www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 67, 3, (2015), 286-290

Wpływ soli azotanowych na właściwości ceramiki budowlanej

Wojciech Wons*, Katarzyna Wyczyńska

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, KTMB, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
*e-mail: wwons@agh.edu.pl

Streszczenie

Głównym czynnikiem wywołującym korozję ceramicznych materiałów budowlanych jest proces powstawania wykwitów solnych. Zaburzają one estetykę wyrobu ceramicznego, ale też przyczyniają się do stopniowej jego degradacji. Wpływ soli siarczanowych jest dobrze opisany ze względu na ich powszechne występowanie w surowcach stosowanych do produkcji ceramiki. Mało jest informacji dotyczących korozji wywołanej oddziaływaniem soli azotanowych, które coraz częściej pojawiają się w sąsiedztwie tworzyw ceramicznych, gdyż są związane z działalnością człowieka min. ze stosowaniem nawozów azotowych czy hodowlą zwierząt. W artykule dokonano porównania destrukcyjnego działania na tworzywa ceramiczne soli azotanowych w odniesieniu do siarczanu magnezu. W części doświadczalnej przeprowadzono cykle moczenia w roztworach soli i suszenia tworzyw ceramicznych o czerepie porowatym, po czym analizowano zmianę głównych parametrów tych tworzyw. Wykazano, że sole azotanowe mają destrukcyjny wpływ na tworzywa ceramiczne o nieco innym charakterze od siarczanu magnezu.
Słowa kluczowe: wykwit, sole azotanowe, siarczan magnezu, ceramika budowlana

INFLUENCE OF NITRATE SALTS ON PROPERTIES OF BUILDING CERAMICS

The main factor causing corrosion of ceramic building materials is the formation process of efflorescence. It devastates not only aesthetics of ceramic products, but also contributes to gradual degradation of the products. The influence of sulphate salts is well described because of their common occurrence in the raw materials used for production of ceramic materials. There is little information available concerning the corrosion caused by nitrate salts although they are appearing increasingly frequent in the vicinity of ceramic materials because of human activity related to the use of nitrogen fertilizers or animal husbandry. The article compares the destructive influence of the nitrate salt on ceramic materials to magnesium sulphate. The experimental part comprised cycles of wetting of porous ceramic materials in salt solutions and drying, and then the main parameters of the materials were measured and analyzed. It has been shown that the nitrate salts had the destructive effect on the ceramic materials, but of slightly different nature when compared to magnesium sulphate.
Keywords: Efflorescence, Nitrate salts, Magnesium sulphate, Building ceramics

1. Wprowadzenie

Korozja to stopniowe i najczęściej powierzchniowe niszczenie materiałów spowodowane szeregiem czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych. Zjawisko korozji jest nieodłącznym elementem wpływu czynników atmosferycznych (wiatr, mróz, deszcz, słońce), flory i fauny oraz działalności człowieka. W przypadku wyrobów ceramiki budowlanej obok czynnika fizycznego związanego z wpływem ujemnych temperatur, dominującym czynnikiem korozyjnym jest czynnik chemiczny, związany z obecnością w materiale rozpuszczalnych soli. Sole te powodują tzw. wykwity, czyli różnego koloru naloty solne tworzące się na powierzchni lub/i we wnętrzu wyrobów. Wykwity nie tylko zaburzają estetykę wyrobu ceramicznego, ale również przyczyniają się do stopniowej jego degradacji. Mechanizm powstawania wykwitów jest złożony, a możliwy jest dopiero po spełnieniu trzech następujących warunków:

