.

Odporność próbek na działanie soli

Odporność próbek na działanie soli, obliczoną na podstawie ubytków masy po cyklach nasycania wodą i suszenia, ilustruje tab. 8 oraz fot. 4.

Z tabeli wynika, że począwszy od drugiego cyklu następowało zmniej-

Tabela 8

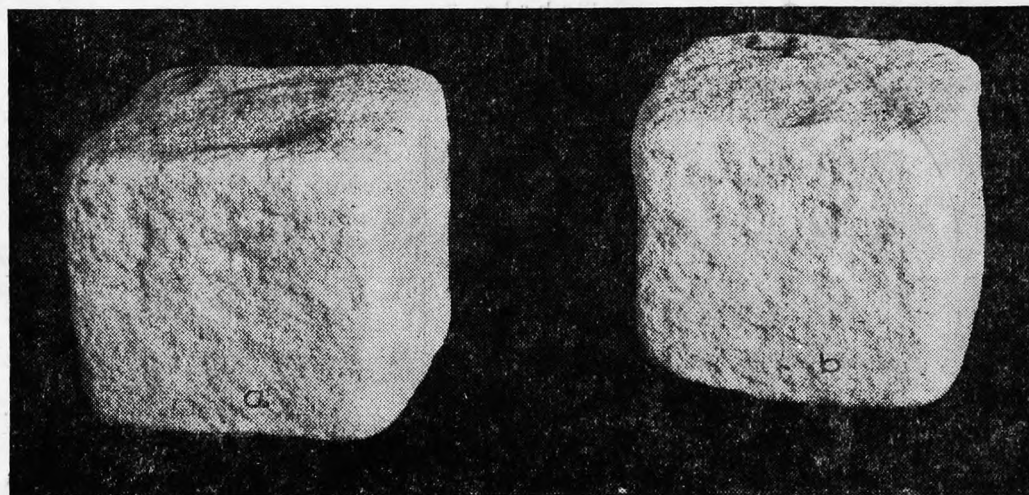
Ubytki masy piaskowca Nietulisko zasolonego w temp. 40°C i poddanego cyklicznemu nasycaniu wodą

Roztwór	Sposób zasilania próbek	Ubytek masy po poszczególnych cyklach %				Ubytek masy określony po odsoleniu próbek
		2	3	4	5	
Nasycony o temp. 40°C	próżnia *	7,28	8,41	10,06	11,71	17,1
	ciśnienie normalne *	5,07	6,68	8,22	9,80	15,6
Nasycony o temp. 20°C	próżnia **	—	—	—	13,7	22,1
	ciśnienie normalne ***	—	—	—	—	7,0

* Zasolone próbki nasycano wodą na drodze podciągania kapilarnego.

** Zasolone próbki nasycano roztworem soli (nasyt.) w kąpielach i suszono przez 24 godz. w temp. 110°C.

*** Zasolone próbki nasycano roztworem soli (nasyt.) w kąpielach i suszono 4 godz. w temp. 105°C (wg PN).



Fot. 4. Próbkki piaskowca Nietulisko nasycone roztworem soli o temp. 40°C po 5 cyklach nasycania wodą i suszenia w temp. 110°C . Fot. A. Skowroński
 a — próbka zasolona pod normalnym ciśnieniem, b — próbka zasolona pod próżnią

szanie się masy próbek. Zjawisko to zostało spowodowane z jednej strony osypywaniem się zdeintegrowanych narożników i krawędzi próbek, jak też osypywaniem się wykrystalizowujących na powierzchni próbek soli. Tak więc podany ubytek masy próbek dotyczy ubytków zarówno kamienia, jak i soli, i nie obrazuje całkowicie jego zniszczenia.

Ponieważ sole ulegają rozpuszczeniu i wnikają do kamienia, można uznać, że nie powoduje to dużego błędu. Widać wyraźnie, że wraz z ilością przeprowadzonych cykli następowało zmniejszenie się masy próbek, przy czym nieco szybciej następowało to na próbkach nasyconych pod próżnią (o około 20%), a więc zawierających większe stężenie soli. Po wymyciu soli stwierdzono jednak, że procentowy ubytek mas próbek nasyconych pod próżnią i normalnym ciśnieniem był zbliżony. Zbliżone były także objawy zniszczeń, co obrazuje fot. 4.

