

Domasłowski, Wiesław

Badania nad wzmacnianiem osłabionych i zdeintegrowanych partii w kamiennych obiektach zabytkowych

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 7 (91), 23-40

1979

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 Domasłowski

BADANIA NAD WZMACNIANIEM OSŁABIENYCH I ZDEZINTEGROWANYCH PARTII W KAMIENNYCH OBIEKTACH ZABYTKOWYCH *

Zarys treści: Przeprowadzono doświadczenia określające przydatność alko-ksysilanów do wzmocnienia zdezintegrowanych i złuszcających się fragmentów kamiennych obiektów zabytkowych.

Do badań użyto wapień pińczowski, piaskowiec Nietulisko oraz jako środek wzmocniający preparat Wacker-Sandsteinwerfestiger OH.

Określono zdolności kapilarnego wznoszenia się preparatu w kamieniach oraz ich właściwości fizyczne i mechaniczne po wzmocnieniu.

PROBLEMATYKA ZWIĄZANA ZE WZMACNIANIEM ZNISZCZONYCH PARTII KAMIENI

Do wzmocniania kamiennych obiektów stosuje się obecnie wiele żywic organicznych¹ oraz krzemooorganicznych².

* Praca wykonana na zlecenie Urzędu Konserwatorskiego Miasta Stołecznego Warszawy.

¹ W. P. Bauer, *Zum Stand der Festigung von Stein und verwandten Materialien*, [w:] *Restauratorenblätter der Denkmalpflege in Österreich*, Wien 1973, s. 135; J. Riederer, *Steinkonservierung am Aphaia-Tempel auf Ägina*, *Maltechnik* 3/1973; R. A. Munnikendam, *Acrilic monomer for stone impregnation*. *New York Conference of Stone and Wooden Objects*, IIC, 1970, s. 15, 18; G. Torraca, *L'état actuel des connaissances sur les altérations des pierres*, *Matériaux et Constructions* 42/1974, s. 383, C. A. Price, *Stone decay preservation*, *Building Research Station* 12/1975, s. 352.

² R. Piękoś, *Praktyczne zastosowanie krzemianu etylu*, *Wiadomości Chemiczne* 2/1962, s. 97; L. Marchesini, G. Biscontin, *Essai de protection et de consolidation sur la facade en terre cuit d'une eglise*, s. 49, R. Rossi-Manaresi, *Treatment for sandstone consolidation*, s. 551, G. Torraca, *Treatment of stone in monuments a review of principles and processes*, s. 305, [w:] *The Treatment of Stone*, Bolonia 1972; J. Blažej, J. Doubrava, J. Rathousky, *Použitý organokřemicitých latek pro konservaci a restauraci části pískovcového zábradlí letohrádku w Královské zahradě*, *Zpravy Památkové Péče* 3—4/1959, s. 70; J. Riederer, *Die Erhaltung von Kunstwerken aus Stein in Deutschland*, *Maltechnik/Restauro* 1/1973, s. 22; J. Pelikan, Č. Šedivý, *Konservace zvětralých pískovcu*

Cechą charakterystyczną w szczególności związków organicznych krzemu jest ich wysoka hydrofobowość, dzięki czemu wzmocnione strukturalnie kamienie tracą w dużym stopniu lub całkowicie zdolność kapilarnego podciągania wody. Właściwość powyższa jest niewątpliwie pożyteczna w przypadku strukturalnego wzmacniania, natomiast można ją uznać za wadę, jeżeli wzmacnia się obiekty powierzchniowo, lub też, co częściej jest praktykowane, gdy wzmacnia się pewne, ulegające zniszczeniu (dezintegracje, rozwarstwienie, złuszczenie) partie kamienia.

W takim przypadku wprowadzanie do warstw powierzchniowych, bądź do niektórych fragmentów obiektu substancji hydrofobowych może się okazać katastrofalne. Szczególnie szybko obiekt ulega zniszczeniu, jeżeli znajdują się w nim rozpuszczalne w wodzie sole oraz gdy istnieje możliwość przenikania do kamienia wody. Wówczas sole nie mogąc migrować na powierzchnię krystalizują pod wzmocnioną warstewką kamienia i następuje jego dezintegracja.

Warstewka wzmocnionego i zarazem zhydrofobizowanego kamienia utrudnia także odparowywanie wody z jego wnętrza. Obiekty takie są z tego powodu bardziej zawilgocone w okresie jesienno-zimowo-wiosennym i w wyniku zmian temperatury poniżej i powyżej zera ulegają zniszczeniu także w partiach stykających się ze zhydrofobizowaną warstewką.

Reasumując możemy stwierdzić, że stosowanie do powierzchniowego lub fragmentarycznego wzmocnienia substancji hydrofobowych może wywołać odmienny skutek od zamierzonego, a mianowicie może spowodować zniszczenie wewnętrznych partii kamienia. Aby tego uniknąć, substancje stosowane do tego celu powinny mieć właściwości hydrofilne, a wzmacniane nimi kamienie — zdolność kapilarnego podciągania wody. Idealnie byłoby, gdyby wzmocnione partie kamieni miały równą (a nawet większą) zdolność oddawania wody. Nie zakłócałyby wówczas normalnego procesu schnięcia obiektów i umożliwiałyby migrację soli na ich powierzchnię. Spośród znanych związków chemicznych właściwości takie posiada krzemionka, której źródłem może być szkło wodne, stabilizowane zole kwasu krzemowego oraz czteroalkoksylany.

Możliwość użycia do badań szkła wodnego odrzucono, gdyż, jak wiadomo, powstające w wyniku reakcji z dwutlenkiem węgla węglany sodu lub potasu są powodem szybkiego niszczenia kamienia, a poza tym tworzący się żel krzemionkowy traci po odwodnieniu swoje własności wiążące. Powłoki stają się kruche i pękają. Próby wstępne zastosowania zolów kwasu krzemowego, nie pozwoliły uzyskać pozytywnych resulta-

a opuk, Památkova Peče 3/1970, s. 174; T. Chvatal, *Chemische Grundlagen und praktische Erfahrungen mit Kieselsäureestern*, Arbeitsblätter für Restauratoren 1/1974; *Erfahrungen mit Alkoxysilanen in der Steinkonservierung*. Zweites Kolloquium über Steinkonservierung, Münster 1972; H. Worch, *Praxis der Steinkonservierung auf Kieselsterbasis*; K. Schmidt-Thomsen, *Zum Problem der Steinzerstörung und Konservierung*, [w:] Deutsche Kunst und Denkmalpflege 1969, s. 11.

tów. Stwierdzono, że zole nie mają zdolności przenikania do kapilar drobnoporowatego wapienia pińczowskiego, a nasycane nimi piaskowce nie wykazywały wzrostu wytrzymałości.