– istnienie źródła soli rozpuszczalnych,

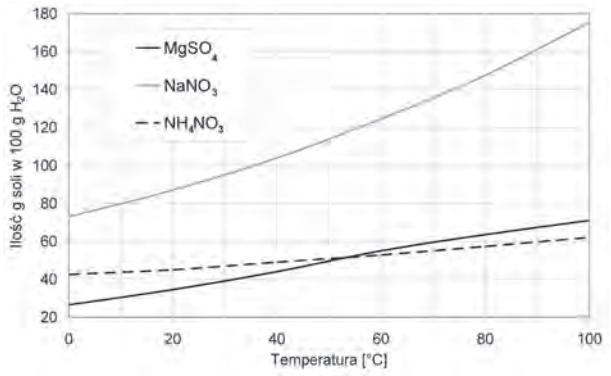
– występowanie porów kapilarnych w materiale, przez które może migrować woda,

– występowanie zmiennego stanu zawilgocenia tworzywa.

Połączenie tych czynników wywołuje ekspansywne procesy krystalizacji oraz hydratację soli w porach kapilarnych i na powierzchni wyrobów ceramicznych [1-5].

Spośród wszystkich soli rozpuszczalnych to sole siarczanowe są najbardziej szkodliwe dla ceramiki budowlanej z uwagi na powszechność ich występowania w surowcach stosowanych do produkcji ceramiki (stanowią źródło wewnętrzne soli). Cechuje je przy tym bardzo dobra rozpuszczalność, wysokie ciśnienie krystalizacji, a w przypadku siarczanu sodu i magnezu również wysokie ciśnienie hydratacji [6, 7]. Stosunkowo mało jest informacji i publikacji dotyczących korozyjnego oddziaływania innych soli – w tym soli azotanowych. A sole azotanowe coraz częściej spotykane są w tworzywach ceramicznych, gdyż ich obecność związana jest z działalnością człowieka min. ze stosowaniem nawozów azotowych, hodowlą zwierząt czy awariami systemów sanitarnych [2, 8].

Za sól najbardziej szkodliwą dla ceramiki budowlanej uważany jest siarczan magnezu. Korozyjne działanie tej soli badane było już w XIX wieku, jednakże wraz z rozwojem



Rys. 1. Rozpuszczalność siarczanu magnezu i wybranych soli azotanowych w funkcji temperatury (na podstawie [1, 10]).
Fig. 1. Solubility of magnesium sulphate and selected nitrate salts as a function of temperature (based [1, 10]).

metod badawczych, takich jak mikroskopia skaningowa, dyfraktometria rentgenowskiej czy też termograwimetria, zwiększyła się również wiedza nad korozyjnym działaniem siarczanu magnezu. Wtedy też potwierdzono przypuszczenia, że to ciśnienie hydratacji tej soli jest główną przyczyną uszkodzeń materiałów budowlanych [9]. Siarczan magnezu może tworzyć trzy stabilne formy krystaliczne w atmosferze ziemskiej, do których należą: najbardziej rozpowszechniony epsomit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), heksahydrat ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$) oraz kizeryt ($MgSO_4 \cdot H_2O$) [1, 7, 9].

Najczęściej występujące w elementach murowych sole azotanowe to $NaNO_3$, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$ i NH_4NO_3. Azotan amonu i azotan sodu to dwie sole powszechnie stosowane w azotowych nawozach sztucznych. Sole te nie tworzą hydratów tak jak siarczan magnezu, lecz podobnie jak on są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie, a ich rozpuszczalność rośnie wraz z temperaturą (Rys. 1). W temperaturze pokojowej rozpuszczalność azotanu sodu jest ponad dwu i półkrotnie większa niż siarczanu magnezu.

Łączna zawartość azotanów w murze poniżej 0,05% oceniana jest jako zasolenie niskie, o przedziale 0,05%-0,15% mówi się jako o średnim zasoleniu muru, natomiast zawartość powyżej 0,15% oznacza zasolenie wysokie [1]. Badania cegieł obiektów historycznych przeprowadzone przez Madryasa [8] wykazały zawartość azotanów w zakresie od 0,03% do 0,6%. Wiadomo więc, że istnieje problem związany z korozją wywołaną solami azotanowymi, natomiast nie prowadzono prac badających to zjawisko.