Porównując zniszczenia próbek omawianego piaskowca, poddanych testom według PN-65 B/04103 (fot. 1, tab. 1) oraz na drodze uwodnienia soli podczas kapilarnego podciągania wody (fot. 4, tab. 8), stwierdzamy, że w drugim przypadku wystąpiły większe zniszczenia. Jest to spowodowane nasycaniem próbek roztworem nasyconym soli o temp. 40°C .

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przeprowadzone badania pozwoliły ustalić, że nasycając kamienie roztworem nasyconym soli glauberskiej o temp. 40°C można efektywnie przyspieszyć proces niszczenia kamieni.

Przyspieszenie jest wynikiem wprowadzenia znacznie większych ilości

soli (w przypadku piaskowca Nietulisko 99,6⁰/₀) niż przy nasycaniu w temp. 20°C.

Stosowanie omawianego roztworu umożliwia modyfikację testu polegającą na uwodnieniu soli zawartych w kamieniu za pomocą wody wprowadzanej do kamienia na drodze kapilarnego podciągania.

Uzyskany efekt niszczący był większy niż przy stosowaniu Polskiej Normy. W pierwszym przypadku po 5 cyklach stwierdzono ubytek masy od 9,8⁰/₀ do 11,71⁰/₀, a w drugim 7,0⁰/₀. Należy przypomnieć, że stosując roztwory nasycone soli o temp. 20°C i poddając próbki piaskowca Nietulisko identycznemu testowi, nie zauważono istotnych zmian w badanym piaskowcu nawet po 20 cyklach ⁵.

Efektywność omawianego testu jeszcze wzrasta jeżeli kamień poddaje się zasoleniu pod zmniejszonym ciśnieniem. Ilość soli bezwodnej w kamieniu wzrosła o 175⁰/₀ w stosunku do nasyconego w temp. 20°C.

WPLYW USUWANIA NADMIARU SOLI Z POWIERZCHNI ZASOLONYCH PRÓBEK KAMIENI NA EFEKTYWNOŚĆ TESTU SOLNEGO

Dotychczasowe badania wykazały, że największym zniszczeniom ulegały pod wpływem soli dolne partie próbek kamieni, które wskutek zageęszczenia soli pękały i odspajały się w kierunku równoległym do podstawy. Poza tym stwierdzono, że faktyczny stan zachowania próbek był możliwy do stwierdzenia po ich odsoleniu, gdyż krystalizujące sole powodują dezintegrację kamieni, lecz jednocześnie zlepiają ich cząstki, wskutek czego zniszczenia wydają się być mniejsze.

Biorąc pod uwagę powyższe zjawiska, podjęto odpowiednie doświadczenia.

METODYKA BADAŃ

Próbki wapienia pińczowskiego i piaskowca Nietulisko o wymiarach 5×5×5 cm wysuszono do stałej masy w temp. 110°C, ochłodzono nad żelem krzemionkowym, a następnie nasycono je pod próżnią (temp. 20°C) nasyconym roztworem siarczanu sodowego. Do nasycania stosowano dwukrotnie większą objętość roztworu od objętości próbek.

Nasycono je pod ciśnieniem 30 mm słupa rtęci przez 15 min minimum dwukrotnie, celem ustalenia maksymalnego stopnia nasycania. Jeżeli przyrost masy próbek był większy od 0,1⁰/₀ nasycanie kontynuowano.

Nasycone próbki suszono przez 18 godz. w temp. 110°C, ochładzano, ważono i ponownie suszono w podanej temperaturze. Suszenie uważano za zakończone jeżeli ubytek masy próbek nie przekraczał 0,1⁰/₀.

⁵ Ibid., s. 11, fot. 5.

Próbki suche poddawano nasycaniu roztworem soli w ustalonych warunkach, a następnie celem wyeliminowania niekorzystnego zjawiska kumulacji soli w dolnych partiach i na powierzchni próbek zanurzano je na 5 i 15 min do wody destylowanej. Spodziewano się, że krótkotrwała kąpiel spowoduje rozpuszczenie się soli występujących na powierzchni próbek.