W tej sytuacji postanowiono przeprowadzić badania z alkoksylanami. Spośród licznych produktów fabrycznych wybrano preparat firmy Wacker Chemie „Sandsteinverfestiger OH”³.

Omawiany preparat jest roztworem polimeru krzemoorganicznego o następujących właściwościach:

barwa — bezwarwny lub jasnożółty,
zawartość substancji stałej — około 75^{0/0},
ciężar właściwy (25°C) — około 0,94 g/cm³,
współczynnik załamania światła (25°C) — około 1,39,
lepkość (2 mm, DIN, 25°C) — około 40 sek.,
rozpuszczalnik — organiczny.

Zgodnie z opisem producenta „Sandsteinverfestiger OH” jest preparatem gotowym do bezpośredniego zastosowania bez konieczności stosowania utwardzaczy. Producent zaleca stosowanie go do wzmacniania proszkujących się kamieni, a zwłaszcza piaskowców. Jego cechą charakterystyczną jest brak właściwości hydrofobowych. Posiada natomiast małą lepkość, i jak twierdzi producent, w dużym stopniu wzmacnia kamienie. Pod względem chemicznym jest to związek krzemoorganiczny, który przechodzi pod wpływem hydrolizy i polikondensacji, w polimery krzemowe. Utwardzanie zachodzi pod wpływem wilgoci z powietrza, co się osiąga po wielu tygodniach (2—6) w zależności od wilgotności powietrza.

Ponieważ powłoki preparatu po całkowitej kondensacji nie wykazują właściwości hydrofobowych, należy sądzić, że w skład jego wchodzi alkoksylany. Tworzą one jako produkt końcowy hydrofilną krzemionkę. Reakcji nie towarzyszy wydzielanie się żadnych produktów ubocznych mających negatywny wpływ na kamień (powstają alkohole, które ulatniają się ze środowiska reakcji).

Celem sprawdzenia przydatności omawianego preparatu podjęto badania laboratoryjne, w których stosowano próbki wapienia z Pińczowa oraz piaskowca z Nietuliska o wymiarach 4×4×4 cm.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

SZYBKOŚĆ KAPILARNEGO WZNO SZENIA SIĘ PREPARATU „SANDSTEINVERFESTIGER OH” W BADANYCH PRÓBKACH KAMIENI

Doświadczenie przeprowadzono w naczyniach zamykanych, w których umieszczano próbki kamienia⁴. Do naczyń wlewano preparat „Sandstein-

³ H. Weber, *Ston renovation and consolidation using silicones and silicic esters*, [w:] *The Treatment of Stone*, Bolonia 1972, s. 380; *Wackersilicone-Bautenschutzmittel*, prospekt firmy Wacker-Chemie, Monachium 1975, s. 19; *Wacker Silicon-Sandsteinverfestiger OH*, prospekt firmy Wacker-Chemie, Monachium.

⁴ Doświadczenia laboratoryjne wykonał technik-chemik Krzysztof Lisek.

verfestiger” do wysokości 5 mm próbek. Mierzono czas wznoszenia się cieczy na drodze kapilarnej do wysokości 1 cm, 2 cm, 3 cm oraz 3,5 cm. Wyniki doświadczeń podano w tab. 1.

Tabela 1

Szybkość kapilarnego wznoszenia się preparatu „Sandsteinverfestiger OH” w kamieniach

Rodzaj kamienia	Rodzaj cieczy	Wysokość kapilarnego wzniesienia się roztworu w cm				Wzrost czasu wznoszenia w stosunku do wody w %
		1	2	3	3,5	
		czas wznoszenia				
wapień	SV—OH	5 min	18 min	39 min	57 min	128
	benzyna lakowa	2 min	10 min	20 min	39 min	56
	woda	2 min	9 min	16 min	25 min	—
piaskowiec	SV—OH	5 sek	32 sek	77 sek	115 sek	64
	benzyna lakowa	6 sek	24 sek	55 sek	98 sek	40
	woda	5 sek	23 sek	43 sek	70 sek	—

Jak wynika z tab. 1, „Sandsteinverfestiger OH” (SV—OH) wznosi się w wapieniu o 128⁰/₀ dłużej od wody, która jest cieczą wykazującą największą zdolność kapilarnego wznoszenia się (duże napięcie powierzchniowe i mała lepkość) i o 46⁰/₀ dłużej od benzyny lakowej (mniejsze napięcie powierzchniowe niż woda).

W przypadku piaskowca obserwujemy znacznie mniejsze różnice, gdyż SV—OH wznosi się o 64⁰/₀ dłużej niż woda i 17⁰/₀ dłużej niż benzyna. Mniejsze różnice są tłumaczone wielką szybkością wznoszenia się cieczy w badanym piaskowcu.

Wniosek: Preparat SV—OH posiada dużą zdolność kapilarnego wznoszenia się w kamieniach, przewyższając znacznie roztwory żywic termoplastycznych, np. 10⁰/₀ roztwór polimetakrylanu butylu o średnim ciężarze cząsteczkowym wznosi się w wapieniu pińczowskim do wysokości 3 cm w czasie 122—300 min., a więc od 212⁰/₀ do 669⁰/₀ dłuższym od SV—OH.

Przyczyną dobrego wznoszenia się roztworu jest jego niska lepkość, wynosząca w temp. 20°C 1,309 cP.

NASIĄKLIWOŚĆ KAMIENI PREPARATEM SV-OH

Wysuszone do stałego ciężaru próbki nasycano poprzez kapilarne podciąganie roztworu. Wyniki zestawiono w tab. 2.

Na podstawie doświadczenia stwierdzono, że kamienie nasycone preparatem SV—OH wykazują zbliżoną nasiąkliwość do próbek nasycanych wodą.

Wniosek: Preparat SV—OH bardzo dobrze przenika do kamienia wypełniając wszystkie dostępne dla cieczy pory.

