

Durva mészkövek szilárdításának értékelése változási tényező alkalmazásával

Pápay Zita

BME Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék, zita.papay@gmail.com

Török Ákos

BME Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék, torokakos@mail.bme.hu

ÖSSZEFOGLALÁS: Két sóskúti durva mészkő változat kovasav-etilészteres szilárdítási kísérleteit mutatja be a cikk. Az ép és mállott hengeres próbatesteket 100 m%-os kovasav-etilészteres szilárdító szerrel telítettük. A kezeléseik előtt és után mértük a testsűrűséget, az ultrahang terjedési sebességet és a húzószilárdságot. A húzószilárdsági értékek alapján meghatároztuk az egyes kőzetfizikai állapotokhoz tartozó változási tényezőket, mellyel jellemezhető a kezelőszer hatékonysága, a mészkő szilárdság növekedése. A szilárdság növekedés önmagában nem indokolja az ilyen típusú kezelőszerek használatát. Az alkalmazás előtt további vizsgálatok, pl. időállósági elemzés szükséges.

Kulcsszavak: durva mészkő, környezeti hatások, szilárdítás, kovasav-etilészter, változási tényező

1 BEVEZETÉS

Magyarországi műemléki épületek gyakori építőköve a durva mészkő, ebből a kőzet típusból épült pl. az Országház, az Operaház és a Citadella. A durva mészkő fizikai, kémiai, biológiai, sőt emberi hatásokra is számos elváltozást, tönkremenetelt mutat nagy porozitása miatt (Török 2003, 2007). Ezek az összetett károsodási folyamatok sokszor nemcsak esztétikai elváltozást okoznak, hanem szilárdság csökkenéshez is vezetnek. Műemlékek restaurálásakor a szilárdság csökkenést kőzet-szilárdító anyagok alkalmazásával, esetleg kőcserével lehet megoldani. Jelen tanulmányban a napjainkban leggyakrabban használt, a kovasav-etilészter hatóanyagú kőszilárdító szer hatását vizsgáltuk ép és mállott durva mészköveken laboratóriumi körülmények között. A vizsgált kőzetanyag Sósokútról származó miocén, ooidos durva mészkő volt. Kísérleteink során a durva mészkő két különböző típusát vizsgáltuk, egy közepes- és egy héjtöredékes, bioklasztos durvaszemű változatot. Kezelés előtt és után mértük a mészkövek sűrűségét és ultrahang terjedési sebességét, valamint szilárdságát. A húzószilárdsági értékek alapján meghatároztuk az egyes kőzetfizikai állapotokhoz tartozó változási tényezők értékét, hogy szemléltessük a szilárdító szer hatását.

2 VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Két különböző szövetű durva mészkő típus (durvaszemű és közepes- és héjtöredékes) tulajdonságainak szilárdítószer hatására bekövetkező változását elemzi a cikk. A kőzetfizikai vizsgálatok mintáit sóskúti mészkőbányából származó tömbökből alakítottuk ki. A hengeres próbatestek átmérője 40 mm, magassága 20 mm, ill. 40 mm volt. A különböző szövetű durva mészkő tömbből kifűrt mintákon régi és új magyar szabványok által előírt vizsgálatokat folytattunk a Göttingeni Egyetemen és a BME Építőanyagok és Mérnökgeológiai Tanszékén. A kőzetanyag optikai vizsgálatát polarizációs mikroszkóppal végeztük. A vékonycsiszolatok mikrofácies elemzése alapján állapítottuk meg a különböző mészkő típusok szöveti jellemzőit és főbb kőzetalkotóit. A kőzetminták ásványfázis elemzését röntgendiffrakciós módszerrel végeztük el. A minták porítása után diffraktométerrel határoztuk meg (Phillips PW 3710 diffraktométer, X'Pert High Score Plus szoftver) a kőzet típusok ásványos összetételét. A mállási folyamatokat egy-egy mintacsoporton végzett 5 fagyasztási ciklussal modelleztük a régi magyar szabvány előírásai szerint (MSZ 18289/2-78). Az ép és a fagyasztási ciklusok hatására mállott próbatestek kezelésére kovasavészter alapanyagú szilárdítószert alkalmaztunk, mely 100 m% kovasav-etilészter tartalmú volt. A kezelőszert vákuumos telítési eljárással jutattuk a próbatestek pórusaiba. A kezelt mintacsoportokban csoportonként 6 mintát, a referencia csoportokban csoportonként 3 mintát vizsgáltunk. A szilárdítóként használt kovasavészter alapú kezelőszerek kvarc (kovagél -

