

Piotr Niemcewicz

Zabezpieczenie powierzchni wapienia dębnickiego przed działaniem czynników niszczących

Ochrona Zabytków 49/1 (192), 26-34

1996

Artykuł został zdigitalizowany i 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.

ZABEZPIECZENIE POWIERZCHNI WAPIENIA DĘBNICKIEGO PRZED DZIAŁANIEM CZYNNIKÓW NISZCZĄCYCH

Najistotniejszym czynnikiem niszczącym wapien dębnicki jest SO_2 , który w obecności wilgoci i przy katalitycznym udziale związków występujących w zanieczyszczeniach powietrza powoduje powstawanie gipsu na powierzchni wapienia (il. 1). Dodatkowo



1. Wyraźny nalot gipsu na pilastrach portalu znajdującego się na zewnętrznej ścianie kościoła św. Ducha w Toruniu. Wszystkie zdjęcia wykonał A. Skowroński

1. Distinct gypsum sediment on portal pilasters on the outer wall of the Holy Ghost church in Toruń. All photos A. Skowroński

czynnikami niszczącymi są pyły przemysłowe i zmiany termiczne¹. Zbadano, że procesy korozji siarkowej przebiegają szybciej przy współudziale tlenków azotu i w obecności promieniowania UV².

Mechanizm korozji Dębника, który jest przedmiotem badań, został dokładnie wyjaśniony³. Zaobserwowano, że jego niszczenie rozpoczyna się — tak jak w przypadku marmurów właściwych — od powierzchni. W początkowym okresie przejawia się ono powolną utratą poleru, dalsze zmatowienie następuje już szybciej. W wyniku reakcji chemicznej z tlenkami siarki, na powierzchni pojawia się biały nalot gipsu, który wypełnia też szczeliny i naturalne rozwarstwienia. W następstwie tego powstają złuszczenia i pogłębienie szczelin prowadzące do odszczepienia soczewkowatych form (il. 2).

Podatność wapienia na tego typu korozję uzależniona jest od występowania w nim struktur sedymentacyjnych⁴. Płyciny Dębника z takimi strukturami szybciej ulegają destrukcji (il. 3).

Intensywność zmian korozyjnych na powierzchni uzależniona jest również od usytuowania obiektu zabytkowego i od obecności w jego pobliżu źródeł zawilgocenia. Jeśli eksponowany był on na zewnątrz, narażony jest na atak zanieczyszczeń atmosferycznych. Umieszczenie obiektu w pomieszczeniu powoduje wyraźne zmniejszenie stopnia destrukcji, ale go nie likwiduje. W tym przypadku korozja Dębника nie przybiera takich form destrukcji jak na zewnątrz.

Zabezpieczenie wapienia dębnickiego przed agresywnym działaniem czynników niszczących jest problemem do tej pory nie rozwiązany. Tradycyjnie stosowana mieszanina wosku pszczelego i parafiny⁵ została zastąpiona mikrowoskami, związkami o lepszych właściwościach. Powłoki wosków mikrokryształicznych są bardziej szczelne, przez co lepiej chronią kamień przed działaniem wody, są mniej podatne na zabrudzenie (wyższa temperatura topnienia) i mają lepszą odporność na starzenie. Spośród wosków mikrokryształicznych największą popularność zdobył Co-

graphy (w:) *Conservation of Stone and Other Materials*. Paryż, 29.06-1.07.1993, s. 101.

3. J. Haber, H. Haber, R. Kozłowski, J. Magiera, I. Płuska, *Air Pollution Decay of Architectural Monuments in the City of Cracow*, „Durability of Building Materials” 1985, nr 5, s. 499-547.

4. J. Bednarczyk, M. Hoffmann, *Wapienie dębnickie* (w:) *Przewodnik LX Zjazdu...*, s. 40.

5. Z. Przedpełski, *Konserwacja kamienia w architekturze*, „Budownictwo i Architektura” 1957, s. 35.

1. R. Kozłowski, J. Magiera, *Niszczenie wapieni dębnickich i pińczowskich w zabytkach Krakowa* (w:) *Przewodnik LX Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego*. Kraków 14-16. 09.1989, s. 205.

2. Th. Skoulilidis, P. Papakonstantinou-Ziotis, *Mechanism of Sulfation by Atmospheric SO_2 of the Limestones and Marbles of the Ancient Monuments and Statues*, „British Corrosion Journal” 16 1981, nr 2; C. Vassilakos, A. Salta, *Synergistic effects of SO_2 and NO_2 in their action on marbles studied by reversed flow gas chromatography*



2. Destrukcja wapienia dębnickiego w formie soczewkowatych odszczybień na fragmencie portalu na zewnętrznej ścianie kościoła św. Ducha w Toruniu

2. Damage of Dębnik limestone in the form of crystalline lens splinters on a fragment of a portal on the outer wall of the Holy Ghost church in Toruń

smolloid 80H. Podjęte badania nad zabezpieczeniem mikrowoskiem Cosmolloid 80H skorodowanego marmuru i wapienia zbitego przed działaniem czynników niszczących, takich jak zmiany temperatury i oddziaływanie wody, przyniosły bardzo dobre rezultaty⁶. Natomiast przeprowadzone badania odporności wapienia zbitego zabezpieczonego Cosmolloidem 80H na tlenki siarki wykazały, że skuteczność tego typu powłok jest niewielka⁷. Obserwuje się to również na



3. Płyta kamienna ze strukturą sedimentacyjną o laminacji gruzelkowej poddana procesom niszczenia, Mauzoleum Anny Wazówny w kościele NMP w Toruniu

3. Damaged stone slab with a sediment structure (clotty lamination), mausoleum of Anna Vasa in the Holy Virgin church in Toruń

4. Płytki kamienia pokrytego powłokami ochronnymi (poza ostatnią,

obiektach zabytkowych wykonanych z czarnego Dębnika, eksponowanych w środowisku zewnętrznym i pokrytych w latach osiemdziesiątych mikrowoskiem Cosmolloid 80H.

