

Domasłowski, Wiesław / Mirowski, Ryszard

Strukturalne wzmacnianie wapienia pińczowskiego fluorokrzemieniem cynku

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 18 (227),
47-66

1991

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
Laboratorium Naukowo-Badawcze
Konserwacji Kamienia PP PKZ
w Toruniu*

Wiesław Domastowski, Ryszard Mirowski

STRUKTURALNE WZMACNIANIE WAPIENIA PIŃCZOWSKIEGO FLUOROKRZEMIANEM CYNKU

Z a r y s t r e ś c i. Podjęto badania, których celem było strukturalne wzmocnienie wapienia za pomocą fluorokrzemianu cynku. Zakładano, że tego rodzaju zabieg wyeliminuje podstawową wadę, jaka wynikała ze stosowania tego środka do wzmocniania powierzchniowego. Cel osiągnięto stosując przemienne nasycanie wapienia roztworem fluorokrzemianu i jego suszenie. Stwierdzono, że strukturalnie wzmocniony wapień posiada około 8-krotnie większą wytrzymałość na ściskanie, bardzo dużą odporność na działanie wody i zmiany temperatury oraz dużą odporność na test solny. Mankamentem było powstawanie mikropęknięć w niektórych próbkach wzmocnionego strukturalnie wapienia.

1. WPROWADZENIE

Fluorokrzemiany metali wielowartościowych znalazły już w XIX w. (1884 r.) zastosowanie do konserwacji kamieni¹ (tzw. fluaty Kesslera). Wychodząc z założenia, że obiekty niszczone są przez wodę, uszczelniano nimi powierzchnię kamieni, nasycając ją zwykle trzykrotnie roztworami o stopniowo zwiększającym się stężeniu.

Ze względu na swój charakter chemiczny fluorokrzemiany stosowano głównie do kamieni zawierających węglan wapnia. W wyniku zachodzących reakcji chemicznych w powierzchniowych warstewkach kamieni osadzał się fluorek wapnia, krzemionka oraz fluorek metalu, który wchodził w skład wprowadzanego fluorokrzemianu.

Powstające związki, posiadając większą objętość od węglanu wapnia, zmniejszały porowatość warstewki, w której przemiana chemiczna zachodziła.

Ze względu na niskie pH roztworów, jakie tworzą fluorokrzemiany, reakcje zachodziły wyłącznie w warstewce powierzchniowej kamienia,

przy czym grubość przemienionej warstwy była zależna od stężenia, roztworów, ilości jaką wprowadzono do kamienia i zawartości w nim węgla wapniowego. W praktyce grubość przemienionej warstewki wynosiła 1 - 3 mm. Wbrew przekonaniu wielu autorów, fluatami nigdy nie uszczelniano całkowicie kamieni, a tylko zmniejszono porowatość powierzchni, która posiadała zawsze zdolność przepuszczania par i cieczy, aczkolwiek procesy te zachodziły w tempie znacznie wolniejszym.

Mylny jest także pogląd, że fluatowanie powodowało zasolenie kamieni. W przypadku użycia takich fluorokrzemianów, jak np. magnezu powstawały produkty wyłącznie nierozpuszczalne, a przy użyciu np. fluorokrzemianu cynku tylko jeden z produktów, a mianowicie fluorek cynku, należy do związków o ograniczonej rozpuszczalności w wodzie, a pozostałe są nierozpuszczalne.

W wyniku tzw. fluatowania powierzchniowa warstewka kamienia stawała się twarda, mocna, odporna na wodę i substancje chemiczne. Nie ulegała natomiast zmianie nasiąkliwość kamieni oraz ich wytrzymałość mechaniczna i mrozoodporność².

Na podstawie uzyskiwanych rezultatów sądzono, że zabiegi fluatowania skutecznie zabezpieczają obiekty przed zniszczeniem. Rzeczywistość była inna, gdyż po pewnym czasie obiekty, szczególnie jeśli znajdowały się w niekorzystnych warunkach, ulegały dezintegracji w partiach wewnętrznych, pod skorupą fluatów. W rezultacie postępu niszczenia następowało pęknięcie warstewki powierzchniowej, pod którą rozpad kamienia sięgał niekiedy głębokości kilku centymetrów.

Przyczyną tego było zmniejszenie porowatości powierzchni oraz nadanie jej odmiennych właściwości fizyko-mechanicznych (współczynnik rozszerzalności, wytrzymałość mechaniczna). Na granicy dwóch różnych warstw zachodziły procesy krystalizacji soli i zamarzanie wody, oraz występowały naprężenia ścinające.

Obecnie większość konserwatorów jest zgodna, że fluorokrzemiany są substancjami szkodliwymi³.

Niektórzy jednak uważają, że z pomocą fluatów można uzyskać dobre rezultaty, pod warunkiem, że wapienie o dużej porowatości zanurza się całkowicie do ich roztworów. Ma to gwarantować głęboką penetrację roztworów⁴. Inni konserwatorzy są zdania, że dobre rezultaty uzyskuje się nasycając kamienie fluatami przez długi czas pod próżnią⁵.

Są także specjaliści⁶, według których fluaty nie powinny być dzisiaj pomijane, gdyż „metoda fluatowania jest dobra i przede wszystkim bezpieczna”. Jest to jednak zdanie odosobnione.

Podjęmując niniejsze badania zakładano, że stosując fluorokrzemiany można będzie uzyskać pozytywne rezultaty pod warunkiem, że przemiana chemiczna obejmie całą strukturę kamienia. Aby ten cel osiągnąć, nasycono kamienie wielokrotnie, susząc je po każdym zabiegu nasywania.

2. MATERIAŁY UŻYTE DO BADAŃ

Jako materiału doświadczalnego użyto wapienia pińczowskiego oraz technicznego fluorokrzemianu cynku ($\text{ZnSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

Wapień posiadał następujące właściwości fizyczne i mechaniczne: nasiąkliwość 13,8–16,5%, wytrzymałość na ściskanie 7,0–8,0 MPa. Stosowano próbki o wymiarach 5 cm × 5 cm × 20 cm. Przed badaniami suszono je w temp. 105 C do stałej masy.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1 WPLYW METODY NASYCANIA NA ZDOLNOŚĆ KAPILARNEGO WZNOŠENIA SIĘ ROZTWORÓW

Próbki wapienia postanowiono nasycać na drodze kapilarnego wznoszenia się roztworów, aby zbliżyć warunki do nasycania obiektów in situ.

Celem wyboru najwłaściwszej metody nasycania wykonano następujące testy:

- Próbki zanurzono do 30% roztworu (pow. 5 cm × 5 cm) na głębokość 1 cm (sposób „a”).

- W 30% roztworze umieszczano kształtki małoporowatego piaskowca o lepiszczu krzemionkowym (5 cm × 5 cm × 2 cm), który pokrywano warstwą waty celulozowej (sposób „b”) lub waty (sposób „c”), a następnie umieszczano na nich badaną próbkę wapienia. W ten sposób roztwór wznosił się w wapieniu za pośrednictwem okładu o właściwościach kapilarnych, przy czym powierzchnia nasycania była stała (5 cm × 5 cm) i niezależna od poziomu roztworu w naczyniu jak w teście „a”. Naczynia, w których prowadzono pomiary, odizolowano od otoczenia.