Tabela 2

Nasiąkliwość kamieni preparatem „Sandsteinverfestiger OH”

Rodzaj kamienia	Rodzaj cieczy	Nasiąkliwość	
		w g/100 g	w ml/100 g
wapień	SV—OH	16,3	17,3
	woda	17,1	17,1
piaskowiec	SV—OH	11,4	12,1
	woda	11,8	11,8

SZYBKOŚĆ SCHNIECIA KAMIENI NASYCONYCH PREPARATEM SV-OH

Próbki kamieni nasycane preparatem SV—OH suszono w warunkach laboratoryjnych (temp. $20 \div 22^\circ\text{C}$, w/w $50 \div 60\%$), ważąc je w określonych odstępach czasu z dokładnością do 0,01 g.

Zawartość w próbkach składników lotnych zestawiono w tab. 3. Po pierwszej dobie suszenia pozostało w wapieniu 25,5% składników lotnych. Po 10 dobach suszenia pozostało ich jeszcze w wapieniu 6,5%, a w piaskowcu 7%. Po 20 dobach odpowiednio 3,3 oraz 2,3%.

Po 50 dobach suszenia w warunkach otoczenia, dosuszano próbki pod próżnią w temperaturze 35°C do stałego ciężaru. Stwierdzono, że w wapieniu pozostało 5,67% produktu kondensacji, a w piaskowcu 4%.

Wniosek: W skład preparatu Wackera SV—OH wchodzi rozpuszczalniki o dość dobrej lotności. Pozostałe składniki lotne, których ubytek obserwowano w okresie 50 dób są prawdopodobnie produktem hydrolizy i polikondensacji związku krzemorganicznego (alkohol i woda). Nie znany stopnia polikondensacji wymienionego związku, niemniej zawartość w nim krzemionki powinna się mieścić w granicach 28,9% (monomer) do 40% (tzw. etylokrzemianu 40-polimer). W pierwszym przypadku powinno ulotnić się w sumie (rozpuszczalniki i produkty uboczne reakcji) około 78% składników lotnych i pozostać w polimerze około 22% krzemionki, a w drugim odpowiednio ulotnić się 70% i pozostać 30% (podstawa obliczenia: zawartość składnika aktywnego w preparacie 75%). Biorąc powyższe pod uwagę można przypuszczać, że w preparacie zawarty jest związek krzemorganiczny, częściowo skondensowany o zawartości około 40% SiO_2 , ponieważ zarówno w wapieniu, jak i w piaskowcu stwierdzono, że sucha pozostałość stanowi około 33% wprowadzonego do tych kamieni roztworu. Pozostałością stałą stanowiącą końcowy produkt przemian chemicznych jest krzemionka.

WYTRZYMAŁOŚĆ MECHANICZNA KAMIENI WZMACNIANYCH PREPARATEM SV-OH

Badaniom na ściskanie w prasie hydraulicznej poddano sześciiany wapienia z piaskowca o wym. $4 \times 4 \times 4$ cm. Wyniki podano w tab. 4.

Jak wynika z tab. 4 preparat SV—OH wzmocnił w bardzo dużym

Tabela 3

Szybkość schnięcia kamieni nasyconych preparatem „Sandsteinverfestiger OH”

Rodzaj kamienia	Czas schnięcia próbek w dobach						Zawartość „suchej” żywicy w próbkach w %
	1	3	5	10	20	30	
	zawartość w próbkach składników lotnych w %						
wapień	25,5	23,9	10	6,5	3,3	1,6	5,67
piaskowiec	—	—	—	7,0	2,3	—	4,00

stopniu wapień pińczowski, bo o około 110⁰/. W mniejszym stopniu, lecz także wysokim (47⁰/) nastąpiło wzmocnienie piaskowca. Biorąc pod uwagę bezwzględny wzrost wytrzymałości możemy stwierdzić, że impregnacja spowodowała przyrost wytrzymałości wapienia o 126 kG/cm², wyniki są więc zbliżone.

Należy podkreślić, że wysoki wzrost wytrzymałości jest związany z równomiernym rozłożeniem preparatu w strukturze kamieni. Stwierdzono to wycinając ze środkowych partii kostek wapienia płytki o grubości około 3 mm, które następnie wytrawiano 2n kwasem solnym. Stwierdzono, że substancja krzemorganiczna nie uległa migracji w czasie suszenia do powierzchni kamienia i została równomiernie rozłożona w jego porach. Świadczy o tym jednorodne wytrawienie płytki przez kwas. Nie powstały w niej dziury czy też ramki powierzchniowe. Ilustruje to ryc. 1.

Wniosek: Preparat SV—OH nadaje się do wzmacniania nie tylko piaskowców, lecz także wapieni. Przyrost wytrzymałości jest w obydwu przypadkach bardzo duży.