Celem niniejszej pracy było określenie destrukcyjnego działania soli azotanowych na tworzywa ceramiczne, biorąc za przykład wodne roztwory azotanów amonu i sodu, i porównanie go do działania siarczanu magnezu, jako soli referencyjnej. W pracy przeprowadzono badania, których idea polegała na rejestrowaniu zmian parametrów tworzyw poddanych cyklom moczenia w roztworach korozyjnych, suszenia i kondycjonowania w warunkach wilgotnych.

2. Opis eksperymentu

Cyklom moczenia, suszenia i kondycjonowania poddawano dwa rodzaje tworzyw ceramicznych o czerepie porowatym, które wytworzono z dwóch różnych surowców ilastych, reprezentujących różne epoki geologiczne. W masie K, użytej do przygotowania pierwszego rodzaju tworzyw, zastosowano 75% iłu liasowego, natomiast w masie Z – drugi rodzaj tworzyw – wprowadzono taką samą ilość iłu mioceńskiego morskiego. W każdej z dwóch mas oprócz samego iłu wprowadzono 15% dodatku schudzającego masę plastyczną (piasek kwarcowy) oraz 10% dodatku poryzującego (trociny). Surowce, po zestawieniu, homogenizowano na sucho, a następnie zarabiano wodą do uzyskania masy plastycznej. Po 24-godzinnym sezonowaniu masy w stanie wilgotnym wyforowano w laboratoryjnej prasie ślimakowej z odpowietrzeniem belki o wymiarach 18 mm × 30 mm × 150 m. Próbki wysuszono, a następnie wypalono, przetrzymując je przez dwie godziny w maksymalnej temperaturze wynoszącej 950 °C.

Wybór maksymalnej temperatury wypalania mas ceramicznych wynikał z wcześniej wykonanych pomiarów dylatometrycznych. Próbki do pomiarów dylatometrycznych formowano plastycznie w ręcznej wyciskarce w postaci walców o średnicy 3 mm. Po wysuszeniu walce te docinano i szlifowano na końcach tak, aby miały one długość (15,00 ± 0,01) mm. Następnie kształtki te podgrzewano w dylatometrze ze stałą szybkością 10 °C/min do temperatury 1000 °C, przez 10 minut wygrzewano w tej temperaturze, a następnie studzono z szybkością 20 °C/min.

Na części wypalonych kształtek w postaci belek przeprowadzono oznaczenia podstawowych parametrów obydwu tworzyw. Procedury tych oznaczeń zostały omówione w pracy [11]. Pozostałe kształtki zostały poddane działaniu roztworów NH_4NO_3, $NaNO_3$ i $MgSO_4$ o stężeniu 10%. Eksperyment obejmował łącznie 40 cykli. Każdy pojedynczy cykl odzwierciedlał faktyczne możliwe warunki środowiskowe i składał się z:

– 2-godzinnego nawilżania w wymienionych roztworach soli (kontakt wyrobu ceramicznego z zasoloną wodą np. w wyniku podciągania kapilarnego);

– 3-godzinnego suszenia w temperaturze 60 °C (maksymalna temperatura nagrzewania się murów w słońcu);

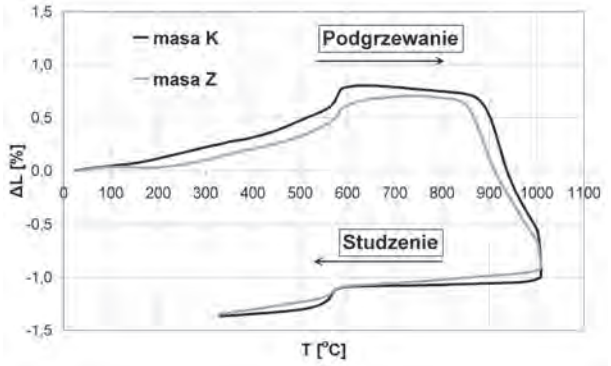
– 19-godzinnego przechowywania w warunkach wilgotnych nad wodą destylowaną (wilgotne warunki atmosferyczne).