Podejmowano próby modyfikacji mikrowosków innymi związkami w celu polepszenia ich odporności na zabrudzenie, działanie wody i czynników atmosferycznych. Mieszano je z żywicami akrylowymi⁸ i silikonowymi⁹. Kompozycjami tymi pokrywano powierzchnię skorodowanych marmurów i poddawano działaniu H₂O, zmianom temperatury i UV. Wyniki okazały się jednak mało zadowalające.

Do mikrowosków o temperaturze topnienia wyższej niż Cosmolloidu 80H konserwatorzy w Instytucie Getty'ego dodają woski polietylenowe, które łatwo mieszają się z mikrowoskami. Charakteryzują się one wysoką temperaturą topnienia i dużą odpornością chemiczną.

W innym kierunku poszły poszukiwania konserwatorów włoskich. Zbadali oni laboratoryjnie oleje perfluorowinylowe, a po otrzymaniu pozytywnych wyników zastosowali je do marmurów¹⁰. Okazało się, że kamienie pokryte tymi preparatami mają doskonałe własności hydrofobowe, dużą odporność na światło i tlenki siarki¹¹, są chemicznie obojętne w stosunku do kamienia i dają się usunąć z jego powierzchni.

6. M. Klingspor i D. Kwiatkowski, *Protection of Dense Limestone and Marble with Microcrystalline Waxes* (w:) *7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Portugal, 15-18 June 1992*, s. 1165.

7. D. Grzegorzczak, *Zabezpieczenie marmurów przy pomocy past woskowo-silikonowych*, mpis pracy magisterskiej, Toruń 1989.

8. G. Torraca, *Treatment of Stone in Manuments: A Review of Principles and Processes* (w:) *The Conservation of Stone I*, Bologna 1976, s. 310.

9. R. Rossi-Manaresi, G. Alessandrini, S. Fuzzi, R. Peruzzi, *Assessment of the Effectiveness of some Preservatives for Marble and*

Limestones (w:) *3rd International Congress on Deterioration and Preservation of Stones*, Wenecja 1979, s. 375.

10. F. Piacenti, C. Manganelli del Fa, U. Matteoli, P. Tiano, A. Scala, *Influence of Natural Aging on Some Protective Treatments with Perfluoropolyethers* (w:) *6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Toruń 12-14. 09. 1988*, s. 501

11. F. Piacenti, M. Camaiti, T. Brocchi, A. Scala, *Protection of Stone by Perfluoropolyethers* (w:) *7th International Congress...*, s. 1223; V. Guidetti, M. Chiavarini, P. Parrini, *Polyfluorourethanes as Stone Protectives*, tamże, s. 1279.

Na rynku konserwatorskim pojawiło się również wiele interesujących preparatów, które zalecane są do zabezpieczenia marmurów. Spośród nich na uwagę zasługują Funcosil A–G firmy Remmers i Steinsiegel Seidenglanz firmy Akemi.

Preparat pod nazwą Funcosil A–G należy do grupy związków krzemorganicznych. Tworzy na powierzchni kamienia cienki hydrofobowy film, który ma zabezpieczać kamień przed działaniem wody i szkodliwych związków chemicznych.

Spośród dużego asortymentu środków firmy Akemi służących do zabezpieczenia marmuru polecane są preparaty oparte na żywicy akrylowej. Środek pod nazwą Steinsiegel Seidenglanz zalecany jest do marmurów skorodowanych. Jak podano w instrukcji technicznej, przeznaczony jest do uszczelniania kamieni nieodpornych na działanie wody. Poprawia on zdecydowanie walory estetyczne marmurów, uintensywniając ich barwę¹². Po naniesieniu preparatu powierzchnia staje się odporna na niszczące działanie czynników atmosferycznych. Po odparowaniu rozpuszczalnika tworzy on szklistą powłokę, dającą wrażenie naturalnego połysku kamienia.

Preparaty firmy Akemi, w tym opisywany tutaj Steinsiegel Seidenglanz, badane były w laboratorium PKZ w Toruniu. Poddano je testom na działanie zmian temperatury i wody. Ich wyniki były pozytywne. Nie oznaczano jednak wpływu tlenków siarki na powierzchnię marmuru zabezpieczoną tymi preparatami.

Celem badań podjętych w Zakładzie Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych UMK w Toruniu i Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie było określenie, w jakim stopniu same mikrowoski i mikrowoski z dodatkami wosków polietylenowych oraz oleje perfluorowinyłowe, a także preparaty Funcosil A–G i Steinsiegel Seidenglanz uodporniają powierzchnię wapienia dębnickiego na działanie czynników niszczących, przede wszystkim tlenków siarki.