SiO₂) és az etilalkohol (C₂H₅OH) vegyületei. Víz jelenlétében a kovasavészter alkohol elpárolgása mellett ismét szilícium-dioxid (SiO₂) keletkezik. A keletkező kovasavgél lerakódik a pórusokban, és ezáltal szilárdítja a kő szerkezetét. A hatóanyag-képződéshez szükséges vízmennyiséghez elegendő levegő páratartalma (Roth, 1997). A mintákon kezelés előtt és után is mértük a próbatetek tömegét és az ultrahang terjedési időt, amelyből meghatároztuk a testsűrűség ill., az ultrahang terjedési sebesség változását a kezelés következtében (MSZ EN 14579:2005). Kísérleteink során megállapítottuk a mintanyag nyílt porozitását víztelítéssel eljárással (MSZ EN 1936:2000). A mészke mintacsoportok húzószilárdságát közvetett húzószilárdsági vizsgálattal, úgy nevezett brazil vizsgálattal határoztuk meg, melyet Gálos és Molnár (1983) mutatott be. Vizsgálatkor a légszáraz próbateteket alkotójuk mentén párhuzamos nyomólapokkal terheljük, mely az igénybevétel hatására, a terhelő erő irányára megegyező átmérője mentén húzásra megy tönkre. A mészke minta közvetett húzóvizsgálat közbeni tönkremenetelét mutatja az 1. ábra.



1. ábra. Mészke minta tönkremenetele brazil vizsgálatkor

Az eredmények értékelésénél a laboratóriumi időállóság jellemzésére használt, MSZ 18289/1-78 szerinti változási tényezőt alkalmaztuk. Előbbi szabvány szerint a változási tényező az (1) egyenlettel határozható meg valamely kiválasztott alaptulajdonság (T) kezdő (T₀) és a modellfolyamat során megváltozott értéke (T_i) alapján.

$$\lambda_i = T_i / T_0 \quad (1)$$

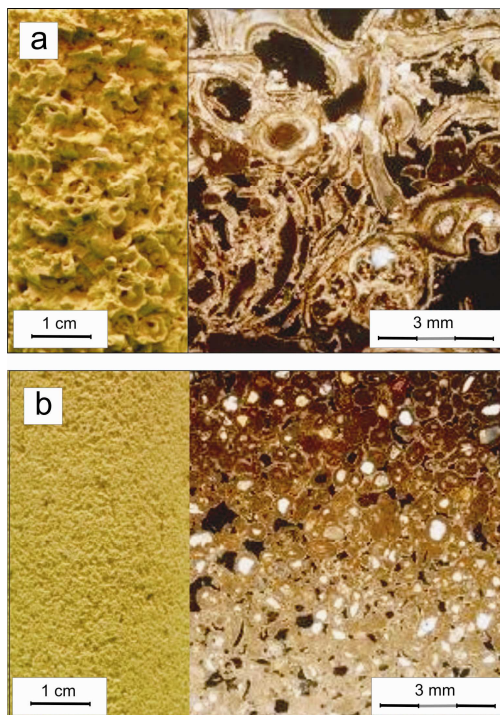
Tanulmányunkban a húzószilárdsági értéket használtuk alapparaméterként. Ennek változásával mutatjuk be a mállási és szilárdítási folyamatok hatásait.

3 EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

3.1 Kőzetanyag jellemzése

A durvaszemű mészke kőzetszövetén szabad szemmel is láthatóak a héjtöredékek, melyeket a polarizációs mikroszkópos felvétel is jól mutat. Ebben a bioklasztos kőzetanyagban a szemcséket nagyon kevés és vékony kalcit cementálja. Szövede bioklasztos grainstone, helyenként floatstone. Tized milliméteres ooidokat és peloidokta tartalmazhat, de uralkodóan centiméteres karbonát szemcsék, bioklasztok jellemzik, tehát a szemcsék rosszul osztályozottak (2a. ábra).

