

POLITECHNIKA LUBELSKA

Monografie Wydziału Budownictwa i Architektury
Vol. 3

Danuta Barnat - Hunek

**HYDROFOBIZACJA OPÓKI WAPNISTEJ
W OBIEKTACH ZABYTKOWYCH
KAZIMIERZA DOLNEGO**

Lublin 2010

Opiniodawcy:

dr hab. inż. Jerzy Jasieńko, prof. PWr

dr hab. inż. Stanisław Fic, prof. PL

Wydane za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

Zabrania się reprodukcji w każdej formie
i za pomocą jakichkolwiek środków technicznych
oraz rozpowszechniania całości lub fragmentów niniejszej
pracy bez zgody wydawcy

©Copyright by Politechnika Lubelska, Lublin 2010

ISBN 978-83-7497-096-9

Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
ul. Bernardyńska 13, 20-109 Lublin
e-mail: wydawnictwo@pollub.pl

SPIS TREŚCI

1. Wstęp	7
2. Przyjęta metodyka badań	9
3. Charakterystyka opoki wapnistej	13
3.1. Występowanie	13
3.2. Skład mineralny	13
3.3. Parametry techniczne	14
3.4. Zastosowanie	15
3.5. Przyczyny zniszczeń obiektów z opoki	16
3.6. Badania opoki	18
3.7. Właściwości pęczniące minerałów ilastych	20
4. Hydrofobizacja - przegląd metod i środków hydrofobizujących stosowanych w obiektach zabytkowych	23
4.1. Hydrofobizacja	23
4.2. Środki hydrofobowe stosowane w obiektach zabytkowych	30
4.2.1. Środki hydrofobowe stosowane w przeszłości	30
4.2.2. Związki krzemoorganiczne	30
4.3. Metody hydrofobizacji	32
4.3.1. Hydrofobizacja powierzchniowa	32
4.3.2. Hydrofobizacja strukturalna	33
5. Metodyka badań skuteczności hydrofobizacji	35
6. Badania hydrofobizacji opoki wapnistej	37
6.1. Pobór i przygotowanie próbek do badań	37
7. Badania opoki przed hydrofobizacją	41
7.1. Wilgotność pobranego kamienia	41
7.2. Zasolenie kamienia	41
7.3. Badania mineralogiczno – petrograficzne	42
7.3.1. Mikroskopia optyczna w świetle spolaryzowanym	42
7.3.2. Mikroskopia elektronowa SEM	44
7.3.3. Dyfraktografia rentgenowska – XRD	45
7.3.4. Termiczna analiza różnicowa	46
7.4. Badania porozymetryczne opoki wapnistej	48
7.4.1. Analiza cech fizycznych opoki	48
7.4.2. Cechy fizyczne opoki – porozymetria rtęciowa	49
7.5. Badania preparatów hydrofobowych	53
7.5.1. Charakterystyka preparatów hydrofobowych	53
7.5.1.1. Lepkość	54
7.5.1.2. Napięcie powierzchniowe	54
8. Badania opoki po hydrofobizacji	57

8.1. Ocena stanu powierzchni - zmiany zabarwienia, zmiany stanu powierzchni.....	57
8.2. Rozmieszczenie żywicy silikonowej wewnątrz kamienia - głębokość hydrofobizacji wg ZUAT - 15/VI.11-1/00 ITB	57
8.3. Rozmieszczenie żywicy silikonowej w strukturze opoki w obrazie mikroskopii elektronowej.....	60
8.4. Efektywność środków hydrofobowych	64
8.4.1. Wskaźnik absorpcji kropli wody i wskaźnik nieprzepuszczalności wg ZUAT -15/VI.11-3/2003 ITB	64
8.4.2. Nasiąkliwość powierzchniowa wg PN-EN 1925:2001, współczynnik przenikania wody wg PN-EN 1062-3:2000	67
8.4.2.1. Kamień 1 – z kamieniołomu, hydrofobizacja powierz - chniowa.....	68
8.4.2.2. Kamień 1 – hydrofobizacja wgłębna.....	69
8.4.2.3. Kamień 2 – zasolony z elewacji południowej Zamku w Janowcu, hydrofobizacja wgłębna.....	71
8.4.2.4. Kamień 2o – z elewacji południowej Zamku w Janowcu po odsoleniu, hydrofobizacja wgłębna	72
8.4.3. Zdolność dyfuzji pary wodnej zhydrofobizowanej opoki.....	76
8.4.4. Skład chemiczny żywicy powstałej w zhydrofobizowanej opoce.....	78
8.4.5. Stopień zasolenia opoki metodą Merck'a oraz analiza jakościowa anionów	79
8.4.6. Mrozoodporność hydrofobizowanej opoki wg PN-EN 13581:2004 [87] i PN-EN 12371:2002 [86]	79
8.4.7. Badania porozymetryczne opoki wapnistej po hydrofobizacji .	82
9. Analiza wyników badań w odniesieniu do literatury	83
10. Zalecany zakres badań wstępnych niezbędnych do podjęcia decyzji o hydrofobizacji murów z opoki wapnistej	95
11. Wnioski końcowe.....	97
12. Spis literatury	101
ABSTRACT	109

DANUTA BARNAT - HUNEK

**HYDROFOBIZACJA OPOKI WAPNISTEJ
W OBIEKTACH ZABYTKOWYCH
KAZIMIERZA DOLNEGO**

Politechnika Lubelska, Wydział Budownictwa i Architektury
Instytut Budownictwa, ul. Nadbystrzycka 40, 20-618 Lublin,
e-mail: d.barnat-hunek@pollub.pl

STRESZCZENIE

Badania przedstawiają wpływ oraz wyjaśniają mechanizm oddziaływania silikonowych środków hydrofobowych na parametry wilgotnościowe kazimierskiego wapienia. Przeprowadzono analizę właściwości wytworzonych powłok hydrofobowych w strukturze pięciu różnych opok.

Materiał badawczy stanowi opoka wapnista, która była wykorzystana do budowy zabytkowych XVI – wiecznych obiektów Lubelszczyzny oraz kamień z kamieniołomu z Kazimierza Dolnego, który może stanowić materiał naprawczy.

1. WSTĘP

Na terenie Lubelszczyzny, w szczególności w regionie Kazimierza Dolnego znajdują się kamienne obiekty zabytkowe wzniesione z opoki. Jednak ze względu na specyfikę regionalnego kamienia, do czasów współczesnych zachowało się stosunkowo niewiele zabytków.

Zabytkowe obiekty Kazimierza Dolnego i okolic były niejednokrotnie przedmiotem prac konserwatorskich i remontowych. Efekty tych prac są czasami niezadowolające. Pomimo szeregu badań przeprowadzanych przez jednostki naukowe [13, 51, 76, 77, 90, 117, 127] oraz wykonywanych remontów, nie opracowano skutecznej metody zabezpieczającej kamienne mury przed dalszą destrukcją spowodowaną przez wodę.

Problematyka utrzymania kamiennych obiektów zabytkowych regionu Kazimierza Dolnego jest wciąż aktualna i wielokrotnie poruszana [4, 76, 77, 90, 114, 117, 127] w literaturze tematu.

Jednym z istotnych elementów prawidłowej ochrony i konserwacji kamiennych obiektów zabytkowych jest ich zabezpieczenie przed wodą jako głównym mechanizmem destrukcji. W działaniach tych, obok prawidłowo wykonanych izolacji przeciwwodnych, znacząca rola przypada hydrofobizacji.

Dotychczasowy stan wiedzy na temat konserwacji opoki wapnistej, a konkretnie jej hydrofobizacji jest skromny i podlega ciągłej dyskusji. W dziedzinie tej brak oceny skuteczności, opłacalności i nieszkodliwości wykonywania tego typu zabiegów.

Czynnością warunkującą powodzenie konserwacji obiektu zabytkowego jest dobór materiałów naprawczych. Różnorodność oferowanych rozwiązań materiałowych utrudnia podjęcie właściwej decyzji odnośnie hydrofobizacji opoki.

Oferowane na rynku preparaty do hydrofobizacji nie zostały przebadane pod względem ich przydatności do konserwacji opoki wapnistej, a zwłaszcza wpływu na zasolone, skorodowane mury. Producenci preparatów hydrofobowych nie podają wskazówek, co do hydrofobizacji opoki wapnistej, gdyż jest to kamień w Polsce mało znany konserwatorom i producentom chemii budowlanej. Kazimierska opoka wapnista traktowana jako kamień „regionalny” nie została pod tym względem przebadana pomimo, iż Lubelszczyzna bogata jest w zabytkowe i współczesne obiekty budowlane z opoki.

W związku z tym celowe jest przeprowadzenie badań, które dadzą odpowiedź na pytanie, czy hydrofobizacja murów z opoki wapnistej skutecznie chroni przed wodą opadową. Potrzebna jest obiektywna ocena preparatów, które mają być wykorzystane do hydrofobizacji zabytkowych murów z opoki wapnistej.

Ponieważ są to bardzo kosztowne zabiegi konserwatorskie oraz dotyczą substancji zabytkowej, skuteczność oraz sens ich wykonania powinien być oparty na precyzyjnych badaniach laboratoryjnych.

Opoka wapnista jest kamieniem o niejednorodnej, porowatej strukturze w związku z tym źródło pochodzenia kamienia, jego ekspozycja w budynku, wiek wbudowania mogą mieć istotny wpływ na ocenę skuteczności hydrofobizacji.

Niejednorodność cech kamienia wynika między innymi z różnych źródeł pochodzenia, z ekspozycji w stosunku do stron świata, co ma ścisły związek z insolacją i cyklami zamarzania i odmarzania, krystalizacją soli [8, 23, 63, 80]. Dlatego na drodze badań należy określać przydatność danych środków do hydrofobizacji opoki, a następnie wybrać spośród najbardziej dla niej optymalny.

Celem pracy badawczej jest określenie możliwości technologicznych i konserwatorskich zastosowania związków krzemoorganicznych w remontach budynków z kazimierskiej opoki wapnistej, mających doprowadzić do znaczącej odporności tej skały na działanie wody. Badania przedstawia wpływ oraz wyjaśnia mechanizm oddziaływania silikonowych środków hydrofobowych na parametry wilgotnościowe kazimierskiego kamienia.

Dobór środków naprawczych – hydrofobizujących powinien być kompatybilny z indywidualnymi cechami danego obiektu, danego podłoża, co uzasadnia ilość i różnorodność proponowanych w pracy badań.

Ważnym celem pracy badawczej jest określenie skuteczności hydrofobizacji opoki, która znajdowała się w różnych środowiskach korozyjnych.

W celu określenia możliwości hydrofobizacji opoki wapnistej w jak najszerszym spektrum, analizie zostanie poddany kamień o różnych parametrach.

Przedmiotem badań będzie kamień z kamieniołomu oraz kamień z XVI – wiecznych zabytkowych murów obiektu, będącego własnością Muzeum Nadwiślańskiego w Kazimierzu Dolnym.

Jako obiekt badań wybrano Zamek w Janowcu, którego mury bardzo dobrze odzwierciedlają postępującą korozję zależną od ekspozycji zewnętrznej, wieku murów, poza tym istniała możliwość pobrania odpowiedniej ilości próbek z charakterystycznych miejsc, co nie zawsze jest możliwe na innych obiektach.

Wyniki pracy posłużyły do sformułowania wniosków na temat celowości i skuteczności zabezpieczeń hydrofobowych rekonstruowanych, jak i nowych murów z opoki szeroko stosowanej z budownictwie na obszarze Lubelszczyzny.

2. PRZYJĘTA METODYKA BADAŃ

Celem badań jest określenie skuteczności hydrofobizacji niejednorodnej, porowatej struktury opoki wapnistej pochodzącej z kilku źródeł.

Badania dotyczą hydrofobizacji murów, elewacji obiektów z opoki wapnistej. W pracy przyjęto metodykę badawczą określoną przez ITB w Warszawie, która dotyczy hydrofobizacji powierzchniowej obiektów wielkogabarytowych takich jak np. mury, fasady budowli zabytkowych.

Drugim ośrodkiem specjalizującym się w konserwacji kamiennych obiektów zabytkowych jest Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu. Szeroki zakres badań nad hydrofobizacją kamieni budowlanych dotyczy przede wszystkim konserwacji rzeźb i małych detali architektonicznych.

W celu precyzyjnego określenia skuteczności hydrofobizacji murów z opoki wapnistej badania rozszerzono o badania mikroskopowe, porozymetryczne, mrozoodporności i analizy chemiczne.

W celu określenia możliwości hydrofobizacji opoki impregnacji poddano:

- 1) kamień z kamieniołomu w Kazimierzu Dolnym (K1);
- 2) kamień z XVI - wiecznego muru o orientacji południowej względem stron świata – o wysokim stopniu zasolenia, ale przy dopuszczalnej wilgotności (K2);
- 3) kamień z muru o orientacji południowej względem stron świata – po zabiegach odsalających i wysuszających (K2o);
- 4) kamień z muru o orientacji północnej względem stron świata – wykazujący wysoki stopień zasolenia, ale przy dopuszczalnej wilgotności (K3);
- 5) kamień z muru o orientacji północnej względem stron świata – po zabiegach odsalających i wysuszających (K3o).

Przedmiotem opracowania są impregnaty na bazie związków krzemoorganicznych produkcji polskiej i niemieckiej.

Ponieważ dostępne na rynku związki krzemoorganiczne należą pod względem chemicznym do tej samej grupy: „silikonów”, klasyfikacji preparatów dokonano na podstawie badań literaturowych oraz zaleceń producentów chemii budowlanej.

Efekt hydrofobizacji materiałów budowlanych zależy od budowy związków krzemoorganicznych, ich lepkości i stężenia substancji czynnej. O czynnikach tych decyduje rodzaj rozpuszczalnika oraz stopień polikondensacji hydrolitycznej, od którego zależy wielkość cząsteczki żywicy.

W związku z tym do badań przyjęto preparaty różniące się stopniem polikondensacji hydrolitycznej, lepkością i stężeniem.

Do badań nie zakwalifikowano powszechnie stosowanych mikroemulsji silikonowych. Literatura tematu [18, 63] wyklucza stosowanie do hydrofobizacji materiałów mikroemulsji silikonowych oraz silikonianów

z wodorotlenkiem potasu lub sodu, które zawierają znaczne ilości węglanów, ponieważ po ich aplikacji powstają duże ilości soli rozpuszczalnych w wodzie oraz hamowana jest reakcja hydrolizy i polikondensacji.

Jednak ze względu na szerokie zastosowanie silikonianów w praktyce, zdecydowano się uwzględnić tę grupę preparatów w badaniach.