Spodziewano się, że woski o wyższej temperaturze topnienia, które są bardziej odporne na zabrudzenia i mogą tworzyć bardziej szczelne powłoki, będą odporniejsze na działanie tlenków siarki niż Cosmolloid 80H, powszechnie używany przez konserwatorów.

Dodatki wosków polietylenowych dobrze mieszają się z mikrowoskami o wyższej temperaturze topnienia. Mogą one poprawić odporność mikrowosków na zabrudzenia oraz odporność na czynniki korozyjne.

Spośród związków perfluorowinyłowych zalecanych przez włoską firmę Syremont wybrano dwa, które można zastosować do skorodowanego wapienia zbitego.

Postanowiono też przebadać po jednym z preparatów dwóch firm: Remmers i Akemi.

Ustalono kryteria, jakimi powinny podlegać środki skutecznie zabezpieczające wapień przed zniszczeniem. Powinny one mieć następujące cechy:

Tworzyć szczelne, cienkie powłoki, nieprzepuszczalne dla roztworów kwasów i agresywnych gazów, mieć wysokie własności hydrofobowe, dużą światłotrwałość, obojętność chemiczną wobec kamienia, dobrą przyczepność, odporność na brudzenie, odwracalność i powinny podkreślać estetyczne walory kamienia.

Materiały użyte do badań to: wosk mikrokrystaliczny Cosmolloid 80H (A. Boissellier and Lawrence — Anglia), wosk mikrokrystaliczny o temperaturze topnienia 95–100°C (Bresciani — Włochy), wosk mikrokrystaliczny o temperaturze topnienia 91°C (USA)¹³, wosk polietylenowy Polywax 2000 o temperaturze topnienia 125°C (USA), oleje perfluorowinyłowe — Akeogard PF i CO (Syremont — Włochy), Steinsiegel Seidenglanz firmy Akemi (Niemcy), Funcosil A–G firmy Remmers (Niemcy) oraz wapień zbitý, czarny Dębник, o gęstości pozornej 2,68 g/cm³ i nasiąkliwości 0,18%¹⁴.

Przed przystąpieniem do doświadczeń przygotowano płytki kamienia o wymiarach 4,5 x 7,0 x 2,0 cm. Zostały one wycięte z bloków wydobytych w kamieniołomach Dębника i wypolerowanych w obróbce maszynowej w Zakładach Kamieniarskich w Krzeszowicach k. Krakowa.

W obiektach zabytkowych wykonanych z Dębника, a eksponowanych na zewnątrz, powierzchnia nigdy nie jest tak wypolerowana, gdyż zawsze mamy do czynienia z kamieniem skorodowanym. Można co najwyżej uzyskać — po przeprowadzeniu koniecznych zabiegów konserwatorskich — powierzchnię półmatową, i to tylko w obiektach o niewielkim stopniu zniszczenia.

Kierując się tymi uwarunkowaniami, przygotowano dwa rodzaje powierzchni wapienia zbitego:

a) półmatową — wypolerowany wapień zbitý zmatowiono papierami ściernymi o gradacji 220, 400, 600 i 800.

b) skorodowaną — powierzchnię wapienia zanurzono w 5% roztworze kwasu siarkowego na okres 12 godzin, a następnie przemywano wodą usuwając mechanicznie biały nalot gipsu. Cykle te powtarzano czterokrotnie, aż do wyraźnego zniszczenia kamienia.

Ocena powierzchni wapienia dębnickiego po naniesieniu powłok ochronnych

Mikrowoski o temperaturze topnienia 80°C (Cosmolloid 80 H), 91°C, 95°C i mieszaniny dwóch osta-

12. Instrukcja techniczna firmy Akemi DIN Sicherheitsdatenblatt z dnia 01.03.1990 r.

13. Ten mikrowosk i Polywax 2000 rozprowadzane są przez firmę

Conservation Materials Ltd., Marietta Way, Sparks, Nev., USA.

14. S. Kozłowski, *Surowce skalne Polski*, Warszawa 1986, s. 198, tab. 64.

Tabela 1. Ocena wyglądu powierzchni wapienia zbitego po naniesieniu powłok

Nazwa preparatu	Powierzchnia półmatowa	Powierzchnia skorodowana
Cosmolloid 80 H	bardzo błyszcząca	półmatowa, miejscami błyszcząca
mikrowosk o temperaturze topnienia 91°C	bardzo błyszcząca	półmatowa, miejscami błyszcząca
mikrowosk o temperaturze topnienia 95°C	bardzo błyszcząca	półmatowa, miejscami błyszcząca
mikrowosk o temperaturze topnienia 91°C z dodatkiem Polywax 2000	błyszcząca	półmatowa, miejscami błyszcząca
mikrowosk o temperaturze topnienia 95°C z dodatkiem Polywax 2000	błyszcząca	półmatowa, miejscami błyszcząca
Akeogard CO	półmatowa, miejscami błyszcząca z wyraźnie pozostawionymi śladami pędzla	półmatowa
Akeogard PF	—————	błyszcząca
Steinsiegel Seidenglanz	mocne wybłyszczanie, można porównać do powierzchni wypolerowanej	bardzo błyszcząca
Funcosil A–G	półmatowa	półmatowa

tnich z woskiem polietylenowym przygotowano w postaci past. Poszczególne mikrowoski rozpuszczano na ciepło w benzynie lakowej w stosunku 1:1, a następnie tak przygotowane pasty nanoszono pędzlem w temperaturze 95°C na płytki Dębника. Po 7 dniach sezonowania powłoki polerowano miękką szmatką. Mieszanki mikrowosków o temperaturze topnienia 91°C i 95°C z woskiem polietylenowym zmieszano z toluenem w stosunku 1:1,5 w temperaturze około 100°C. Przyjęto, że nie powinno się nagzewać kamienia powyżej 100°C.

