

# Štúdium zmien termofyzikálnych vlastností prírodného kameňa v podmienkach cyklického zmrazovania

Ivana Šimková, Vladimír Greif, Zuzana Kompaníková & Martin Brček

Katedra inžinierskej geológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava; simkova@fns.uniba.sk, greif@fns.uniba.sk, kompanikova@fns.uniba.sk, brcek@fns.uniba.sk

## AGEOS Study the change of thermophysical properties of natural stone in the conditions of cyclic freezing

**Abstract:** Evaluation of the influence of freeze-thaw cycle of rock is closely related to understanding the physical processes of weathering, the rock disintegration and rock decay. In research were used thermophysical methods: therm dilatometry (VLAP 04) and "hot ball" method (RTM 1.03). Those methods can simulate the conditions of rock destruction behaviour due to cyclic freezing. Authors submit short-time research information about the continuous measurement of changes sample length of travertine from Spišské Podhradie, thermal conductivity and temperature during period 8 days. The experiment was divided into 4 - freeze-thaw cycles (progressive five grams water) and time on which the sample was exposed only to a chamber temperature. The research showed linear progress of deformation and coefficient of thermal expansion ( $\alpha = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ) of travertine sample in conditions without previous saturation. After ice crystallization was travertine's coefficient of thermal expansion with water greater than coefficient of thermal expansion without water. The preliminary results showed that significant changes of sample length were caused ice crystallization. The same changes of deformation were visible even on thawing temperatures around  $0^\circ\text{C}$ . In the analysis of moisture through the "hot ball" probe in laboratory conditions showed that value of the parameter  $q/T_m$  are representative for the detection of moisture during the reference material. More detailed knowledge of the distribution of temperature and humidity will help to better understand the principles and mechanisms of degradation during cyclic freezing.

**Key words:** thermophysical methods, travertine, freeze-thaw cycle, water saturation

### 1. ÚVOD

Vo všeobecnosti platí, že prírodný kameň (skalná hornina) je materiál, ktorý sa nevyrába žiadnymi technologickými postupmi, ale sa ťaží v prírode. Patrí medzi najstaršie stavebné materiály a vďaka svojim vlastnostiam je používaný dodnes. Vhodnosť a použiteľnosť horniny v stavebnej praxi súvisí s vnútornými a vonkajšími predispozičnými charakteristikami. Pri zisťovaní odolnosti hornín voči kryštalizácii ľadu sú dôležité nasledovné vnútorné charakteristiky (genetické faktory): pôvod horniny a jej minerálne zloženie, štruktúrno-textúrne vlastnosti a štruktúra pórovej siete. Medzi dôležité vonkajšie faktory patria: atmosférická vlhkosť, kapilárna vlhkosť, zmena teploty, rýchlosť, intenzita, trvanie a počet zmrazovacích cyklov.

Kryštalizáciu ľadu v póroch a puklinách hornín zaraďujeme medzi fyzikálne zvetrávanie. Fyzikálne zvetrávanie je mechanický proces, pri ktorom sa horniny rozpadajú na menšie úlomky bez podstatnej zmeny v chemickom zložení (Petro et al., 2008). Fyzikálne zvetrávanie rastom kryštálov vzniká vytvorením kryštalizačných tlakov ľadu na horninu. Ľadové kryštály sú vytvárané z migrujúcej vody v póroch.

Vznikajúcu premenu (porušenie) hornín nie je vždy možné pozorovať v makroskopickom meradle, ba dokonca ani mikroskopicky. V takomto prípade sa najmä v prvotných fázach roz-

padu, pre zachytenie degradačných procesov, môžu využívať termofyzikálne parametre.

### 2. PREHLAD SÚČASNÉHO STAVU PROBLEMATIKY

Začiatky výskumu cyklického zmrazovania a rozmrazovania, ktoré spôsobujú rozpad horniny za prítomnosti vody s ohľadom k časovej a teplotnej zmene, začali byť relevantné po zostrojení klimatickej komory (Luquer, 1895). V počiatku bol výskum skôr zameraný na skúmanie chemického zvetrávania hornín ako na stanovenia mrazuvzdornosti hornín. Posun v tejto oblasti nastal až keď Hirschwald (1908) stanovil príčinu porušenia plne nasýtenej horniny vodou pri zmrazovaní (cca 91 %) vplyvom zväčšenia objemu ľadu o 9 % v pórovom priestore horniny.

Prítomnosť vody v pórovom systéme horniny má primárny význam z niekoľkých dôvodov. Vlastnosti vody a jej schopnosť nachádzať sa v troch skupenstvách má zásadný význam pri degradácii nasýtených hornín pozdĺž plôch oslabenia. Za atmosférického tlaku mení voda svoj skupenský stav pri teplote  $0^\circ\text{C}$ , avšak v skutočnosti nastáva jav označovaný ako „supercooling“, ktorý spôsobuje tuhnutie vody na ľad pri teplotách nižších ako je  $0^\circ\text{C}$ . Voda tak môže zostať v kvapalnom stave i pri nižších

teplotách. V závislosti od tohto javu a rôzneho polomeru pórov v hornine dochádza k postupnému mrznutiu vody, pričom je zachovaný podiel nezamrznutej vody v najmenších póroch. Tento jav vyvoláva zvyšovanie hydraulického a kapilárneho tlaku v hornine (Thomachot & Jeannette, 2002).

Podľa Matsuoku (2001) má určujúci význam na zvyšujúce sa napätie v hornine počas zmrazovania rýchlosť tohto deja. Rýchlosť zmrazovania má vplyv na prístup vody k hornine a zároveň na rast kryštálov a veľkosť vytvoreného napätia. Ak je rýchlosť zmrazovania dostatočne pomalá (napr.  $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{hod}^{-1}$ ), tak aj keď je zo začiatku hornina nenasýtená, môže dôjsť k jej deštrukcii vplyvom kryštalizácie ľadu. Dôvodom je migrácia vody z okolitého prostredia. Podmienkou je len dosiahnutie stupňa nasýtenia väčšieho ako 80 % (Matsuoka, 2001).