W ten sposób przygotowane próbki suszono ponownie w podanych wyżej warunkach.

Po każdym cyklu nasycania roztworem, kąpeli w wodzie oraz suszenia próbki ważono i obliczano w pierwszym i ostatnim przypadku ubytki masy spowodowane niszczeniem się próbek, a w przypadku kąpeli ubytki spowodowane rozpuszczeniem się soli.

Po 5 cyklach wymywano sole z próbek wodą destylowaną (do zaniku reakcji na jon siarczanowy) i stwierdzano wielkość ubytków. W tabeli podano wyniki średnie z trzech pomiarów.

WYNIKI BADAŃ

Ustalenie czasu koniecznego do całkowitego nasycenia próbek roztworem soli

Wyniki zestawiono w tab. 9.

Jak wynika z tabeli, piaskowiec Nietulisko uzyskał całkowite nasycenie w okresie 15-minutowego nasycania, podczas gdy wapień pińczowski w okresie 30 min. Przy powtórnym nasyceniu wapienia następował przyrost jego masy o 0,25⁰%, a przy trzecim o około 0,03⁰%. Przyjęto, że próbki uzyskują maksymalne nasycenie, gdy przyrost masy nie przekracza 0,1⁰%.

Tabela 9

Wpływ czasu nasycania próbek roztworem soli na stopień ich nasycenia

Kamienie	Masa próbek suchych g	Czas nasycania w min		
		15	2×15	3×15
		przyrost masy w %		
Wapień	209,5	23,7	0,25	0,03
Piaskowiec	229,2	16,9	0,01	—

Ustalenie czasu koniecznego do całkowitego wysuszenia zasolonych próbek

Wyniki podano w tab. 10.

Jak wynika z tabeli w czasie 18 godz. ogrzewania próbek w temp. 110°C zostały one całkowicie wysuszone.

Tabela 10
Szybkość schnięcia zasolonych próbek

Kamienie	Masa próbek niezasolonych g	Masa próbek zasolonych po 18 godz. suszenia g	Masa próbek zasolonych po 24 godz. suszenia g	Spadek masy próbek (18—24 godz.) ‰	Ilość soli w próbkach ‰
Wapień	209,46	215,58	215,55	0,01	2,91
Piaskowiec	229,22	234,02	234,02	0,00	2,09

Wpływ 5- i 15-minutowej kąpeli zasolonych próbek w wodzie na efektywność testu solnego

Wyniki zamieszczono w tab. 11.

Na podstawie danych zamieszczonych w tabeli wnioskujemy, że w wyniku kąpeli próbek w wodzie destylowanej następuje ubytek ich masy początkowo w granicach 0,5‰ do 1,2‰ i wraz z ilością wykonywanych cykli rośnie do około 2,5‰. Należy sądzić, że ubytek masy w czasie pierwszego i drugiego cyklu jest związany z wymywaniem soli, podczas gdy przy dalszych cyklach występują także ubytki zdeintegrowanych kamieni.

W przypadku wapienia obserwujemy po każdym cyklu nasycania i suszenia próbek zbliżone ubytki masy, niezależnie od tego, czy próbki były kąpane w wodzie, czy też nie. Nie ma także dużych różnic pomiędzy próbkami nieodsolonymi i odsalonymi.

Inaczej się przedstawia sprawa, jeżeli chodzi o próbki piaskowca. Do trzeciego cyklu włącznie widać wyraźnie większe niszczenie próbek nie poddanych kąpeli. Po czwartym cyklu jednak wystąpiły we wszystkich próbkach zbliżone ubytki, a po piątym większe stwierdzono w próbkach zanurzanych do wody. Przyczyną tego było rozpuszczanie soli cementującej zdeintegrowane części kamienia. Jak wynika jednak z rubryki ostatniej próbki po odsoleniu wykazują zbliżone ubytki, niezależnie od tego czy były poddane kąpeli, czy też nie.

Należy także stwierdzić, że kąpiel nie zapobiega większemu zniszczeniu podstaw próbek.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Badania pozwoliły stwierdzić, że dla każdego rodzaju kamienia należy ustalić czas konieczny do ich całkowitego nasycania roztworem soli, jak też suszenia.