Tworzywa po 10, 25 i 40 cyklach, poddano oględzinom i podobnie jak dla próbek nie traktowanych roztworami, oznaczono dla nich podstawowe parametry: nasiąkliwość po gotowaniu, gęstość objętościową, porowatość otwartą, wytrzymałość na ściskanie i zginanie według procedur omówionych w [11].

Dla wnikliwej analizy wyników przeprowadzono również eksperyment polegający na oznaczeniu szybkości podciągania kapilarnego tworzyw w wodzie i roztworach, prowadzący do oznaczenia tzw. kapilarności. Pomiar w roztworach prowadzono dwukrotnie: dla próbek bezpośrednio po wypaleniu (1 cykl) oraz po ich wysuszeniu (2 cykl). Przed pomiarem kapilarności ścianki boczne próbek uszczelniono silikonem, tak żeby podciąganie następowało tylko poprzez jedną powierzchnię zanurzoną w roztworze lub wodzie. Następnie próbki wysuszono w temperaturze 60 °C do stałej masy i zważono. Tak przygotowane próbki zanurzono jedną powierzchnią otwartą w cieczy na 10 min i 120 min, odnotowując po tych czasach przyrost masy.

Tabela 1. Parametry tworzyw ceramicznych.
Table 1. Parameters of ceramic Materials.

Parametr	Masa K	Masa Z
Woda zarobowa W_z [%]	18,6 ± 0,1	23,7 ± 0,1
Skurczliwość suszenia S_s[%]	6,0 ± 0,1	8,6 ± 0,5
Skurczliwość wypalania S_w [%]	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,4
Nasiąkliwość gotowania N_g [%]	17,7 ± 0,1	14,1 ± 0,1
Porowatość otwarta P_w [%]	32,0 ± 0,2	25,7 ± 0,2
Gęstość objętościowa ρ_o [g/cm^3]	1,80 ± 0,01	1,82 ± 0,01
Wytrzymałość na ściskanie R_c [MPa]	18,1 ± 1,0	38,5 ± 2,5
Wytrzymałość na zginanie R_{zg} [MPa]	7,0 ± 0,2	11,7 ± 0,4



Rys. 2. Zmiany liniowe kształtek z mas ceramicznych w funkcji temperatury ogrzewania.
Fig. 2. Linear change of ceramic samples as a function of heating temperature.

Na przełomach tworzywa z masy K przed i po zakończeniu traktowania w roztworach solnych wykonano obserwacje w elektronowym mikroskopie skaningowym FEI Nova NanoSEM 200 przy powiększeniach od 500× do 10 000×. W wybranych obszarach mikrostruktury przeprowadzono punktową analizę pierwiastków za pomocą mikroanalizatora EDS.

3. Wyniki i dyskusja

Na Rys. 2 zestawiono krzywe zmian liniowych obydwóch mas ceramicznych uzyskane z pomiarów dylatometrycznych, które służyły wyborowi maksymalnej temperatury wypalania badanych mas ceramicznych.

W przedziale temperatur 850-900 °C masy ulegają skurczowi związanemu z początkiem spiekania. Temperaturę 950 °C przyjęto jako maksymalną temperaturę spiekania mas, gdyż jest ona wystarczająca, żeby z każdej z mas uzyskać tworzywo o czerepie porowatym, w niewielkim stopniu spieczone (skurcz spiekania na poziomie 0,5%-1,0%).

Podstawowe parametry uzyskanych tworzyw przed traktowaniem ich w roztworach korozyjnych zamieszczono w Tabeli 1.

Z wyników przedstawionych w Tabeli 1 można zauważyć znaczne różnice w wytrzymałości (głównie na ściskanie), porowatości otwartej oraz nasiąkliwości próbek badanych mas, a przy tym podobieństwa w skurczliwości wypalania i gęstości objętościowej wypalonych tworzyw.