V prípade fázových transformácií vody v poréznych materiáloch (horniny) sú zákony toku tepla a transportu vody komplexným javom. Kinematický efekt transportu média (voda, para, vzduch) v póroch spôsobuje zdanlivo zvýšené hodnoty nameraných termofyzikálnych parametrov. Ďalším faktorom, ktorý ovplyvňuje termodynamický stav, je množstvo vody v póroch hornín. Na porovnanie sa spravidla tepelnoizolačné vlastnosti ľahkých poréznych materiálov zhoršujú so zvyšujúcim sa obsahom vody v poréznej štruktúre. Voda v póroch totiž vytvára tepelné mostíky a preferenčné dráhy transportu tepla. V prípade vody v poréznych štruktúrach je zvetrávanie podstatným spôsobom ovplyvňované priamo procesmi mrznutia a topenia. Cyklické zmrazovanie a rozmrazovanie v pórovitých štruktúrach je v súčasnosti významný a často riešený problém nielen v geovedných disciplínach, ale aj v oblasti chémie a fyziky (Kubičár et al., 2006).

Horniny sú vo všeobecnosti zlými vodičmi tepla a majú nízke hodnoty koeficienta tepelnej vodivosti. Väčšina hornín tvoriacich základnú hmotu zemskej kôry, má tepelnú vodivosť v rozmedzí  $2,09\text{--}4,19\text{ Wm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Koeficient tepelnej vodivosti je však často premenlivý. S rastúcou pórovitosťou koeficient tepelnej vodivosti hornín má klesajúci charakter naopak, s pribúdajú-

cim stupňom nasýtenia pórového priestoru vodou koeficient tepelnej vodivosti stúpa (Rybár et al., 1999).

Cykly zmrazovania a rozmrazovania patria k fyzikálnemu zvetrávaniu, ktorého intenzita a rýchlosť závisí od prítomnosti vody v pórovom systéme horniny. Voda slúži ako médium a sama sa stáva dôležitým činiteľom zvetrávania, tak ako aj ľad, ktorý ovplyvňuje mnohé z vlastností hornín pri nízkych teplotách (Andrén, 2007).

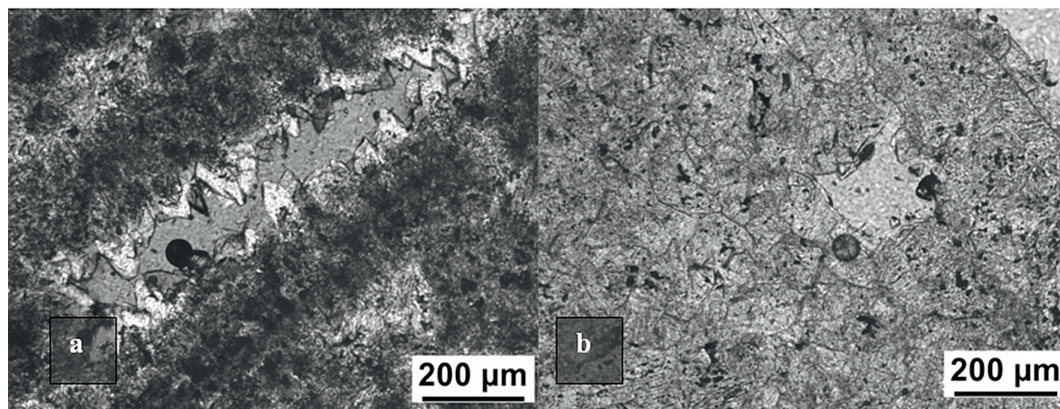
Pri simuláciách cyklického zmrazovania a rozmrazovania musíme brať do úvahy fakt, že konvenčné zmrazovacie testy poskytujú len limitované informácie o degradačných mechanizmoch v pórovom priestore horniny a sú časovo náročné. Aplikovanie takýchto testov vedie k predovšetkým k identifikovaniu aktívnych zón oslabenia pozostávajúcich prevažne z horninových diskontinuit, ako aj z čiastočne otvorených mikrotrhlín.

Podrobnejšie sa cyklickému zmrazovaniu a rozmrazovaniu hornín začali venovať autori Ruedrich & Siegesmund (2007). Svoj výskum zamerali na sledovanie dĺžkovej zmeny vzoriek počas cyklického zmrazovania v hornine a svoje merania uskutočnili v termodilatometri. Hlavným výstupom z termodilatometra bol koeficient tepelnej dĺžkovej rozťažnosti a priebeh deformácie vzoriek počas experimentu.

### 3. TESTOVANÁ HORNINA – TRAVERTÍN ZO SPIŠSKÉHO PODHRADIA

Za skúmaný materiál bol vybraný travertín zo Spišského Podhradia, dôvodom bola existencia monitoringu teplotno-vlhkostného režimu na lokalite Spišský hrad. Vzhľadom na to, že sú zatiaľ nedostatočne vysvetlené zmeny termofyzikálnych parametrov v horninovom masíve počas cyklického zmrazovania a rozmrazovania, bolo dôležité nadviazať na výskumom v laboratórnych podmienkach.

Spišské Podhradie sa nachádza v Prešovskom kraji v Hornádskej kotline. V danej oblasti travertíny vznikali postupne, a to

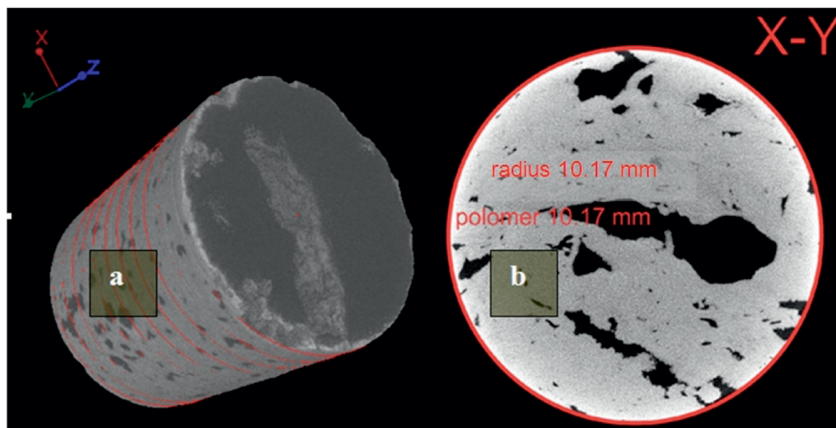


Obr. 1. Mikroskopické fotografie travertínu zo Spišského Podhradia: a – detail na hypidiomorfné kalcitové zrná v dutine, ktoré sú len čiastočne obmedzené vlastnou plochou, b – detail na allotriomorfné kalcitové zrná, ktoré sú nepravidelne obmedzené okolitými kryštálmi kalcitu.