Drugim kryterium wyboru jest rodzaj rozpuszczalnika (nośnika), który według producentów impregnatów i innych ośrodków badawczych tj. UMK w Toruniu, ITB w Warszawie, Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie wpływa na skuteczność hydrofobizacji.

Rozcieńczalnikiem może być woda, benzyna lakowa, alkohol. Środki na bazie alkoholu nie znajdują szerokiego zastosowania w konserwacji wapieni, gdyż nie wykazują należytej skuteczności hydrofobizacji, dlatego nie uwzględniono tej grupy w badaniach.

Do badań wybrano następujące preparaty hydrofobowe:
preparaty na bazie rozpuszczalnika wodnego:

- preparat A – 20% roztwór żywicy metylosilikonowej w KOH (silikonian)
- preparat B – hydrofobowy związek kwasu krzemowego (silikonian)

preparaty o rozpuszczalniku organicznym:

- preparat C – alkiloalkoksyluksan, którego nośnikiem są węglowodory alifatyczne
- preparat D – żywica metylosilikonowa w benzynie lakowej.

Przewidziano dwa rodzaje impregnacji opoki:

- powierzchniową (preparat наносzony pędzlem);
- wgłębną (wnikanie preparatu na drodze podciągania kapilarnego odpowiednio przez 40 i 80 minut). Świadomy wybór dłuższego czasu hydrofobizacji ma na celu podniesienie właściwości hydrofobowych zabezpieczanego podłoża.

Analizie poddano czas przebiegu hydrofobizacji. Należy przypuszczać, iż od czasu nasączenia materiału zależy ilość wchłoniętego środka. Nie zawsze zachodzi taka prawidłowość, gdyż niektóre środki nie wznoszą się kapilarnie w kamieniach, zwłaszcza wielkocząsteczkowe silikoniany w wapieniach [63]. Badania wykazały, czy czas aplikacji preparatu w sposób istotny wpływa na skuteczność hydrofobizacji opoki wapiastej. W celu uwydatnienia wpływu czasu hydrofobizacji na jej trwałość, przyjęto dwa czasy hydrofobizacji: 40 i 80 minut.

Czas polikondensacji hydrolitycznej, podczas której tworzy się żel polisiloksanowy w strukturze kamienia zależy od lotnych lub rozpuszczalnych w wodzie składników zawartych w impregnacie. Ponieważ składniki te w praktyce mogą wyparowywać z powłoki podczas ekspozycji w warunkach zewnętrznych, próbki należałoby kondycjonować w warunkach laboratoryjnych przez okres co najmniej 30 dni. Badania mają na celu wykazanie, czy czas jaki upłynie od hydrofobizacji do momentu kontaktu z wodą (czas przechowywania próbek) ma istotny wpływ na efekt

impregnacji. W związku z tym badania skuteczności hydrofobizacji zostały wykonane po upływie 7 i 30 dni od hydrofobizacji.

Na tych samych próbkach zostaną wykonane powtórne badania efektywności hydrofobizacji, po upływie 6-ciu i 12-stu miesięcy od impregnacji, aby sprawdzić wpływ starzenia żywicy silikonowej na skuteczność konserwacji kamienia.

Należy podkreślić, że preparaty hydrofobowe są to związki chemiczne, które mogą reagować chemicznie pod wpływem wody i dwutlenku węgla ze składnikami podłoża, stąd ich aplikacja nie jest obojętna na stan zachowania kamienia. W wyniku tych reakcji powstają nowe związki chemiczne, np. szkodliwe sole węglanowe [23, 18, 63] w wapieniach potraktowanych silikonianami, które zawierają ług potasowy. Zakres badań obejmuje wykonanie oznaczeń na obecność jonów azotanowych, siarczanowych, chlorkowych i węglanowych w kamieniu po impregnacji.

Prędkość i głębokość wnikania preparatów, a więc i przebieg hydrofobizacji są ściśle związane ze strukturą porowatą opoki. Dlatego wykonano dokładną analizę porowatości i rozkładów porów w strukturze opoki przed i po hydrofobizacji [68].

Powierzchnia hydrofobowa powinna być nieprzepuszczalna dla wody i roztworów wodnych przy jednoczesnym zapewnieniu porowatości oraz zdolności respiracji, tzn. swobodnego wyparowywania wody znajdującej się w materiale [12].

W celu sprawdzenia, czy hydrofobizacja opoki nie powoduje uszczelnienia porów oraz nie zakłóca dyfuzji cieczy i gazów wykonano badania zdolności dyfuzyjnego odpływu pary wodnej potocznie zwanego „oddychaniem” opoki oraz badania porozymetryczne.

Hydrofobizacja, powodując obniżenie nasiąkliwości jest jednym z elementów prawidłowej ochrony murów przed mrozem. Wykonano badania odporności na zamarzanie, aby wykazać, czy hydrofobizacja podnosi mrozoodporność opoki wapnistej.

W dalszej perspektywie należałoby dokonać analizy odporności związków krzemoorganicznych na działanie czynników niszczących tj.: odporność na działanie kwasów i zasad, odporność na czynniki atmosferyczne: pary wodnej, insolacji, odporność mikrobiologiczną, odporność na działanie soli.

Efektem końcowym powinien być prawidłowo odsolony, zaimpregnowany (wzmocniony), a na końcu zhydrofobizowany mur z kazimierskiej opoki wapnistej. Problem dezintegracji murów z opoki wapnistej powinien być potraktowany kompleksowo, gdyż tylko takie podejście jest gwarancją sukcesu.

3. CHARAKTERYSTYKA OPOKI WAPNISTEJ

3.1. Występowanie

W obrębie utworów mastrychtu na Wyżynie Lubelskiej pokrywającej region Puław i Kazimierza Dolnego występują skały węglanowo – krzemionkowe, a zwłaszcza gezy bezwapienne i wapniste, margle, opoki lekkie i opoki zwięzłe.

Opoki wapniste występują najczęściej w regionie Kazimierza Dolnego i tworzą grube serie w mastrychcie, kampanie, santonie, koniaku i turonie.

Najwyższa część mastrychtu górnego to dość twarde, białe opoki znane z kamieniołomu w Kazimierzu Dolnym i po drugiej stronie Wisły w Janowcu. Skały te wykazują dwukrotnie większą odporność w stosunku do młodszej części mastrychtu górnego [41].

W okolicach Kazimierza Dolnego, Bochofnicy, Góry Puławskiej występuje lubinit, czyli igiełkowa odmiana kalcytu [9].

3.2. Skład mineralny

Są to skały przejściowe między skałami węglanowymi, a krzemionkowymi. W swoim składzie posiadają znaczną ilość rozproszonej krzemionki skrytokrystalicznej. Wapienne, pokruszone skorupy i szkielety organizmów stanowią biogeniczny materiał skał węglanowych [104]. W spoiwie krzemionkowym typu masy wypełniającej z licznymi porami po rozpuszczeniu igieł gąbek znajdują się składniki ziarniste w postaci kwarcu, glaukonitu, łuszczyków, pirytu, wodorotlenków żelaza, minerałów ciężkich i ilastych z grupy montmorillonitu i kaolinitu oraz zwęglone szczątki flory.

W składzie chemicznym opok przeważają [53] węglany wapnia i magnezu i krzemionka. Składnikiem skał osadowych jest przede wszystkim kalcyt CaCO_3 , który masowo występuje wśród produktów sedymentacji organogenicznej, gdyż stanowi tworzywo szkieletów [9].

Poszczególne odmiany tych skał różnią się względem siebie przede wszystkim zawartością węglanów, krzemionki, minerałów ilastych i szczątków o pochodzeniu organogenicznym [54]. Krzemionka, której zawartość może dochodzić do 40% SiO_2 występuje w postaci rozproszonej lub też jako domieszki terygeniczných odmian kwarcu zawarte w szczątkach organicznych oraz w spoiwie [29].

S. Kozłowski [54] stosuje następującą klasyfikację wapieni i opok:

Tabela 3.1. Klasyfikacja wapieni i opok [54]

	CaO, %	SiO ₂ , %
wapień	56,0 – 53,2	0,0 – 5,0
opoki wapienne	53,2 – 42,0	5,0 – 25,0
opoki wapienste	42,0 – 28,0	25,0 – 50,0
opoki	28,0 – 14,0	50,0 – 75,0

Skały te charakteryzuje inna gęstość pozorną, porowatość, nasiąkliwość, wytrzymałość i mrozoodporność. Cechy te wpływają na zróżnicowaną przydatność wapieni do celów budowlanych.

Zespół badawczy pod kierunkiem doc. B. Penkali wielokrotnie wykonywał badania kamieni i wypraw tynkarskich pochodzących z obiektów zabytkowych Kazimierza Dolnego [13, 76, 77]. Analiza kamienia z Zamku w Kazimierzu wykazała, że skałę tę można zaliczyć, do gez wapiennych o niewielkiej ilości mikrokryształicznych substancji węglanowych bardzo silnie żałazionych, które spajają duże ilości ostrokrawędzistego, detrytycznego kwarcu przemieszanego z igłami gąbek, glaukonitem, skaleniami, minerałami z grupy hydromik, szkielecikami otwornic, skorupkami innych organizmów. Jest to skała typowa dla opok z rejonu Kazimierza Dolnego [76].

3.3. Parametry techniczne

Wszystkie skały tej grupy należą do wapieni miękkich, o jasnokremowym lub kremowo – szarym zabarwieniu i mikroporowatej strukturze. Opoki pozornie jednorodne mają bardzo zróżnicowaną teksturę smugowo – warstwową, miejscami z tendencją do oddzielności łupkowej [53].

Wapień poddany działaniu kwasu solnego rozpadają się, natomiast opoki nie ulegają [10, 52] dezintegracji dzięki obecności szkieleku krzemionkowego. Powierzchnia opok jest chropowata, a odłamy mają ostre krawędzie.

Opoki w stanie naturalnym są skałami miękkimi, natomiast po wydobyciu na powierzchnię w wyniku dehydratacji robią się twarde i zwięzłe [53]. W zależności od ciężaru objętościowego zmienia się porowatość opok, a w konsekwencji inne własności fizyczne i mechaniczne skał. W związku z tym opoki można podzielić na dwie grupy: opoki twarde i opoki lekkie.

Opoki zwięzłe leżące zwykle głębiej pod odmianami porowatymi posiadają większą wytrzymałość, większą zawartość węglanu wapnia i większą twardość, wyższy współczynnik przewodności cieplnej. Natomiast charakteryzują się mniejszą nasiąkliwością i porowatością.

Wyługowanie kalcytu w strefie wietrzenia opoki prowadzi do powstania bardzo porowatego utworu rezydualnego, zwanego opoką lekką [10]. Jest to opoka wapnista, jasno – żółto – szara, lekka o gęstości objętościowej około $1,60 \text{ t/m}^3$. Spośród skał osadowych mało odporne na działanie wody są kamienie o lepiszczu wapnistym, a szczególnie ilastym oraz o lepiszczu krzemionkowo - wapnisto - ilasty [12, 25, 67, 65, 83]. Stwierdzono również, że ze względu na zawartość minerałów ilastych spada znacznie mrozoodporność skał. Spowodowane jest to słabszą strukturą skały, gdyż węglany są luźno rozłożone w matrycy zbudowanej z ilów, gliny i drobnokrystalicznych kalcytów [97].

Spoivo krzemionkowe i kalcytowe powodują silną zwięzłość skały oraz podwyższenie jej wytrzymałości. Natomiast spoivo ilaste znacznie wpływa na osłabienie wytrzymałości opoki wapnistej. Od rodzaju minerałów ilastych zależy porowatość i przepuszczalność skały. Cechy fizyczne skał zależą od makrostruktury skały i struktury przestrzeni porowej.

Tabela 3.2. Właściwości opok według danych literaturowych

Lp.	Pochodzenie opoki	Gęstość g/cm^3	Gęstość obj. g/cm^3	Poro-watość %	Nasią- kliwość %	Wytrzymałość na ściskanie MPa
1.	kamieniołom Kazimierz Dolny	2,60	1,40	46,15	28,70	18,20
2.	kamieniołom Kazimierz Dolny	2,60 2,49	1,42 1,38	45,40 44,60	26,60 29,30	15,00 – 20,50 20,00
3.	kamień z łomu w Janowcu	2,55 1,92	1,41 1,48	44,48 22,98	29,20 9,28	22,00 – 25,00 22,40 – 23,10
4.	kamień z muru Zamku w Janowcu	–	1,46	–	26,30	16,90 – 18,00

Dane według: 1. [54]. 2, 3, 4. [13].

3.4. Zastosowanie

Na Lubelszczyźnie na potrzeby budownictwa wykorzystywano lokalne materiały kamienne, głównie kredowe i paleoceńskie skały węglanowo - krzemionkowe, jak również neogeńskie piaskowce i wapienie [32]. Opokę wapnistą w zależności od odmiany stosowano od lat na murowe konstrukcje nadziemne, sporadycznie na fundamenty i mury piwniczne na gruntach suchych.

Opoki wapniste zwięzłe były i są wykorzystywane jako watek murów jednolitych. Opoki odwapnione stosowano na mury okładzinowe jako okrycie

właściwej konstrukcji murowej. Wapienie lekkie stosowano również jako wypełnienie murów niejednolitych (ponieważ kamień stanowił tylko wypełnienie, jego ciężar powinien być jak najmniejszy).

Zaleca się, aby na konstrukcje nośne stosowany był kamień o gęstości objętościowej $> 1,48 \text{ t/m}^3$ i wytrzymałości $> 20,0 \text{ MPa}$. Natomiast na wypełnienie murów i okładziny kamień słabszy o gęstości pozornej nieco mniejszej od $1,48 \text{ t/m}^3$ [13].

W znacznym stopniu cechy te eliminują obecnie wykorzystanie opoki jako materiału konstrukcyjnego i wykończeniowego o ekspozycji zewnętrznej, choć w praktyce była ona od wieków szeroko stosowana w budownictwie i architekturze.

Większość znanych dawniej kamieniołomów opok występujących wzdłuż Wisły nie jest obecnie eksploatowana. Tylko w nielicznych kamieniołomach prowadzi się wydobywanie surowców skalnych, natomiast pozostałe są częściowo zrekultywowane [29], stanowią atrakcję turystyczną i w sposób niekontrolowany wykorzystywane są do celów kolekcjonerskich.

3.5. Przyczyny zniszczeń obiektów z opoki

W roku 1983 w Politechnice Warszawskiej wykonano [13] szczegółowe badania opoki wapnistej, pobranej z XVI-wiecznego Spichlerza Ulanowskich w Kazimierzu Dolnym.