A közepszemű mészke szabad szemmel is látható apró jól kerekített szemcsékből, ooidokból áll. Az ooidok magjában - a mikroszkópos elemzés alapján - gyakoriak a kvarc szemcsék (2b. ábra). A szemcsék között mikropátos-, pátos- és mikrites cement is megjelenik. A csiszolati képeken a mikro- és kapillaris pórusok mellett a durvaszemű típus felvételénél 1 és 2mm, a közepszemű változatnál 0,3 és 0,8mm közöttiek a pórusátmérők. A röntgendiffrakciós vizsgálat alapján megállapítható, hogy a vizsgált kőzetek a várakozásnak megfelelően túlnyomórészt kalcitból állnak. Alárendelten kvarc és nyomokban földpát is megtalálható bennük. A durvaszemű típusban szinte alig figyelhető meg a kvarc jelenléte, míg a közepszemű típusban nagyobb mértékben (néhány százalék) van jelen.



2. ábra. Mészkő változatok makro- és mikrofelvelelei (a-durva szemű bioklasztos, b-középszemű ooidos)

3.2 Természetes kőanyag, időállósági vizsgálatok

A középszemű mészkő átlag húzószilárdság értéke ép állapotban 1,48 MPa, mely 40 %-kal csökkent 5 fagyasztási ciklus után. A durvaszemű típus ép állapotban mért húzószilárdsága (0,62 MPa) fele a középszemű mészkő húzószilárdságának, mely a felére csökken (0,30 MPa) a modell kísérletben. A durvaszemű változaton az ultrahang terjedési sebesség a nagy átmérőjű pórusok miatt nem volt mérhető. A középszemű típus ultrahang terjedési sebesség eredményei 5 fagyasztási ciklus hatására kis mértékben csökkentek. A két mészkő típus szilárdítás előtt mért közetfizikai paramétereit az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat. Kezelés előtt mért közetfizikai adatok összegzése

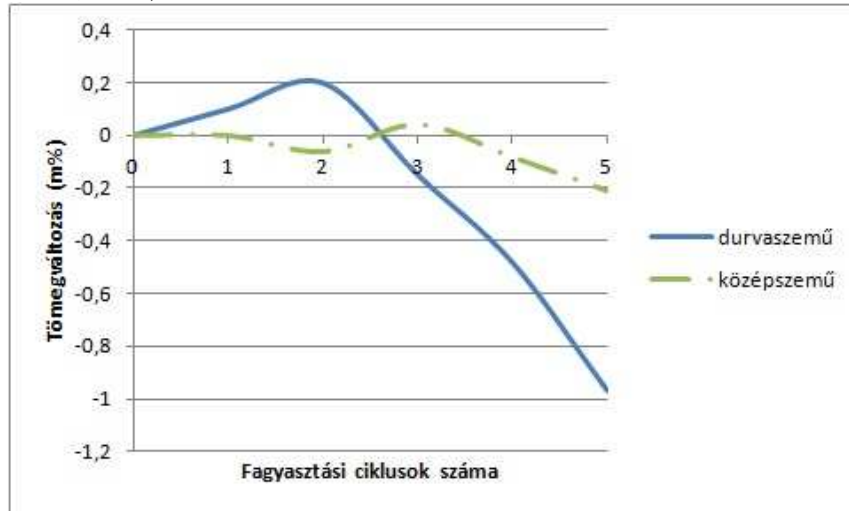
Mészkő típus	Testsűrűség (kg/m ³)	UH terjedési sebesség (km/s)	Porozitás (V%)	Húzószilárdság (MPa)
Középszemű	1836	2,607	27,2	1,48
Fagyasztás utáni középszemű	1770	2,540		0,90
Durvaszemű bioklasztos	1413	nem mérhető	20,1	0,62
Fagyasztás utáni durvaszemű	1429	nem mérhető		0,30

A hengeres próbatestek tömegváltozásait is mértük fagyasztási ciklusok hatására, azért hogy a kezeletlen, alapkőzet tulajdonságait és időjárással szembeni viselkedését így is megkapjuk, azaz az alapkőzet időállóságát meghatározzuk. Az 5 fagyasztási ciklus alatti tömegváltozások a középszemű változatnál csekély mértékűek (-0,21 m %) ezek apró lepergésekből származnak, míg a durvaszemű változat esetében nagyobb mértékű (közel 1 m%), ami héjtöredékek leválását tükrözi (3. ábra), mely a próbatesteken szabad szemmel is megfigyelhető volt.