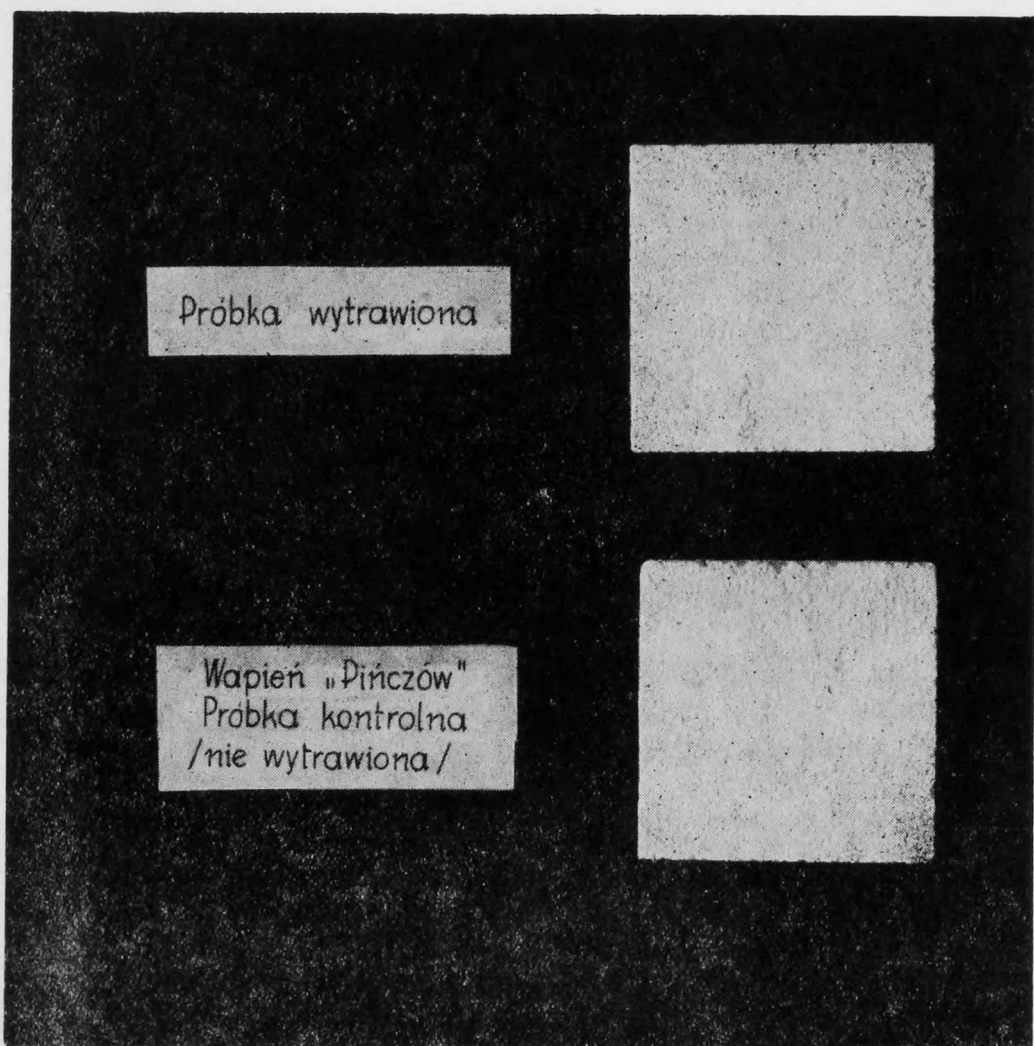
ODPORNOŚĆ WZMACNIANYCH KAMIENI NA DZIAŁANIE WODY

Nasycone przez 48 godzin próbki wzmocnionych kamieni poddano ścisaniu w prasie hydraulicznej. Wyniki zestawiono w tab. 5.

Tabela 4

Wytrzymałość na ścisanie kamieni wzmocnianych preparatem „Sandsteinverfestiger OH”

Rodzaj kamienia	Rodzaj próbki	Wytrzymałość na ścisanie w kG/cm ²	Wzrost wytrzymałości w stosunku do próbek kontrolnych w %
wapień	wzmocniona SV—OH	240	110
	kontrolna	114	—
piaskowiec	wzmocniona SV—OH	333	47
	kontrolna	226	—



1. Wytrawiona kwasem solnym płytka wapienia wycięta z kostki wzmocnionej preparatem Wacker „Sandsteinverfestiger OH”

Tabela 5

Odporność wapieni wzmacnianych preparatem „Sandsteinverfestiger OH” na działanie wody

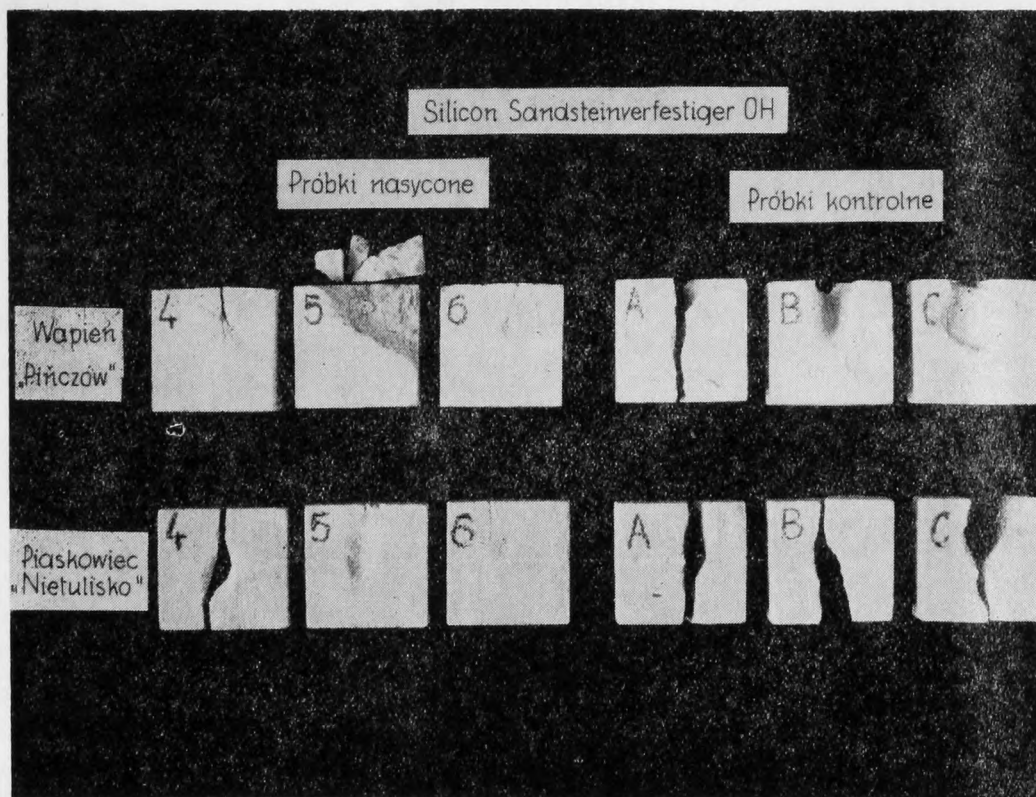
Rodzaj próbki	Wytrzymałość na ścislenie po 48 godz. nasycania wodą w kG/cm ²	Wzrost wytrzymałości w stosunku do próbek kontrolnych w %	Spadek wytrzymałości w stosunku do próbek suchych w %
wzmocniona SV—OH	117,7	135,5	51
kontrolna	52,0	—	54

Widzimy więc, że zarówno w przypadku próbek wzmocnionych, jak nie wzmocnionych nastąpił bardzo duży spadek wytrzymałości w wyniku działania wody (o około 50%).