Jako przyczynę licznych pęknięć i złuszczeń autorzy opracowania podają:

- niską mrozoodporność oraz wysoką porowatość i nasiąkliwość

Wapienie kazimierskie z racji swojej porowatości (32,0% – 45,0%) charakteryzują się bardzo dużą nasiąkliwością (22,7% – 29,9%). Ich pory o wielkości $< 0,5 \text{ mm}$ sprzyjają wchłanianiu wody kapilarnej, która podczas zamarzania rozsada kamień. Skutki gwałtownych zmian temperatur, wielokrotne cykle zamarzania i odmarzania, a także duże amplitudy temperatur, w których woda nie bierze czynnego udziału, są szczególnie widoczne na południowych fasadach obiektów [5, 30, 80].

- minerały ilaste

Ich rozwinięta powierzchnia właściwa sprzyja zatrzymywaniu wody adhezyjnej.

- krzemionka opalowa

Struktura sieciowa krzemionki opalowej posiada wolne przestrzenie, w które wnika woda.

- zanieczyszczenie atmosfery tlenkami azotu i tlenkami siarki.

Według B. Penkali i E. Bralewskiej [76] częstą przyczyną złego stanu zachowania kamiennych obiektów zabytkowych Kazimierza Dolnego było zastosowanie do ich budowy kamienia bez uprzedniego sortowania na poszczególne odmiany występujące w złożu. Często więc używany był

kamień o złych parametrach, zawierający w swym składzie duży procent minerałów ilastych.

– woda

Istotnym problemem konserwatorskim i technologicznym jest fakt, że obiekty wystawione są na działanie czynników atmosferycznych w postaci wody. Woda jest przyczyną postępującej wciąż dezintegracji zabytkowych obiektów z opoki wapnistej Kazimierza Dolnego i okolic, która przez wiele lat rozpuszcza i wymywa, składniki mineralne nieodpornego na nią wapienia. Bardzo niekorzystną cechą opoki wapnistej jest porowata struktura, która przekłada się na jej niską odporność na działanie wody. W praktyce wyrażone jest to przede wszystkim niską mrozoodpornością oraz dużą nasiąkliwością. Należy podkreślić, iż wytrzymałość na ściskanie opok mokrych spada nawet o 50% [54]. Przyczyną zmniejszenia wytrzymałości jest osłabienie połączeń pomiędzy kryształami siatki strukturalnej kamienia [49]. Opoki porowate charakteryzują się dość dobrymi parametrami termicznymi, współczynnik przewodności cieplnej λ w warunkach średnio wilgotnych wynosi około 0,92 W/mK [94], którego wartość drastycznie rośnie w momencie kontaktu z wodą. Niefachowe wykonanie lub po prostu brak izolacji przeciwwilgociowej dokonują dodatkowego spustoszenia na zabytkowych murach z opoki.

Dlatego profilaktyka konserwatorska powinna dążyć do izolacji obiektów z opoki od wpływów wilgoci.

– zasolenie

Nieodporny na wodę i mróz kamień ulega przyspieszonej destrukcji zwłaszcza, gdy znajdują się w nim sole rozpuszczalne w wodzie, które dodatkowo potęgują procesy jego niszczenia. Ich źródła upatrywać trzeba m.in.: w glebie, w zanieczyszczonym powietrzu atmosferycznym.

W związku z bliskim sąsiedztwem Zakładów Azotowych w Puławach powietrze atmosferyczne skażone było związkami azotu i siarki, które rozpuszczając się w wodzie opadowej powodowało lasowanie się powierzchni murów [13, 75].

– korozja biologiczna

Źródłem zniszczeń oraz wątpliwym efektem estetycznym na elewacjach jest obecność drobnoustrojów. Zarówno glony, porosty, jak i grzyby przyczyniają się do powstawania kwasów organicznych rozpuszczających składniki podłoża, zwiększają się średnice kapilar i porowatość [23], co w konsekwencji prowadzi do obniżenia mrozoodporności opoki.

3.6. Badania opoki

Autorka monografii jako inicjator i współautor cyklu artykułów *Na ratunek zabytkom* w czasopiśmie ogólnopolskim [4, 6, 17, 113], przedstawiła charakterystykę opoki oraz stan zachowania kamiennych obiektów zabytkowych Kazimierza i okolic.

Autorka wykonała wraz z zespołem prof. Sobczuka z Wydziału Ochrony Środowiska Politechniki Lubelskiej serię badań parametrów wilgotnościowych opoki wapnistej przy wykorzystaniu technik reflektometrycznych (Time Domain Reflektometry) [111, 112, 113].

Podstawowym parametrem wyznaczanym przy pomocy techniki TDR jest stała dielektryczna (przenikalność elektryczna). W przeciwieństwie do większości współcześnie stosowanych metod – technologia TDR nie wymaga kalibracji grawimetrycznej indywidualnie dla każdego materiału, posiada stosunkowo niską wrażliwość na zasolenie ośrodka. Jeśli znana jest wartość względnej stałej dielektrycznej ośrodka, można określić zawartość wody w takim układzie. Do najpopularniejszych metod empirycznych zaliczamy formuły zaproponowane przez G. C. Topp'a [116] oraz M. A. Malickiego [66], które wiążą stałą dielektryczną z zawartością wody w ośrodku.

W realizowanych badaniach do ustalenia wartości wilgotności materiału wykorzystano pół-empiryczną formułę Malickiego [66], która poza stałą dielektryczną uwzględnia również gęstość materiału w stanie suchym, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie większej precyzji wyników:

$$\theta = \frac{(\epsilon^{0.5} - 0.819 - 0.168\rho - 0.159\rho^2)}{7.17 + 1.18\rho}, \quad (3-1)$$

gdzie:

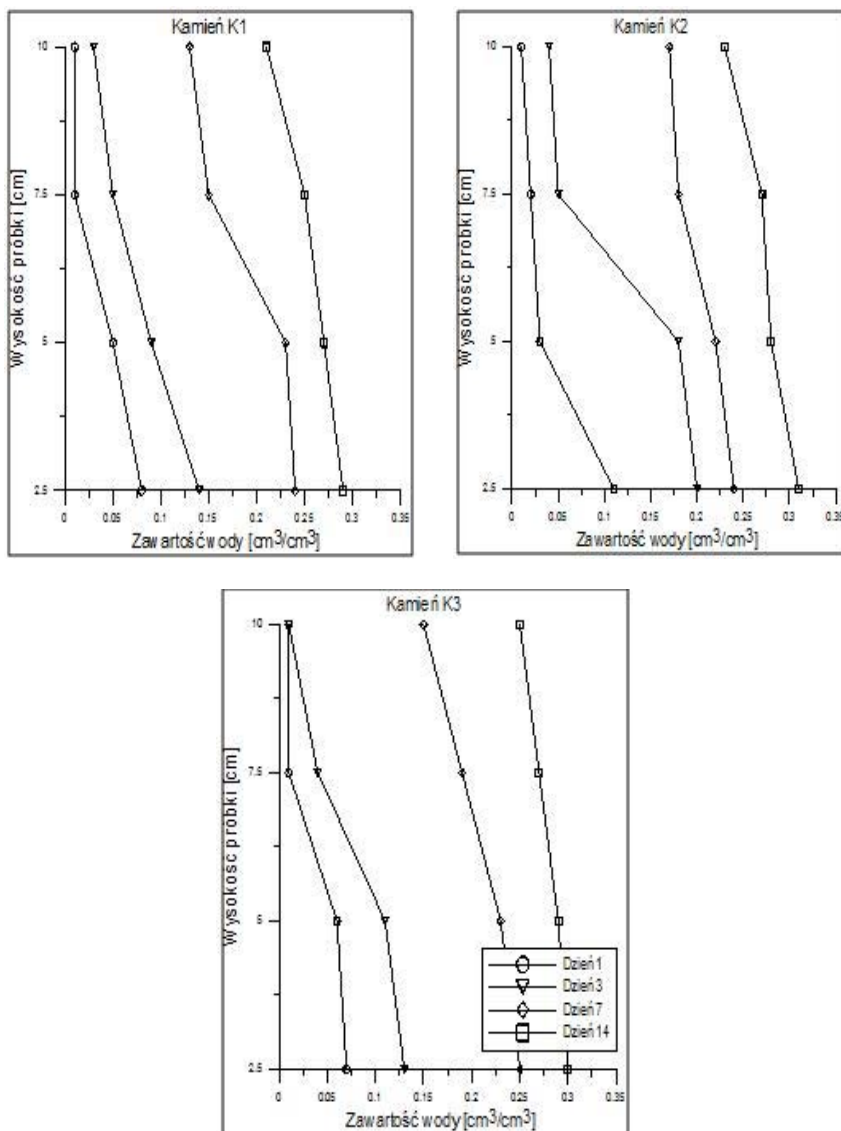
ρ jest gęstością pozorną materiału w stanie suchym [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$].

W celu zbadania właściwości kapilarnych opoki wapnistej zastosowano miernik TDR produkcji polskiej firmy Easy Test. Do pomiarów wykorzystano sondy laboratoryjne LP/ms, które wprowadzono w porowatą strukturę opoki poprzez nawiercanie. W celu zapewnienia maksymalnej szczelności układu sonda – opoka zastosowano żel przewodzący.

Analizy wykonano dla trzech różnych opok: z kamieniołomu w Kazimierzu Dolnym, z XVI-wiecznych murów Zamku w Janowcu – południowego i północnego. Na podstawie pomiarów wilgotnościowych metodą TDR wykonano wykresy przedstawiające profile wilgotnościowe w badanych próbkach dla czterech okresów badawczych – 1, 3, 7, 14 dni. Wykresy (rys.3.1) przedstawiają ilość wody w masie próbki w zależności od jej wysokości.

Analiza przebiegu profili wilgotnościowych opoki uzyskanych metodą TDR wskazuje, że skorodowany kamień z elewacji południowej posiada

największą zdolność do podciągania kapilarnego wody. Już w pierwszym dniu badania można zaobserwować większą wrażliwość tego kamienia na działanie wody. Kamień skorodowany podciąga przez swoją powierzchnię o około 24% więcej wody, niż kamień z kamieniołomu [113].



Rys. 3.1. Profile wilgotnościowe dla opoki wapnistej [112]

3.7. Właściwości pęczniące minerałów ilastych

Występowanie minerałów ilastych w składzie mineralnym opoki ma istotne znaczenie dla przebiegu reakcji i efektu końcowego hydrofobizacji, co wykazały badania.

Specyficzną grupę minerałów ilastych stanowią montmorillonity (smektyty), które charakteryzuje się [9] najsilniejszą zdolnością pęcznienia, gdyż są szczególnie podatne na przenikanie warstw utworzonych przez drobiny wody między pakiety montmorillonitu. Opoka wapnista zawiera również glaukonit, który posiada niewielką liczbę pakietów pęczniących w strukturze [105].

Ponieważ wpływ minerałów ilastych na stan zachowania kamiennych obiektów zabytkowych jest bardzo istotny i często sygnalizowany w literaturze tematu, warto wyjaśnić na czym polega ich oddziaływanie.

Jak podaje Stoch [110], słabe pole elektrostatyczne pakietu smektytów powoduje, że kationy międzypakietowe są słabo związane ze strukturą oraz słabe są same wiązania między pakietami [110]. Dlatego kationy międzypakietowe mogą być łatwo usuwane i wymieniane na inne, zwłaszcza w środowisku wodnym. Woda również może dostawać się między same pakiety. Liczba monomolekularnych warstw wody między pakietami zależy między innymi od wilgotności otoczenia, natomiast od liczby tych warstw zależy odległość między pakietami. Dochodzi wówczas do pęcznienia wewnątrzkryształicznego. Minerały ilaste niepęczniące pokrywają się warstwą adsorpcyjną wody tylko na powierzchniach zewnętrznych i znacznie zwiększają swoją objętość. Kiedy roztwór pokryje powierzchnie blaszek i wypełni przestrzenie międzypakietowe, wtedy zapełnia pory i kapilary kamienia. Proces ten jest odwracalny, ponieważ wysychanie kamienia równoważne jest ze zmniejszaniem odległości pomiędzy pakietami [72, 92].

Pęcznienie może powodować nie tylko woda, ale również ciecze organiczne [110]. Zjawisko to jest bardzo istotne w aspekcie badań nad hydrofobizacją opoki. Minerały ilaste mogą sorbować niektóre kationy i aniony oraz wymieniać je na inne kationy lub aniony.

Mechanizm adsorpcji cząsteczek związków organicznych (w tym hydrofobowych) na minerałach ilastych oraz ich wiązania z powierzchnią minerałów ilastych zależy od budowy związków organicznych oraz od rodzaju i liczby grup funkcyjnych. Organiczne związki anionotwórcze mogą być adsorbowane na dodatnio naładowanych krawędziach blaszek minerałów ilastych, co zaobserwowano na montmorillonicie [44]. Jednak niektórzy naukowcy uzyskali zupełnie odmienne wyniki i twierdzą, że adsorpcja związków anionoczących na minerałach ilastych nie zachodzi [102].

Pojemność sorpcji kationów minerałów ilastych wynosi od 3 – 15 mwał/100 g dla kaolinitu do 100 – 150 mwał/100 g dla montmorillonitu

[110]. Właściwości sorpcyjne zależą od porowatości i średnicy porów minerałów ilastych. Kaolinit zawiera makropory i pory przejściowe i adsorbuje tylko na powierzchniach zewnętrznych blaszek. Natomiast montmorillonit posiada silne właściwości sorpcyjne.

Powierzchnia minerałów ilastych ma własności utleniające, dlatego niektóre związki organiczne adsorbując na powierzchni minerałów ilastych zmieniają ich barwę [110]. Istotną cechą minerałów ilastych, z punktu widzenia hydrofobizacji, jest zdolność katalizowania polimeryzacji związków organicznych. Połączenia kompleksowe minerałów ilastych i związków organicznych są od dawna wykorzystywane w różnych technologiach (np. jako katalizatory do krakingu ropy naftowej, składniki utwardzaczy żywic epoksydowych, dodatki uszlachetniające do farb) i są przedmiotem wielu patentów.

Do określenia budowy kompleksów minerałów ilastych i substancji organicznych potrzeba specjalistycznych analiz rentgenograficznych, spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni, termograwimetrycznych pomiarów adsorpcji, pomiarów współczynników załamania światła itd. [110].

4. HYDROFOBIZACJA - PRZEGLĄD METOD I ŚRODKÓW HYDROFOBIZUJĄCYCH STOSOWANYCH W OBIEKTACH ZABYTKOWYCH

4.1. Hydrofobizacja

Hydrofobizacja – (z greckiego) hydro – woda, phóbos – strach.