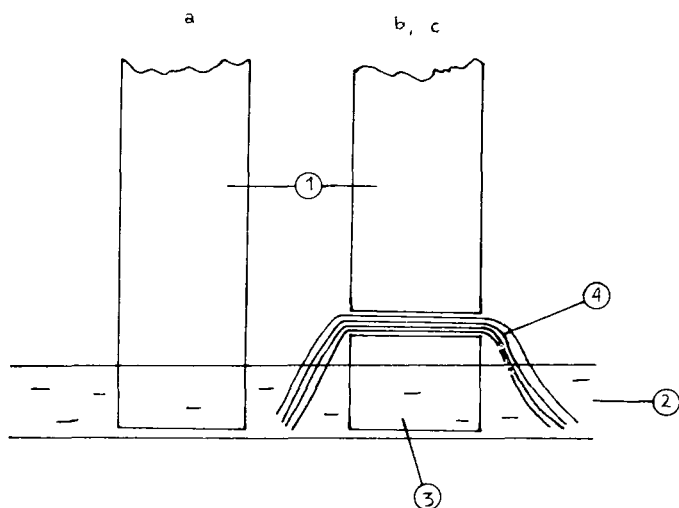
Na rys. 1 przedstawiono obydwa sposoby nasycania.

Po 24 i 72 godzinach nasycania określano nasiąkliwość próbek, a następnie po ich wysuszeniu wycinano płytki z ich środkowych części, równoległe do kierunku wznoszenia się roztworu, o grubości 4 mm, które wytrawiano z pomocą nadmiaru 5% roztworu kwasu solnego. Czas wytrawiania wynosił 30 min.

Węglan wapnia ulegał rozpuszczaniu w przeciwieństwie do produktów reakcji z fluorokrzemianem, co pozwalało na stwierdzenie wielkości stref wzmocnionego wapienia.

Nasiąkliwość wapienia podano w tab. 1.

Na podstawie pomiarów można stwierdzić, że metoda nasycania nie wywiera wpływu na nasiąkliwość wapienia. Stwierdzono natomiast wpływ czasu nasycania na nasiąkliwość. Wzrosła ona po trzech dobach nasycania średnio około 35% w stosunku do próbek nasyconych przez 1 dobę, co można tłumaczyć wypełnieniem przez roztwór kapilar o mniejszych średnicach. Na podstawie wytrawienia próbek kwasem solnym stwierdzono, że wielkość stref wzmocnionego wapienia jest zbliżona i niezależna od metody nasycania.



Sposoby nasycania próbek fluorokrzemianem

1 próbki wapienia, 2 roztwór fluorokrzemianu, 3 podstawka z nieporowatego kamienia, 4 materiał ssący z ligniny lub waty

3.2. WPŁYW STĘŻENIA ROZTWORÓW FLUOROKRZEMIANU CYNKU NA SZYBKOŚĆ ICH KAPILARNEGO WZNOŚZENIA SIĘ I WIELKOŚĆ STREFY WZMOCNIONEJ

Próbki wapienia nasycano przez warstwę pośrednią z waty celulozowej (p. 3.1) stosując 10%, 20%, 30%, 40%, 50% roztwory fluorokrzemianu cynku. Czas kapilarnego wznoszenia się roztworów w próbkach określano w odstępach 1 cm. Pomiar prowadzono przez około 6 godzin, określając następnie nasiąkliwość próbek. Wyniki przedstawia tab. 2. Podano w niej średnie wartości z trzech pomiarów.

Z tab. 2 wynika (pomijając różnice wynikające z niejednorodności próbek), że stężenie w granicach 10–30% nie wywiera wpływu na szybkość kapilarnego podciągania roztworów. Wyraźnie wolniej proces ten przebiega przy stężeniu 40% i 50%.

Tabela 1

Nasiąkliwość próbek wapienia nasycanych różnymi metodami

Czas nasycania w godzinach	Metoda nasycania		
	a	b	c
	Nasiąkliwość w %		
24	12,6	12,0	14,2
72	16,9	18,3	17,3

Tabela 2
Szybkość kapilarnego wznoszenia się roztworów fluorokrzemianu w próbkach,
w zależności od stężenia

Wysokość kapilarnego wznoszenia się roztworu w cm	Stężenie roztworu w %				
	10	20	30	40	50
	czas wznoszenia się roztworów w minutach				
1	4	4	4	4	5
2	10	10	9,5	15,5	23
3	22	21	21	17,5	53,5
4	37	41	38	48	97
5	56	63	62	80	140
6	83	89	86	105	178
7	119	115	115	135	246
8	146	153	143	175	280
9	176	182	173	225	-
10	205	233	213	266	-
11	248	275	253	316	-
12	288	329	302	350	-
13	348	350	335	-	-

Szybkość wznoszenia się roztworów ogranicza wzrastająca wraz ze stężeniem lepkość oraz hamują ją reakcje fluorokrzemianu z węglanem wapnia, gdyż następuje zmniejszenie średnic kapilar.

Na podstawie wytrawiania kwasem płytek wyciętych z badanych próbek stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia roztworów strefa przemiany (wzmocnienia) w kamieniu wzrasta, co jest naturalnym zjawiskiem spowodowanym zwiększeniem stopnia przereagowania kalcytu. Ilustruje to fot. 1.

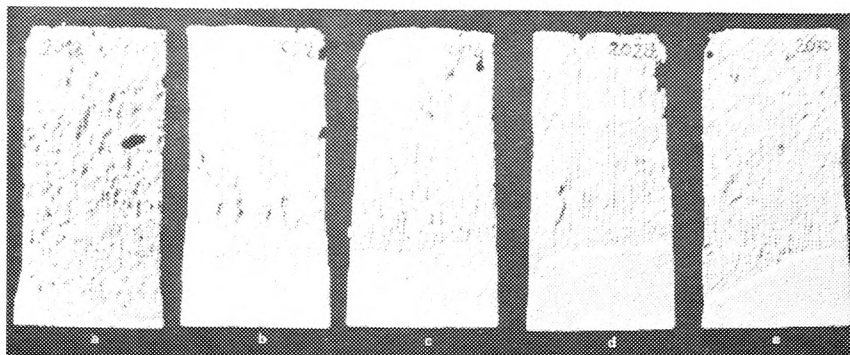
Jak wynika ze zdjęć, przy użyciu roztworu 20%, 30% i 40% strefa przemiany uległa powiększeniu w stosunku do kamienia nasyconego roztworem 10% prawie 2 i 3-krotnie. Jedynie w przypadku próbki nasyconej roztworem 50% nie obserwujemy tej prawidłowości ze względu na ograniczoną ilość (8 cm wysokości) wprowadzonego roztworu.

Wielkość strefy wzmocnionej (średnia wysokość) była następująca:

próbki nasycone 10% roztworem	- 1,1 cm
20%	- 2,0 cm
30%	- 2,4 cm
40%	- 2,8 cm
50%	- 2,0 cm.

3.3. WPLYW CZASU NASYCANIA NA WIELKOŚĆ STREFY WZMOCNIONEJ

Próbki wapienia przygotowano i nasycono przez warstwę z waty celulozowej roztworem o stężeniu 30%. Czas nasycania wynosił 1, 2, 4, 8 i 16 dób. Po zakończeniu nasycania wycinano z próbek płytki, które wytrawiano HCl. Uzyskane rezultaty widoczne są na fot. 2.