Stwierdzono także, że obmywanie w kąpeli wodnej próbek nasyconych roztworem soli nie ma wpływu na wyniki badań.

Tabela 11

Wpływ kąpieli wodnej zasolonych próbek wapienia na efektywność testu solnego

Rodzaj kamienia	Liczba cykli	Czas kąpieli zasolonych próbek w wodzie w min	Ubytek masy po nasyceniu roztworem %	Ubytek masy po kąpieli w wodzie %	Ubytek masy po wysuszeniu %	Ubytek masy po odsoleniu i wysuszeniu %
Wapień pińczowski	1	—	10,9	—	10,8	—
		5	8,4	0,77	9,3	
		15	9,0	0,53	9,9	
	2	—	26,5	—	26,5	—
		5	26,7	0,49	27,2	
		15	24,7	0,47	25,0	
	3	—	40,6	—	41,0	—
		5	46,3	0,72	47,1	
		15	39,4	1,97	41,1	
	4	—	58,3	—	58,8	—
		5	62,3	0,75	62,8	
		15	56,9	1,07	57,7	
	5	—	70,8	—	—	73,5
		5	75,9	1,75	—	76,6
		15	69,4	2,37	—	70,5
Piaszkowiec Nietulisko	1	—	2,2	—	2,3	—
		5	1,2	0,77	1,9	
		15	0,7	1,19	1,5	
	2	—	3,7	—	3,4	—
		5	2,7	0,75	2,9	
		15	2,4	1,09	2,9	
	3	—	7,1	—	7,1	—
		5	4,7	1,63	6,2	
		15	3,9	1,46	4,7	
	4	—	8,2	—	7,9	—
		5	7,2	2,82	9,4	
		15	7,5	1,68	8,6	
	5	—	9,9	—	—	21,5
		5	15,8	1,28	—	23,9
		15	13,7	2,61	—	22,1

WNIOSKI

Przeprowadzone badania nad skutecznością różnych wariantów testu krystalizacyjnego (część I i II) wykazały, że efektywność zniszczeń, powtarzalność wyników i ich obiektywność jest uzależniona od bardzo wielu czynników. Niedokładnie wykonany test, bądź nieprzestrzeganie odpowiednich parametrów prowadzi do wyników błędnych.

Na podstawie uzyskanych rezultatów można ustalić następujące zasady przeprowadzania omawianego testu.

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO BADAŃ

Standardowe próbki powinny mieć wymiary $5 \times 5 \times 5$ cm. Przy użyciu próbek o innych wymiarach należy dla celów porównawczych poddać badaniom (oprócz właściwych kamieni) kamienie o znanej odporności na działanie soli. Umożliwi to interpretację wyników.

Próbki należy suszyć do stałej masy (różnica $0,1\%$) w temperaturze 110°C , a następnie ochładzać je i przechowywać w szczelnych naczyniach nad bezwodnym żelem krzemionkowym.

ZASALANIE PRÓBEK

Stężenie roztworów

Badania wykazały, że stosowanie do zasalania roztworów soli o różnym stężeniu pozwala na śledzenie procesu niszczenia kamieni z większą dokładnością niż przy stosowaniu roztworów nasyconych. Wydaje się, że po przeprowadzeniu dalszych doświadczeń, będzie można stosując roztwory o różnym stężeniu w sposób bardziej precyzyjny, ilościowy interpretować proces niszczenia kamieni przez sole. Ponieważ wyniki badań w tym zakresie nie pozwalają jeszcze na praktyczne stosowanie roztworów o różnym stężeniu proponuje się użycie:

- roztworu nasyconego o temp. 20°C ,
- roztworu nasyconego o temp. 40°C .

Sposób nasycania próbek

Próbki mogą być nasyrane pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem. Nasycając próbki pod normalnym ciśnieniem należy je zanurzać do roztworu stopniowo, a mianowicie początkowo na $1/4$ wysokości, po 2 godz. do $1/2$ wysokości, po dalszych 2 godz. do $3/4$ wysokości i w końcu, po upływie następnych 2 godz. należy je zanurzyć całkowicie, tworząc nad górnymi powierzchniami próbek warstwę grubości 5 cm.