Doświadczalnie ustalono, w jakich stosunkach mieszano ze sobą woski mikrokrystaliczne z woskiem polietylenowym. W tym celu przygotowano mieszaniny wosków w stosunku 1:0,25; 1:0,5; 1:0,75 i rozpuszczano je w toluenie, na ciepło. Otrzymane pasty nakładano pędzlem na powierzchnię wapienia zbitego w temperaturze powyżej 95°C. Stwierdzono, że występują trudności w nanoszeniu pasty zawierającej mikrowosk i wosk polietylenowy w stosunku 1:0,75 w zakresie temperatur 95 — 100°C. Na powierzchni kamienia pozostają cząstki niewtopionej pasty. Po 7 dniach sezonowania trudniej jest wypolerować te powłoki. Okazuje się, że im mniejszy dodatek wosku polietylenowego do mikrowosku, tym lepsze rozpro-

wadzenie kompozycji na powierzchni w temperaturze powyżej 95°C.

Preparaty firm Syremont, Akemi i Remmers nanoszono pędzlem na odtłuszczoną powierzchnię kamienia w temperaturze pokojowej.

Preparat Steinsiegel (Akemi) nałożono jeden raz na powierzchnię półmatową i dwukrotnie pokryto powierzchnię skorodowaną. Takie pokrycie dawało pewność wypełnienia wszystkich szczelin i zagłębień w kamieniu.

Preparat Funcosil A–G nałożono czterokrotnie na powierzchnię półmatową i pięciokrotnie na powierzchnię skorodowaną. Wszystkie kolejne warstwy nanoszono po 24 godzinach. Zawartość polisiloksanów w preparacie wynosi 5%. Klikakrotne pokrycie nim powierzchni dawało możliwość nałożenia większej ilości preparatu i lepszego przykrycia badanej powierzchni kamienia.

Preparatem Akeogard PF nasycono dwa razy powierzchnię skorodowaną.

Akeogard CO nałożono dwukrotnie na powierzchnię półmatową i trzykrotnie na skorodowaną.

Jeżeli chodzi o nakładanie i rozłożenie preparatów na powierzchni kamienia, najlepsze rezultaty uzyskano stosując mikrowoski Cosmolloid 80H o temperaturze topnienia 91°C i 95°C.

Analizując wygląd kamieni po naniesieniu powłok należy stwierdzić, że mikrowoski dobrze rozkładają się na powierzchni, powodują pogłębienie tonu i barwy Dębника. Powłoki uzyskane z mikrowosku Cosmolloid 80H są miękkie i dają się z łatwością zarysować ołówkiem 2B. Pozostałe dwa mikrowoski o temperaturze topnienia powyżej 90°C są jednak niewiele twardsze, można je zarysować ołówkiem 1B.

Wosk polietylenowy można łatwo stopić z mikrowoskami o temperaturze powyżej 90°C. Jednak dodając wosk polietylenowy do mikrowosku otrzymuje się powłoki, które trudniej jest wypolerować. Dodatek wosku polietylenowego do mikrowosku w stosunku 0,5: 1 sprawia, że powłoki stają się niewiele twardsze od tych z samego mikrowosku. Można je zarysować ołówkiem 1B w przypadku mikrowosku o temperaturze topnienia 91°C i ołówkiem HB w przypadku mikrowosku o temperaturze topnienia 95°C. Poza tym dodatek wosku polietylenowego do mikrowosku w ilości 0,5: 1 powoduje, że wytworzona powłoka staje się bardziej krucha. Widać to wyraźnie po stopieniu ich na szkiełku laboratoryjnym.

Preparat Akeogard PF firmy Syremont jest olejem, który nie tworzy powłoki. Nie można nałożyć go na powierzchnię gładką, gdyż pozostaje na niej w formie niewysychających skupisk.

Drugi preparat tej firmy, Akeogard CO, tworzy cienką błonę na powierzchni. Preparat źle rozkłada się na kamieniu, gdyż zawiera bardzo lotny rozpuszczalnik, który szybko odparowuje. Nierównomierność rozłożenia widać dokładnie na powierzchni półmatowej w postaci pozostawionych śladów pędzla. Powłoka ma słabą przyczepność, szczególnie do gładkich powierzchni. Już przy próbie zarysowania powłoki ołówkiem o twardości 3B, następuje jej odspojenie i z łatwością zdejmuje się ona z powierzchni.

Preparat firmy Remmers Funcosil A-G i preparat Steisiegel firmy Akemi dobrze rozkładają się na kamieniu. Rozpuszczalniki są tak dobrze dobrane, że umożliwiają równomierne rozłożenie preparatów na powierzchni. Po czterokrotnym przesmarowaniu preparatem Funcosil A-G firmy Remmers powierzchnia kamienia niewiele zmienia się i jest półmatowa. Natomiast preparat Steisiegel firmy Akemi powoduje silne wyblyszczenie obu rodzajów powierzchni już przy jednokrotnym jej pokryciu. W przypadku powierzchni skorodowanych preparat dobrze wypełnia szczeliny.