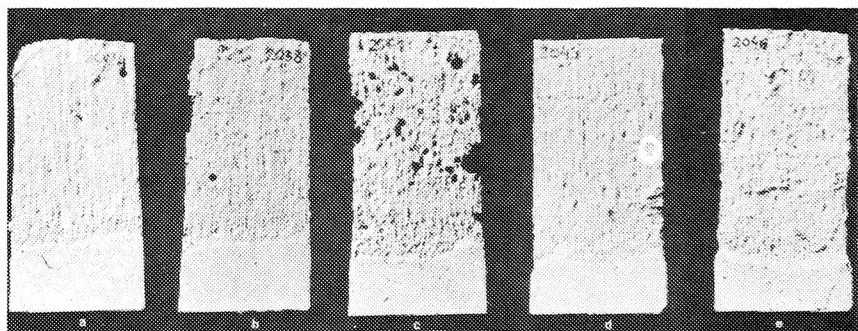
Fot. 1. Wpływ stężenia roztworu fluorokrzemianu cynku na wielkość wzmocnionej strefy wapienia. Próbkki nasycane:

a) 10%, b) 20%, c) 30%, d) 40%, e) 50% roztworem fluorokrzemianu cynku przez 24 godziny. Próbkki po wytrawieniu kwasem. Widoczne strefy wzmoczonego wapienia

Bezwzględna wielkość wzmocnionych stref (średnie wysokości) była następująca:

próbka nasycana	1 dobę	– 2,4 cm
	2 doby	– 2,5 cm
	4 doby	– 2,1 cm
	8 dób	– 1,8 cm
	16 dób	– 1,5 cm.

Wynika z tego, że niezależnie od czasu nasycania, próbki wykazują zbliżone wielkością strefy wzmocnienia. Można to tłumaczyć tym, że po kapilarnym nasyceniu próbek przenikanie fluorokrzemianu na drodze dyfuzji zachodzi bardzo wolno i nie wpływa w widoczny sposób na stopień przereagowania



Fot. 2. Wpływ czasu nasycania wapienia na wielkość strefy wzmocnionej. Wapień pińczowski nasycany przez:

a) 1 dobę, b) 2 doby, c) 4 doby, d) 8 dób, e) 16 dób 30% roztworem fluorokrzemianu cynku. Próbkki wytrawione kwasem widoczne strefy wzmoczonego wapienia

kalcytu. Fakt zmniejszenia się strefy wzmocnienia z czasem nasycania można wytłumaczyć jedynie niejednorodnością próbek wapienia.

3.4. WPŁYW WIELOKROTNEGO NASYCANIA NA SZYBKOŚĆ KAPILARNEGO WZNOSZENIA SIĘ ROZTWORU FLUOROKRZEMIANU CYNKU

Próbowano określać szybkość nasycania kapilarnego podczas wielokrotnego nasycania próbek. W tym celu próbki wapienia o wymiarach $5 \times 5 \times 20$ cm nasycano przez pośrednią warstwę z waty celulozowej (podobnie jak w p. 3.1. sposób „b”), a następnie suszono w temp. 105°C . Nasycanie i suszenie powtarzano na przemian wielokrotnie. Za każdym razem próbowano określać szybkość nasycania kapilarnego, przez obserwacje wysokości, na którą czoło cieczy wzniosło się kapilarnie w określonym czasie. Ze względu na niewyraźną widoczność czoła wznoszącej się cieczy (szczególnie przy powtórnych nasycaniach) postanowiono postęp nasycania kontrolować przez określanie nasiąkliwości. Nasiąkliwość próbek określano po 1, 2, 3, 4, 5 i 24 godz. Probki nasycano 10 razy roztworem fluorokrzemianu cynku o stężeniu 10%. Uzyskane wyniki przedstawia tab. 3.

Z danych zawartych w tabeli wynika, że przy wielokrotnym nasycaniu szybkość kapilarnego podciągania wyraźnie zmniejsza się, np. podczas pierwszego nasycania nasiąkliwość po 1 godz. wynosiła 3,24%, a podczas 10 – 0,81%. Efekt ten widoczny jest również dla innych czasów nasycania, np. przy nasycaniu przez 24 godziny nasiąkliwość zmniejsza się z 16,81% do 5,65%. Tłumaczyć to można tym, że na skutek zachodzących reakcji chemicznych powstające produkty mają większą objętość i zmniejszają średnice i objętość kapilar (przepustowość) w strefie wzmocnionej. Powoduje to utrudnienie przepływu następnych porcji roztworu i objawia się zmniejszeniem szybkości nasycania kapilarnego.

Tabela 3

Szybkość kapilarnego nasycania wapienia 10% roztworem fluorokrzemianu cynku, przy wielokrotnym nasycaniu próbek, mierzona przyrostem stopnia nasycania

Krotność nasycania	Nasiąkliwość w % po:					
	1 godz.	2 godz.	3 godz.	4 godz.	5 godz.	24 godz.
1	3,24	4,62	5,95	7,09	8,16	16,81
2	1,99	3,05	4,15	4,95	5,49	14,30
3	1,13	2,04	2,86	3,34	4,29	12,98
4	1,00	1,65	2,34	3,27	4,17	11,75
5	1,06	1,68	2,38	2,94	3,43	9,80
6	0,87	1,33	1,74	2,13	2,68	9,21
7	0,92	1,36	1,76	2,05	2,40	7,65
8	0,72	1,07	1,36	1,61	1,87	6,63
9	0,68	0,99	1,19	1,45	1,76	5,92
10	0,81	1,09	1,27	1,42	1,63	5,65

3.5. WPŁYW WIELOKROTNEGO NASYCANIA FLUOROKRZEMIANEM CYNKU NA WIELKOŚĆ STREFY WZMOCNIONEJ

Wysuszone próbki wapienia nasycono przez warstwę waty celulozowej roztworem o stężeniu 30% przez 24 godziny. Po tym okresie próbki suszono w temp. 105°C w ciągu 24 godz., ochładzano je i ponownie nasycono, powtarzając nasycanie i suszenie 8 razy.

Po zakończeniu wielokrotnego nasycania wycięto z próbek płytki i wytrawiono je kwasem solnym. Uzyskane rezultaty widoczne są na fot. 3.

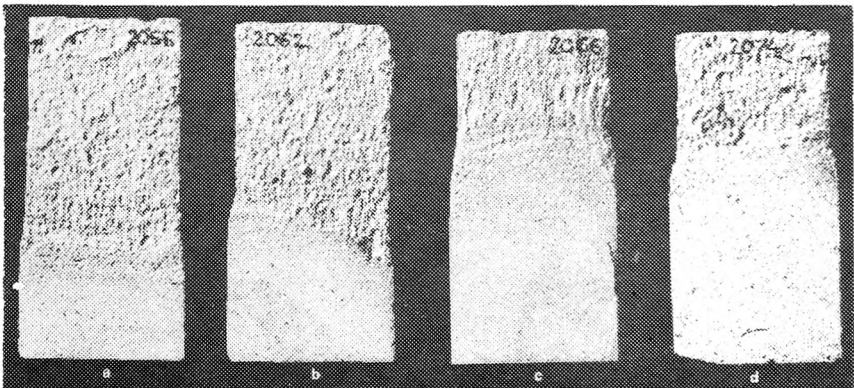
Wysokość wzmocnionych stref była następująca:

próbka nasycona 1 raz	– 2,4 cm
3	– 3,6 cm
5	– 4,0 cm
7	– 6,6 cm
9	– 6,3 cm.

Wynika z tego, że wielokrotne nasycanie wyraźnie wpływa na zwiększenie strefy wzmocnionej w próbkach, aczkolwiek nie obserwuje się prostej zależności. I tak np. próbka nasycona 9-krotnie nie posiada strefy wzmocnionej 9-krotnie większej niż próbka nasycona 1 raz.

Mniejsze przyrosty strefy wzmocnionej można wyjaśnić tym, że przy powtarzającym się nasycaniu i suszeniu rośnie stopień przereagowania kalcytu.