3.3 Szilárdítás hatása a közetfizikai jellemzőkre

A természetes állapotú és a fagyasztási ciklusokon átesett (már kissé mállott) minták kezelés utáni közetfizikai tulajdonságait a 2. táblázatban foglaltuk össze. A kivált, megszilárdult kezelőszer mennyiségét m%-ban határoztuk meg, melyet a kezelés előtti és a kezelőszer szilárdulása utáni tömegmérés eredményéből számoltunk ki. Az értékek mellett zárójelben a szórást tüntettük fel. A mintacsoportok közel azonos mértékben vettek fel kezelőszert, a szilárdságra azonban eltérő hatása volt a kezelésnek. A középszemű változat húzószilárdsága a természetes, ép állapotban mért értékhez képest 53%-kal

nőtt. A fagyasztási ciklusok utáni (mállott állapotban) 207 %-os szilárdságnövekedést lehetett mérni. Az eredeti 0,9 MPa átlagos húzószilárdság (1. táblázat) 1,86 MPa-ra emelkedett szilárdítás hatására (2. táblázat). A durvaszemű típus szilárdsága ép állapotban alig változott (11%-kal emelkedett), de ha fagyasztás hatásával meggyengített (mállott) állapotokat hasonlítjuk össze, akkor 67 %-os húzószilárdság növekedés tapasztalható (0,3 MPa-ról 0,5 MPa-ra). A durvaszemű minták nagyobb szórást mutatnak a szer felvételben, a középszemű változatba sokkal inkább egyenletes volt a szer behatolása. A testsűrűség és az ultrahang terjedési sebesség a szilárdítás hatására nőtt (a középszemű változatnál 5% és 14%-kal, a durvaszemű változatnál 7%-kal), ahogy már korábbi tanulmányokban is bemutattuk (Pápay és Török 2006, 2007).

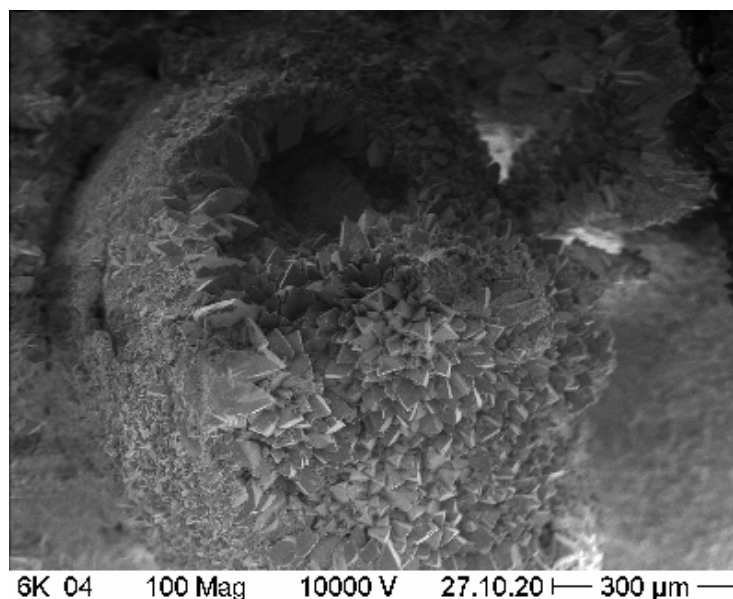


3. ábra. Tömegváltozás fagyasztás hatására

2. táblázat. Kezelés után mért adatok összegzése (mind az alapkőzete, mind a fagyasztási ciklusoknak kitétt kőzeteket kezeltük kovasav észttelrel)

Mészke típus	Testsűrűség (kg/m ³)	UH terjedési sebesség (km/s)	Megszilárdult kezelőszer (m%)	Húzószilárdság (MPa)
Középszemű	1933	2,982	5,3 (0,6)	2,27
Fagyasztási cikluson átesett középszemű	1869	2,858	5,6 (0,5)	1,86
Durvaszemű bioklasztos	1505	2,854	6,5 (1,9)	0,69
Fagyasztási cikluson átesett durvaszemű	1507	2,714	5,5 (1,6)	0,50