Wpływ rodzaju powłoki na odporność kamienia na działanie roztworów kwasu

Określono, które z badanych preparatów i mikrowosków tworzą szczelne powłoki uodparniające powierzchnię Dębника na działanie roztworów kwasu.

Doświadczenie przeprowadzono przy użyciu 5% roztworu HCl, który nanoszono na powierzchnię kamienia pokrytego powłokami ochronnymi.

Przygotowano płytki Dębника w taki sam sposób jak poprzednio. Po wysezonowaniu powłok, na ich powierzchnię nanoszono krople 5% HCl. Pod mikroskopem obserwowano wydzielanie pęcherzyków CO₂, co świadczy o zachodzącej reakcji między kwasem a podłożem kamiennym, którego podstawowym składnikiem jest CaCO₃. Tam, gdzie następowała reakcja powstawały ślady po naniesionych kroplach kwasu w postaci zmatowionych, lekko zabielenych miejsc.

Ocenę szczelności powłoki wytworzonej na kamieniu stwierdzono po występowaniu punktów zmatowień na powierzchni płytek kamienia.

Jedynie w kilku miejscach zaobserwowano zmatowienia na kamieniu pokrytym mieszaninami mikrowosków z woskiem polietylenowym i preparatami Steisiegel Seidenglanz i Akeogard PF. Na płytkach pokrytych preparatami Funcosil A-G i Akeogard CO znaleziono już większą ilość szarych zabielen. Natomiast na płytkach pokrytych trzema mikrowoskami rozprowadzonymi w cienkiej powłoce na powierzchni półmatowej powstała duża ilość śladów reakcji kamienia z kwasem.

Na płytkach, na których pozostawiono nadmiar mikrowosków nie usuwając ich z powierzchni, nie zaobserwowano reakcji CaCO₃ z kwasem HCl.

Jak wynika z przedstawionych badań, bardzo szczelne powłoki, nieprzepuszczalne dla roztworu kwasu tworzy się pozostawiając pewien nadmiar mikrowosków na powierzchni. Mikrowoski, które nałożono w cienkiej warstwie na kamieniu, nie wytworzyły skutecznej powłoki ochronnej.

Podobnie mało skuteczne okazały się powłoki ochronne preparatów Funcosil A-G i Akeogard CO, z uwagi na ich nierównomierne rozłożenie na powierzchni.

Powłoki o dobrej szczelności wytworzyły również preparaty Steisiegel Seidenglanz, Akeogard PF i kompozycje mikrowosków z woskiem polietylenowym.

Wpływ rodzaju powłoki na odporność wapienia zbitego na działanie tlenków siarki (SO₃ i SO₂)

Badanie w atmosferze SO₃. Płytki wapienia zbitego z dwoma rodzajami powierzchni pokrytymi mikrowoskami i preparatami umieszczono najpierw w eksykatorze nad lustrem wody w temperaturze 30°C i przy wilgotności 100%. Po jednej dobie przenoszono je do eksykatora z roztworem oleum¹⁵. Po 3 dobach płytki kamienia wyjęto i obserwowano,

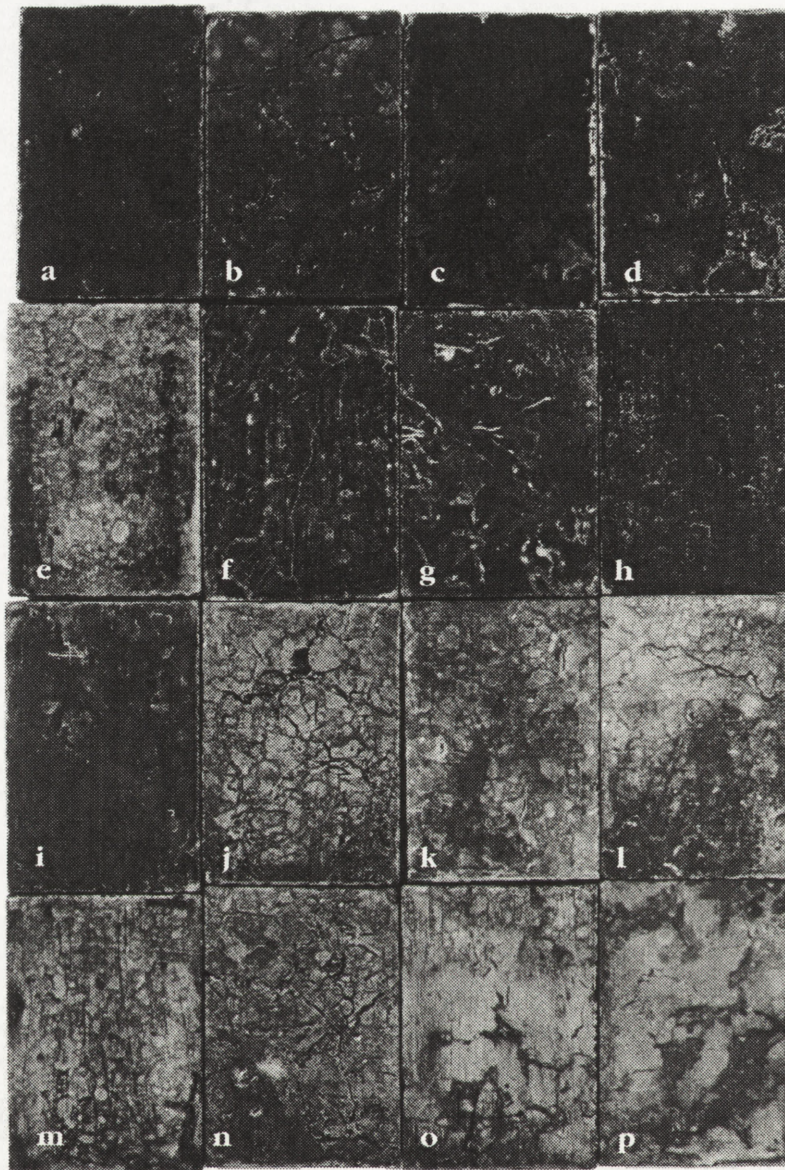
15. Oleum jest roztworem SO₃ w bezwodnym kwasie siarkowym. Ta gęsta, oleista ciecz dymi w zetknięciu z wilgocią zawartą w powietrzu.