Należy przypuszczać, że podczas pierwszego nasycania przebiegająca na powierzchni ziaren kalcytu reakcja prowadzi do powstania otoczek uniemożliwiających całkowite przereagowanie węgla wapnia. Podczas suszenia następuje odwodnienie żelu krzemionkowego, co umożliwia penetrację roztworu w głąb ziarn kalcytu, gdzie przebiega reakcja,



Fot. 3. Wpływ wielokrotności nasycania na wielkość strefy wzmocnionego wapienia.

Wapień pińczowski nasycony:

a) 3 ×, b) 5 ×, c) 7 × oraz d) 9 × 30% roztworem fluorokrzemianu cynku. Próbki po wytrawieniu kwasem widoczne strefy wzmocnionego wapienia

dzięki której wzrasta stopień przemiany we wzmocnionej już strefie wapienia. Tak więc w zależności od ilości zabiegów nasycania i suszenia będziemy mieli do czynienia z różnym stopniem przemian chemicznych malejącym wraz z odległością od powierzchni, przez którą wprowadza się roztwór do kamienia.

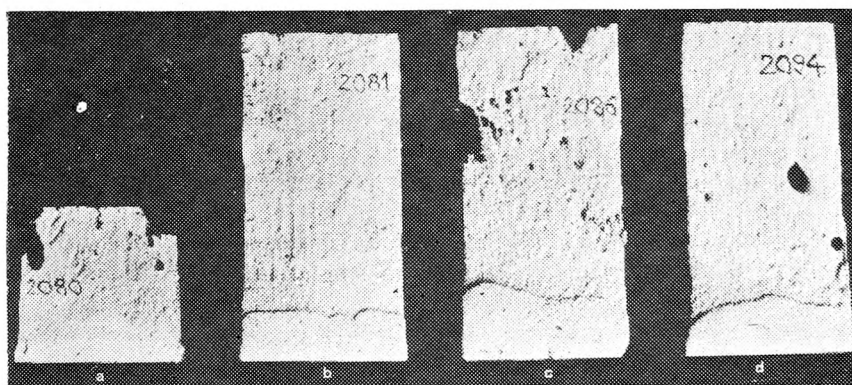
3.6. WPLYW WYSOKOŚCI PRÓBEK NA WIELKOŚĆ STREFY WZMOCNIONEJ

Do prób przygotowano wysuszone próbki wapienia o podstawie 5×5 cm i różnej wysokości, która wynosiła: 5, 10, 20 i 50 cm. Próbki były nasycone przez pośrednią warstwę waty celulozowej w ciągu 48 godzin, a następnie po wycięciu płytek określono wysokość strefy wzmocnionej; fot. 4 przedstawia płytki wycięte z w/w próbek.

Wielkości wzmocnionych stref były następujące:

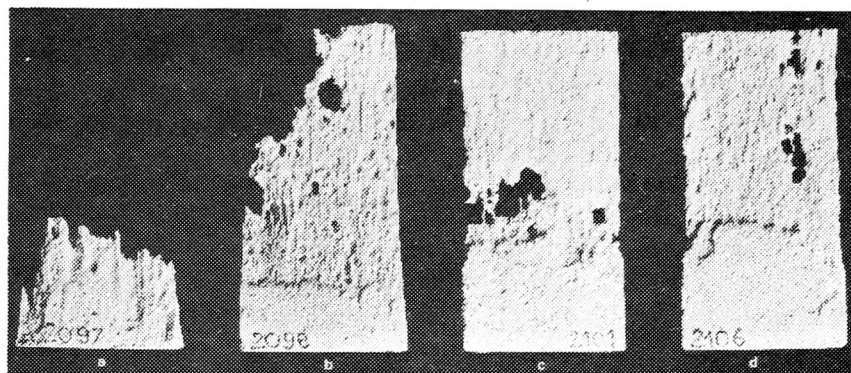
próbki o wysokości 5 cm	– 0,4 cm
10 cm	– 1,4 cm
20 cm	– 1,9 cm
50 cm	– 1,5 cm.

Jak wynika z powyższego, na wielkość wzmocnionej strefy wapienia istotny wpływ ma wysokość próbek w granicach do 20 cm. Powyżej tej wysokości wielkość przemienionej strefy pozostaje zbliżona. Jedną z przyczyn jest bardzo powolne wznoszenie się roztworów, wskutek czego zostaje ograniczony dopływ fluorokrzemianu do wapienia. Ponieważ czoło wznoszącego się roztworu (wody) w próbkach nie było widoczne i można było przypuszczać, że w próbkach o wysokości 20–50 cm wzniósł się on na zbliżoną wysokość (co warunkowałyby zbliżony stopień przemiany kalcytu), postanowiono nasycać próbki aż do osiągnięcia przez nie stałej masy. Wyniki wytrawiania płytek kwasem obrazuje fot. 5.



Fot. 4. Wpływ wysokości próbek na wielkość strefy wzmocnionego wapienia. Próbki wapienia o wysokości:

a) 5 cm, b) 10 cm, c) 20 cm i d) 50 cm nasycone 30% roztworem fluorokrzemianu cynku przez 48 godzin. Próbki po wytrawieniu kwasem widoczne strefy wzmocnionego wapienia



Fot. 5. Wpływ wysokości próbek na wielkość strefy wzmocnionego wapienia. Próbkę o wysokości: a) 5 cm, b) 10 cm, c) 20 cm i d) 50 cm nasycano 30% roztworem fluorokrzemianu cynku aż do całkowitego nasycenia (do stałej masy). Po wytrawieniu kwasem widoczne strefy wzmocnionego wapienia

Wysokość wzmocnionych stref była następująca:

próbka o wysokości 5 cm	– 0,4 cm
10 cm	– 1,9 cm
20 cm	– 2,9 cm
30 cm	– 2,1 cm
40 cm	– 2,6 cm
50 cm	– 3,2 cm.

Doświadczenie potwierdziło, że wraz ze wzrostem wysokości próbek do 20 cm zdecydowanie rośnie strefa wzmocnienia wapienia. Powyżej tej wysokości rośnie prawdopodobnie stopień przemiany w strefie już częściowo przeobrażonej, natomiast wysokość tej strefy, ze względu na powolne wznoszenie się roztworu, nie ulega prawie zmianie.

3.7. WPLYW WZMACNIANIA WAPIENIA FLUOROKRZEMIANEM CYNKU NA JEGO ZDOLNOŚĆ KAPILARNEGO PODCIĄGANIA WODY ORAZ NASIĄKLIWOŚĆ

Próbki strukturalnie wzmocnionego wapienia oraz kontrolne o wymiarach 5 cm × 5 cm × 5 cm zanurzono na głębokość 1 cm do wody i próbowano określić szybkość jej kapilarnego wznoszenia się.

Pozytywny rezultat uzyskano jedynie w przypadku próbek kontrolnych, które woda nasyciła całkowicie w ciągu 60 minut.

Nie zaobserwowano natomiast wznoszenia się wody w wapieniu wzmocnionym fluorokrzemianem. Bardziej miarodajnym wskaźnikiem zdolności kapilarnego podciągania wody przez wzmocnienie próbki było więc określenie nasiąkliwości wodą. Oznaczono ją po 24 godzinach od chwili częściowego zanurzenia próbek do wody. Wyniki ilustruje tab. 4.

Jak wynika z tabeli, wzmocniony wapień posiada zdolność kapilarnego podciągania wody, przy czym jego nasiąkliwość ulega zmniejszeniu wskutek przemian chemicznych o około 50%.