Szerokie badania nad hydrofobizacją murów zabytkowych przeprowadzane są od lat na UMK w Toruniu oraz w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie, w ITB w Warszawie.

Nie tylko w Europie, ale na świecie stosowanie preparatów krzemooorganicznych do hydrofobizacji jest bardzo popularne np. emulsje silikonowe były zastosowane do konserwacji Kapitolu w Waszyngtonie, Katedry Michała Archanioła na Kremlu w Moskwie [34, 61, 62]. Są one wykorzystywane od ponad 40 lat jako bariera dla wilgoci w materiałach budowlanych [47].

Hydrofobizację wykonuje się przede wszystkim na obiektach znajdujących się na terenach silnie uprzemysłowionych, gdzie występuje w atmosferze duże stężenie toksycznych gazów i zanieczyszczeń [19,83].

Obecnie bardzo rozpowszechnione są preparaty krzemooorganiczne – silikony produkowane między innymi przez Silikony Polskie w Nowej Sarzynie, Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie, firmy Remmers, Schomburg, Wacker – Chemie, Henkel, Sto, Atlas, czeską Imestę i wiele innych.

Impregnacja polega na nasączeniu impregnatem powierzchni materiału nie powodując przy tym zmian ukształtowania tej powierzchni. Celem impregnacji jest hydrofobizacja, czyli odpychanie wody [19, 115].

Hydrofobizacja stosowana jest do ochrony przed zawilgoceniem obiektów budowlanych narażonych na okresowe oddziaływanie wody pochodzącej z opadów atmosferycznych, deszczu, śniegu. Nie zabezpiecza obiektów przed wodą działającą pod ciśnieniem hydrostatycznym np. napierającą wodą gruntową, czy gromadzącą się na płaszczyznach poziomych jak korona murów, gzymsy, tarasy. Hydrofobizacja nie stanowi blokady dla dyfuzji pary wodnej, która może kondensować wewnątrz materiału [6, 12, 63, 83, 96, 115].

Hydrofobizacja stosowana jest również jako zabezpieczenie muru przed wietrzeniem [12, 75]. Jej celem jest wówczas utrzymanie stabilności spoiwa w materiałach i zachowanie zwięzłości strukturalnej [12].

Należy spełnić następujące postulaty, aby hydrofobizacja przyniosła pożądane efekty i nie spowodowała przyspieszonej destrukcji murów:

- odizolowanie obiektu od wody gruntowej poprzez wykonanie izolacji poziomej

- zabezpieczenie obiektu przed ciśnieniem hydrostatycznym wody np. poprzez wykonanie zadaszenia, obróbkę blacharskich czy izolacji pionowej ścian fundamentowych
- odsolenie i wyczyszczenie materiału przewidzianego do hydrofobizacji
- przeprowadzenie badań wstępnych hydrofobizacji, które są podstawą do wykonania konserwacji obiektu
- wysuszenie lub zapewnienie optymalnej, dopuszczalnej wilgotności podłoża.

Zabiegi impregnujące, hydrofobizujące powinny być dokładnie przygotowane, a kamień pozbawiony patyny, zasolenia oraz powinien być względnie suchy [83].

Główne kryteria, które mogą być zastosowane do oceny przydatności technicznej środków do impregnacji kamienia to [101]:

- zachowanie estetyki powierzchni naturalnego kamienia
- skuteczność i trwałość ochrony
- łatwość stosowania
- spełnienie wymagań ekologicznych.

W normalnych warunkach klimatycznych woda jest wchłaniana na wewnętrznej powierzchni porów kapilarnych, tworząc [3, 71, 93] warstwę o grubości około 0,4 do 1 nm. W związku z tym, nie dochodzi do interfazy ciecz – ciało stałe, czyli silan – powierzchnia materiału [109], a w układach porów powstaje powierzchnia styku ciecz – ciecz (silan – woda). Silan przenika powierzchnie materiału dzięki zasysaniu kapilarnemu, za które odpowiedzialne jest napięcie powierzchniowe. Jednak po kilku godzinach silan ulega hydrolizie podczas tworzenia się wodorozpuszczalnych silanoli i np. etanolu, który przemieszcza się do warstwy wody. Powoduje to spadek [35, 109] napięcia międzyfazowego σ_{sw} . Dlatego współczynnik wchłaniania silanów zależy od ich reaktywności chemicznej.

Środki te tworzą na powierzchni kamieni nieporowatych i wewnątrz struktury kamieni porowatych bezbarwne, nie klejące się, o dobrej przyczepności i odporności na starzenie powłoki. Cienka hydrofobowa powłoka, powinna delikatnie pokrywać ścianki kapilar, a nie wypełniać całą objętość porów [23, 33, 63]. Wówczas hydrofobizacja nie zmienia istotnie paroprzepuszczalności kamienia.

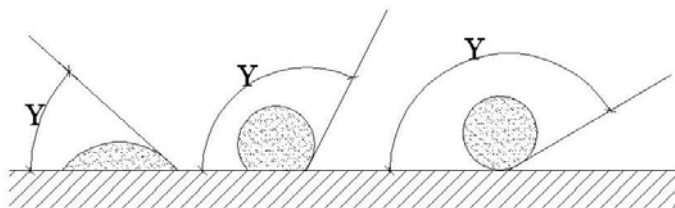
Materiał impregnowany ma możliwość „oddychania”, czyli nie zakłócony jest dwukierunkowy ruch gazów i pary [83].

W wyniku hydrofobizacji powierzchnia kamienia staje się niewrażliwa na działanie wody, niezwilżalna. Za zjawisko zwilżania materiału odpowiada między innymi napięcie powierzchniowe cieczy [42, 78], które jest wielkością charakterystyczną dla określonej cieczy i zależy od temperatury. Istotą hydrofobizacji jest zwiększanie granicznego napięcia powierzchniowego pomiędzy wodą, a materiałem impregnowanym. Graniczne napięcie powierzchniowe jest w przybliżeniu równe różnicy napięć powierzchniowych

stykających się substancji. Im mniejsza ta różnica, to materiał jest bardziej zwilżalny. Napięcie powierzchniowe maleje wraz z podwyższeniem temperatury.

Materiały krzemianowe np. cegła, tynki i inne są bardzo dobrze zwilżalne przez wodę, gdyż napięcie powierzchniowe wody wynosi około 72 mN/m, natomiast krzemianów 73 – 74 mN/m. W związku z tym wartość graniczna napięć powierzchniowych wynosi 1 – 2 mN/m. W wyniku hydrofobizacji związkami krzemoorganicznymi kapilary kamienia zostają pokryte warstwą żywicy silikonowej, co powoduje spadek napięcia powierzchniowego do wartości 20 – 22 mN/m. Napięcie graniczne wynosi wówczas 51 – 54 mN/m [98]. Powierzchnia kamienia staje się niezwilżalna, kąt zwilżania kropli wody wzrasta do około 105°.

Skrajny kąt zwilżania (rys. 4.1) występuje między powierzchnią materiału, czyli ciała stałego, a styczną do powierzchni cieczy poprowadzoną przez punkt styku. Wraz ze wzrostem kąta zwilżania kropli wody hydrofobowość powierzchni rośnie. Materiały, na których kropla wody tworzy kąt większy od 90° są uznawane za hydrofobowe. Jeśli kąt jest mniejszy od 90°, materiały te są hydrofilne [23, 25].



Rys. 4.1. Skrajny kąt zwilżania kropli wody

Na skuteczność hydrofobizacji wpływa wiele czynników, które należałoby przeanalizować.

Za jakość powłok hydrofobowych odpowiada szereg czynników [11]: skład chemiczny, struktura i nasiąkliwość podłoża, jego wilgotność, stopień zanieczyszczenia powierzchni, technika i ilość wprowadzenia preparatu, jego właściwości, stężenie, lepkość, a także rodzaj rozpuszczalnika.

Należy podkreślić, że nie wolno hydrofobizować zasolonego podłoża o czym szeroko piszą autorzy prac [23, 25, 63, 67, 101, 115] chociaż przeciwne opinie daje się słyszeć od przedstawicieli firm produkujących silikony.

Hydrofobizacja zasolonych podłoży powoduje przesunięcie strefy krystalizacji soli w głąb kamienia, a konsekwencją tego jest łuszczenie i odpadanie warstw powierzchniowych kamienia [25, 115]. Jednak powszechną praktyką jest hydrofobizacja zasolonego kamienia, gdyż odsolenie grubego muru jest wręcz niemożliwe.

Stopień polimeryzacji silanów determinuje reakcja hydrolizy. Stopień hydrolizy zależy od kilku czynników [48], takich jak:

- wartość pH – Hydrolizę katalizują zasady. Najniższy stopień jest przy wartości około 7 pH. Literatura przedmiotu [74] podaje, że każdy wzrost wartości pH o 1 jednostkę pH w stronę bardziej zasadową wywołuje dziesięciokrotne przyspieszenie stopnia hydrolizy.
- struktura grup RO⁻ – Duże grupy RO⁻ ulegają hydrolizie wolniej, niż małe grupy. Stopień hydrolizy grup CH₃O jest około 5 razy wyższy w porównaniu z grupami C₂H₅O.
- struktura grup alkilowych – Struktura grup alkilowych silanów wpływa istotnie na ich reaktywność. Wraz ze wzrostem liczby atomów węgla C stopień hydrolizy spada [157].

W molekułach rozgałęzionych silikony tworzą przestrzenną przeszkodę, co powoduje spadek reaktywności. Literatura niemiecka podaje [74], że stopień hydrolizy silanów nie tylko zależy od struktury chemicznej, ale także od interakcji pomiędzy makromolekułami powstającymi w roztworze w porach, a składnikami mineralnymi podłoża.

Cechy powłok zależą przede wszystkim od średniego stosunku rodnika do krzemu R/Si oraz od rodzaju podstawnika związanego z Si wiązaniem Si – C, który nie ulega hydrolizie. Natomiast grupy hydrolizujące mają znaczenie podrzędne. Własności hydrofobowe powłok polimerowych zależą od stopnia usieciowienia polimerów. Im wyższy stopień usieciowienia, bardziej rozbudowany związek, tym hydrofobizacja skuteczniejsza.

Z analizy literatury wynika, że preparaty hydrofobowe o rozpuszczalnikach węglowodorowych w większym stopniu zabezpieczają materiały budowlane przed wpływami wilgoci, niż preparaty wodorozcieńczalne [63, 70, 107, 108]. Wynika to między innymi z większego kąta zwilżania powłoki z rozpuszczalnikiem organicznym.

Obecnie producenci chemii budowlanej stanęli przed koniecznością ochrony środowiska naturalnego [74] oraz zmianą przepisów zobowiązującą do ograniczenia emisji lotnych rozpuszczalników organicznych. Przepisy prawne skłoniły koncerny chemiczne do rozwoju i produkcji wodnych emulsji impregnujących. W wielu przypadkach nowoczesne emulsje o niskiej zawartości VOC są równie skuteczne jak produkty o rozpuszczalnikach organicznych [47]. Wodne emulsje silanów stanowią zawiesiny złożone z dwóch nierozpuszczalnych cieczy. Silan miesza się z wodą i emulgatorem. Podczas mieszania rozpraszana jest faza silanu, powstaje kropla silanu o średnicy od 1 do 100 mikronów. Emulgator natomiast służy do przyspieszenia powstawania kropli i stabilizacji emulsji [16]. Zagraniczne praktyczne doświadczenia i eksperymenty laboratoryjne [16, 77] wskazują, że głębokość penetracji wodnych emulsji nie przekracza 0,5 – 1 mm, co nie zawsze zgodnie jest z wynikami badań innych naukowców [24, 27, 28, 63, 107].

Najbardziej odpowiednie są preparaty hydrofobowe o dobrych właściwościach penetracyjnych w głąb kamienia [8, 57, 63, 83, 101] oraz nie powodujące uszczelnienia powierzchni. Struktura porów ma istotny wpływ na skuteczność hydrofobizacji materiałów budowlanych, ponieważ od niej zależy zdolność cieczy i gazów do penetracji w głąb oraz przepływ cieczy w strukturze. Kinetyka tych czynników zależy od lepkości i wymiarów cząsteczek cieczy w stosunku do wymiarów porów [73].

Wodoodporna impregnacja jest tylko wtedy skuteczna, gdy zostanie osiągnięta krytyczna głębokość penetracji [36], a powierzchnia przyjmie odpowiednią ilość impregnatu.

Penetracja zależy od kilku czynników, takich jak [36]:

- czas trwania kontaktu między silanem a powierzchnią materiału
- chemiczna reaktywność użytych silanów
- rodzaj rozpuszczalnika
- lepkość roztworu.

W zależności od głębokości penetracji preparatów w głąb podłoża można mówić o hydrofobizacji powierzchniowej lub strukturalnej. Jednakże w przypadku grubych, zabytkowych murów zwłaszcza w przyziemiu bardziej praktyczna, ze względu na sposób wykonania i rachunek ekonomiczny, jest hydrofobizacja powierzchniowa, bądź w warstwie przypowierzchniowej (jej głębokość w murze wynosi około 0,5 – 1 cm, więc nie jest to hydrofobizacja strukturalna o głębokości 3 – 5 cm). Hydrofobizacja strukturalna z pozytywnym skutkiem stosowana jest powszechnie w konserwacji detali architektonicznych, rzeźb.

Lepkość oraz ciśnienie kapilarne cieczy zależą od: rodzaju żywicy, rodzaju rozpuszczalnika, średniej masy cząsteczkowej żywicy, stężenia roztworu, temperatury [2, 14, 18, 121]. W przypadku wszystkich polimerów lepkość roztworów rośnie [18] wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej w sposób wykładniczy. Wpływ rodzaju polimeru i rodzaju rozpuszczalnika wynika stąd, że o lepkości decyduje siła oddziaływań polimer – rozpuszczalnik.

Wśród środków hydrofobowych o wysokiej lepkości można zaliczyć kremy, żele, pasty.

Badania naukowe [109] wykazały, że wchłanianie organicznych substancji chemicznych można opisać jako stosunek pierwiastka kwadratowego czasu:

$$x = \sqrt{\frac{\sigma_i \cdot r_{eff}}{2 \cdot \eta_i}} \cdot \sqrt{t}, \quad (3-2)$$

gdzie:

σ_i – napięcie powierzchniowe cieczy [mN/m],

r_{eff} – efektywny promień pora [m],

η_i – lepkość dynamiczna cieczy [mPa], t – czas trwania kontaktu [s].