Główne parametry tworzyw po realizacji określonej ilości cykli moczenia – suszenia zamieszczono na Rys. 3-6. Na wykresach nie zamieszczono wyników nasiąkliwości gotowania, gdyż jako parametr podobny koreluje on z wynikami porowatości otwartej.

Wszystkie sole, głównie w początkowych etapach cykli moczenia w ich roztworach oraz suszeniach powodują doszczelnienie mikrostruktury czerepu ceramicznego. Wtedy też można odnotować wzrost gęstości objętościowej i wytrzymałości tworzyw, a spadek porowatości otwartej czy też nasiąkliwości. Dużej części soli wykrystalizowanych w porach tworzyw nie da się usunąć, nawet w trakcie kilkugodzinnego wypłukiwania za pomocą wrzącej wodzie. Parametry tworzyw zmierzone po 25 cyklach zazwyczaj osiągają swoje ekstremum, po czym zupełnie zmienia się charakter tych zmian, tj. maleje gęstość i wytrzymałość, a rośnie porowatość otwarta i nasiąkliwość. Można więc przypuszczać, że czynniki destrukcyjne działania soli stają się wtedy dominujące nad efektem doszczelnienia. Wpływ obydwu czynników na kształtowanie porowatości otwartej rozpatrywany oddzielnie pokazano schematycznie na Rys. 7.

Co ciekawe początkowy spadek porowatości otwartej był większy dla tworzyw z masy Z, o mniejszej porowatości, niż dla bardziej porowatych tworzyw uzyskanych z masy K. Prawdopodobnie tworzywa z masy Z w porównaniu z tworzywami z masy K mają większą ilość drobnych kapilar, z których odłożonych soli nie można wymyć.

Kolejnym bardzo istotnym wynikiem uzyskanym w eksperymencie jest różnica w sposobie niszczącego oddziaływania siarczanu magnezu w porównaniu do soli azotanowych. Zauważono, że siarczan magnezu wykazuje silniejsze działanie destrukcyjne przy powierzchni czerepu. Objawia się to intensywnym łuszczeniem próbek otrzymanych z masy K już od początku eksperymentu. Łuszczenie jest tym większe im bardziej porowate jest tworzywo. Dla soli azotanowych łuszczenie obserwowano w niewielkim stopniu, a przy tym spadki wytrzymałości po 25 cyklu dla próbek sezonowanych w tych solach utrzymywały się na podobnym poziomie jak dla próbek sezonowanych w siarczanie magnezu.

Różnice w stopniu złuszczenia nie są jedynymi, jakie można zauważyć w trakcie oględzin próbek traktowanych w różnych roztworach. Wszystkie badane sole tworzą białe wykwity, jednakże próbki traktowane azotanem sodu dają najbardziej intensywne wykwity w całym okresie trwania eksperymentu. Moczenie tworzyw w roztworach badanych soli powoduje zmianę ich barwy, tj. zaciemnienie i zbrunatnienie.

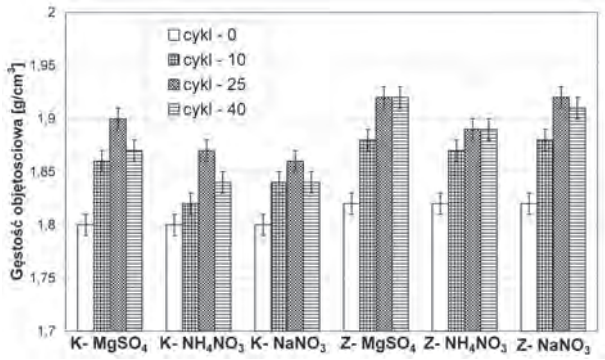
Prawdopodobnie jest to efekt utleniania tlenków żelaza do hematytu. Inną prawidłowością obserwowaną w przypadku wszystkich soli jest pojawienie się intensywnych wykwitów po pierwszym cyklu moczenia w roztworach oraz następujący wraz z kolejnymi cyklami regres tego zjawiska.