Tabela 4

Nasiąkliwość wodą próbek wzmocnionego wapienia określona na drodze kapilarnego podciągania

Numer próbki	Próbki wzmacniane	Próbki kontrolne
	nasiąkliwość wodą w %	
1	7,12	13,86
2	9,26	16,52
3	7,10	14,51
Średnia	7,83	14,96

3.8. WPLYW WZMACNIANIA WAPIENIA FLUOROKRZEMIANEM CYNKU NA JEGO WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ORAZ WODOODPORNOŚĆ

3.8.1. Wytrzymałość na ściskanie

Wzmocnione strukturalnie próbki wapienia o wymiarach 5 cm × 5 cm × 5 cm poddano ściskaniu w prasie hydraulicznej o maksymalnym nacisku 30 ton. Dla celów porównawczych ściskano także próbki kontrolne. Wyniki zestawiono w tab. 5.

Jak wynika z tabeli, wskutek wzmacniania nastąpił bardzo duży, 8-krotny wzrost wytrzymałości mechanicznej wapienia.

3.8.2 Wodoodporność

Wzmocnione oraz kontrolne próbki wapienia o podanych wyżej wymiarach (3.8.1) nasycano wodą na drodze kapilarnej, a następnie przez zanurzenie w czasie 24 godzin. Po wymienionym okresie zgniatano próbki w prasie hydraulicznej. Wyniki podano w tab. 6.

Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że wskutek nasycania wodą wzmocnionych próbek ich wytrzymałość spadła średnio o około 17%, przy czym zawierała się ona w granicach 0–33%. Próbki kontrolne utraciły natomiast średnio 10%, a maksymalny spadek wyno-

Tabela 5

Wytrzymałość na ściskanie wzmocnionego strukturalnie wapienia

Numer próbki	Próbki wzmocnione	Próbki kontrolne
	wytrzymałość na ściskanie w MPa	
1	63,4	8,0
2	66,6	8,0
3	53,1	7,0
średnia	61,0	7,7

Tabela 6
Wodoodporność wzmocnionego strukturalnie wapienia

Numer próbki	Próbki wzmocnione	Próbki kontrolne
	wytrzymałość na ściskanie w MPa	
1	44,4	9,4
2	41,2	4,6
3	66,6	6,8
Średnio	50,7	6,9

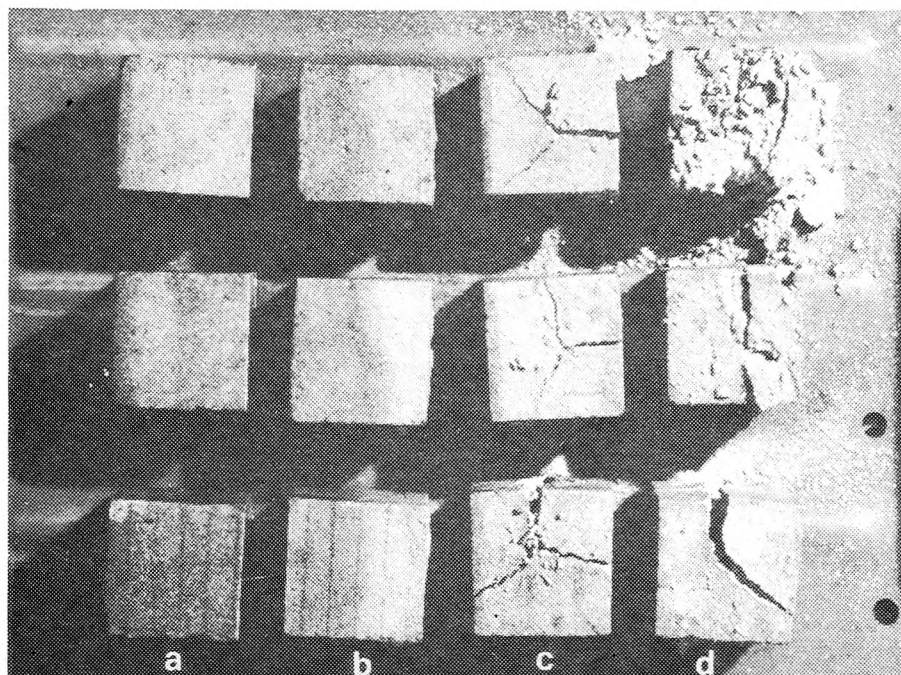
sił 40%. Wzmocnione próbki wapienia pomimo spadku wytrzymałości pod wpływem wody posiadały wytrzymałość większą o około 560% od kontrolnych próbek suchych i około 631% od nasyconych wodą.

3.9 WPLYW WZMACNIANIA WAPIENIA FLUOROKRZEMIANEM CYNKU NA JEGO MROZOODPORNOŚĆ

Do badań zastosowano próbki o wymiarach 5 cm × 5 cm × 5 cm, które wzmocniono fluorokrzemianem całkowicie, do około 1/2 wysokości oraz powierzchniowo (około 4 mm jedna z powierzchni). Dla porównania mrozoodporności poddano także badaniom próbki nie wzmocniane (kontrolne). Próbki nasycono wodą przez zanurzenie, zamrażano je w temp. -20 C, a następnie rozmrażano w wodzie o temp. około 20°C. Czas zamrażania wynosił około 18 godzin, a rozmrażania około 30 godzin. Stan zachowania próbek ilustrują fot. 6 i 7. Z badań wynika, że po 10 cyklach popękały i uległy częściowej dezintegracji próbki kontrolne oraz popękały próbki wzmocnione powierzchniowo.

Na powierzchniach nie wzmocnionych próbek, które wzmocniono do połowy, pojawiły się niewielkie pęcherze, a próbki wzmocnione całkowicie nie uległy żadnym zmianom. Po 20 cyklach powiększyły się zniszczenia próbek kontrolnych oraz powiększyły się spękania wzmocnionych powierzchniowo. Po 30 cyklach nastąpił całkowity rozpad próbek kontrolnych oraz wzmocnionych powierzchniowo, a na próbkach, które zostały wzmocnione do połowy, nastąpił rozpad powierzchni przeciwległej do części wzmocnionej. Próbki wzmocnione w całej strukturze nie uległy widocznym zmianom.

Na podstawie opisanych powyżej doświadczeń można stwierdzić, że wzmocnianie strukturalne wapienia fluorokrzemianem cynku całkowicie uodpornia go na zamrażanie. W przypadku wzmocnienia częściowego odporność jest tym większa, im większa strefa kamienia została wzmocniona. Nawet powierzchniowe wzmocnienie jednej z powierzchni kostki spowodowało wzrost odporności na zamrażanie. Po zakończeniu 40 cykli zamrażania określono wytrzymałość mechaniczną próbek wzmocnionych strukturalnie - wynosiła ona średnio 53,5 MPa. Wynika z tego, że zastosowany wielokrotny cykl zamrażania, który spowodował



Fot. 6. Mrozoodporność wzmocnionego wapienia. Próbkę wzmocnioną fluorokrzemianem cynku:

a) całkowicie, b) do połowy, c) powierzchniowo i d) nie wzmocnioną (kontrolną) po 20 cyklach zamrażania

całkowity rozpad próbek kontrolnych, w niewielkim stopniu obniżył wytrzymałość mechaniczną próbek wzmocnionych w całej masie. Obniżenie wytrzymałości w stosunku do próbek suchych nie poddanych zamrażaniu, całkowicie wzmocnionych (tab. 5), wynosiło 12,3%.