Istotnym parametrem gwarantującym skuteczność hydrofobizacji jest przyczepność powłok do podłoża. Wraz ze wzrostem przyczepności impregnatu do podłoża, spada ryzyko popełnienia błędów w doborze materiału [19]. W wyniku penetracji wody i korozji mrozowej możliwe jest rozwarstwienie na styku podłoża i powłoki. Dlatego należy unikać warunków sprzyjających dyfuzji pary wodnej, gromadzeniu się wody pod powłoką [70].

Czynnikiem decydującym o dobrej przyczepności powłok silikonowych do podłoża jest poziom zawilgocenia podłoża. Nadmiar wilgoci w podłożu blokuje pory i uniemożliwia wnikanie preparatów [19]. Wymusza to stosowanie zabiegów hydrofobizujących tylko na podłożach suchych lub o dopuszczalnej wilgotności. Jednakże z analizy literatury jednoznacznie nie wynika, jaka powinna być zalecana wilgotność podłoża. Zdania są podzielone, niektórzy autorzy [23, 63, 83, 115] rekomendują wyłącznie podłoża suche, ale uzyskanie takich warunków na murze jest w praktyce niemożliwe. Inni [19] podają 4% jako górną granicę wilgotności podłoża.

Wraz z upływem czasu adhezja ulega starzeniu zwłaszcza pod wpływem zmian temperaturowych, krystalizacji soli i innych czynników korozyjnych. Proces utraty hydrofobowości powłoki zależy od dawki promieniowania pochłoniętej przez powłokę.

Szczegółowe badania zmian kąta zwilżania powierzchni podczas długotrwałego naświetlania promieniami UV wykonano w Katedrze Fizyki Materiałów Budowlanych Politechniki Opolskiej [60]. Przebieg zmian był typowy dla mechanizmu destrukcji jakim jest nasłonecznienie. Na początku naświetlania zaobserwowano bardzo intensywny spadek kąta zwilżania, po czym spadek ten przybierał ustalony przebieg. Dzieje się tak dlatego, że wierzchnia warstwa uszkodzona przez nasłonecznienie stanowi pewną osłonę przed dalszą destrukcją spowodowaną insolacją.

Utrata zdolności ochronnych może nastąpić w zależności od warunków ciepłno – wilgotnościowych np. podczas silnych wiatrów preparaty mogą ulec odparowaniu. Wiatr powoduje również rozluźnienie i łuszczenie się warstw powierzchniowych muru wraz z powłoką hydrofobową. Zjawiska te zachodzą szybciej, im częstsze są zmiany temperatury i wilgoci na murze.

W literaturze światowej i krajowej wielokrotnie podejmowano temat niedostatecznej hydrofobizacji wapieni [24, 45, 63, 106, 120] oraz piaskowców o lepszemu wapienistym i ilastym. Minerale ilaste mogą wpływać na przebieg hydrofobizacji, jednak dotychczas nie było przeprowadzonych szczegółowych badań na ten temat.

Niektórzy uważają [37], że zachodzi zjawisko hydrolizy związków organicznych na powierzchni minerałów ilastych i ich adsorpcja fizyczna, ale jednoznaczne określenie charakteru wiązań drobin organicznych z podłożem jest skomplikowane [7].

Według G. F. Walkera [118] i K. Smulikowskiego [105] podczas wymiany kationów nieorganicznych na alkiloamonowe w większości przypadków spada zdolność do pęcznienia montmorillonitu, gdyż duże jony alkiloamonowe o własnościach hydrofobowych pokrywają większą część powierzchni pakietów powodując jej niezwilżalność. Pęcznienie minerałów ilastych jest w dużym stopniu ograniczone przez jony n-alkilo-dwuamonowe o parzystej liczbie atomów węgla w łańcuchu. Przyjmują one pozycję prostopadłą w stosunku do pakietów, wówczas wodór z grupy amonowej wchodzi w wiązania z tlenami z obu pakietów, powodując ograniczenie możliwości rozsuwania się pakietów (pęcznienia).

Jak podaje L. Stoch [110] inne związki organiczne zakończone grupami $-OH$ lub $-COOH$ przypuszczalnie mogą zachowywać się podobnie, gdyż również układają się poprzecznie w stosunku do płaszczyzn pakietów minerałów ilastych.

Należy podkreślić, że skuteczność hydrofobizacji, która określona jest w warunkach laboratoryjnych, dosyć często różni się od skuteczności na murze rzeczywistym, co wykazały badania hydrofobizacji *in situ* np. fasady [70] Zamku w Monachium z piaskowca. Dlatego wskazane byłyby badania efektywności hydrofobizacji przeprowadzone w warunkach polowych np. przy pomocy rurki Karsten'a.

Trwałość hydrofobizacji [47, 22, 69, 115] jest dosyć niewielka i ocenia się ją na około 10 lat. Badania *in situ* przeprowadzone przez naukowców w 1990 roku [58] na obiektach zabytkowych Krakowa, Olsztyna, Słupska, Szczecina, Warszawy i Zamościa wykazały dobry stan zachowania powierzchni zabezpieczanych środkami krzemoorganicznymi w okresie eksploatacji od 10 do 21 lat. Lepszy efekt hydrofobowy zaobserwowano na materiałach krzemianowych, a gorszy na materiałach ze spoiwem wapiennym. Natomiast zagraniczne badania doświadczalne [39, 74] wskazują, że minimalny okres użytkowania impregnacji wodoodpornej betonów wynosi do trzech lat.

Dlatego zabiegi hydrofobizacji należy powtarzać po okresie upływu trwałości [12, 19, 74, 83]. Jak twierdzi prof. W. Domasłowski [22] podczas hydrofobizacji stosuje się roztwory rozcieńczone, zatem czynność tę można wykonywać wielokrotnie, przy czym jest ona nieszkodliwa, gdyż w wypadku rozkładu preparatu produktem ostatecznym jest krzemionka.

4.2. Środki hydrofobowe stosowane w obiektach zabytkowych

4.2.1. Środki hydrofobowe stosowane w przeszłości

W profilaktyce konserwatorskiej dotychczas stosowano następujące środki hydrofobowe: mydła, woski, organiczne żywice sztuczne, związki krzemo-organiczne.

Ze względu na małą odporność na zabrudzenie i zniszczenia mechaniczne oraz na ściemnianie podłoża nie zaleca się stosować mydeł do konserwacji zabytkowych obiektów.

Jak podaje W. Domaśłowski [23] woski znalazły szerokie zastosowanie w konserwacji materiałów nieporowatych, jak marmury, alabastry. Nie zaleca się ich do zabezpieczania podłoży porowatych, jak wapienie lekkie. Pomimo dobrej hydrofobowości ulegają szybkiemu zniszczeniu mechanicznemu i ściemnieniu.

W pracach konserwatorskich stosowano [18, 23] żywice sztuczne między innymi: poliocetan winylu, polimetakrylany, poliwinylacetale i inne.

Nie znalazły szerokiego zastosowania w hydrofobizacji obiektów zabytkowych, gdyż tworzące się powłoki charakteryzują się dużą nasiąkliwością, pęcznieniem, pękaniem, zmętnieniem. Powłoki te po spęcznieniu nie wykazują też przyczepności do podłoża.

4.2.2. Związki krzemoorganiczne

Wieloletnie badania nad właściwościami stosowanych w profilaktyce konserwatorskiej związków hydrofobowych wykazały, że najlepsze rezultaty uzyskano w przypadku związków krzemoorganicznych [24, 28, 34, 47, 63].

Do hydrofobizacji kamieni porowatych zaleca się wyłącznie związki krzemoorganiczne [23].

Związki krzemoorganiczne można podzielić na dwie grupy [23, 63]:

- monomery – czyli związki zawierające w cząsteczce jeden atom krzemu (związki o wiązaniu Si – C).
- oligomery i polimery – związki zawierające dwa lub więcej atomów krzemu (związki o wiązaniu Si – Si oraz Si – O – Si czyli siloksany).

Ogólnie można powiedzieć, iż polikondensacja hydrolityczna to reakcja grup funkcyjnych monomerów, która przebiega z wydzieleniem makrocząsteczki – siloksanu w środowisku wodnym. Produktem ubocznym powyższej reakcji jest np. woda, amoniak, chlorowodór.

Po dodaniu pochodnych silanów do wody zachodzi reakcja hydrolizy, w wyniku której powstają silanole. Następnie zachodzi reakcja kondensacji, produktem finalnym jest siloksan.

Siloksany powstające w wyniku polikondensacji organoalkoksylanów, jak np. silikoniany sodu lub potasu służą do zabezpieczania materiałów budowlanych przed wodą.

Związki krzemooorganiczne powstają poprzez połączenie atomów krzemu i węgla Si – C, jednakże krzem jest głównym składnikiem związku. Podstawą budowy polimerów krzemooorganicznych nie są wiązania Si – Si, lecz wiązania siloksanowe Si – O – Si oraz wiązania krzemowęglowe Si – C – Si [63].

Silany, siloksany i żywice silikonowe między sobą nie różnią się działaniem, lecz budową i wielkością cząsteczki. Silany to związki monomerowe, siloksany – oligomerowe, żywice silikonowe polimerowe. Masa cząsteczkowa silanów wynosi około 178, siloksanów około 400 – 600, a polisiloksanów około 2000 – 3000 [115].

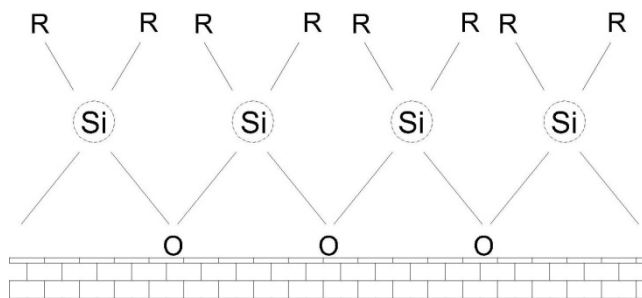
Wielkość cząsteczek związków krzemooorganicznych wpływa na głębokość i szybkość wnikania preparatów w głąb struktury materiałów budowlanych. Najmniejsze cząsteczki posiadają mikroemulsje silikonowe, większe – siloksany. Największe cząsteczki mają żywice silikonowe, które są około 100 razy większe od cząsteczek siloksanów [123]. Wielkości cząsteczek preparatów hydrofobowych zależą od stopnia polikondensacji [63].

O możliwości adsorpcji związku chemicznego decydują średnice porów oraz wielkość krytycznej cząsteczki [100].

Dla przykładu podano krytyczne średnice cząsteczek kilku związków:
 H_2O – 0,260 nm, C_4H_8 – 0,510 nm, C_6H_6 – 0,560 nm.

Średnice krytyczne niektórych związków np. wielkocząsteczkowych silikonianów mogą być zbyt duże, aby wniknąć w drobnoporowatą strukturę materiałów np. opoki.

Silikony są związkami pośrednimi pomiędzy nieorganicznymi krzemianami, a organicznymi węglowodorami. Silikony posiadają zdolność tworzenia trwałych sieci przestrzennych. Dzięki podobieństwu chemicznemu, po zetknięciu z powierzchnią mineralną substancja hydrofobowa tworzy trwałe i wytrzymałe wiązania z grupami silanolowymi obecnymi w hydrofilowych materiałach budowlanych [47]. W trakcie nanoszenia silikonów na powierzchnię materiału, wiążą one z mineralnym podłożem swoją częścią nieorganiczną Si – O – Si, co powoduje kierowanie na zewnątrz (rys. 4.2) niezwiłzalnych przez wodę grup organicznych R [47, 63, 96, 123]. Powoduje to, że jedna, cienka warstwa związku nadaje podłożu właściwości hydrofobowe.



Rys. 4.2. Zasada działania związków krzemooorganicznych [1, 15, 28]

W wyniku polikondensacji hydrolitycznej tworzą na ściankach porów materiału cienkie błony, powłoki o wysokich parametrach hydrofobowych. Przy czym są to powłoki trwałe, odporne na zmiany temperatur, światło, mikroorganizmy, wykazują dobrą przyczepność do podłoża. Charakteryzują się niską lepkością, niskim napięciem powierzchniowym dzięki czemu głęboko penetrują w strukturę porowatego materiału.

W praktyce konserwatorskiej do hydrofobizacji znalazły zastosowanie roztwory skondensowanych alkiloalkoksylsilanów. Ważne jest, aby ich lepkość była niska, wówczas będą łatwo penetrowały w głąb kamienia. Tworzą one trwałe, odporne na wodę powłoki o dobrej przyczepności do podłoża.

Od kilka lat popularne są preparaty w formie kremów. Krajowe i zagraniczne eksperymenty doświadczalne i badania w praktyce [31, 33, 40, 63, 126] potwierdziły skuteczność kremów.

Jak podaje J. W. Łukaszewicz kauczuki silikonowe znalazły zastosowanie w konserwacji piaskowców w postaci 2% roztworów kauczuku w benzynie lądowej. Natomiast do wapieni nie wolno ich stosować, gdyż powstający kwas octowy niszczy kalcyt [26, 63].

4.3. Metody hydrofobizacji

4.3.1. Hydrofobizacja powierzchniowa

Metoda ta polega [27, 28] na wprowadzeniu środka hydrofobowego tylko w strefę przypowierzchniową materiału. Głębokość penetracji wynosi maksymalnie kilka mm [99, 122].

Hydrofobizację powierzchniową można wykonywać przy użyciu pędzla ławkowca, poprzez kilkukrotne nanoszenie roztworu metodą „mokre na mokre”. W zależności od chłonności podłoża czynności powtarza się dwu – lub kilkukrotnie. Głębokość penetracji przy tej metodzie zależy od rodzaju podłoża i wynosi w przypadku kazimierskiej opoki < 1 mm.

Lepsze rezultaty można uzyskać poprzez natrysk niskociśnieniowym urządzeniem, agregatem ogrodniczym. Wskazane jest, aby nie dopuszczać do rozpylania substancji, gdyż środki te są toksyczne. Strumień powinien być ciągły. Substancję hydrofobową podaje się do momentu, aż podłoże przestanie wchłaniać preparat, a po powierzchni będzie ściekać strumień o długości około 50 cm. Głębokość wnikania preparatów jest większa niż w przypadku nanoszenia pędzlem. W zależności od podłoża można uzyskać różne głębokości hydrofobizacji. Wówczas hydrofobizacji ulega warstwa przypowierzchniowa materiału.

4.3.2. Hydrofobizacja strukturalna

Hydrofobizacja strukturalna [27, 28, 83] przeprowadzana jest w całej masie elementu lub w przypadku wielkogabarytowych elementów na głębokość 3 – 5 cm. Substancja hydrofobowa wnika w pory powierzchniowe, jak i w pory wewnętrzne, co powoduje iż obiekt posiada jednorodne cechy. Migracja wody wewnątrz kamienia jest utrudniona, a nieliczne sole w kamieniu nie powodują procesów niszczenia [28, 79].