Zanurzone próbki powinny pozostawać w roztworze aż do ustalenia się ich masy ($0,1\%$).

Nasycając pod zmniejszonym ciśnieniem próbki zanurza się całkowicie do roztworu. Nasywanie prowadzi się pod ciśnieniem 25—30 mm słupa rtęci, aż do ustalenia masy (15—60 min).

Suszenie zasolonych próbek

Badania wykazały, że efektywność testu krystalizacyjnego jest ściśle uzależniona od stopnia odwodnienia soli. Czterogodzinny czas suszenia w temp. 105°C, jaki przewiduje Polska Norma, w przypadku kamieni drobnoporowatych nie wystarcza do tego celu.

Aby zapewnić całkowite usunięcie wody z próbek i odwodnienie soli, kamienie muszą być suszone do stałej masy. Czas konieczny do usunięcia wody należy ustalić podczas pierwszego cyklu, ważąc wybrane próbki w odstępach 6 godz., aż do chwili, gdy różnica mas nie będzie większa od 0,1%. Przed ważeniem należy próbki ochłodzić nad żelem krzemionkowym.

Badania przy użyciu wapieni z Pińczowa i z Kars pozwoliły ustalić, że czas ich schnięcia powinien wynosić 18—24 godz.

Uwadnianie bezwodnego siarczanu sodowego

Sól zawartą w wysuszonych kamieniach można poddać uwodnieniu, zanurzając próbki do nasyconego roztworu siarczanu sodowego (20°C) lub na drodze kapilarnego podciągania wody.

W pierwszym przypadku, ze względu na stałe wzbogacanie kamienia w sól, procesy destrukcji zachodzą bardzo szybko.

Uwadnianie na drodze zanurzenia należy prowadzić aż do ustalenia się masy próbek, co określamy podczas wykonywania pierwszego cyklu.

Przy nasycaniu zasolonego kamienia wodą na drodze kapilarnej nie ulega on tak gwałtownemu zniszczeniu, jak przy nasycaniu roztworem, jego przebieg jest jednak wystarczająco intensywny, prowadzący do szybkiej oceny odporności kamieni na działanie soli. Stosując omawiany sposób uwodnienia soli należy próbki zasolić wstępnie nasyconym roztworem soli o temp. 40°C.

Uwodnienie przeprowadza się umieszczając każdą próbkę osobno w płaskim naczyniu o powierzchni podstawy 36 cm².

Do naczynia wprowadza się wodę destylowaną w ilości obliczonej na podstawie wzoru:

$$X = \frac{m_2(m_2 - m_1)}{m_1 \cdot d} \cdot 1,1$$

gdzie:

- X — ilość wody w ml,
- m₁ — masa próbki przed zasoleniem,
- m₂ — masa próbki nasyconej roztworem,
- d — gęstość roztworu.

W przypadku niewystarczającej ilości wody należy ją uzupełnić, aby tworzyła na dnie naczynia warstewkę grubości 2 mm.

Czas kapilarnego nasycania próbek jest uzależniony od kapilarnych właściwości kamienia i należy go określić podczas pierwszego cyklu (czas kapilarnego wzniesienia się wody, przyrost masy). Po każdym cyklu suszenia i nasycania wodą należy próbki obracać o 180° .

Ocena odporności kamieni

Dla oceny odporności kamieni na działanie soli celowe jest określanie ubytku masy próbek, jak też ich ocena wizualna. Wizualne oceny winny być opisane i dokumentowane fotografiami po każdym cyklu, w którym zaszły widoczne zmiany próbek.

Ubytek masy powinien być określany zgodnie z zaleceniami Polskiej Normy, tzn. po wykonaniu 5 cykli i po odsoleniu próbek.

W przypadku braku oznak zniszczeń po wykonaniu 5 cykli próbki powinny być ponownie zasolone i badania kontynuowane przez dalszych 5 cykli.