Fig. 1. Microscopic photograph of the travertine from Spišské Podhradie: a – detail on hypidiomorphy calcite grains in cavity which are only partially limited their own area, b – detail of allotriomorphy calcite grains are irregularly limited surrounding calcite crystals.

Obr. 2. Snímka röntgenovej počítačovej mikrotomografie travertínu zo Spišského Podhradia a) 3D pohľad na vybranú skúmanú časť travertínu b) prierez travertínom – X-Y pohľad.

Fig. 2. Image of x-ray computerized microtomography travertine from Spišské Podhradie a) the 3D view for the selected part of the travertine, b) the cross-section of travertine X-Y view.



v období medzi mladším pliocénom a holocénom. Travertíny pokrývajú paleogénny podklad na ploche niekoľkých km<sup>2</sup> tak, že konzervujú pôvodný flyšový reliéf a vytvárajú mohutné kopy, morfológicky veľmi výrazné (Dojčákova et al., 1967).

Makroskopicky je travertín jemnozrnný, hlavne sivobielej farby, miestami s príjemným svetložltým nádychom. Prítomnosť výrazných dutín je pre tento litologický typ charakteristická. Dutiny a póry sú väčšinou nepravidelného tvaru, rôznej veľkosti, a bývajú situované v pruhoch (Obr. 1a).

Mikroskopicky je hornina tvorená úplnými kalcitovými zrnami, ktoré majú veľmi diferencovaný tvar. Obmedzenie kalcitových zŕn je obvykle allotriomorfné (Obr. 1b), ale aj hypidiomorfné (Obr. 1a). Jednotlivé zrná zapadajú do seba laločnato alebo zubovito. Veľkosť zŕn je rozdielna a pohybuje sa približne v rozmedzí 0,06–0,08 mm. Jednotlivé zrná sú rôzne intenzívne zakalené s prítomnosťou ílovitej substancie, farebne sivé až nepriehľadné.

Pre potreby výskumu bola vzorka travertínu z lokality Spišské Podhradie spracovaná pomocou röntgenovej počítačovej mikrotomografie (Obr. 2), kde bola potvrdená zložitosť pórového prostredia.

Z laboratórneho stanovenia vnútornej stavby pórového priestoru a následného stanovenia celkovej pórovitosti (10,23 %) vyplýva, že travertín zo Spišského Podhradia sa vyznačuje výraznou variabilitou v pórovitosti. Analýza potvrdzuje extrémnu heterogenitu pórovitosti a distribúcie pórov skúmaného travertínu.

Pre celkovú pórovitosť podľa Moosa & Quervaina (1948) ex Siegesmund & Snethlage (2011) možno travertíny zo Spišského Podhradia zaradiť medzi horniny značne pórovité.

Otvorená pórovitosť bola stanovená pomocou ortuťovej porozimetrie a pohybovala sa v rozmedzí od 3,8 % do 6,9 %. Travertín zo Spišského Podhradia obsahuje veľké množstvo mikropórov do < 5 μm (Tab. 1), aj napriek výraznej makroskopicky pozorovanej pórovitosti.

V laboratóriu Katedry inžinierskej geológie boli podľa platných slovenských technických noriem zistené základné fyzikálne vlastnosti:

- ▶ objemová hmotnosť a pórovitosť (STN EN 1936: 2002);
- ▶ nasiakavosť (STN EN 13755: 2002);
- ▶ pevnosť v prostom tlaku za sucha, po nasiaknutí a po vymra-

zení vzoriek (STN EN 1926: 2002);

- ▶ odolnosť proti zmrazeniu a rozmrazeniu (STN EN 12371: 2003).

Fyzikálne vlastnosti boli určené z piatich reprezentatívnych vzoriek, a ich priemerné hodnoty sú nasledovné: merná hmotnosť 2,667 g·cm<sup>-3</sup>, objemová hmotnosť 2,527 g·cm<sup>-3</sup>, pórovitosť 5,27 %, nasiakavosť 0,8 %, pevnosť v prostom tlaku v suchom stave 82,5 MPa, po nasýtení 76 MPa a po zmrazení 58 MPa. Na základe výsledkov laboratórnych skúšok vyplýva, že travertín z lokality Spišské podhradie je náchylný na zvetrávanie vplyvom kryštalizácie ľadu v póroch a dutinách.

## 4. METODOLÓGIA A PRÍSTROJOVÉ VYBAVENIE

### 4.1. Experimentálna procedúra

Výskum bol zameraný na štúdium úzkej skupiny termofyzikálnych vlastností menovite sa jedná o: mernú tepelnú vodivosť a koeficient lineárnej teplotnej dĺžkovej rozťažnosti pomocou termodilatometra VLAP 04 a RTM 1.03 (hot ball senzora). Skúšobná vzorka bola vystavená sérii cyklov zmrazovania a rozmrazovania, pričom celkovo išlo o štyri cykly.

Experiment bol uskutočnený na skúšobnom teliesku valcového tvaru o rozmere 40 x 20 mm so zabudovaným hot ball senzorom. Vzorka bola vložená do termodilatometra, ktorý slúži na meranie lineárnej teplotnej rozťažnosti. Prístroj umožňuje plynulé meranie teploty vo vnútri vzorky, na povrchu vzorky a aj komorovú teplotu s rýchlosťou ohrevu 0,3°C·min<sup>-1</sup> a chladenia 0,5°C·min<sup>-1</sup>. Doba trvania experimentu bola 8 dní, pričom jej priebeh bol rozdelený do štyroch cyklov zmrazovania a rozmrazovania a na obdobie, kedy bola vzorka vystavená len komorovej teplote. Po štvrtom cykle sa už teplota v komore termodilatometra nemenila a zodpovedala +20°C. Každý cyklus prebehol v rozmedzí od +20 °C až -15°C, pričom začínal aj končil vždy v kladných teplotách. Prvý cyklus bol vykonaný bez prídania vody do skúmaného systému. Od druhého až po štvrtý cyklus bola testovaná vzorka postupne nasycovaná vodou z misky, do ktorej voda vždy stiekla, po tom čo bola rozprášaná po povrchu vzorky na začiatku 2., 3. a 4. cyklu zmrazovania.