W przypadku elementów małej architektury, rzeźb zastosowanie hydrofobizacji strukturalnej jest jak najbardziej możliwe, gdyż wykonuje się ją poprzez zanurzenie elementów w roztworach hydrofobowych, aż do całkowitego nasycenia. Nanoszenie preparatów pędzlem, czy poprzez natrysk nie przynosi oczekiwanych rezultatów.

W przypadku elementów o dużych gabarytach, a zwłaszcza murów, które w przyziemiu mogą mieć grubość nawet 2 m hydrofobizacja strukturalna jest bardzo trudna do wykonania.

Spotyka się liczne opinie [23, 27, 63, 82], że można przeprowadzić *in situ* strukturalną hydrofobizację, stosując metodę ciągłego przepływu roztworu oraz, że pozwala ona na całkowite nasycenie obiektu [23].

Najbardziej popularnym sposobem jest metoda ciągłego przepływu przez warstwę nośną – ligninę [83]. Głębokość wnikania powinna wynosić od 3 – 5 cm [79], gdyż całkowite nasycenie muru jest nieekonomiczne i wręcz niewykonalne. Głębokość wnikania można kontrolować poprzez zużycie roztworu na 1 m² powierzchni.

Uzyskanie pożądaných efektów hydrofobizacji strukturalnej wiąże się z poniesieniem wysokich nakładów finansowych, gdyż są to środki bardzo kosztowne, a zużycie preparatów w przypadku materiałów porowatych jest znaczne.

Metoda ciągłego przepływu najczęściej wykorzystywana przez konserwatorów, natomiast inżynierowie budownictwa, którzy mają do czynienia z obiektami wielkogabarytowymi, znacznie częściej wybierają impregnację powierzchniową.

Mając na względzie rachunek ekonomiczny i pracochłonność, do konserwacji murów, czy fasad budynków należałoby rekomendować hydrofobizację powierzchniową lub hydrofobizację warstwy przypowierzchniowej. Przy odpowiednim doborze preparatów na podstawie badań wstępnych skuteczności hydrofobizacji można uzyskać zadowalające wyniki.

5. Metodyka badań skuteczności hydrofobizacji

Badania nad możliwością wykorzystania produktów do hydrofobizacji materiałów budowlanych przeprowadzane są w Polsce od wielu lat w kilku ośrodkach. Wśród najważniejszych należy wymienić Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych w Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu, Instytut Techniki Budowlanej w Warszawie, Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie.

Należy zwrócić uwagę, że ośrodki badawcze preferują różniące się między sobą metody hydrofobizacji: powierzchniową i strukturalną. W związku tym należy liczyć się z odmienną metodyką badań np. istotne zjawiska wykluczające hydrofobizację strukturalną jak rozdział fazowy, czy migracja do powierzchni nie są uwzględniane w badaniach powierzchniowej hydrofobizacji.

Ocenę preparatów stosowanych do hydrofobizacji UMK w Toruniu przeprowadza z uwagi na zastosowanie ich do konserwacji rzeźb i małych detali architektonicznych. W związku z tym ich skuteczność musi być absolutna, woda nie powinna wnikać w zhydrofobizowany materiał. Taki rodzaj zabezpieczenia można uzyskać wyłącznie podczas hydrofobizacji strukturalnej, czyli wykonanej w całej objętości kamienia.

Natomiast zalecenia udzielania aprobat technicznych (ZUAT) wydane przez Instytut Techniki Budowlanej w Warszawie stawiają wymagania preparatom przeznaczonym do powierzchniowej hydrofobizacji kamieni budowlanych. Środki te mają na celu zabezpieczanie powierzchni całych elewacji kamiennych obiektów przed wodą opadową.

Zalecenia udzielania aprobat technicznych środkom do hydrofobizacji kamieni budowlanych zostały określone w ZUAT-15/VI.11-3/2003ITB wyd. I, Róża Krzywobłocka – Laurów: „*Preparaty do powierzchniowej hydrofobizacji wyrobów budowlanych. Część 3. Kamienie budowlane*” [55].

Środki hydrofobowe stosuje się w celu zmniejszenia zwilżalności powierzchni materiałów budowlanych. Wyszczegółono zatem szeroki zakres badań związanych z wpływem wody na powłoki hydrofobowe, a więc z nasiąkliwością, podciąganiem kapilarnym, absorpcją wody.

Stosowanie chemii budowlanej na obiektach zabytkowych nie może jednak powodować zmniejszenia paroprzepuszczalności, porowatości konserwowanego podłoża. W związku z tym, zarówno ITB stawia sztywne wymagania co do względnego współczynnika przepuszczalności pary wodnej, jak i UMK w Toruniu proponuje badania porowatości otwartej oraz podciągania kapilarnego benzyny lakowej przed i po impregnacji w celu wykazania, czy hydrofobizacja uszczelnia materiał.

Jednakże głównym czynnikiem mającym wpływ na efekt hydrofobizacji jest skład mineralogiczny i struktura materiału, jego porowatość, powierzchnia wewnętrzna porów, które to decydują o właściwościach tworzącego się żelu

polisiloksanowego. Dlatego tak ważne obok badań makroskopowych są badania mikroskopowe.

Jednym z istotnych parametrów z punktu widzenia trwałości hydrofobowych powłok jest nasiąkliwość powierzchniowa n_p [kg/m²]. Jest to bowiem nasiąkliwość materiału oznaczona poprzez podciąganie kapilarne, ale jako przenikanie wody od powierzchni próbki stykającej się z wodą, a nie przez zanurzenie próbki. Metodyka badania zbliżona jest do warunków występujących w rzeczywistości, gdyż w praktyce w podobny sposób dochodzi do kontaktu wody opadowej z murem.

Na właściwości żelu krzemionkowego zdecydowany wpływ ma skład mineralny kamienia, gdyż środki impregnujące mogą wchodzić w reakcje chemiczne ze związkami skałotwórczymi. Konsekwencją powyższego może być wysoki stopień zasolenia kamienia, co w efekcie końcowym prowadzi do destrukcji murów. Należałoby zatem dokonać dokładniejszego określenia składu mineralnego kamienia, składu chemicznego preparatów hydrofobowych oraz związków powstałych wewnątrz kamienia po hydrofobizacji.

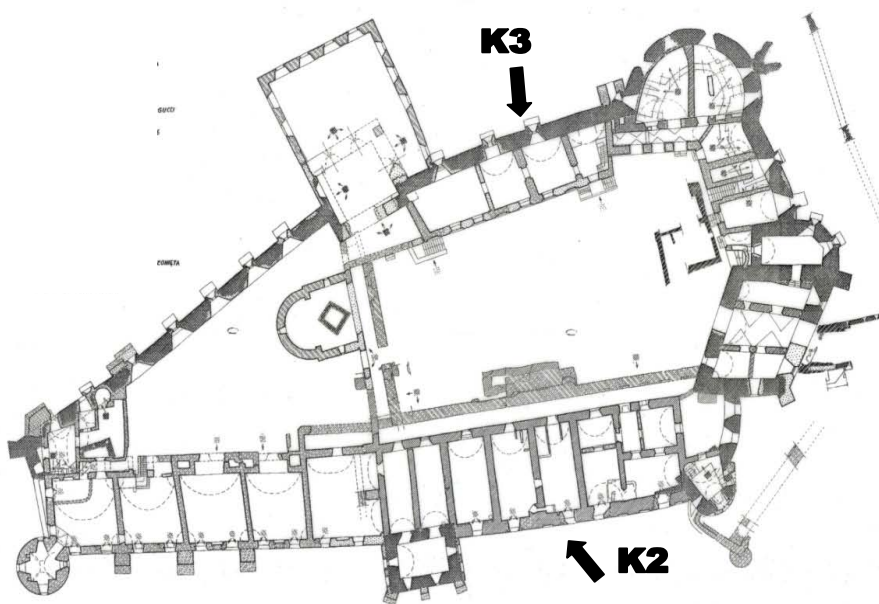
Charakter żelu krzemionkowego, jego rozłożenie w porach, jak również siatka spękań powłoki niewątpliwie wpływają na skuteczność hydrofobizacji. Cechy te dopiero uwiadcniają się w obrazach mikroskopii elektronowej SEM.

6. Badania hydrofobizacji opoki wapnistej

6.1. Pobór i przygotowanie próbek do badań

Przedmiotem hydrofobizacji jest opoka wapnista o różniących się parametrach, mających wpływ na efekt zabiegu np.: różniących się orientacją względem stron świata (różna insolacja), stopniem zawilgocenia i zasolenia, źródłem pochodzenia, wiekiem wbudowania (w przypadku kamienia z obiektu).

Po wstępnie przeprowadzonych wizjach lokalnych uznano, że Zamek w Janowcu będzie najbardziej reprezentatywnym obiektem.



Rys. 6.1. Rzut Zamku w Janowcu z zaznaczeniem miejsc pobrania próbek do badań [34]

Przedmiotem badań są (rys. 6.1):

- 1) opoka z kamieniołomu z Kazimierza Dolnego (K1);
- 2) opoka z muru wzniesionego w latach 1577 – 1587 przez Santi Guciego o orientacji południowej względem stron świata – wykazująca wysoki stopień zasolenia, ale przy dopuszczalnej wilgotności (K2) (rys. 4.1);
- 3) opoka (K2) – po zabiegach odsalających i wysuszających (K2o);
- 4) opoka z muru wzniesionego w latach 1508 – 1526 przez Mikołaja Firleja o orientacji północnej względem stron świata – wykazująca wysoki stopień zasolenia, ale przy dopuszczalnej wilgotności (K3);

5) opoka (K3) – po zabiegach odsalających i wysuszających (K3o).

Opokę wapnistą z kamieniołomu w Kazimierzu Dolnym pobrano zgodnie z PN-85/B-06720 [84]. Materiał skalny został pobrany bezpośrednio z nieeksploatowanego, odsłoniętego złoża zgodnie z punktem 2 w/w normy.

Opokę wapnistą K2 i K3 z murów Zamku pobrano wykonując odwierty przy pomocy wolnoobrotowej wiertarki udarowej z rdzeniem do poboru próbek o średnicy 50 ± 5 mm. Odwierty badawcze przeprowadzono na głębokość około 10–12 cm na wysokości muru od 40 do 80 cm nad poziomem gruntu.

W trakcie wykonywania odwiertów pobrano i szczelnie zabezpieczono pył wiertniczy, w celu laboratoryjnych pomiarów wilgotności i stopnia zasolenia murów.

Po oznaczeniu wilgotności kamieni, do badań przygotowano próbki w kształcie walców o średnicy 50 ± 5 mm i wysokości 50 ± 5 mm wg PN-EN 1925:2001 [89], PN-EN 1062-3:2000 [85], PN-EN 12371:2002 [134]. Podstawy próbek walcowych oszlifowano w celu uzyskania gładkich i równoległych powierzchni.

Ponieważ opoka wapnista (K2 i K3) z obiektu charakteryzowała się wysokim stopniem zasolenia, 2/3 próbek pochodzących z murów obiektu poddano kąpielom odsalającym w wodzie dejonizowanej. Kąpiele wodne wykonywano do momentu uzyskania przez kamień niskiego stopnia zasolenia według skali WTA 2–6–99–D [125], po czym próbki wysuszono do stałej masy w temperaturze 60°C (temperaturę obniżono ze 105°C ze względu na prawdopodobieństwo wystąpienia gipsu w kamieniu). Kamienie oznaczono odpowiednio symbolami K2o i K3o.

Kamienie (K1, K2, K3, K2o i K3o) były przechowywane przez 30 dni w warunkach laboratoryjnych w temperaturze pokojowej $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $60 \pm 5\%$.

Sezonowanie opoki miało na celu, uzyskanie przez próbki dopuszczalnej wilgotności rzędu 2–3%, charakterystycznej dla kamienia K1 z kamieniołomu. Przed badaniem efektywności hydrofobizacji próbki powinny być wysuszone do stałej masy według ZUAT – 15/VI.11 – 1(2, 3) [55, 56, 57].

W badaniach zdecydowano się na odstępstwo od powyższych zaleceń, aby stworzyć warunki brzegowe bliższe rzeczywistym, istniejącym na obiektach budowlanych. W praktyce niemożliwa jest hydrofobizacja murów suchych (o wilgotności 0 %), gdyż takie nie występują. Pominęto również badania na opoce o podwyższonej wilgotności i opoce mokrej (3–12%), ponieważ taki zakres wilgotności podłoża wyklucza stosowanie impregnacji hydrofobowej [18, 45, 123].

Następnie płaszczyznę boczną próbek (z wyjątkiem próbek przeznaczonych do badań mrozoodporności) pokryto modyfikowaną żywicą epoksydową z utwardzaczem, aby zabezpieczyć ją przed wymianą wody

z atmosferą. Górnej powierzchni próbki nie uszczelniono, gdyż według prof. Gawina w czasie nasączenia kamienia wodą (przy ciśnieniu atmosferycznym i w próżni) pęcherzyki powietrza mogłyby wytworzyć podciśnienie pod powłoką z żywicy epoksydowej.

Próbki pozostawiono do wyschnięcia na okres 24 godzin, po czym wykonano hydrofobizację. Preparat hydrofobowy nanosi się na podstawę badanej próbki walcowej, przy czym jest to powierzchnia o orientacji zewnętrznej w murze.

Przyjęto dwie metody hydrofobizacji:

a) hydrofobizacja powierzchniowa

Powierzchnię każdej próbki przeznaczoną do badań zaimpregnowano poprzez 5-cio krotne nałożenie pędzlem preparatu metodą „mokre na mokre”.

b) hydrofobizacja powierzchniowa wgłębna

Do nasycania próbek wybrano popularną i często stosowaną w praktyce przez konserwatorów metodę ciągłego przepływu impregnatu przez ligninę lub watę.

Próbki umieszczono na warstwie waty w kuwetach z odpowiednimi preparatami, zapewniając w ten sposób stały kontakt powierzchni próbek z roztworem. Próbki hydrofobizowano przez 40 i 80 minut. Preparaty wniknęły w materiał na drodze podciągania kapilarnego. Wyliczono oraz zestawiono ilość zużytych preparatów w 1 m^2 .

Charakterystyczną cechą pomiarów danej cechy jest rozrzut otrzymywanych wartości, pomimo takich samych warunków, w których wykonywano pomiary [20].