Wniosek: Pomimo wzmocnienia przy pomocy preparatu wapień nie został uodporniony na działanie wody. Przyczyną tego jest brak właściwości hydrofobowych wzmacniającego wapień związku, jak też nietworzenie w jego strukturze barier uszczelniających. Pomimo dużego spadku wytrzymałości charakterystycznego dla próbek poddanych doświadczeniom, należy stwierdzić, że wytrzymałość wzmocnionego wapienia jest wyższa po nasyceniu wodą od wytrzymałości niewzmocnianego wapienia w stanie suchym.

ODPORNOŚĆ WZMACNIANYCH KAMIENI NA ZAMRAŻANIE

Próbki kamieni nasycone wodą przez 60 dni zamrażano w temp. -20°C przez 18 godzin i rozmrażano w wodzie o temp. pokojowej przez 6 godzin. Wykonano 20 cykli w czasie których obserwowano zmiany zachodzące w próbkach. Wyniki umieszczono w tab. 6 oraz ilustruje je ryc. 2. Ponieważ badaniom poddano po 3 próbki każdego rodzaju w tabeli zaznaczono je literami A, B, C, bądź cyframi 4, 5, 6.



2. Próbki kamieni po 20 cyklach zamrażania i odmrażania

Tabela 6

Wpływ wzmocnienia preparatem „SV—OH” na odporność kamieni na zamrażanie

Rodzaj kamienia	Rodzaj próbki	Ilość cykli zamrażania i odmrażania																
		1	4	5	8	9	10	15	16	17	18	19						
wapień	wzmocniona	bz	pekanie pr. 4	—	pekanie pr. 5	—	pekanie pr. 6	ubytki w pr. 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	kontrolna	pekanie pr. A	pekanie pr. B	—	—	pekanie pr. C	—	rozpad pr. A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
piaskowiec	wzmocniona	bz	pekanie pr. 4 i 6	—	lekkie pekanie pr. 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	rozpad pr. 4	—	ubytki pr. 5
	kontrolna	bz	pekanie pr. A	pekanie pr. B i C	—	—	rozpad pr. A	—	rozpad pr. C	rozpad pr. B	—	—	—	—	—	—	—	—

zaobserwowane zmiany w próbkach

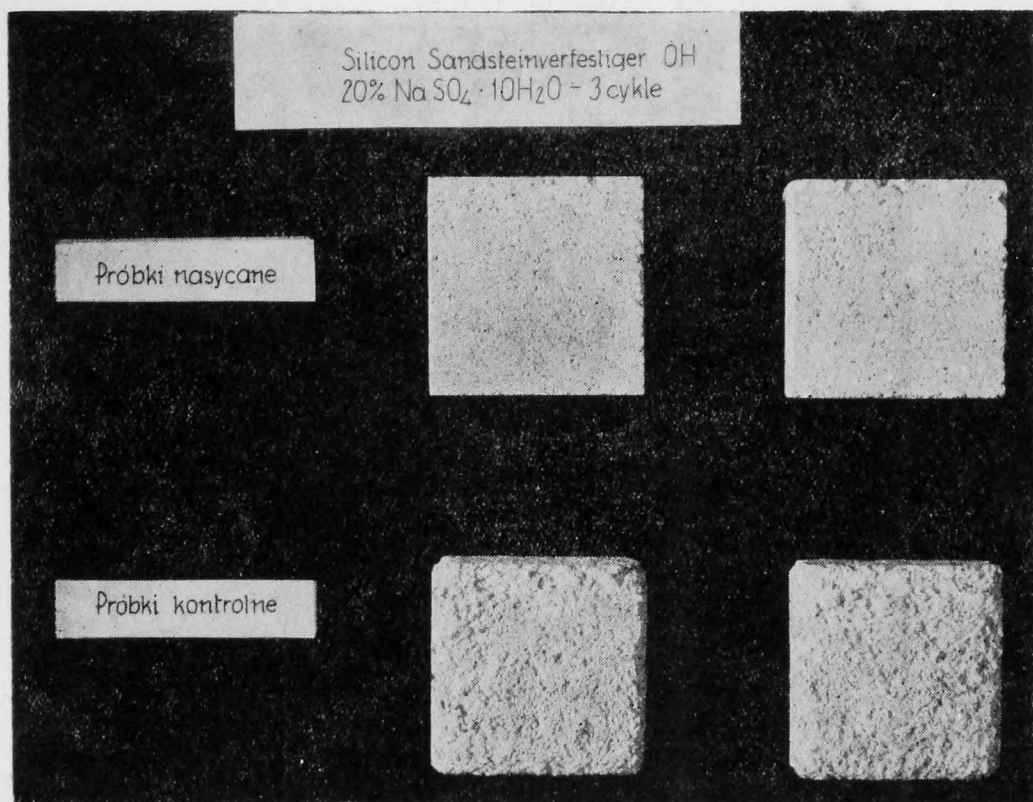
Jak wynika z tab. 6 i ryc. 2, wszystkie próbki wzmocnionego kamienia oraz kontrolne uległy niszcącemu działaniu zamrażania i odmrażania, aczkolwiek w stopniu znacznie zróżnicowanym. W mniejszym stopniu uległy uszkodzeniu próbki kamieni wzmocnionych preparatem SV—OH.

Wniosek: Preparat SV—OH nie zabezpiecza całkowicie kamieni przed rozpadem wskutek zamrażania i odmrażania, niemniej wyraźnie zwalnia ten proces. Wynika to jasno z zamieszczonej ryc. 1. Po 20 cyklach znacznie większemu zniszczeniu uległy próbki kontrolne. Wyjątek stanowi próbka piaskowca nr 4, która uległa pęknięciu.

Należy jednak podkreślić, że zastosowano szczególnie drastyczny sposób badania, gdyż poddano mu próbki nasycone wodą przez 60 dni. Uczyniono w ten sposób, aby „uchwycić” istotny wpływ preparatu na kamienie. Przy normalnym nasyceniu wodą kamieni (24—48 godzin) próbki niewzmocnione wapienia pińczowskiego i piaskowca Nietulisko wytrzymują kilkadziesiąt cykli zamrażania i odmrażania.