3.10. ODPORNOŚĆ WZMOCNIONYCH PRÓBEK WAPIENIA NA DZIAŁANIE SIARCZANU SODOWEGO

Do badań zastosowano próbki przygotowane w sposób opisany w p. 3.9. Wykonano następujące cykle zasalania i suszenia próbek:

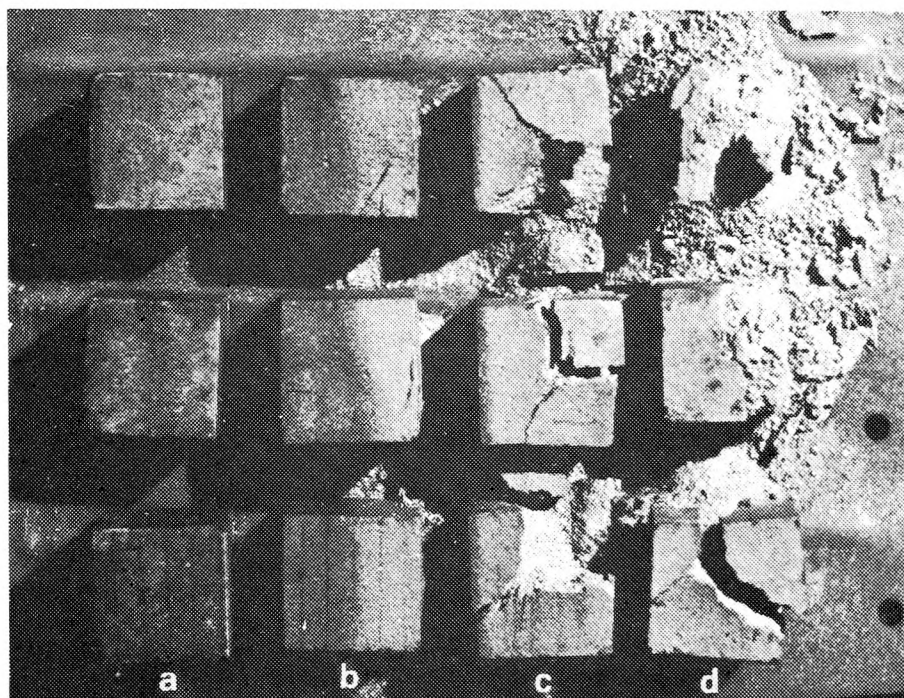
- nasycanie próbek w 10% roztworze Na_2SO_4 o temp. 30°C przez 23 godz.,
- suszenie próbek w temp. 20°C przez 1 godz.,
- suszenie próbek w temp. 105°C przez 23 godz.,
- ochładzanie próbek w temp. 20° przez 1 godz.

Wyniki uzyskane po 3 cyklach nasycania i suszenia przedstawia fot. 8.

Jak wynika ze zdjęcia, największemu zniszczeniu uległy próbki kontrolne, których narożniki osypują się, a powierzchnia ulega złuszczeniu. Mniejszym zniszczeniom uległy nie wzmocnione części pozostałych próbek, podczas gdy wzmocnione strukturalnie nie uległy żadnym

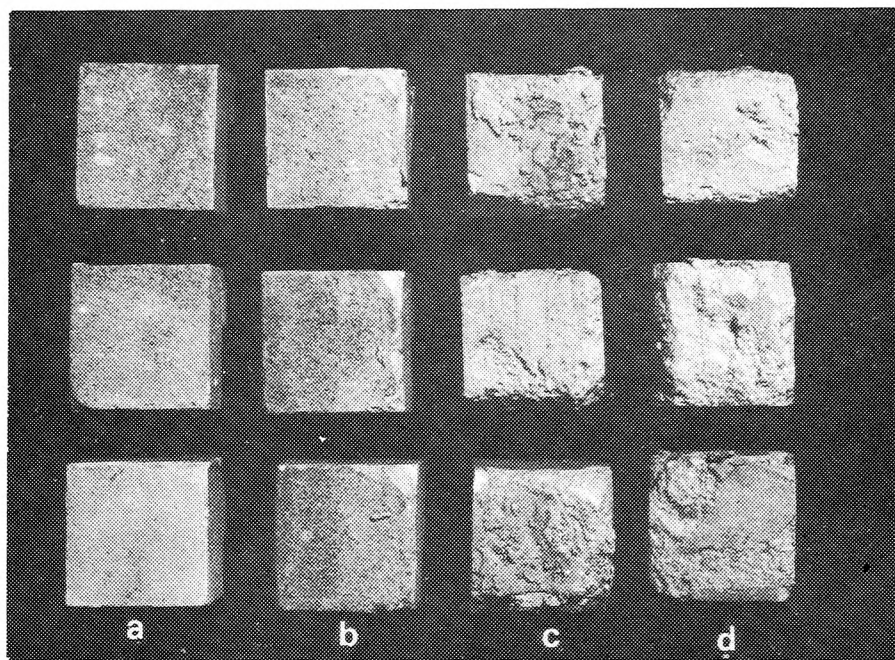
zmianom. Po 12 cyklach próbki kontrolne uległy dalszemu zniszczeniu, polegającemu na pękaniu na kilka części i powierzchniowym złuszczeniu. Próbki wzmocnione powierzchniowo uległy uszkodzeniu na wszystkich powierzchniach z wyjątkiem wzmocnionej. W jednym przypadku wzmocniona powierzchnia oddzieliła się od reszty próbki. Próbki wzmocnione do połowy swej wysokości pękały na granicy części wzmocnionej i nie wzmocnionej. Część nie wzmocniona uległa zniszczeniu podobnie jak próbki kontrolne. Na dwóch próbkach wzmocnionych całkowicie (w całej masie) nie zaobserwowano uszkodzeń. Na jednej pojawiły się pęknięcia. Powyższy stan ilustruje fot. 9.

Po 30 cyklach próbki kontrolne i wzmocnione powierzchniowo zachowały się w stanie szczątkowym, natomiast próbki wzmocnione całkowicie nie uległy rozpadowi. W jednej jednak pogłębiły się pęknięcia, a w drugiej powstało nowe pęknięcie powierzchniowe. Stan próbek po 30 cyklach przedstawia fot. 10.



Fot. 7. Mrozoodporność wzmocnionego wapienia. Próbki wzmocnione fluorokrzemianem cynku:

a) powierzchniowo, b) do połowy, c) powierzchniowo i d) nie wzmocnione (kontrolne) po 30 cyklach zamrażania



Fot. 8. Odporność wzmacnionego wapienia na działanie siarczanu sodowego.

Próbki wzmacnione fluorokrzemianem cynku:

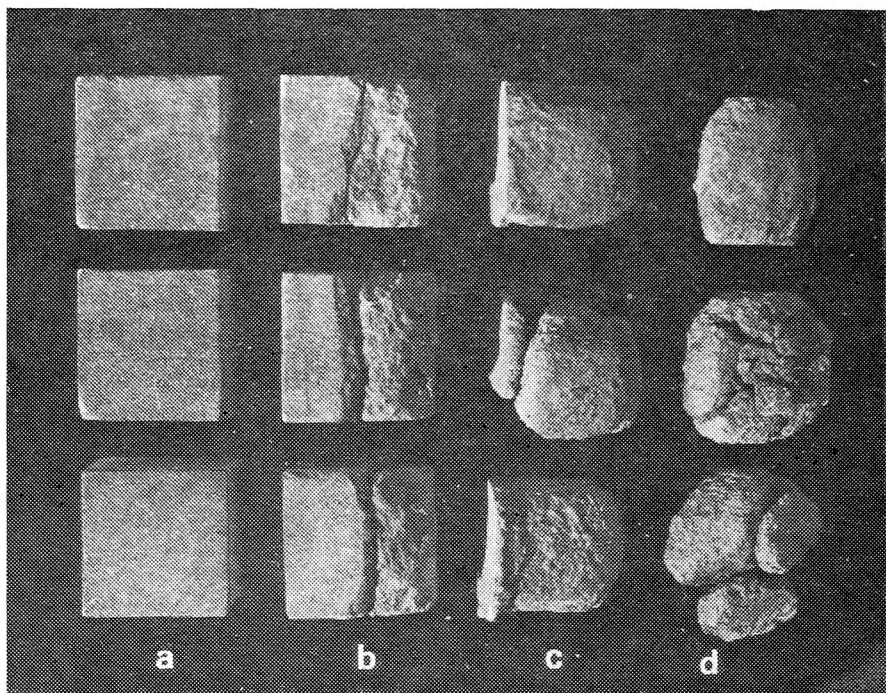
a) całkowicie, b) do połowy, c) powierzchniowo i d) nie wzmacnione (kontrolne). Stan po 3 cyklach zasalania i suszenia