Niezbędną liczebność próby n ustalono wykorzystując zależność [15, 38]:

$$\frac{t_{\alpha}}{\sqrt{n}} \leq \frac{v}{v} \quad (6-1)$$

gdzie: t_{α} jest wartością statystyki rozkładu t – Studenta odczytywaną z tablicy w zależności od liczby stopni swobody k oraz poziomu istotności α , v założoną tolerancją wartości średniej, a v współczynnikiem zmienności.

W obliczeniach przyjęto poziom istotności $\alpha = 0,05$, jako jeden z najczęściej [15, 38] przyjmowanych poziomów istotności. Odrzucenie sprawdzanej hipotezy oznacza, że ryzyko popełnienia błędu pierwszego rodzaju wynosi 5%. Założono granicę tolerancji wartości średniej $v = 10\%$ [15].

Ze względu na ilość i różnorodność przewidzianych badań, każdorazowo określano miarodajną ilość próbek do badań.

Interpretację wyników badań własnych przeprowadzono w oparciu o analizę statystyczną z wykorzystaniem dodatku Analysis ToolPak Microsoft Excel oraz programu Statistica StatSoft.

7. Badania opoki przed hydrofobizacją

7.1. Wilgotność pobranego kamienia

Badania zawilgocenia muru oraz wilgotności próbek zostały przeprowadzone przy użyciu miernika Protimeter Surveymaster SM - BLD 5350. Ponieważ jest to metoda niemiarodajna, na podstawie wskazań miernika można wstępnie oszacować, że wilgotność opoki *K1* jest niska i waha się od 1 – 4%, natomiast mury wg skali przyjętej w literaturze są mokre i ich wilgotność waha się od 17 – 26%.

W warunkach laboratoryjnych wilgotność próbek została oznaczona metodą wagowo – suszarkową.

Tabela 7.1. Wilgotność opoki *K1*, *K2* i *K3* oznaczona metodą wagowo – suszarkową

Rodzaj opoki	K1	K2	K3	Rodzaj próbki
Wilgotność masowa [%]	1,9 – 4,0	13,4 – 21,1	13,1 – 18,5	Walec
Średnia	3,0	17,6	16,2	
Wilgotność masowa [%]	1,9 – 3,7	12,9 – 18,3	11,8 – 16,8	Zwierziny
Średnia	2,6	14,9	15,7	

Kamień *K1* charakteryzuje się średnią dopuszczalną wilgotnością masową 3% [95] w przeciwieństwie do opoki z elewacji południowej (*K2*, $w_m = 17,6\%$) i północnej (*K3*, $w_m = 16,2\%$) Zamku w Janowcu.

7.2. Zasolenie kamienia

W warunkach laboratoryjnych przeprowadzono analizę jakościową oraz ilościową zasolenia murów metodą Merck’a. Wielkość i ilość próbek przyjęto według WTA-Merkblatt 4-5-97 [124].

Do określenia obecności chlorków użyto azotanu srebra (AgNO_3), do analizy jakościowej siarczanów użyto chlorku baru (BaCl_2).

Wyniki analizy jakościowej przedstawiono w tabeli 7.2.

W zależności od gęstości osadu chlorku srebra, bądź siarczanu baru zastosowano następujący zapis:

↑ – bardzo duża ilość siarczanów ↗ – duża ilość siarczanów

↘ – niewielka ilość siarczanów ↓ – brak siarczanów.

W żadnej z próbek nie wykryto obecności węglanów.

W celu wykrycia azotanów zastosowano dwufenyloaminę i stężony kwas siarkowy (H_2SO_4).

W zależności od intensywności koloru zastosowano następujący zapis:

↑ – bardzo duża ilość azotanów ↗ – duża ilość azotanów

↘ – niewielka ilość azotanów ↓ – brak azotanów.

Tabela 7.2. Wyniki badań wilgotności i stopnia zasolenia opoki z kamieniołomu i murów

Rodzaj opoki	Zawartość soli							
	Azotany [NO ₃ ⁻]			Siarczany [SO ₄ ²⁻]			Chlorki [Cl ⁻]	
	%	Stopień zasolenia*		%	Stopień zasolenia*		%	Stopień zasolenia*
K1	0,03–0,08	niski	↘	0,32–0,45	niski	↘	0,02–0,06	niski ↓
K2	0,25–0,42	średni i wysoki	↑	0,67–1,00	średni	↗	0,21–0,90	średni i wysoki ↑
K3	0,12–0,52	średni i wysoki	↑	0,70–1,02	średni	↗	0,33–0,79	średni i wysoki ↑

* Ocena stopnia zasolenia na podstawie WTA 2-6-99-D [125]

Opoka wapnista z kamieniołomu (K1) charakteryzuje się niskim stopniem zasolenia, o czym świadczą śladowe ilości soli chlorkowych, siarczanowych i azotanowych oraz brak soli węglanowych. Mury Zamku w Janowcu odznaczają się średnią i dużą zawartością soli azotanowych i chlorkowych.

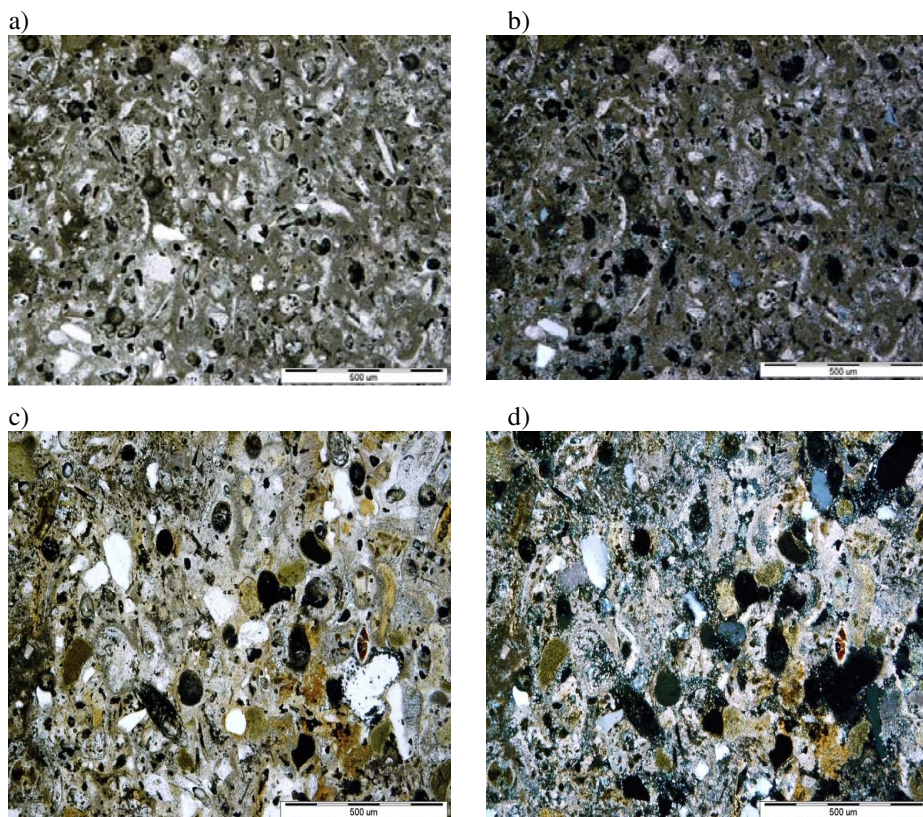
7.3. Badania mineralogiczno – petrograficzne

Przeprowadzono badania, które obejmowały analizę mineralogiczno – petrograficzną oraz badania porozymetryczne. Badania wykonano przy pomocy mikroskopii optycznej, rentgenowskiej analizy fazowej (XRD), mikroskopii skaningowej (SEM), termicznej analizy różnicowej.

7.3.1. Mikroskopia optyczna w świetle spolaryzowanym

Do określenia struktury, tekstury i składu mineralnego opoki wykonano badania mikroskopowe przy użyciu płytek cienkich [52].

Ziarniste składniki mineralne to kwarc, glaukonit, muskowit, biotyt, wodorotlenki żelaza i minerały nieprzezroczyste w głównej mierze reprezentowane przez piryt (rys. 7.1).



Rys. 7.1. Skład mineralny opoki wapnistej – mikroskopia optyczna, XN; K3 – a) zdjęcie przy jednym nikolu, b) zdj. przy dwóch nikolach, K2 – c), d) j/w.

W obserwacjach mikroskopowych nie stwierdzono innych niż glaukonit i muskowit minerałów ilastych. Pierwszy został rozpoznany po charakterystycznej trawisto – zielonej barwie, a drugi po blaszkowych ziarnach w barwach interferencyjnych II rzędu.

W obrazach mikroskopii optycznej uwidacznia się odmienna porowatość opoki wapnistej z murów Zamku w Janowcu. Drobnoporowatą strukturę opoki z muru północnego, w której dominują mezopory przedstawiono na rys. 7.1.a,b.

Efektom intensywnych procesów korozyjnych charakterystycznych dla murów południowych, między innymi jest wielokrotny wzrost średnicy porów opoki (rys. 7.1.c,d), co w pełni potwierdziły badania porozymetryczne (pkt 7.4.2).

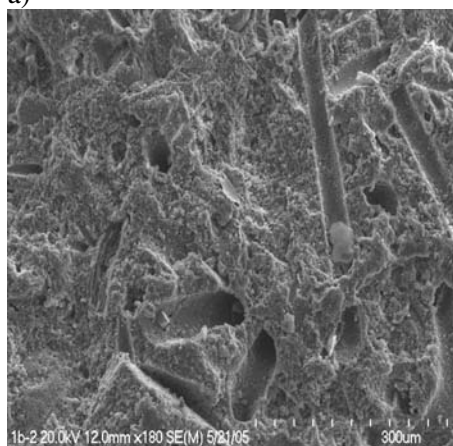
W wyniku ługowania i rozpuszczania składników węglanowych przez wody porowe następuje rozbudowa systemu mikroporów.

7.3.2. Mikroskopia elektronowa SEM

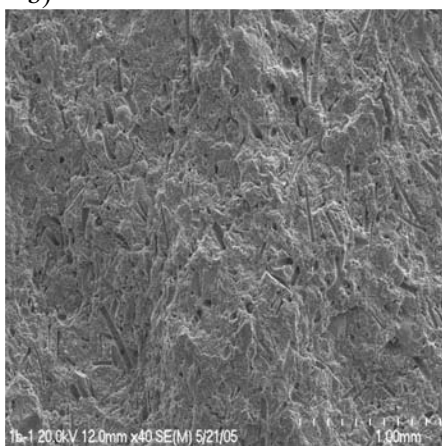
Mikrostruktura skał węglanowych i krzemionkowych bardzo dobrze prezentuje się w obrazie mikroskopii elektronowej, która często stosowana jest w petrografii skał osadowych [52]. Prezentowaną dokumentację fotograficzną (rys.7.2) uzyskano przeprowadzając badania w mikroskopie FEG Quanta 200.

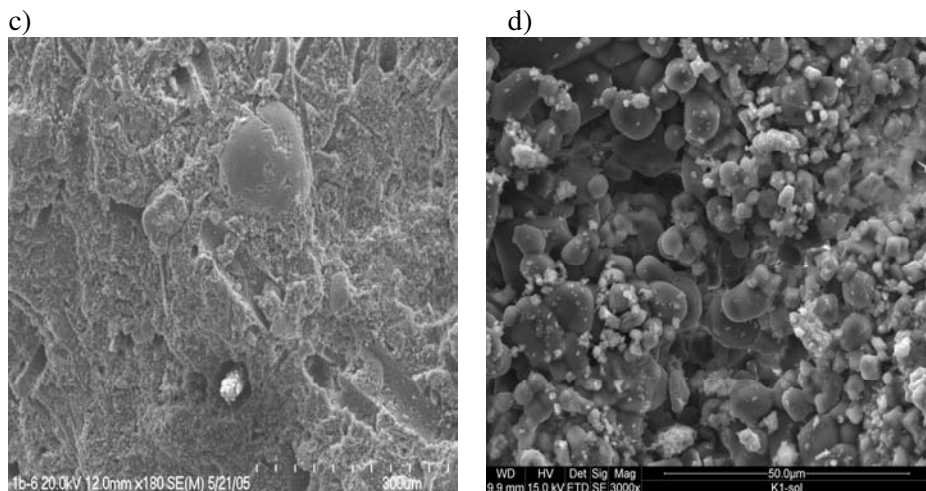
Tekstura badanej opoki jest bezładna. Porowatą mikrostrukturę badanych skał ujawniają obserwacje w mikroskopie skaningowym (rys. 7.2. a, b, c). Obecność porów związana jest z miejscami powstałymi po wykruszeniu się igieł gąbek. Miejsca po igłach tworzą pory o podłużnym, rurkowatym kształcie, co sprzyja podciąganiu kapilarnemu cieczy, powodując wysoką nasiąkliwość opoki.

a)



b)





Rys. 7.2. Drobnoporowata struktura opoki z kamieniołomu – a, b, c) skaningowy mikroskop elektronowy (SEM); d) sole chlorkowe krystalizujące w porach opoki wapnistej K2

Pozornie jednorodny wapien kazimierski reprezentuje skałę o strukturze bioorganicznej, w której mocno pokruszone fragmenty igieł gąbek i znacznie rzadziej otwornic są scementowane mikrytowo – krzemionkowym spoiwem o charakterze masy wypełniającej. Efekt pęcznienia związany jest z minerałami ilastymi (*smektyty*, *illity*) oraz z metastabilnymi fazami związanymi z obecnością minerałów z grupy krzemionki: opalu i chalcedonu.