ODPORNOŚĆ WZMACNIANYCH KAMIENI
NA DZIAŁANIE SOLI ROZPUSTCZALNYCH W WODZIE

W celu stwierdzenia wpływu preparatu SV—OH na uodpornienie kamieni na działanie soli rozpuszczalnych w wodzie przeprowadzono test z zastosowaniem siarczanu sodowego, w którego roztworze 20% ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ·



3. Próbki kamieni po 3 cyklach zasalania ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) i suszenia

·10H₂O) zanurzano próbki (18 godzin). Po wyjęciu z roztworu próbki suszono przez 4 godziny w temp. 105°C i po ostudzeniu ponownie zanurzano do roztworu. Wskutek suszenia w podanej temperaturze osadził się w porach kamieni bezwodny siarczan sodu, który w roztworze zwiększał swoją objętość o ponad 400% wskutek łączenia się z 10 cząsteczkami wody krystalicznej. Zjawisko to jest przyczyną rozsadzania kamienia.

Stwierdzono, że już po 1 cyklu następuje niszczenie próbek kontrolnych wapienia i piaskowca. Krawędzie ich uległy zaokrągleniu, a powierzchnie lekko złuszczały się. W przypadku próbek wzmacnianych zmiany zaszły po 3 cyklu. Odporność poszczególnych próbek po 3 cyklach ilustruje ryc. 3.

Wniosek: Wzmacnianie preparatem SV—OH uodparnia w znacznym stopniu kamienie na działanie soli rozpuszczalnych w wodzie. Należy podkreślić, że badaniom poddano próbki w szczególnie ostrych warunkach, stąd bardzo szybko wystąpiły zniszczenia. W warunkach normalnych należy się spodziewać wielokrotnie większej odporności kamieni wzmocnionych niż niewzmocnionych.

SZYBKOŚĆ KAPILARNEGO WZNOŚZENIA SIĘ CIECZY W WAPIENIU WZMOCNIONYM PREPARATEM SV-OH

Doświadczenie przeprowadzono nasycając próbki wapienia w wodzie i benzynie lakowej poprzez częściowe zanurzenie. Celem doświadczenia było stwierdzenie możliwości przemieszczania się wody we wzmocnionym kamieniu, co ma istotne znaczenie dla trwałości obiektów wzmacnianych częściowo oraz stwierdzenie zdolności kapilarnego podciągania cieczy organicznych. Ostatnia cecha ma istotne znaczenie w przypadku konieczności ponownego wzmacniania kamieni (wzmacnianie strukturalne całego obiektu, lub powtórzenie zabiegu na tych samych partiach). Wyniki zestawiono w tab. 7.

Szybkość kapilarnego podciągania wody badano początkowo na próbkach wapienia wysuszonych do stałego ciężaru w warunkach laboratoryjnych, które cechowała niska wilgotność względna powietrza. Próbki te, jak wynika z tab. 7 wykazywały bardzo ograniczoną zdolność podciągania wody. Przyczyną tego była niecałkowita hydroliza związku krzemorganicznego (atmosfera sucha) wskutek czego pozostała część grup alkoksylowych nadawała powłokom właściwości hydrofobowe. Tok tego rozumowania potwierdziło ogrzewanie próbek w wodzie przez 6 godzin. Spowodowało ono obniżenie właściwości hydrofobowych dzięki czemu woda wznosiła się po 2 godzinach na wysokość 1 cm, a po 6 godzinach na 1,7 cm. Dalszą poprawę obserwujemy po 12 godzinach ogrzewania. Benzyna lakowa wznosiła się w wapieniu w czasie o około 50% dłuższym niż w próbkach kontrolnych.

Wniosek: Wzmacnianie kamieni preparatem SV—OH umożliwia ponowne nasycanie tym samym lub innymi preparatami w rozpuszczalni-

Tabela 7

Szybkość kapilarnego wznoszenia się cieczy w próbkach wapienia wzmocnionego preparatem „SV—OH”

Rodzaj cieczy	Sposób przygotowania próbek do badań	Wysokość kapilarnego wzniesienia się cieczy w cm				Wzrost czasu wznoszenia się w stosunku do próbek kontrolnych (tab. 1) %
		1	2	3	3,5	
		czas wznoszenia się w min				
benzyna	po impregnacji wysuszone	3	17	37	60	53,8
	po impregnacji wysuszone	0,6 cm po 6 godz.	—	—	—	—
	ogrzewane 6 godz. w wodzie i wysuszone	120	1,7 cm po 6 godz.	—	—	5 900
woda	ogrzewane 12 godz. w wodzie i wysuszone	90	300	—	—	3 233
	ogrzewane 18 godz. w wodzie i wysuszone	45	270	—	—	2 900
	ogrzewane 24 godz. w wodzie i wysuszone	15	120	360	—	2 150
	ogrzewane 30 godz. w wodzie i wysuszone	10	80	240	330	1 220
	ogrzewane 42 godz. w wodzie i wysuszone	9	55	140	210	740
	ogrzewane 48 godz. w wodzie i wysuszone	7	47	105	165	560
	ogrzewane 54 godz. w wodzie i wysuszone	6	40	90	145	480

kach organicznych lub w wodzie. Kamienie wzmocnione zachowują zdolność kapilarnego podciągania wody, a więc nie będą tworzyły szczelnych barier na granicy z partiami niewzmocnianego kamienia. Właściwości tych nabywają kamienie po całkowitym zhydrolizowaniu grup alkoksyloowych związku krzemorganicznego.

NASIĄKLIWOŚĆ KAMIENI WZMACNIANYCH PREPARATEM SV-OH

Nasiąkliwość badano po zanurzeniu do wody lub benzyny lakowej wysuszonych do stałego ciężaru próbek kamieni. Wyniki zestawiono w tab. 8.

Na podstawie doświadczenia można stwierdzić, że próbki wzmocnionego kamienia wykazują zbliżoną szybkość wchłaniania wody do próbek kontrolnych. I tak np. po 1 dobie nasycania próbki wzmocnione przyjęły od 72,5 do 76,9% maksymalnie wchłoniętej wody (tzn. po 50 dobach), podczas gdy kontrolne od 77,5 do 83,2%.

Jest rzeczą oczywistą, że próbki wzmocnione posiadają mniejszą nasiąkliwość niż kontrolne. Nasiąkliwość wapienia wodą zmniejszyła się o 19,6%, a piaskowca o 16,3%. Analogicznie nastąpiło zmniejszenie nasiąkliwości benzyną lakową o 26,0% i 17,1%.