Tab. 1. Percentuálne zastúpenie pórového priestoru študovaných hornín.

Tab.1. The percentage representation pores of space of study rocks.

Litologický typ Travertín – Spišské Podhradie Lithological type Travertine - Spišské Podhradie			
Klasifikácia Classification	Názov a veľkosť pórov The term and size of the pores	Zastúpenie pórov The quantity of the pores [%]	
Cheremskej v Zdravkovovi et al. (2007)	mikro póry (micropores)	< 0,01 µm	0,17
		0,01 - 0,1 µm	14,03
	mezo póry (mesopores)	0,1 - 1 µm	36,32
		1-10 µm	17,41
	makro póry (macropores)	10 - 100 µm	17,45
		> 100 µm	14,61
IUPAC, Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units (1972)	mikro póry (micropores)	< 5 µm	64,9
	makro póry (macropores)	> 5 µm	35,1

Miska je súčasťou konštrukcie termodilatometra a je tvorená z kremenného skla. Systém bol takýmto spôsobom sýtený v druhom cykle 1 g, v treťom cykle 2 g a v štvrtom cykle opäť 2 g vody.

#### 4.2. Popis prístrojového vybavenia

Stanovenie koeficienta lineárnej teplotnej dĺžkovej rozťažnosti  $\alpha$  ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) prebiehalo súčasne s pozorovaním teplotno-vlhkostného režimu. Po zrealizovaní experimentu boli získané údaje podrobené detailnej analýze. Koeficient lineárnej teplotnej rozťažnosti bol stanovený za sucha v teplotnom intervale ( $+20^{\circ}\text{C}$  až  $-15^{\circ}\text{C}$ ) a taktiež pre nasýtený stav, kde však platili iné podmienky. Z dôvodu fázovej premeny vody na ľad bolo potrebné koeficient lineárnej teplotnej rozťažnosti vyjadriť v dvoch samostatných teplotných intervaloch ( $+20^{\circ}\text{C}$  až  $-3^{\circ}\text{C}$  a  $-3^{\circ}\text{C}$  až  $-15^{\circ}\text{C}$ ).

Termodilatometer VLAP 04 (Obr. 3) sa využíva pre zmeranie teplotnej dĺžkovej rozťažnosti snímačom HIRT – LVDT („linear variable differential transformer“) s presnosťou 0,0001 mm. Rozsah merania dilatácie termodilatometrom je približne 10 mm a medzná chyba sa odhaduje na 0,0003 mm.

Termodilatometer je taktiež vybavený snímačmi teploty, ktorú zaznamenávajú senzory v troch rôznych miestach. Merané veličiny (zmena dĺžky vzorky a teplota) sú ukladané v programe Applied Precision automaticky každú jednu minútu. Namerané údaje sú následne analyzované a vyhodnotené v programoch na grafické a štatistické spracovanie.

Vplyv vlhkosti na transport tepla počas cyklov zmrazovania a rozmrazovania pomáhajú objasniť merania senzorov horúce guľôčky (hot ball senzory) zaznamenávajúce tepelnú vodivosť, ich model je znázornený na obr. 4.

Nasýtenie resp. vlhkosť horninového materiálu bola monitorovaná prostredníctvom hot ball senzora, pretože tento parameter je citlivý na vodu nachádzajúcu sa v póroch horniny.

Senzor generuje teplo vo forme funkcie jednotkového skoku a súčasne zaznamenáva teplotu povrchu guľôčky, ktorá je obrazom bezprostredného okolia horninovej vzorky. Teplotná odozva je zaznamenávaná až do stabilizácie teploty.

Tepelná vodivosť horniny ( $\lambda$ ) sa vypočíta podľa vzťahu:

$$\lambda = \frac{q}{4\pi r \Delta T} [W \cdot m^{-1} K^{-1}]$$

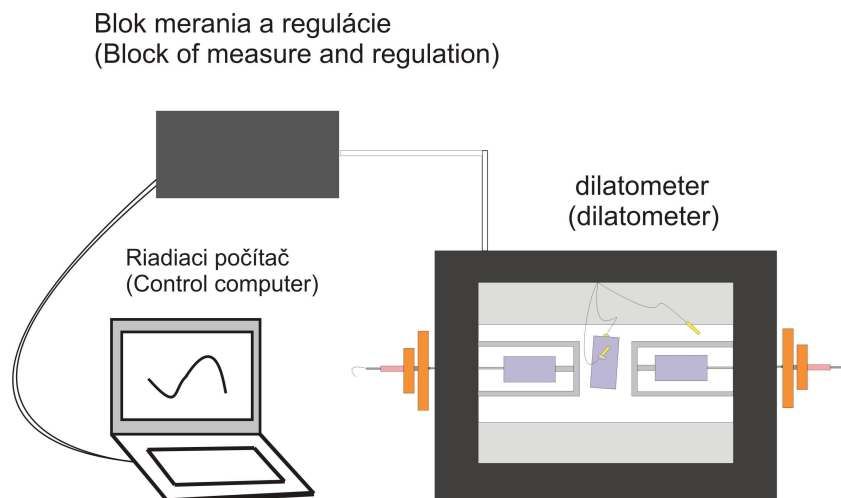
kde  $q$  – generované teplo ( $W$ );  $r$  – polomer guľôčky ( $m$ );  $\Delta T$  – rozdiel teplôt pred zaznamenaním pred a po uskutočnení merania ( $^{\circ}\text{C}$ ) (Kubičár et al., 2006).

Nasýtenie (vlhkosť) horniny  $w_r$  (%) zisťujeme pomocou parametra tepelnej vodivosti  $q/T_m$  ( $W \cdot K^{-1}$ ) na základe vymedzenej vlhkostnej škály (jej rozsahu). Metodický postup stanovenia vlhkostnej škály je nasledovný: minimálnej hodnote  $q/T_m$  ( $W \cdot K^{-1}$ ) získanej počas sušenia v sušičke priradíme stupeň 0 % škály a maximálnej hodnote  $q/T_m$  ( $W \cdot K^{-1}$ ) získanej počas nasycovania vzorky vodu, priradíme stupeň 100 % škály vlhkosti. Takto zvolený metodický postup pre priame meranie ale naráža na jeden problém – vyžaduje dlhé časové obdobie na to, aby bol zaznamenaný výskyt maximálnej a minimálnej hodnoty.