Tabela 2. Stopień zmatowienia i zabielenia powierzchni płytek wapienia dębnickiego pokrytego powłokami ochronnymi, poddanych korozji w atmosferze SO₂

Kamień pokryty preparatami		Stężenie SO ₂ w ppm w komorze korozyjnej									
		25		50		100		150		200	
		liczba godzin									
		90	108	216	228	246	270	294	324	336	360
Cosmolloid 80 H	1						+	+	#	##	###
	2			+	+	+	#	##	##	###	###
mikrowosk 91°C	1										+
	2				+	+	+	#	##	##	###
mikrowosk 95°C	1							+	+	#	#
	2				+	+	+	#	##	##	###
mikrowosk 91°C + P 2000	1					+	+	#	#	##	###
	2									+	+
mikrowosk 95°C + P 2000	1					+	+	+	#	##	###
	2					+	+	#	#	##	###
Akeogard CO	1								+	+	#
	2							+	+	#	#
Akeogard PF	2								+	+	#
Steinsiegel Seidenglanz	1										+
	2									+	+
Funcosil A-G	1							+	+	#	#
	2							+	+	#	#
Kamień nie pokryty powłokami o powierzchni wypolerowanej				+	+	#	#	#	##	##	###
półmatowej			+	+	#	#	#	##	##	###	###
skorodowanej			+	#	#	#	##	##	###	###	###

1 — powierzchnia półmatowa
 2 — powierzchnia skorodowana
 P 2000 — wosk polietylenowy

+ — zmatowienie na powierzchni
 # — biały nalot pojawiający się na powierzchni
 # # — połowa powierzchni płytki pokryta nalotem
 # # # — cała powierzchnia płytki pokryta nalotem



4. Płytki kamienia pokrytego powłokami ochronnymi (poza ostatnią, nie zabezpieczoną) poddane działaniu SO_2 w czasie 360 godzin:

- a. mikrowosk o temperaturze topnienia 91°C — powierzchnia półmatowa
- b. mikrowosk o temperaturze topnienia 91°C + P.2000 — powierzchnia skorodowana
- c. Steinsiegel Seidenglanz — powierzchnia półmatowa
- d. Akeogard PF — powierzchnia skorodowana
- e. Cosmolloid 80H — powierzchnia półmatowa
- f. mikrowosk o temperaturze topnienia 95°C — powierzchnia półmatowa
- g. Akeogard CO — powierzchnia skorodowana
- h. Akeogard CO — powierzchnia półmatowa
- i. Funcosil A-G — powierzchnia półmatowa
- j. mikrowosk o temperaturze topnienia 91°C — powierzchnia skorodowana
- k. Cosmolloid 80H — powierzchnia skorodowana
- l. mikrowosk o temperaturze topnienia 95°C + P.2000 — powierzchnia skorodowana
- m. mikrowosk o temperaturze topnienia 95°C + P.2000 — powierzchnia półmatowa
- n. mikrowosk o temperaturze topnienia 95°C — powierzchnia skorodowana
- o. mikrowosk o temperaturze topnienia 91°C + P.2000 — powierzchnia półmatowa
- p. kontrolna — powierzchnia półmatowa

4. Limestone plates covered with protective coatings (with the exception of the last one), subject to the impact of SO_2 for 360 hours

- a. micro-wax with a melting temp. of 91°C — semi-matt surface
- b. micro-wax with a melting temp. of 91°C + P. 2000 — corroded surface
- c. Steinsiegel Seidenglanz — semi-matt surface
- d. Akeogard PF — corroded surface
- e. Cosmolloid 80 H — semi-matt surface
- f. micro-wax with a melting temp. of 95°C — semi-matt surface
- g. Akeogard CO — corroded surface
- h. Akeogard CO — semi-matt surface
- i. Funcosil A-G — semi-matt surface
- j. micro-wax with a melting temp. of 91°C — corroded surface
- k. Cosmolloid 80H — corroded surface
- l. micro-wax with a melting temp. of 95°C + P. 2000 — corroded surface
- m. micro-wax with a melting temp. of 95°C + P. 2000 — semi-matt surface
- n. micro-wax with a melting temp. of 95°C — corroded surface
- o. micro-wax with a melting temp. of 91°C + P. 2000 — semi-matt surface
- p. control plate — semi-matt surface

czy pojawił się nalot gipsu na powierzchniach zabezpieczonych powłokami.