W Tabeli 2 zamieszczono wyniki oznaczeń szybkości podciągania kapilarnego wody i roztworów przez tworzywo otrzymane z masy K.

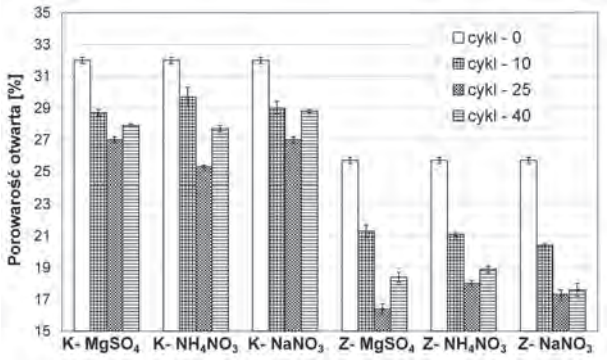
Jak wykazano w eksperymencie, szybkość podciągania kapilarnego roztworu siarczanu magnezu przez tworzywa jest mniejsza od podciągania kapilarnego samej woda. Przeciwnie, roztwór azotanu amonu jest szybciej podciągany przez kapilary tworzyw niż woda. Dodatek azotanu sodu do wody praktycznie nie zmienia tego parametru. W przypadku wszystkich roztworów zmniejsza się szybkość podciągania kapilarnego wraz ze zwiększaniem ilości cykli.

Głównym celem obserwacji mikroskopowych (SEM) było wykazanie czy w trakcie cykli moczenia tworzyw w roztworach nastąpiła reakcja strącania i powstania nowych faz, które zalegając w kapilarach uszczelniłyby mikrostrukturę.

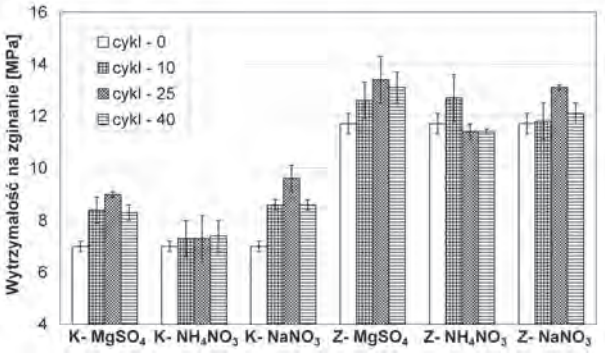
Zarówno obserwacje mikroskopowe, jak i mikroanaliza wykonana w wybranych punktach nie dały jednoznacznej odpowiedzi. Jednakże wskazują, że nie dochodzi do reakcji strącania i odkładania nowych faz w kapilarach tworzyw, a zaobserwowane zjawisko doszczelnienia struktury jest efektem głębokiego wnikania roztworów w drobne kapilary. Krystalizacja soli, a czasem również ich hydratacja powoduje powstanie mikrospękań w tworzywie. Jak wskazuje mikroanaliza EDS (Rys. 8a) w powstałych mikrospękaniach (Rys. 8a) zalega sól pochodząca z roztworu, w którym moczono tworzywa.



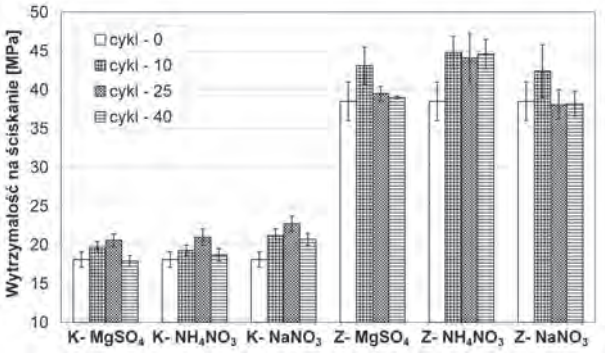
Rys. 3. Zmiana gęstości objętościowej tworzyw poddanych cyklom moczenie-suszenie.
Fig. 3. Density change of ceramics subjected to wetting-drying cycles.