Postup kalibrácie je nasledovný – sondu vysušime pri  $105^{\circ}\text{C}$  do stálej hmotnosti, tak ako to predpisujú technické normy pre laboratórny výskum vlastností hornín a následne ju vložíme do exsikatora. Zo súboru údajov  $q/T_m$  ( $W \cdot K^{-1}$ ), ktoré sonda zazna-

Obr. 3. Schéma termodilatometra (Vlčko et al., 2005).

Fig. 3. Schema of thermodilatometer (Vlčko et al., 2005).



mená v exsíkátore určíme prostredníctvom štatistických metód minimálnu hodnotu, ktorej bude zodpovedať 0% relatívnej vlhkosti v horninovej vzorke.

Pri zisťovaní maximálnej hodnoty, keď treba sondu úplne nasýtiť, sa postupovalo tým spôsobom, že vysušená sonda sa vložila do kvapaliny tak, aby bola zaliata do štvrtiny svojej výšky. Po 24 hodinách bola voda doplnená do polovice a po ďalších 24 hodinách do troch štvrtín výšky sondy. Postup bol realizovaný podľa technickej normy *STN EN 13755* na stanovenie nasakavosti. Následne na to sa začalo s meraním parametra  $q/T_m$  ( $W \cdot K^{-1}$ ). Sonda bola ponechaná v kvapaline až do doby, kým sa hodnota parametra  $q/T_m$  ( $W \cdot K^{-1}$ ) neustálila, čo umožnilo zistiť maximálnu hodnotu vlhkostnej škály.

## 5. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na obr. 5 možno pozorovať výsledky osem dňového laboratórneho experimentu. Z grafického vyjadrenia z teplotno-vlhkostného režimu skúmanej vzorky vyplynulo, že vzorka do skúšobného procesu vstupovala s cca. 40 % vlhkosťou (prirodzená vlhkosť, prvý cyklus, Obr. 5), pričom počas zmrazovania a rozmrazovania jej vlhkosť bola premenlivá. Na základe získaných údajov možno poznamenať, že zmeny vlhkosti korešpondujú so zmenou teploty.

Zmeny teploty sú vo vzorke rovnako zaznamenané pomocou RTM 1.03 a korešpondujú s meniacou sa teplotou v testovacej

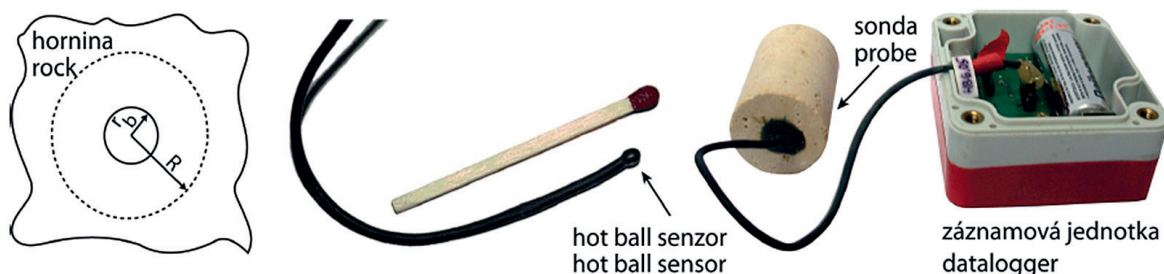
komore prístroja Vlap 04. Počas všetkých štyroch cyklov sa zdá, že tepelná vodivosť horniny má klesajúcu tendenciu pri záporných teplotách. Namiesto toho, až po štvrtom cykle, keď vzorke bolo dodané 5 g vody, vlhkosť vzrástla z pôvodných 40 % na 80 %.

Vysokú vlhkosť horniny po dodaní 5 g vody a niekoľkonásobnom cyklickom zmrazovaní a rozmrazovaní môžeme vysvetliť kapilárnym nasycovaním vzorky vodou, kedy voda nestačila vsiaknuť do vzorky v celom svojom množstve počas cyklického zmrazovania a rozmrazovania, ale až po ňom.

Z výskumu týkajúceho sa koeficienta lineárnej teplotnej rozťažnosti travertínu môžeme potvrdiť, že každá vzorka travertínu dosahuje odlišný priebeh deformácie počas termického namáhania (Kompaníková et al., 2011). Preto je dôležité zistiť teplotnú dĺžkovú rozťažnosť pre každú skúmanú vzorku travertínu.

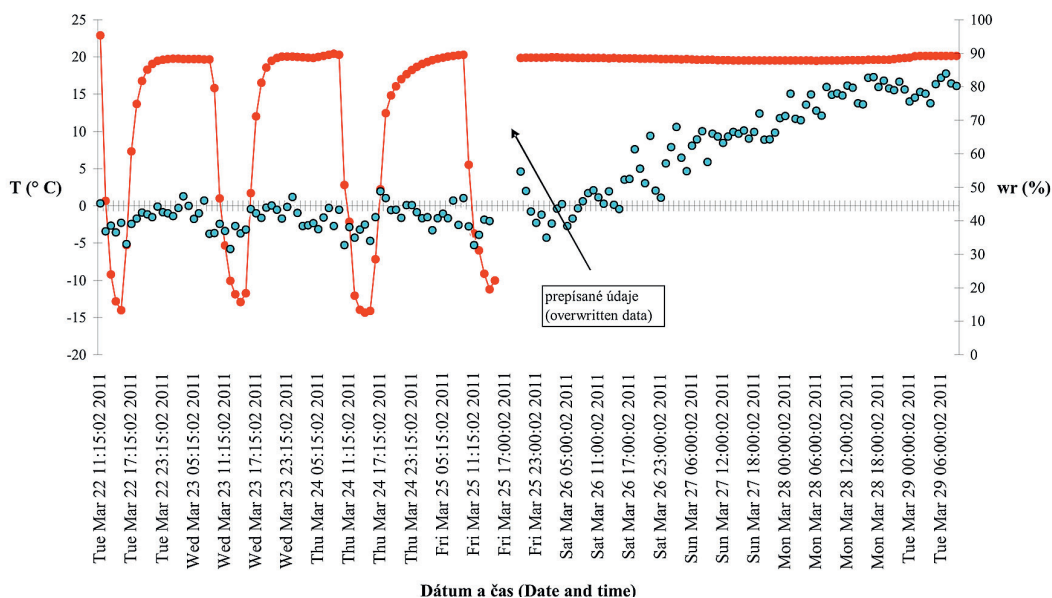
Z našich meraní vyplynulo (Tab. 2), že nenasýtená vzorka travertínu dosahuje konštantnú hodnotu koeficienta teplotnej dĺžkovej rozťažnosti v celom testovanom teplotnom intervale ( $+20^{\circ}C$  až  $-15^{\circ}C$ ).