Zaobserwowano, że powierzchnia skorodowana pokryta preparatami Akeogard PF i Steinsiegel Seidenglanz zmieniła się w niewielkim stopniu. Natomiast płytki zabezpieczone mikrowoskami z pozostawieniem ich nadmiaru na powierzchni pokryły się nalotem jedynie na krawędziach. Pozostałe powierzchnie płytek pokryte powłokami ochronnymi uległy całkowitemu zabieleniu i nie udało się zaobserwować różnic między nimi.

Uzyskane wyniki potwierdziły wnioski wypływające z poprzednio omówionego doświadczenia, a mianowicie, że najskuteczniejszymi powłokami chroniącymi kamień przed agresywnym działaniem trójtlenku siarki są mikrowoski położone w grubszej warstwie na jego powierzchni oraz powłoki preparatów Akeogard PF i Steinsiegel Seidenglanz. Trudno jest jednak dokonać właściwej analizy tych badań z uwagi na duże stężenie SO_3 . Działa ono zbyt agresywnie na zabezpieczoną powierzchnię i dlatego nie można wychwycić różnic między preparatami.

Badanie w atmosferze SO_2 ¹⁶. Doświadczenie takie przeprowadzono w specjalnych komorach korozyjnych¹⁷, przy określonej wilgotności i temperaturze. Początkowe stężenie SO_2 wynosiło 25 ppm, temperatura 30°C, a wilgotność około 90%. Po 186 godzinach zwiększono stężenie do 50 ppm.

Ponieważ na płytkach nie zabezpieczonych bardzo wolno następowały zmiany, po 42 godzinach postanowiono podnieść stężenie dwutlenku siarki do 100 ppm. Po następnych 42 godzinach zwiększono stężenie do 150 ppm i utrzymywano przez 54 godziny. Po tym czasie zmieniono stężenie na 200 ppm i po 36 godzinach, po całkowitym zabieleniu powierzchni płytek kontrolnych i niektórych z naniesionymi powłokami, postanowiono zakończyć badania. Płytki kamienia co 7 dni zraszano wodą.

Po wykonaniu badań przeprowadzono obserwacje makroskopowe wyglądu płytek wapienia zbitego pokrytego powłokami ochronnymi. Pojawienie się zmatowienia, a następnie białego nalotu na powierzchni kamienia, świadczyło o przebiegu korozji wapienia dębnickiego. Zniszczenia porównywano z korozją płytek kontrolnych z trzema rodzajami powierzchni: wypolerowanej (maszynowo), półmatowej i skorodowanej, nie zabezpieczonych powłokami.

Z przedstawionej tabeli wynika, że najlepsze rezultaty w skutecznym zabezpieczeniu powierzchni pół-

matowej otrzymano stosując mikrowosk o temperaturze topnienia 91°C i preparat firmy Akemi.

W przypadku powierzchni skorodowanej najlepsze zabezpieczenie dały: kompozycja mikrowosku o temperaturze topnienia 91°C z woskiem polietylenowym oraz preparaty firmy Akemi i Akeogard PF.

Również dobrą odporność na działanie SO_2 wykazują powierzchnie półmatowe pokryte preparatami Akeogard CO, Funcosil A–G i mikrowoskiem o temperaturze topnienia 95°C oraz powierzchnia skorodowana pokryta preparatem Akeogard CO.

Natomiast powłoki mikrowosków o temperaturze topnienia 80°C, 91°C i 95°C oraz mieszanina tego ostatniego z woskiem polietylenowym nie zabezpieczyły powierzchni wapienia skorodowanego przed działaniem dwutlenku siarki (il. 4).

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że pozostawienie na powierzchni kamienia powłoki o pewnej grubości chroni go przed korozją. Im powłoka jest bardziej szczelna, małoprzepuszczalna dla gazów i roztworów kwasu, tym skuteczność jej jest większa. Najlepiej zaobserwować to można w przypadku mikrowosków. Pozostawienie pewnego ich nadmiaru daje bardzo dobry efekt ochronny. Natomiast naniesienie tej powłoki w cienkiej warstwie powoduje wypełnienie jedynie mikroporów i szczelin, pozostawiając wiele miejsc nie zabezpieczonych, a przez to nieodpornych na działanie czynników niszczących.

Jeśli chodzi o mikrowoski i ich mieszaniny z woskiem polietylenowym, to występują duże różnice w ich odporności na działanie SO_2 w zależności od rodzaju powierzchni, na jaką są nanoszone. Prawdopodobnie podczas polerowania powłok następuje ich nierównomierne rozłożenie na powierzchni płytek. Wymaga to potwierdzenia w dalszych badaniach.

W przypadku preparatów Steinsiegel Seidenglanz, Akeogard PF i CO oraz Funcosil A–G nie ma takich rozbieżności w wynikach. Poza preparatem Akeogard PF tworzą one cienki, nieprzepuszczalny dla dwutlenku siarki film na powierzchni kamienia. W zależności od rodzaju podłoża potrzebna jest odpowiednia ilość nanoszonego roztworu. Im jest ono bardziej skorodowane, tym więcej potrzeba preparatu do wypełnienia szczelin i mikropęknięć.