Z powyższych doświadczeń wynika, że próbki wzmacnione strukturalnie charakteryzują się wysoką odpornością na niszczące działanie rozpuszczalnych soli. W celu stwierdzenia wpływu soli na właściwości mechaniczne kamienia po 40 cyklach poddano próbki badaniom na ściskanie. Wytrzymałość wynosiła średnio 67,5 MPa. Porównując ją z wytrzymałością strukturalnie wzmacnionych próbek nie poddanych zasoleniu, która wynosiła 61,0 MPa (tabela 5) można stwierdzić, że cykle zasalania nie spowodowały obniżenia wytrzymałości.

Powyższy rezultat świadczy, że cykliczne oddziaływanie szkodliwych soli nie obniżyło wytrzymałości próbek na ściskanie, pomimo powstania pęknięć.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Przeprowadzono badania nad możliwością strukturalnego wzmacnienia wapienia pińczowskiego fluorokrzemianem cynku. Doświadczenia obejmowały dwa zagadnienia, z których pierwsze dotyczyło poznania parametrów mających wpływ na wielkość tzw. strefy wzmacnienia a drugie właściwości fizyko-mechanicznych wapienia.



Fot. 9. Odporność wzmocnionego wapienia na działanie siarczanu sodowego.

Próbki wzmocnione fluorokrztzemianem cynku:

a) całkowicie, b) do połowy, c) powierzchniowo, d) nie wzmocnione (kontrolne). Stan po wykonaniu 30 cykli zasalania i suszenia

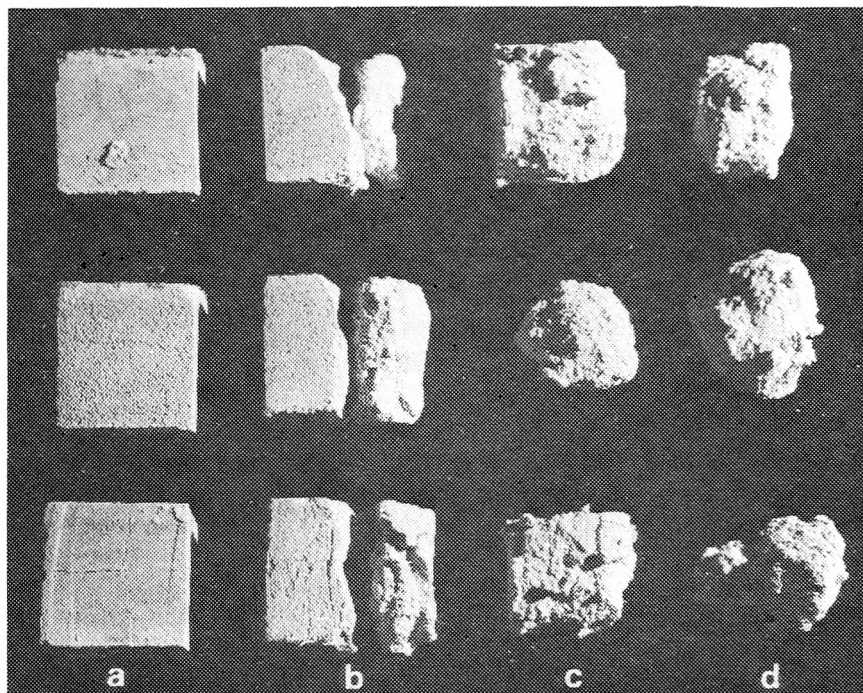
4.1. WIELKOŚĆ STREFY WZMOCNIENIA

Przeprowadzając doświadczenia nad uzyskaniem największej strefy wzmocnienia wapienia pińczowskiego przy kapilarnym nasycaniu fluorokrztzemianem stwierdzono:

a) Do nasycania należy stosować roztwory o stężeniu około 30%. Przy użyciu roztworów o niższej koncentracji strefa wzmocnienia ulega zmniejszeniu, a przy roztworach o wyższym stężeniu praktycznie nie ulega zwiększeniu, ze względu na wzrost lepkości roztworów i ich mniejszą zdolność kapilarnego wznoszenia się. Można powiedzieć, że w przypadku wzmocnienia kamieni zawierających pory o mniejszych średnicach niż wapień pińczowski, zachodzić będzie konieczność stosowania roztworów o niższym stężeniu, a przy nasycaniu kamieni o większych porach będzie można zwiększyć stężenie. Należy przypuszczać, że wielkość strefy wzmocnienia także będzie zależna od zawartości węgla wapnia w kamieniu, np. przy wzmocnianiu piaskowców o lepszemu wapnistym uzyska się znacznie większe strefy wzmocnienia niż nasycając wapień.

b) Istotne znaczenie dla uzyskania określonej strefy wzmocnienia ma wielokrotne, przemienne nasycanie i suszenie kamienia. Jest to najprostsza metoda efektywnego zwiększania stopnia przereagowania węgla wapniowego z fluorokrzemianem, gdyż reakcja ta na drodze dyfuzji zachodzi z bardzo małą szybkością i ze względów praktycznych nie może być brana pod uwagę (np. długotrwała kąpiel kamieni w roztworze pod normalnym czy zmniejszonym ciśnieniem).

c) Wielkość strefy wzmocnienia jest zależna od ilości roztworu wprowadzonego do kamienia, tzn. w przypadku nasycania obiektów, od głębokości na jaką przeniknie roztwór. W przypadku wapienia pińczowskiego istotne przyrosty strefy wzmocnienia zaobserwowano przy nasycaniu próbek na wysokość 20 cm. Należy przypuszczać, że wpływ głębokości nasycania strefy wzmocnionej będzie bardziej wyraźny przy nasycaniu piaskowców o lepszemu wapnistym, z uwagi na mniejszą zawartość w nich węgla wapnia.



Fot. 10. Odporność wzmocnionego wapienia na działanie siarczanu sodowego.