Akonáhle bola vzorka dotovaná vodou (2. až 4. cyklus zmrazovania a rozmrazovania) hodnota koeficientu  $\alpha$  ( $^{\circ}C^{-1}$ ) variovala. Na základe tab. 2 môžeme usúdiť, že koeficient  $\alpha$  ( $^{\circ}C^{-1}$ ) v teplotnom intervale ( $+20^{\circ}C$  až  $-3^{\circ}C$ ) je skoro totožný ako pri nenasýtenom stave, takže môžeme predpokladať, že voda v hornine na koeficient  $\alpha$  ( $^{\circ}C^{-1}$ ) nemá vplyv. Ak však dôjde k fázovej premene vody na ľad (tvorbou kryštalizačných nukleí ľadu v póroch v teplotnom intervale  $0^{\circ}C$  až  $-3^{\circ}C$ ), tak sa rozťažnosť horniny zväčší, platí to pre teplotný interval ( $-3^{\circ}C$  až  $-15^{\circ}C$ ).



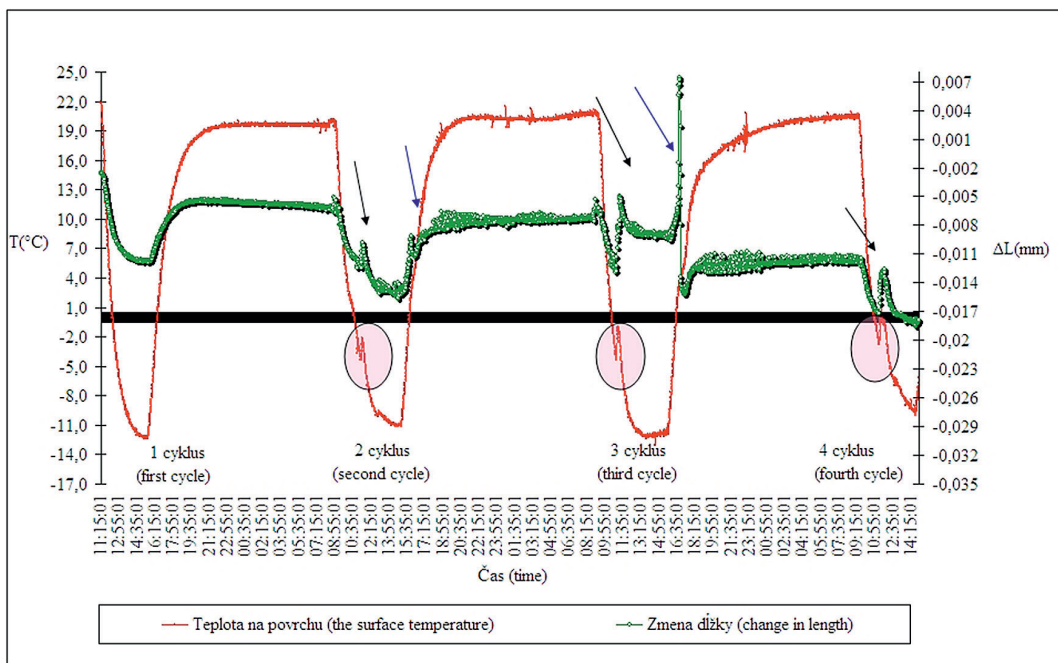
Obr. 4. Model metódy horúcej guľôčky (vľavo), senzor horúcej guľôčky (v strede), teliesko sondy a záznamová jednotka (vpravo) (Kubičár et al., 2006).

Fig. 4. The model of the method „hot ball“ (left), the sensor of hot ball (in centre), the body of probe and the recording unit (right) (Kubičár et al., 2006).



Obr. 5. Simulácia zmrzovacích cyklov v termodilatometri na vzorke travertínu za postupného pridávania vody a vyjadrenie vlhkostnej zmeny pomocou parametra  $q/T_m$  počas experimentu.

Fig. 5. Simulation of the freezing cycles in the dilatometer on the sample of travertine with progressive saturation of the material with water and describe changes of saturation with using the parameter  $q/T_m$  during the experiment.



Obr. 6. Záznam zmeny dĺžky vzorky travertínu počas realizovaného experimentu cyklického zmrzovania a rozmrazovania za sucha (1. cyklus zmrzovania a rozmrazovania) a s pridaním vody (2., 3 a 4. cyklus zmrzovania a rozmrazovania). Pri 2. až 4. cykle dochádzalo ku kryštalizácii vody a k uvoľneniu tepla zo vzorky (ružové elipsy) pri teplote okolo  $-3^{\circ}\text{C}$ . Tento dej spôsobil zväčšenie objemu vzorky, a teda zmenu deformácie (čierné šípky). Isté zmeny deformácie sú viditeľné aj pri rozmrazovaní okolo teploty  $0^{\circ}\text{C}$  (modré šípky).

Fig. 6. The expansion of the continuance of dilatation change of the travertine sample expressed during cyclic freezing and thawing. First part of experiment was without water (first cycle of freezing and thawing) and rest of experiment was with the addition of water (2nd, 3rd, 4th-cycle of freezing and thawing). Water became to crystallization at 2nd to 4th cycle and to release heat from a sample (pink ovals), there were around  $-3^{\circ}\text{C}$ . This process caused the increasing volume of sample, and thus the change of the deformation (black arrows). The same changes of deformation were visible even on thawing temperatures around  $0^{\circ}\text{C}$  (blue arrows).

Tab. 2. Vyjadrenie teplotnej dĺžkovej rozťažnosti v jednotlivých zmrazovacích cykloch vo vybraných teplotných intervaloch.

Tab. 2. The expression of temperature measure of expansion in the freezing cycles in selected temperature intervals.