Rys. 4. Zmiana porowatości otwartej tworzyw poddanych cyklom moczenie-suszenie.
Fig. 4. Open porosity change of ceramics subjected to wetting-drying cycles.



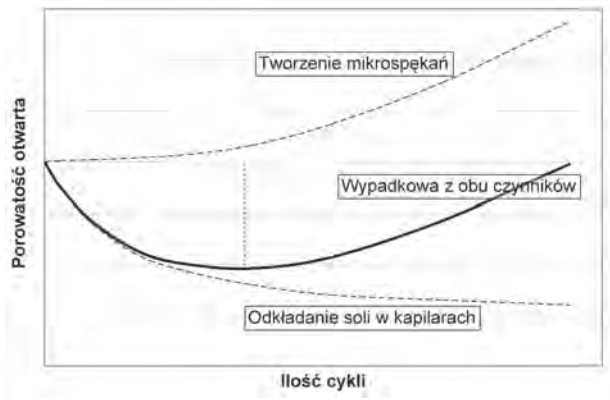
Rys. 5. Zmiana wytrzymałości na zginanie tworzyw poddanych cyklom moczenie-suszenie.
Fig. 5. Flexural strength change of ceramics subjected to wetting-drying cycles.



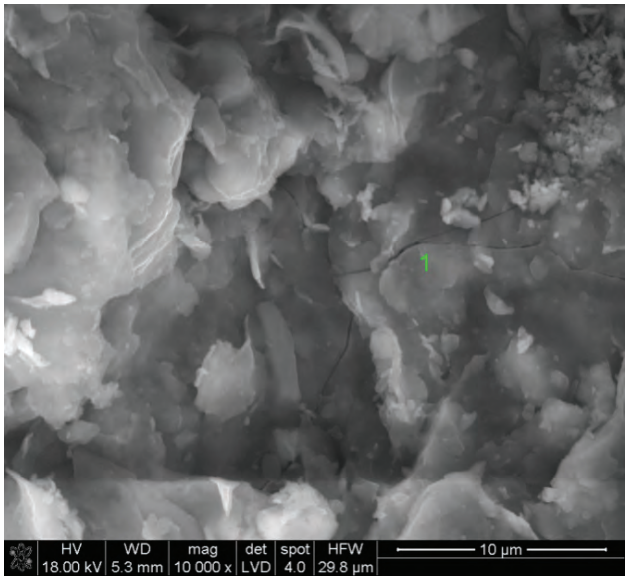
Rys. 6. Zmiana wytrzymałości na ściskanie tworzyw poddanych cyklom moczenie-suszenie.
Fig. 6. Compressive strength change of ceramics subjected to wetting-drying cycles

Tabela 2. Szybkość podciągania kapilarnego wody i roztworów przez tworzywo K.
Table 2. Capillarity dynamics of water and solution through the material K.

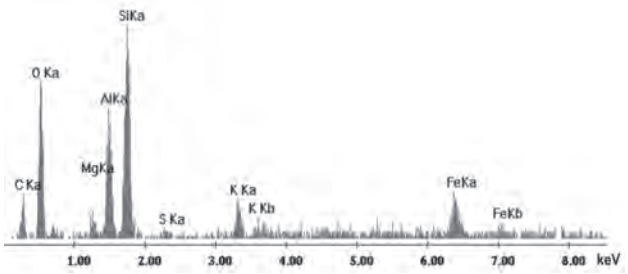
		Podciąganie kapilarne [kg/m²]			
		woda	roztwór $MgSO_4$	roztwór $NaNO_3$	roztwór NH_4NO_3
1 cykl	10 min	3,3	2,7	3,4	3,2
	120 min	15,1	11,0	15,1	16,0
2 cykl	10 min	-	1,8	2,5	2,4
	120 min	-	7,4	9,7	10,7