Próbki wzmocnione fluorokrzemianem cynku:

a) całkowicie, b) do połowy, c) powierzchniowo i d) nie wzmocnione (kontrolne). Stan po wykonaniu 30 cykli zasilania i suszenia

4.2 FIZYKO-MECHANICZNE WŁAŚCIWOŚCI WZMOCNIONEGO WAPIENIA

Badania pozwoliły ustalić, że wapień pińczowski wzmocniony fluorokrzemianem cynku posiada następujące właściwości:

a) wzmacnianie strukturalne wapienia nie powoduje jego całkowitego uszczelnienia. Wapień zachowuje zdolność kapilarnego podciągania wody, przy czym jego nasiąkliwość zostaje zmniejszona o około 50%. Przyczyną tego jest tworzenie wskutek reakcji fluorokrzemianu z węglanem wapnia produktów o większej objętości. Jest oczywiste, że w przypadku wzmacniania piaskowców o lepszemu wapnistym stopień zmniejszania porowatości i nasiąkliwości będzie niższy ze względu na mniejszą ilość występującego węglanu wapnia.

b) Wskutek wzmocnienia bardzo duży wzrost wytrzymałości mechanicznej wapienia, wynoszący średnio około 700% (minimalny 581%, maksymalny 767%).

c) Wzmocniony wapień wykazywał większą wodoodporność od wapienia niemodyfikowanego, gdyż spadek jego wytrzymałości w stanie nasycenia wodą wynosił od 0% do 33%, podczas gdy próbek kontrolnych od 10% do 40%. Wytrzymałość wapienia nasyconego wodą jest wyższa o około 560% od wapienia suchego.

d) Wzmocniony strukturalnie wapień posiada całkowitą mrozoodporność. Także zwiększoną odporność posiada wapień wzmocniony częściowo, przy czym jest ona zależna od wielkości strefy wzmocnionej. Nawet powierzchniowe wzmocnienie jednej z powierzchni badanych kostek wapienia spowodowało wzrost ich mrozoodporności.

e) Wzmocniony strukturalnie wapień jest całkowicie odporny na działanie rozpuszczalnych w wodzie soli. Po 30 cyklach nie uległ rozpadowi, podczas gdy próbki kontrolne oraz wzmocnione częściowo uległy (w partiach nie wzmocnionych) całkowitemu zniszczeniu.

f) Stwierdzono niewielką zmianę zabarwienia wapienia. Uległ on pewnemu zszarzeniu, co występuje jednak także na powierzchni niemodyfikowanego wapienia w normalnych warunkach atmosferycznych.

Nie stwierdzono natomiast występowania w wapieniu wykwitów soli, których należało się spodziewać wskutek obecności słabo rozpuszczalnego w wodzie fluorku cynkowego.

g) W czasie przechowywania w warunkach laboratoryjnych próbek wzmocnionego wapienia stwierdzono, że w niektórych powstały mikro-pęknięcia. Nie miały one widocznego wpływu na wytrzymałość próbek na ściskanie, niemniej jednak świadczyły o powstaniu bardzo dużych naprężeń. Mogą one być niebezpieczne w przypadku strukturalnego wzmocnienia obiektów zabytkowych o dużych wymiarach.

5. WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały, że wzmocniony strukturalnie wapień pińczowski wykazuje interesujące pod względem konserwatorskim właściwości, tzn. całkowitą odporność na szkodliwe działanie rozpuszczalnych soli, pełną mrozoodporność i bardzo duży wzrost wytrzymałości mechanicznej (ponad 600%). Posiada on także z natury rzeczy bardzo dużą odporność chemiczną, a więc na szkodliwe składniki atmosfery. Jednocześnie trzeba stwierdzić, że metoda strukturalnego wzmacniania jest kłopotliwa, ponieważ wymaga wielokrotnego nasycania i suszenia obiektów i w związku z tym może być stosowana w wyjątkowych przypadkach. Lepszych efektów, tzn. uzyskania większych stref wzmocnionych przy jednorazowym nasyceniu, należy się spodziewać przy wzmacnianiu szerokoporowatych piaskowców o spoiwie wapnistym. Jednak zaobserwowane zjawisko powstania mikropęknięć w niektórych próbkach kamienia nie pozwala na zalecenie stosowania fluorokrzemianu cynku do wzmacniania obiektów zabytkowych na obecnym etapie badań.

PRZYPISY

¹ J. L. Kessler, *Process of treating natural and artificial stone*, U.S. Patent 308.263, No. 18, 1884. F. Rathgen, *Die Konservierung von Altertumsfunden*, Berlin 1926, s. 58. R. Schuh, *Neue Methoden der Steinkonservierung*, Maltechnik, 1962, nr 4, s. 97. Z. Przedpełski, *Konserwacja kamienia w architekturze, Budownictwo i Architektura*, Warszawa 1957, s. 49.

² M. N. Subotkin, *Novyj sposob powyšenia dolgovecznosti stroitelnych materialov*, Stroitel'naja Promyšlennost', 1952, nr 4, s. 25.

³ H. Jędrzejewska, *Specjalne zagadnienia budowlane w konserwacji i rekonstrukcji zabytków murowanych*, Biuletyn Konserwatorski, 1954, nr 2, s. 2. G. G. Amorosso, *Consolidation et protection des pierres au moyen de produits minéraux et de résines synthétiques*, Matériaux et constructions, Vol. 10, nr 56, s. 92. M. N. Lebel, *Konserwacja antičnoj skulptury iz kamnia*, Chudožestvennoje nasledije, Moskva, 1977, nr 3, s. 135.

⁴ S. Liberti, *Consolidamento dei materiali da costruzione dei monumenti antichi*, Istituto Centrale del Restauro, Bolletino 1955, vol. 21-22, s. 43.

⁵ P. Sanpaolesi, *Méthode de durcissement des pierres en architecture*, Firenze 1966.

⁶ W. P. Bauer, *Zum Stand der Festigung von Stein und verwandten Materialien*, Restauratoren-Blätter, Bundesdenkmalamt Wien, 1973, s. 130. J. Pelikán, Č. Šedivý, *Konservace zvětralých piaskovcu*, Památková Péče, 1970, nr 3, s. 174.

STRUCTURAL CONSOLIDATION OF PIŃCZÓW LIMESTONE
WITH ZINC FLUOSILICATE

Summary

A popular method of consolidating stone with fluates is no longer used in conservation of monuments nowadays. The crust that formed during consolidation caused irreversible damages after some time due to its weakened porosity and properties different that those of

deeper layers of stone. The authors hence assumed that only structural consolidation of stone, i.e. consolidation of an entire stone object or of its thick surface layers (5 cm - 10 cm) can yield positive results. Therefore, a series of laboratory tests were carried out in order to establish conditions of structural consolidation and physical and chemical properties of consolidated stone were examined. In the studies, Pińczów limestone (18% absorbability of water) and zinc fluosilicate were used. Stone was impregnated with solution by means of capillary attraction. In order to establish the size of the consolidated area of stone, plates 4 mm in thickness were cut out from the inside of stone and etched with excess hydrochloric acid. The tests showed that:

a) solutions with a considerably high fluosilicate concentration are most proper for impregnation since the strength of solution determines the size of the consolidated area of stone. In the studies, best results were achieved with 30% solution which drew up with the speed similar to that of more diluted solutions (tabl. 2) and consolidated approximately the same area of stone as more concentrated solutions (photo 1);

b) alternate saturation and drying of stone are necessary conditions of receiving a required area of consolidated stone. They are also the simplest methods of increasing the reactivity of calcium carbonate and fluosilicate which intermingle by diffusion very slowly. The above was proved by the studies on the relation between impregnation time and the size of consolidated area (photo 2) in which limestone was impregnated up to 10 cm of its height;

c) the size of consolidated area depends on the amount of impregnant. This relation was discovered during impregnation of limestone samples which varied in height from 5 cm to 50 cm (photo 4);

d) structurally consolidated limestone retains the power of capillary attraction of water and its absorbability decreases ca. 50% (tabl. 4);

e) structurally consolidated limestone increases eight times its resistance to squeezing (tabl. 5). Impregnated with water (24 hours), consolidated limestone has seven times stronger resistance than unconsolidated stone (tabl. 6);

f) structurally consolidated limestone is absolutely resistant to frost (photo 6, 7) and sodium sulfate (photo 8, 9, 10);

g) after a couple of months however in some samples of consolidated limestone stored in laboratory conditions micro-cracks occurred.