Teplotný rozsah Temperature range	Koeficient lineárnej teplotnej dĺžková rozťažnosť $\alpha$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) Coefficient of thermal expansion $\alpha$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )			
	1. cyklus (bez vody) first cycle (without water)	2. cyklus (1g vody) second cycle (1 g water)	3. cyklus (2g vody) third cycle (2 g water)	4. cyklus (2g vody) fourth cycle (2 g water)
+20 $^{\circ}\text{C}$ až -3 $^{\circ}\text{C}$	7,5 x 10 <sup>-6</sup>	7,5 x 10 <sup>-6</sup>	6,9 x 10 <sup>-6</sup>	7,0 x 10 <sup>-6</sup>
-3 $^{\circ}\text{C}$ až -15 $^{\circ}\text{C}$		9,9 x 10 <sup>-6</sup>	9,1, x 10 <sup>-6</sup>	1,4 x 10 <sup>-5</sup>

K mrznutiu vody v póroch dochádza makropóroch (> 5  $\mu\text{m}$ ; 0–35%) a aj v mikropóroch (< 5  $\mu\text{m}$ ; 64,9–100%), ale nie vo všetkých, pretože póry s pórovým polomerom pod < 0,005  $\mu\text{m}$  zamrzajú až pri omnoho nižších teplotách (Ruedrich et al., 2011).

Z teoretických poznatkov vyplýva (Reudrich et al., 2011), že v závislosti od veľkosti polomeru pórov a klesajúcej teploty prostredia dochádza k postupnému mrznutiu vody, pričom je zachovaný určitý podiel nezamrzutej vody v najmenších póroch.

Pri našom experimente došlo k zamrznutiu vody iba v povrchových častiach vzorky, a to v teplotnom intervale okolo -3 $^{\circ}\text{C}$ . Dokazuje to fakt, že vzorka dosiahla vlhkosť cca 80 % až po ukončení všetkých zmrazovacích a rozmrazovacích cyklov. Travertín síce obsahuje veľké množstvo pórov s priemerom do 0,01  $\mu\text{m}$  (Tab. 1), v ktorých by voda mohla zmrznúť približne v teplotnom intervale od 0 do -7 $^{\circ}\text{C}$ , ale nestalo sa tak, pretože sa vzorka nestihla nasýtiť za daný časový interval. Teplotný interval od 0 do -7 $^{\circ}\text{C}$  bol odvodený pre póry s veľkosťou 0,01  $\mu\text{m}$  na základe práce Ruedrich et al. (2011).

Priebeh deformácie vzorky je znázornený na obr. 6, na ktorom sú vyjadrené spomínané rozdiely deformácie v relatívne suchej (prvý zmrazovací a rozmrazovací cyklus pokusu) a nasýtenej vzorky (2., 3. a 4. zmrazovací a rozmrazovací cyklus). Na obrázku sú šípkami znázornené extrémne zmeny dĺžky testovanej vzorky a taktiež uvoľnené teplo pri kryštalizácii ľadu, ktoré zachytil senzor teploty a prejavilo sa to náhlym zvýšením teploty na povrchu aj vnútri testovanej horniny. Dĺžková zmena nemusí nastávať len pri uvoľnení tepla procese kryštalizácie ľadu, ale aj pri rozmrazovaní, a to práve v momente keď teplota horniny dosahuje hodnotu 0 $^{\circ}\text{C}$ .

## 6. ZÁVER

Predkladanú štúdiu možno zaradiť medzi aktuálne riešené úlohy zaoberajúce sa postupnou degradáciou horniny vplyvom zmeny teploty a vlhkosti počas cyklov zmrazovania a rozmrazovania. Podrobnejšie poznatky z oblasti distribúcie teploty a vlhkosti umožňujú lepšie pochopiť princípy a mechanizmy rozvoľňovania a deformačného správania horninového materiálu. V oblasti stavebnej praxe je prítomnosť vlhkosti jedným z hlavných faktorov ovplyvňujúcich tepelnoizolačné vlastnosti prírodných materiálov, ktoré sa menia v dôsledku zmrazovania a rozmrazovania. Preto považujeme za dôležité a potrebné z praktického hľadiska

študovať vplyv vlhkosti na degradáciu horniny pri cyklickom zmrazovaní v laboratórnych podmienkach.

Z realizovaného experimentu vyplynulo, že vzorka travertínu v podmienkach bez predošlého nasýtenia vykazovala lineárny priebeh deformácie (konštantný koeficient  $\alpha = 7,5 \times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ), ako aj pri nasýtení, ale len po fázovú premenu vody na ľad.

Pri analýze vlhkosťného režimu pomocou „hot ball“ sondy v laboratórnych podmienkach sme dospeli k zisteniu, že hodnoty parametra  $q/T_m$  sú reprezentatívne na zisťovanie priebehu vlhkosti v sledovanom materiáli. Teplotný rozsah pri testovaní a množstvo vody prijaté systémom bolo určujúcim faktorom pri zisťovaní vlhkosťnej škály charakteristickej pre skúmanú travertínovú vzorku. Z grafického vyjadrenia na obr. 5 je viditeľné, že vlhkosť vo vzorke pri spätnom nasycovaní narástla až na hodnotu cca. 80 %.

Predpokladá sa, že vzorka bola nasýtená vodou počas sérii zmrazovacích a rozmrazovacích cyklov len pri povrchu, toto zistenie sa opiera o parameter  $w_r$  (%), ktorý sa výrazne začal meniť až po štvrtom cykle zmrazovania a rozmrazovania v termodynamometri Vlap 04 (snímač hod ball bol približne v strede vzorky).

Vzhľadom na to, že vzorka nevykazovala vizuálne odlišnosti pred a po skúške, obidve metódy pomohli ozrejmiť čo sa deje s horninou, ak sa do nej dostane voda počas zmrazovania a rozmrazovania.

**Podakovanie:** Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0641-10 a grantom Univerzity Komenského č. UK/S92/2012.

## Literatúra

- Andrén A., 2007: Degradation of rock and shotcrete due to ice pressure and frost shattering. A review. Luleå University of Technology, 66 p.
- Dojčáková V. Kušnyerová M. & Mihalík F., 1967: Spišské Podhradie – surovina: dekoratívny kameň travertín. Praha: Ústredný geologický úrad, Spišská Nová Ves, 101 p.
- Hirschwald J., 1908: Die Prufung der naturlichen Bausteine auf ihre Wetterbestandigkeit. Ernst and Sohn, Berlin, BRIDGEMAN.
- Everett D.H., 1972: Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry *Pure and Applied Chemistry*, 31, 4, 577-638.