Powłoki ochronne preparatu Steinsiegel Seidenglanz okazały się bardzo skuteczne. Dobrą odporność na czynniki niszczące wykazał Akeogard PF na powierzchni skorodowanej oraz Akeogard CO i Funcosil A–G na obu rodzajach powierzchni.

16. P. J. Rob van Hees, *Conservation Treatments of Stone in Monuments* (w:) *3th International Conference on Non-destructive Testing Mikroanalytical Methods and Environment Evaluation for Study and Conservation of Works of Art. Viterbo, 4–6 October 1992*, s. 1211 — 1218; G. Gobbi, M. G. Pauri, C. Sabbioni, G. Zappia,

Laboratory Exposure Simulating Environmental Damage on Carbonate Stones and Mortars, tamże, s. 1021–1024.

17. Badania przeprowadzone były w Zespole Laboratoriów Instytutu Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie.

Wnioski

Badania wykazały, że mikrowosk o temperaturze topnienia 91°C oraz preparaty Steinsiegel Seidenglanz firmy Akemi, Funcosil A-G firmy Remmers i Akeogard PF i CO firmy Syremont wypadły najlepiej w testach laboratoryjnych i skutecznie chronią powierzchnię wapienia dębnickiego przed działaniem dwutlenku siarki. Należy jednak stwierdzić, że nie wszystkie one mogą być bez obawy stosowane.

Preparatem Akeogard PF nie można pokryć powierzchni dobrze wyszlifowanej, dość dobrze natomiast rozkłada się on na powierzchni skorodowanej. W praktyce trudno byłoby zastosować preparat Akeogard PF dlatego, że powierzchnia pokryta tym niewysychającym olejem będzie podatna na osadzanie się brudu i kurzu.

Drugi preparat tej firmy bardzo źle się rozprządza, ponieważ szybko odparowujący rozpuszczalnik uniemożliwia jego dobre, równomierne rozłożenie na powierzchni. Daje to fatalny efekt estetyczny, szczególnie na półmatowej powierzchni wapienia dębnickiego.

Funcosil A-G dobrze rozkłada się na powierzchni kamienia, ale z uwagi na małe stężenie polisiloksanów trzeba nanosić go kilkakrotnie. Po wyschnięciu na powierzchni półmatowej nie powoduje jej wyblyszczenia, jak to ma miejsce przy mikrowoskach i preparacie firmy Akemi. Steinsiegel Seidenglanz również

dobrze rozprządza się na obu rodzajach powierzchni, a na półmatowej bardzo dobrze imituje naturalny połysk kamienia.

Najlepiej jednak nakłada się mikrowoski na powierzchnię kamienia. Dają one bardzo dobre efekty estetyczne, wydobywając naturalną barwę i szlachetność czarnego Dębника. Największą skuteczność ochronną mają wtedy, kiedy pozostawi się ich nadmiar na powierzchni kamienia. Obawiam się jednak, że w praktyce trudno będzie nanieść taką powłokę na powierzchnię gładką, wyszlifowaną, i tak równomiernie ją rozłożyć, aby otrzymać zadowalający efekt. Można natomiast z dobrym rezultatem stosować w takiej formie mikrowoski na kamieniu skorodowanym.

Należy zaznaczyć, że woski o temperaturze topnienia powyżej 90°C zdecydowanie lepiej chronią kamień przed oddziaływaniem SO₂ niż Cosmolloid 80H.

Modyfikacje mikrowosków woskiem polietylenowym nie przyniosły oczekiwanych rezultatów: nie polepszyły odporności mikrowosków na tlenki siarki w sposób znaczący ani nie poprawiły efektów estetycznych pokrytego nimi wapienia dębnickiego w stosunku do powłok z mikrowosków.

Tak więc mimo pozytywnych wyników doświadczeń, trudno jest na razie wytypować powłokę, która przy wysokiej odporności na czynniki niszczące potrafi wydobyć estetyczne walory bardzo szlachetnego i dekoracyjnego Dębника, niemniej badania będą kontynuowane.

Protection of the Surface of Dębnik Limestone against Harmful Factors

Dębnik limestone is a decorative sculpture material used for the execution of many valuable architectonic objects and sculptures. Its characteristic feature, however, is low resilience to the impact of atmospheric factors and in particular to SO₂ contained in the air. In the presence of moisture and with the catalytic participation of compounds found in polluted air, SO₂ reacts with the main component of the limestone — CaCO₃, creating a white gypsum deposit on the surface.

Heretofore applied waxes and the Cosmolloid 80H micro-wax have not provided effective protection against damage caused by sulphur oxides. Consequently, research has been initiated on protecting the limestone with new

micro-waxes which melt in a temperature of 90°C., their modifications with polyethylene waxes and other agents for the protection of marble advertised by Akemi, Remmers and Syremont. The author describes the appearance of the surface after their application and the tests for their resistance against the impact of SO₂ and SO₃ in closed corrosion chambers.

Research as shown that the best protective coatings, resistant to aggressive factors, have been obtained by using micro-wax which melts in a temperature of 91°C, Steinsiegel Seidenglanz by Akemi, Funcosil A-G by Remmers and Aleogard PF and CO by Syremont.