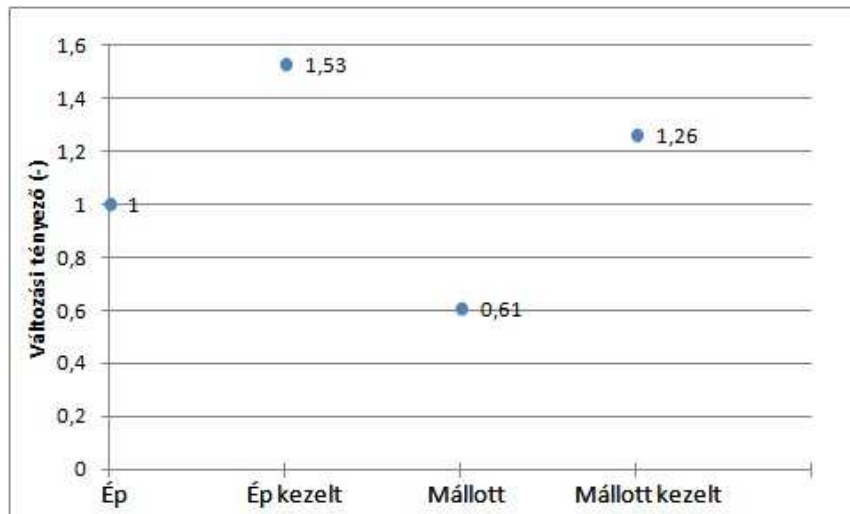
Az alábbi pásztázó elektronmikroszkópos felvétel (4. ábra) mutatja a kivált és kristályosodott kovasavgélt a pórus peremek mellett, a durvaszemű bioklasztos mintán.



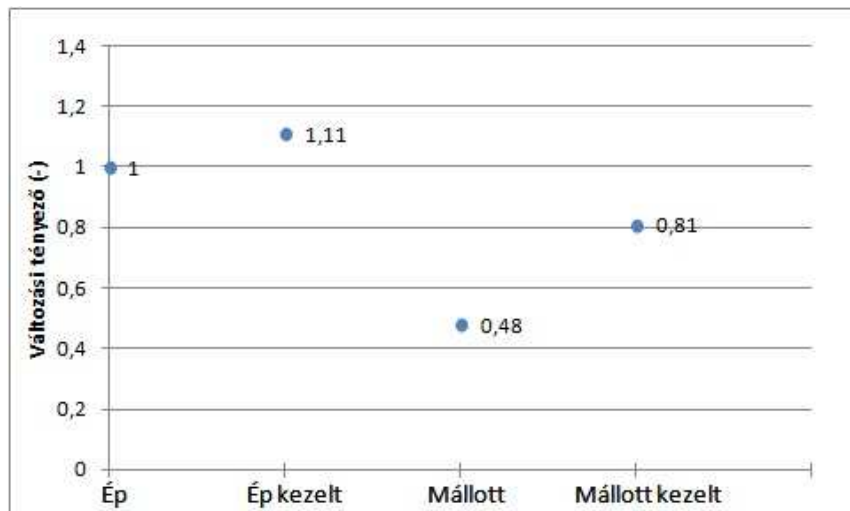
4. ábra. Kezelt durvaszemű minta pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

3.4 Változási tényező

Az 5. és a 6. ábra mutatja be a közép-, ill. a durvaszemű mészkő változási tényezőit a különböző közetfizikai állapotokban. A változási tényező alap húzószilárdsági értéke az ép, légszáraz állapotban mért érték, ehhez viszonyítottuk az összes többi vizsgált állapotot.



5. ábra. Középszemű mészkő változási tényező értékei (mállott=fagyasztási ciklusokon átesett)



6. ábra. Durvaszemű mészkő változási tényező értékei (mállott=fagyasztási ciklusokon átesett)

A kiindulási referencia csoporthoz tartozó változási tényező értéke 1, a fagyasztás (a mállási folyamatok) csökkentik a változási tényező értékét és az 1-nél kisebb értékűre adódik (középszemű típusnál 0,61; durvaszemű változatnál 0,48). A kezelés, amely a pórusokban megszilárdult kovasavgel által erősíti a közetanyag szerkezetét növeli a változási tényezőt, és értéke 1-nél nagyobbra adódik (középszemű 1,53; durvaszemű 1,11). A mállott, kezelt mintacsoport értékei (középszemű 1,26; durvaszemű 0,81) mutatják, hogy a mállott minták kezelése mennyire közelíti az ép közet tulajdonságait. A középszemű típus szilárdabb lett, mint az ép közet, a durvaszemű változat szilárdsága azonban elmarad az éptől.