Rys. 7. Czynniki kształtujące porowatość otwartą w tworzywach poddanych działaniom soli.
Fig. 7. Factors affecting open porosity in materials when subjected to salt action.



a)



b)

Rys. 8. Mikrostruktura tworzywa K poddanego działaniu roztworu $MgSO_4$ (a), mikroanaliza ziarna będącego w bliskiej obecności mikrospękania (b).
Fig. 8. Microstructure of K material treated with $MgSO_4$ solution (a), microanalysis of the grain being near the microcrack (b).

4. Wnioski

Podsumowując należy stwierdzić, że na tym etapie badań i z tą ilością zrealizowanych cykli moczenia-suszenia nie można jednoznacznie wytypować najbardziej destruktywnej soli. Siarczan magnezu niewątpliwie bardziej powierzchniowo degraduje tworzywo niż sole azotanowe, jednakże na podstawie wykonanych badań wytrzymałości nie można wykazać jego większego wpływu destrukcyjnego dla całej objętości tworzywa. Sole azotanowe użyte w pracy w stosunku do siarczanu magnezu są intensywniej podciągane przez kapilary tworzywa ceramicznego. Większa jest, zatem objętość tworzywa narażona na destruktywne skutki krystalizacji soli w jego porach. Jest to o tyle ważne zagadnienie, że sole rozpuszczalne powodują doszczelnianie struktury, które w początkowych etapach realizacji cykli moczenia-suszenia wpływa osłonowo na destrukcyjne działanie związane z ich krystalizacją i hydratacją.

Podziekowanie

Praca została sfinansowana z działalności statutowej AGH WIMiC nr 11.11.160.415.

Literatutra

[1] Jasieńko, J., Matkowski, Z.: Zasolenie i zawilgocenie murów ceglanych w obiektach zabytkowych – diagnostyka, metodyka badań, techniki rehabilitacji, *Wiadomości Konserwatorskie*, 14, (2003), 43-48.
[2] Trochonowicz, M.: Wpływ soli rozpuszczalnych w wodzie na ceramiczne materiały budowlane, *Ceramika Budowlana*, 04/2006, 15-17.
[3] Brick Industry Association, *Technical Notes 23 – on brick construction*, Brick Institute of America, Reston, Virginia 2006.
[4] Adamsom, A.: *Chemia fizyczna powierzchni*, PWN, Warszawa 1980.
[5] Wesołowska, M.: Wpływ prac remontowych na korozję chemiczną murów ceglanych, *Materiały Budowlane*, 9, (2005), 21-22.
[6] Tokarski, Z., Wolfke, S.: *Korozja ceramicznych materiałów budowlanych*. Arkady, Warszawa 1969.
[7] Wolfke, S.: *Rozpuszczalne związki siarki występujące w typowych surowcach ilastych ceramiki budowlanej*, PWN, Kraków 1968.
[8] Madryas, C., Wysocki, L.: Badania zawartości soli w murach, *Materiały Budowlane*, 8, (2002), 40-41.
[9] Balboni, E., Espinosa-Marzal, M., Doehne, E., Scherer, G. W.: Can drying and Re-wetting of magnesium sulfate salts lead to damage of stone?, *Environmental Earth Sciences*, 63, (2010), 1463-1473.
[10] Mizerski, W.: *Tablice Chemiczne* , Adamantan, 2004.
[11] Brylska, E., Murzyn, P., Stolecki, J.: Ceramiczne materiały budowlane – metody badań surowców i wyrobów, Wyd. AGH., Kraków 2014.

♦

Otrzymano 27 kwietnia 2015, zaakceptowano 2 lipca 2015.