Tabela 8

Wpływ wzmocnienia preparatem „Sandsteinverfestiger OH” na nasiąkliwość kamieni wodą i benzyną lakową

Rodzaj kamienia	Ciecz nasycająca	Rodzaj próbek	Czas nasycania w dobach											
			1	5	10	20	30	40	50	nasiąkliwość w % (g/100g)				
wapień	woda	wzmocniona	14,05	16,21	17,01	17,83	18,27	18,83	19,10					
		kontrolna	18,40	20,96	22,05	23,06	23,31	23,61	23,75					
	benzyna lakowa	wzmocniona	11,08	12,67	13,45	14,27	14,45	14,41	14,41					
		kontrolna	16,23	17,91	18,64	19,32	19,53	19,50	19,50	19,15				
piaskowiec	woda	wzmocniona	9,62	11,17	11,61	12,38	12,71	13,12	13,26					
		kontrolna	12,38	14,34	14,73	15,42	15,51	15,83	15,81					
	benzyna lakowa	wzmocniona	7,85	8,62	9,09	9,73	9,93	10,20	10,32					
		kontrolna	9,90	10,57	11,09	11,89	12,14	12,41	12,45					

Wniosek: Wzmacnianie preparatem SV—OH zmniejsza nasiąkliwość kamieni w granicach do 20⁰/. Umożliwia to ponowne wprowadzenie do kamieni substancji wzmacniających w przypadku, gdy zachodzić będzie tego potrzeba.

WPLYW HYDROLIZY ALKOSYSLANU
NA MECHANICZNE WŁASNOŚCI KAMIENI

Aby stwierdzić, jaki ma wpływ hydroliza alkoksylanu na mechaniczną wytrzymałość kamieni, poddano wzmocnione próbki działaniu zimnej i gorącej wody (bliskiej wrzenia). Ogółem przebywały one w wodzie przez 6 miesięcy, w tym przez 252 godziny w wodzie gorącej.

Po tym czasie określono nasiąkliwość próbek, część z nich poddano bezpośrednio badaniom na ściskanie, a wytrzymałość pozostałych określono po ich wysuszeniu do stałego ciężaru. Wyniki badań próbek wzmocnionych i kontrolnych zestawiono w tab. 9.

Tabela 9

Wytrzymałość na ściskanie próbek wapieni po hydrolizie alkoksylanu

Wytrzymałość na ściskanie (kG/cm ²) i nasiąkliwość w %	Próbki zanurzone w wodzie przez 6 miesięcy i ogrzewane przez 252 godz.		Próbki nie poddawane hydrolizie	
	wzmocnione SV—OH	kontrolne	wzmocnione SV—OH	kontrolne
Wytrzymałość próbek po wysuszeniu	138,8	80,3	240,3	114,1
Wytrzymałość próbek nie suszonych	111,6	49,2	117,7	52,0 (po 48 godz.)
Nasiąkliwość	16,8	21,2	14,1	18,4 (po 24 godz.)

Porównując wytrzymałość suchych próbek przed i po hydrolizie stwierdzamy, że nastąpił jej spadek o około 42⁰/. Jednocześnie skutek długotrwałego działania wody nastąpił spadek wytrzymałości próbek kontrolnych o około 30⁰/. W stanie nasycenia wodą obserwujemy mniejszą różnicę pomiędzy próbkami niehydrolizowanymi i hydrolizowanymi, gdyż spadek wynosił zaledwie około 5⁰/. Także próbki kontrolne wykazywały po 6-miesięcznym działaniu wody spadek około 5⁰/% w stanie nasycenia.

Nasiąkliwość próbek hydrolizowanych przez 6 miesięcy była wyższa o około 19⁰/% od nasycanych przez 24 godziny. Nastąpił także wzrost nasiąkliwości próbek kontrolnych o około 15⁰/%.

Wniosek: Hydrolizie alkoksylanu towarzyszy spadek wytrzymałości mechanicznej próbek kamieni. Pomimo to wykazywały one wyższą wy-

trzymałość o około 73⁰/₀ od próbek kontrolnych, które badane były w tych samych warunkach.

W stanie nasycenia wodą próbki hydrolizowane wykazywały zbliżoną wytrzymałość do niehydrolizowanych, a wyższą o 126⁰/₀ od kontrolnych nasyconych wodą. Wytrzymałość wzmocnionych próbek przechowywanych przez 6 miesięcy w wodzie była zbliżona do wytrzymałości próbek kontrolnych badanych w stanie suchym.

Nasiąkliwość wzmocnionych próbek nie zależała od stopnia hydrolizy i wzrastała podobnie jak próbki kontrolne wskutek długotrwałego zanurzenia w wodzie. Była ona niższa o 21⁰/₀ od próbek kontrolnych przechowywanych w tych samych warunkach.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Przeprowadzone doświadczenia pozwoliły ustalić wiele cennych zalet preparatu „Sandsteinverfestiger OH” produkcji Wacker-Chemie. Spełnia on szereg postulatów stawianych substancjom przeznaczonym do wzmacniania powierzchni lub fragmentów kamiennych obiektów zabytkowych ulegających zniszczeniu.

Do jego zalety należą:

1. Duża zdolność wzmacniania kamieni, wapieni porowatych i piaskowców w granicach 50—100⁰/₀. Należy zaznaczyć, że w przypadku wzmacniania obiektów zniszczonych, wzmocnienie nie przewyższy wytrzymałości „zdrowego” kamienia.

2. Łatwość kapilarnego przenikania do kamieni, dzięki czemu można nasycić preparatem kamienie na dużą głębokość.

3. Zwiększenie odporności kamieni na zamrażanie i działanie soli rozpuszczalnych w wodzie.

4. Zwiększenie wytrzymałości mechanicznej kamieni w stanie nasycenia wodą, pomimo braku zdolności ochrony przed jej działaniem (w stanie nasycenia wodą kamienie wzmocnione wykazują zbliżoną wytrzymałość do kamieni suchych, niewzmocnionych).