Należy podkreślić, że w przypadku stosowania testu opartego na uwadnianiu soli na drodze kapilarnego podciągania wody przez próbki, ocena odporności na działanie soli jest bardziej obiektywna, ponieważ próbki ulegają zniszczeniu pod wpływem zmian objętości tych samych ilości soli, które wstępnie zostały wprowadzone do próbek.

Przy stosowaniu metody zanurzania próbek do roztworu soli ich stężenie w próbkach po każdym cyklu wzrasta, co nie daje możliwości obiektywnej interpretacji zniszczeń.

Wiesław Domastowski

KRISTALLISATIONSTEST ALS BESTÄNDIGKEITSMESSER DES STEINS GEGEN WASSERLÖSLICHE SALZE

(Zusammenfassung)

In der Fortsetzung der Untersuchungen zur Festlegung der optimalen Methodik der Durchführung eines Kristallisationstests untersuchte man die Effektivität der durch die Polnische Norm PN-65 B/04103 empfohlenen Salzprobe, erweiterte man (siehe Teil I) Forschungen, die sich auf den Einfluß der Salzlösung-Konzentration und die Trocknungsbedingungen der eingesalzten Steinproben und auf die Untersuchungsergebnisse bezogen haben.

Aufgrund der erlangten Ergebnisse (Teile I, II) sind Schlüsse formuliert worden, die sich auf die Vorbereitung der Steinproben zur Untersuchung, ihre Einsalzung und Sättigungs- und Trocknungsart, Hydratisierung des wasserfreien Natriumsulfats und die Wertung der Steinbeständigkeit bezogen haben.

In der vorliegenden Arbeit stellte man fest:

1. Der Kristallisationswert gemäß der Polnischen Norm PN-65B/04103 erlaubt

keine objektiven Resultate zu erlangen infolge zu kurzer Trocknungszeit (4 St.) der Proben bei einer Temperatur von 105°C. In solchen Bedingungen geben die Proben der feinporigen Steine kein Wasser ab.

2) Eine 24-stündige Trocknung der Steine bei einer Temp. von 60°C reicht dazu auch nicht aus, was oft zu falschen Schlüssen in Bezug auf die Steinbeständigkeit führt.

3) Der Zerstörungsprozeß der Steine kann im großen Grad beschleunigt werden, wenn die Steine unter Vakuum oder normalem Druck mit gesättigter Lösung des Natriumsulfats bei einer Temp. von 40°C gesättigt werden. Die Anwendung der genannten Lösung ermöglicht die Hydratation des wasserfreien Salzes mittels kapillarer Wasseraufziehung (nicht im Bad, wie bisher versucht wurde). Die kapillare Sättigung ermöglicht die Wertung der Beständigkeit der mittels bestimmter konstanter Quantität des Salzes eingesalzten Steine, was die Interpretation der Ergebnisse erleichtert.

4) Aufgrund der erlangten Untersuchungsergebnisse (Teile I, II) wurde folgendes festgestellt:

a) Die Proben sollten folgende Ausmaß haben: 5×5×5 cm. Vor der Untersuchung sollten sie bei einer Temp. von 110°C zur festen Masse getrocknet werden.

b) Zur Einsalzung sollen gesättigte Lösungen des Natriumsulfats (Temp. 20° oder 40°C) verwendet werden.

c) Die Proben können unter normalem oder gesenktem Druck gesättigt werden. Die Sättigung soll bis zur Konstitution der Probenmasse verlaufen.

d) Die Proben sollen in einer Temp. vom 110°C bis zur Erlangung der festen Masse getrocknet werden.

e) Zwecks Hydratisierung des wasserfreien Salzes sollen die mit einer Salzlösung von einer Temp. 20°C eingesalzten Proben in eine gesättigte Salzlösung mit derselben Temp. eingetaucht werden. Bei in einer Temp. von 40°C salzgesättigten Proben soll das Salz mit Wasser (20°) auf dem Wege seiner kapillaren Aufziehung (Hochziehung) hydratisiert werden.

f) Die Wertung der Steinbeständigkeit soll nach jeweiligen 5 Trocknungszyklen der Proben und Salzhydratisierung durchgeführt werden. Zu diesem Zweck sollen die Proben entsalzt und der Massenverlust bestimmt werden.