- Kompaníková Z., Durmeková T, Vlčko J, Brček M. & Gómez-Heras M., 2011: Pozorovanie zmien travertínov vyplývajúcich z teplotnej záťaže. *Acta Geologica Slovaca*, 3, 1, 83-94.
- Kubičár L., Vretenár V., Boháč V. & Tiano P., 2006: Thermophysical analysis of sandstone by pulse transient method. *International Journal of Thermophysics*, 27, 1, 220-234.
- Luquer L.M., 1895: The relative effects of frost and the sulphate of soda efflorescence tests on building stones. *Transactions of the American Society of Civil Engineering*, 23, 235 p.
- Matsuoka N., 2001: Microgelivation versus macrogelivation: towards bridging the gap between laboratory and field frost weathering. *Permafrost and Periglacial Processes*, 12, 3, 299-313.
- Rybár P., Kuzevič Š., Rybárová M., Maras M. & Ďurove J.B., 1999: Modelovanie tepelného toku v zemskej kôre. *Acta Montanistica Slovaca*, 4, 3, 238-244.
- Ruedrich J. & Siegesmund S., 2007: Salt and ice crystallization in porous sandstones. *Environmental Geology*, 52, 2, 225-249.
- Ruedrich J., Kirchner D. & Siegesmund S., 2011: Physical weathering of building stones induced by freeze-thaw action: a laboratory long-term study. *Environmental Earth Science*, 63, 7-8, 1573-1586.
- Thomachot C. & Jeannette D., 2002: Evolution of the petrophysical properties of two types of Alsatian sandstone subjected to simulated freeze-thaw conditions. In: Siegesmund S., Weiss T. & Vollbrecht A. (Eds.): *Natural stone, weathering phenomena, conservation strategies and case studies*. Geological Society, Special Publications 205, London, 19-32.
- Siegesmund S. & Snethlage R., 2011: *Stone in Architecture: Properties, Durability*. 4th Edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 552 p.
- Vlčko J., Jezný M. & Pagáčová Z., 2005: Influence of thermal expansion on slope displacements. In: Sassa K., Fukuoka H., Wang F. & Wang G. (Eds.): *Landslides: risk analysis and sustainable disaster management*. Proceedings of the first general assembly of the International Consortium on Landslides. Springer-Verlag, Washington, 7, 71-74.
- Zdravkov B., Čermák J.J., Šefara M., & Jankú J., 2007: Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European Journal of Chemistry*, 5, 2, 385-395.
- STN EN 12371: 2003. Skúšky prírodného kameňa. Stanovenie odolnosti proti mrazu.
- STN EN 13755: 2002. Skúšky prírodného kameňa. Stanovenie nasiakavosti pri atmosférickom tlaku.
- STN EN 14581: 2005. Skúšky prírodného kameňa. Stanovenie koeficienta tepelnej rozťažnosti.
- STN EN 1936: 2002 Skúšky prírodného kameňa. Stanovenie skutočnej a zdanlivej objemovej hmotnosti a celkovej a otvorenej pórovitosti.
- STN EN 1926: 2002 Skúšky prírodného kameňa. Stanovenie pevnosti v tlaku.

**Summary:** The ice is an important factor that influences several of the rock properties at low temperatures (Andrén, 2007). The mechanism whereby ice crystallisation generates stresses within the rock fabric is still under discussion (Ruedrich et al., 2011). The conventional freeze/thaw tests without other methods are given only limited information about how the ice crystallisation in the pore spaces affects the frost weathering. The main aims of the research presented in the paper were focused on the new methods that may to simulate conditions of rock destruction behaviour due to cyclic freezing. In our research we used termodilatometry (VLAP 04) and hot ball method (RTM 1.03). Termodilatometry (VLAP 04) is an analytical procedure where the dimensions of a sample are continuously monitored, while its temperature is programmed between defined limits. This method is used for the measurement of the

coefficient of thermal expansion of the rock and how is the coefficient changed with temperature. Hot ball method (RTM 1.03) consists of the hot ball sensor and the electronic unit that realizes the required functionalities to obtain data on thermal conductivity and the data logger. The measurement consists of measuring a ball temperature (base line), generation of a constant heat in the ball. Thermal conductivity is the parameter characterizing the content of moisture in the rocks.

Travertine from Spišské Podhradie was used for testing change of next thermophysical properties: the coefficient of thermal expansion, dilatation and thermal conductivity. All these parameters were explored together in specific conditional. At the beginning were determined basic identification properties of studied travertine types - bulk and true specific density, open and total porosity, water absorption, uniaxial compressive strength and coefficient of frost-resistance. Then we began on the experiment of rock sample in termodilatometer with built-in motion hot ball sensor. The device allowed the continuous measurement of change in length of sample, thermal conductivity and temperature during 8 days. The experiment was divided into 4-cycles of freezing and thawing period and time on which the sample was exposed only to a chamber temperature. Each cycle was performed in the range from +20°C to -15°C. The first cycle was made without the addition of water to the system. From the second to the fourth cycle was tested a sample with water (progressive five grams water).

Those experiment showed linear progress of deformation and coefficient of thermal expansion ( $\alpha = 7.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) of travertine sample in conditions without previous saturation. The sample of travertine with saturation of water showed linear progress of deformation and coefficient of thermal expansion until the time, when came to a phase of water transition to ice. After ice crystallization was travertine's coefficient of thermal expansion with water greater than coefficient of thermal expansion without water (Tab. 2). Changes in linear deformation (Obr. 6) were significant at the two different moments: when ice was crystallized (app. -3°C) and when ice was melted (0°C).

During cyclic freezing and thawing was not significant change in parameter  $w_r$  (%), because hot ball sensor was approximately in the centre of the sample and the sample had the natural humidity ( $w_r = 40\%$ ). Water was frozen only on the surface of the sample. Progressive saturation of the sample with water happened after the fourth cycle of freezing and thawing ( $w_r = 80\%$ ).

Studied sample of travertine had not visual difference before and after the test, both methods helped us to clarify, what's going on with the rock, if it is saturated with water during freezing and thawing. More detailed knowledge of the distribution of temperature and humidity allow you to better understand the principles and mechanisms of degradation during cyclic freezing. Therefore we consider very important to study the influence of humidity on the degradation of the rocks in the cyclical freezing by laboratory conditions.