Poza wymienionymi własnościami preparatu kamienie nim wzmacniane wykazują:

1. Zdolność kapilarnego podciągania cieczy organicznych i wody. Umożliwia to powtórne nasycenia kamieni roztworami wzmacniającymi oraz wchłanianie wody i jej oddawanie. Impregnacja SV—OH nie stwarza barier dla wody, która może przemieszczać się z partii wzmacnianych do nienasyconych i odwrotnie. Należy podkreślić, że wnioski powyższe odnoszą się do kamieni „zdrowych”. W przypadku zniszczonych, zawierających ubytki lepiszcza, nasycenie może przywrócić pierwotną zdolność kapilarnego podciągania cieczy, charakterystyczną dla kamieni nie zniszczonych.

2. Zmniejszoną zaledwie o około 20⁰/₀ nasiąkliwość, co umożliwia

wprowadzenie dużych ilości roztworów wzmacniających przy ponownej konserwacji. Także i w tym przypadku wzmocnienie może przywrócić pierwotną nasiąkliwość kamieniom zniszczonym, pozbawionym części lepiszcza.

Reasumując można stwierdzić, że preparat SV—OH odpowiada wymaganiom konserwatorskim. Użyty do wzmacniania fragmentów obiektów nie powinien stworzyć barier powodujących niszczenie partii niewzmocnionych.

Nie zbadana jest natomiast odporność wzmocnionych kamieni na starzenie. Przeprowadzone doświadczenia dotyczące hydrolizy pozwalają prognozować ich znaczną trwałość (większą niż kamieni nie nasyconych). Ponieważ eksperymenty nie mogą zastąpić zmiennego działania czynników atmosferycznych, nie można mieć całkowitej pewności co do ich całkowitej trwałości.

Należy jednak zaznaczyć, że preparat SV—OH różni się zasadniczo właściwościami od stosowanych od dawna z nie najlepszymi wynikami produktów częściowej hydrolizy czteroetyloksysilanu (etylokrzemian 40). Produkty te wzmacniają w bardzo małym stopniu kamienie, które szybko tracą wytrzymałość po zakończeniu procesu odwadniania tworzącego się żelu krzemionkowego. W przypadku preparatu SV—OH zjawiska tego nie stwierdzono być może dlatego, że preparat ulega bardzo powolnej hydrolizie. W związku z ostatnim zjawiskiem utrata hydrofobowości nasyconego kamienia będzie zachodzić w normalnych warunkach bardzo powoli.

PRAKTYCZNE WYKONANIE ZABIEGÓW

WZMACNIANIE ZNISZCZONYCH FRAGMENTÓW OBIEKTÓW ZABYTKOWYCH

Nasycać należy kamień suchy wprowadzając w jego pory roztwór SV—OH przy pomocy gruszek gumowych. Nasycanie prowadzi się, dopóki kamień wchłania roztwór, a więc możliwie najgłębiej (kilka centymetrów). Zabieg przeprowadza się w dzień pogodny i przy niezbyt wysokiej temperaturze, gdyż przy wysokiej następuje odparowywanie alkoksysilanu, a więc strata substancji wzmacniającej. Temperatura maksymalna to od 18—22°C. Nie należy nasycać partii nasłonecznionych kamieni, a po zabiegu trzeba zasłaniać je szczelną osłoną przed promieniami słonecznymi (7 dni). Co najmniej przez 14 dni powinno się także zabezpieczać obiekt przed bezpośrednim wpływem opadów atmosferycznych.

Wiesław Domasłowski

STUDIES ON CONSOLIDATION OF WEAKENED
AND DISINTEGRATED PARTS OF STONE MONUMENTS

(Summary)

Consolidation or strengthening of fragments and parts of stone monuments falling into layers or undergoing disintegration can not be made using substances of hydrophobic properties. Their application causes destruction of non-strengthened stone, since hydrophobized regions of strengthened stone hinder or make impossible diffusion of water and migration of soluble salts to the surface of object. The hydrophobic substances can be then used for deep (structural) consolidation only and never for fragments of objects.

Hydrophilic properties are shown, among known chemical compounds used for stone conservation, by silica coming from water glass, solutions of stabilized sol of silicic acid and from teralcoxysilanes. Application of the water glass for the considered treatment is impossible, because sodium or potassium carbonates being formed under the influence of carbon dioxide cause fast deterioration of stone.

Tests with sols of silicic acid also have not given any favourable results. The sols have no capacities to penetrate capillaries of fine-porous limestone. Sandstones saturated with the sols show, on the other hand, no increase of mechanical resistance.

For that reason the last compounds group i.e. alcoxysilanes have been taken for examination. From that group the preparation of Wacker-Chemie production, so-called Sandsteinverfestiger OH (SV—OH) has been chosen for experiments. That preparation is the solution of organosilicone polymer which forms hydrophilic product i.e. silica after complete hydrolysis.

The following investigations have been made:

1. Rate of capillary rise of SV—OH preparation in samples of stones (Table 1).
2. SV—OH preparation absorption by stones (Table 2).
3. Rate of drying of stones saturated with SV—OH preparation (Table 3).
4. Compressive strength of stones consolidated with SV—OH preparation (Table 4).
5. Fastness to water of strengthened stones (Table 5).
6. Freeze resistance of strengthened stones (Table 6, Fig. 1).
7. Fastness to water soluble salts (Na_2SO_4) of strengthened stones (Fig. 2).
8. Rate of capillary rise of water and white spirit in strengthened stones (Table 7).
9. Water and white spirit absorption by strengthened stones (Table 8).
10. Influence of alcoxysilane hydrolysis on compressive strength of consolidated stones (Table 9).

The results obtained in those experiments indicate the preparation Sandsteinverfestiger OH satisfies many postulates required of substances used for strengthening of fragments of stone monuments:

1. It strengthens Pińczów limestone of about 110% and Nietulisko sandstone of about 47%.
2. It penetrates easily the stones pores.
3. It increases freeze resistance of stones and their fastness to water soluble salts.

4. Strengthened stones have capacity of capillary rise of organic liquids and water (after hydrolysis).

5. The preparation seals not pores of stone; absorption of water by stones is decreased of about 20%.

Considering the above properties of consolidated stones it has been stated the preparation Sandsteinverfestiger OH would not form barriers causing decay of non-strengthened parts of stones.

The ageing resistance of strengthened stones has been, however, not investigated and because of that, forecasting of the duration of consolidating action of the preparation is impossible.