4 KÖVETKEZTETÉSEK

A laboratóriumi mállási kísérletek hatásra (fagyasztás) a vizsgált durvaszemű és középszemű mészkő típus testsűrűsége és ultrahang terjedési sebessége csökkent. A kovasav-etilészes kezelés hatására éppen ellenkező trendet lehetett mérni, mindkét közetváltozat testsűrűsége és ultrahang terjedési sebessége nőtt. Ez hasonló eredményt mutat, mint a korábbi vizsgálatok, azaz a kovasav-etilészes kezelés a különböző közeteknél testsűrűség növekedést okoz (Wendler 2001, Stück et al. 2007). A bioklasztos, durvaszemű minta egyes csoportjai kisebb eltéréseket mutat az átlagos tendenciáktól, mely a szer felvétel és az alap közetfizikai vizsgálatok eredményeinek nagy szórásával is magyarázható. A változási tényező jól szemlélteti a mállás és a kezelés, valamint a két folyamat együttes hatását. A változási tényező az időállósági folyamatok mellett a kezelési folyamatok leírására is megfelelő.

Különböző szövetű durva mészkő csoportokon eltérő változási tényezőt állapítottunk meg, mely azt mutatja, hogy a mállási folyamatok szilárdság csökkentő hatása és a kezelés hatékonysága függ a kőzet szöveti jellemzőitől. Fontos kiemelni, hogy a szilárdság növekedés önmagában nem indokolja a szilárdítószert használatát, az alkalmazás előtt meg kell ismerni a természetes vagy a már beépített kőanyag és a kezelőszerszám hosszú távú viselkedését és kezelt és kezeletlen kőanyag „együtt dolgozását” egymásra hatását, egyéb, nem csak szilárdsági tulajdonságainak eltérését is.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozunk Maróthy Editnek a vizsgálatokban nyújtott segítségével. Hálásak vagyunk az Építőanyagok és Mérnökgeológia Tanszék kőzetvizsgáló laboratóriumában dolgozó munkatársaknak, Árpás Endre Lászlónak, Emszt Gyulának. Kopecskó Katalin és Kovács-S. Béláné segített a laboratóriumi kísérletekben. A mérések nagy része a Göttingeni Egyetemen készült. A munka szakmai tartalma kapcsolódik a "Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen" c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja.

HIVATKOZÁSOK

- Gálos M., Molnár I. 1983. Kőzetek húzószilárdsági vizsgálatának vizsgálattechnikai értékelése, *Építőanyag*, **35,2**, 71-77.
- Pápay Z., Török Á. 2006. Kovasavészter kőszilárdítók hatása a durva mészkővekre, *Építőanyag*, **58, 4**, 102-106
- Pápay Z., Török Á. 2007. Evaluation of the efficiency of consolidants on Hungarian porous limestone by non-destructive test methods. *Central European Geology*, **50, 4**, 299-312.
- Roth, M. 1997. Kőkonzerválás és a kővédőszerekkel szemben támasztott követelmények. *Építőanyag*, **49,1**, 16-20.
- Stück, H., Forgó, L.Z., Siegesmund, S., Rüdric, J., Török Á. 2008. The behaviour of consolidated volcanic tuffs: weathering mechanisms under simulated laboratory conditions. *Environmental Geology*, **56**, 699-713,
- Török Á. 2003. Durva mészkőből épült műemlékek károsodása légszennyezés hatására. In: Török, Á. (szerk.) Mérnökgeológiai Jubileumi Konferencia, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 287-301.
- Török Á. 2007. Morphology and detachment mechanism of weathering crusts of porous limestone in the urban environment of Budapest. *Central European Geology*, **50,3**, 225-240.
- Wendler E. 2001. Elastifizierte Kieselsäureester als mineralische Bindemittel für unterschiedliche Konservierungsziele. Praktische Erfahrungen mit dem KSE-Modulsystem. Natursteinkonservierung: Grundlagen, Entwicklungen und Anwendungen. *WTA Schriftenreihe*, Aedificatio, Freiburg, **23**, 55-78.