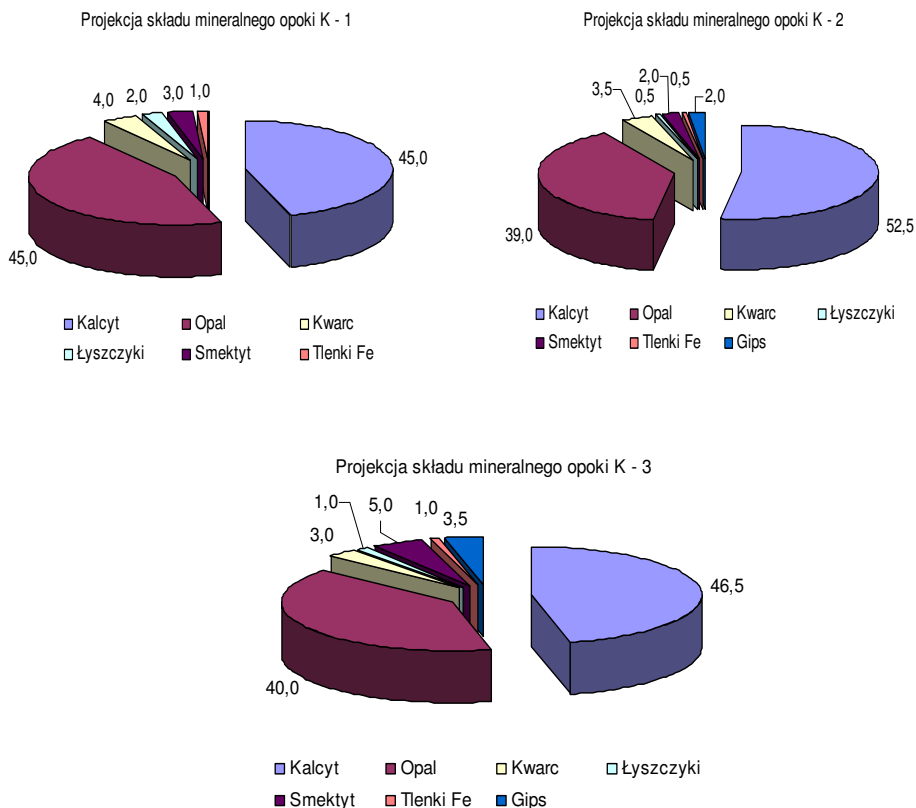
7.3.3. Dyfraktografia rentgenowska – XRD

Do rozpoznania składu mineralogicznego posłużyła metoda rentgenowska: dyfraktometria. Wynikiem jest zbiór refleksów charakterystycznych dla każdego z minerałów. Granica wykrywalności minerału w mieszaninie (w skale) waha się w przedziale kilku procent [10].

Obserwacje mikroskopowe potwierdziły badania rentgenowskie. Na dyfraktogramach składu mineralnego opok stwierdzono obecność kalcytu (związanego ze spoiwem mikrytowym), kwarcu i opalu, z którego zbudowane są igły gąbek i pancerzyki okrzemek oraz stwierdzono obecność minerałów ilastych reprezentowanych w głównej mierze przez smektyt i illit (rys. 7.3. a).

Opoka charakteryzuje się zmiennością w składzie mineralnym. Można spotkać opoki, które wykazują charakter opok marglistych (rys. 7.3.a), gdzie obecne są minerały ilaste. W obrębie tych opok występują takie, które są minerałów ilastych pozbawione (rys. 7.3. b). Podrzędnie stwierdzono obecność gipsu, który występował w próbkach K2 i K3.

niewielkie ilości gipsu, przemawia niskotemperaturowy efekt endotermiczny związany z wydzieleniem wody obecnej w strukturze tych minerałów.



Rys. 7.4. Skład mineralny opok

Na podstawie przeprowadzonych analiz cech chemicznych i petrograficznych nie stwierdzono istotnych różnic we wzajemnym składzie opok z murów Zamku i z kamieniołomu w Kazimierzu Dolnym. Opoka zastosowana do budowy muru południowego posiada wyraźnie większą średnicę porów w porównaniu z opoką z muru północnego i z kamieniołomu. Istotnym czynnikiem mogącym utrudniać hydrofobizację jest zawartość w składzie mineralnym opok minerałów ilastych reprezentowanych przez ścężające smektyty oraz krzemionki opalowej

7.4. Badania porozymetryczne opoki wapnistej

7.4.1. Analiza cech fizycznych opoki

Oznaczanie gęstości i gęstości objętościowej oraz całkowitej i otwartej porowatości wykonano na podstawie PN-EN 1936:2001 [88].

Zakładając $\alpha = 0,05$ oraz $v = 0,1$ na podstawie nierówności (4 – 1) [15] przyjęto do badań po 6 próbek nieregularnych o masie jednej próbki około 30 g.

Tabela 7.3. Cechy fizyczne opoki wapnistej K1, K2, K3, K2o, K3o

Rodzaj opok	Gęstość objętościowa q_b [g/cm ³]	Gęstość q_r [g/cm ³]	Porowat. otwarta p_o [%]	Porowat. całkowita p_o [%]	Nasiąk. wagowa n_w [%]	
K1	1,45	2,47	38,2	41,2	26,3	średnia
	0,02	0,05	0,55	0,84	0,40	odchylenie standardowe
	1,06	2,13	1,43	2,05	1,54	współ. zmienności[%]
K2	1,49	2,46	34,9	39,5	23,4	średnia
	0,04	0,05	1,08	0,41	0,86	odchylenie standardowe
	2,42	1,93	3,09	1,04	3,65	współ. zmienności[%]
K3	1,48	2,47	34,3	40,1	23,2	średnia
	0,03	0,07	0,79	0,73	0,64	odchylenie standardowe
	1,90	2,82	2,29	1,81	2,74	współ. zmienności[%]
K2o	1,38	2,60	40,3	46,8	29,1	średnia
	0,04	0,07	0,28	0,70	0,98	odchylenie standardowe
	3,05	2,59	0,70	1,50	3,37	współ. zmienności[%]
K3o	1,41	2,48	39,3	43,2	27,9	średnia
	0,05	0,07	0,45	0,47	1,22	odchylenie standardowe
	3,39	2,79	1,15	1,09	4,38	współ. zmienności[%]

Największą porowatość i porowatość otwartą oraz nasiąkliwość wagową posiada opoka $K2o$ z południowego muru Zamku w Janowcu po odsoleniu. Najmniejszą porowatością otwartą i nasiąkliwością wagową charakteryzuje się opoka zasolona z muru północnego ($K3$).

Kamienie uszeregowane według nasiąkliwości wagowej wodą i porowatości otwartej przed hydrofobizacją:

$$K3 < K2 < K1 < K3o < K2o.$$

Największą gęstość objętościową posiada opoka zasolona z muru południowego ($K2$), natomiast po kąpielach odsalających jej gęstość objętościowa jest najmniejsza ($K2o$).

Kamienie uszeregowane według gęstości objętościowej przed hydrofobizacją:

$$K2o < K3o < K1 < K3 < K2.$$

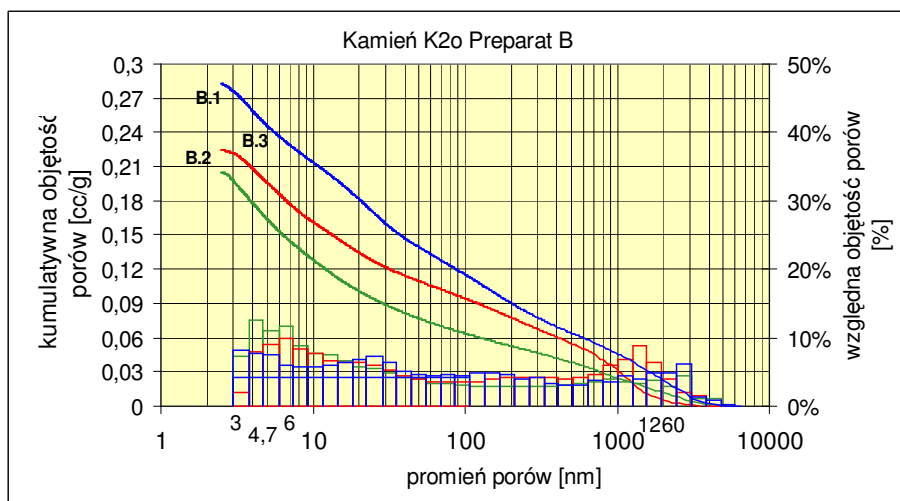
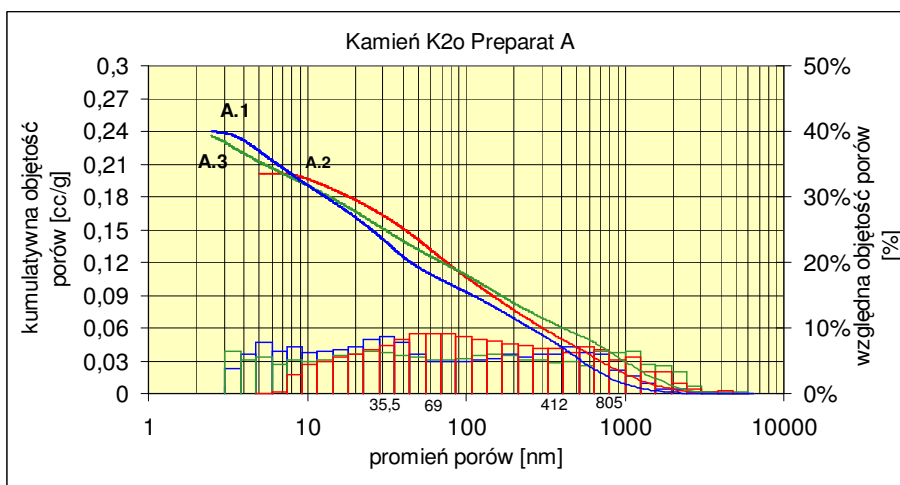
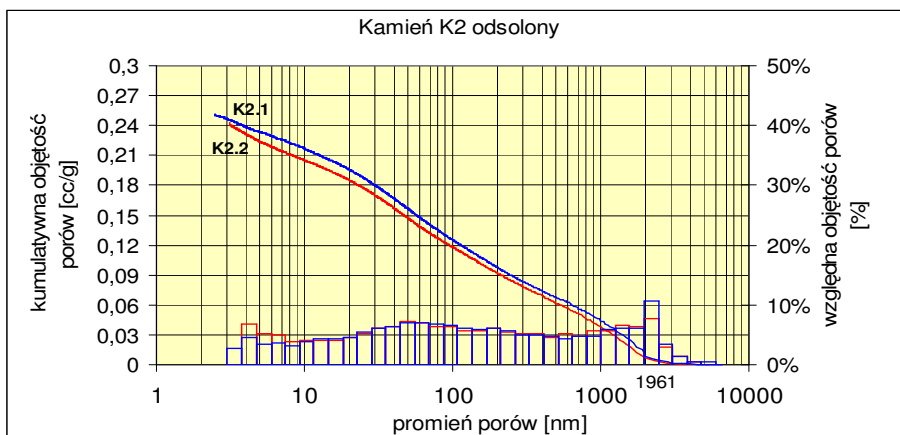
Skrajne warunki ekspozycji zewnętrznej powodują odmienność cech fizycznych opoki wapnistej, o czym świadczą zróżnicowane procesy niszczenia opoki, zaobserwowane na obiekcie. Obserwacje *in situ* znalazły potwierdzenie w badaniach laboratoryjnych.

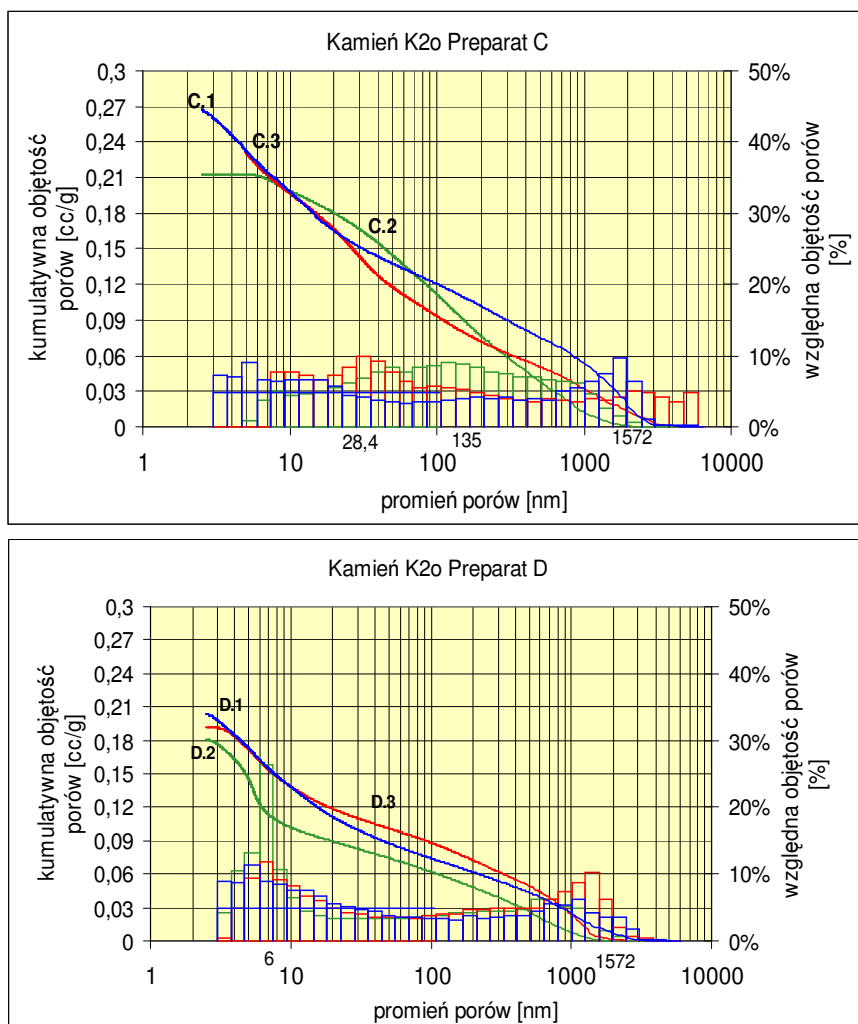
7.4.2. Cechy fizyczne opoki – porozymetria rtęciowa

Wykonano szczegółowe badania porozymetryczne [81]. Badaniom poddano opokę z kamieniołomu $K1$, opoki z murów Zamku $K2$ i $K3$, opokę z muru południowego po odsoleniu $K2o$. Dodatkowo wykonano badania kamienia $K2o$ po zabezpieczeniu hydrofobowym, żeby sprawdzić, w jaki sposób hydrofobizacja wpływa na zmianę cech fizycznych opoki. Badania porozymetryczne przeprowadzono przy wyższym ciśnieniu 300 MPa, żeby uzyskać penetrację mniejszych porów do 2,5 nm.

Badane próbki opoki wapnistej praktycznie nie posiadają porów w zakresie 6500 – 59000 nm, objętości porów zarejestrowane w tym zakresie są o dwa rzędy mniejsze od objętości porów w przedziale 2,5 – 6500 nm. W związku z tym badania porozymetryczne obejmowały pory w zakresie 2,5 – 6500 nm.

Wyniki badań przedstawiono w formie tabelarycznej (tab. 7.4) oraz na wykresach (rys. 7.5) kumulatywnej objętości porów w skali logarytmicznej łącznie z rozkładem histogramowym dla danych próbek opoki. Z kształtu histogramów przedstawiających różniczkowy rozkład promieni porów w poszczególnych próbkach można wnioskować istnienie w każdej opoce dominującego przedziału porów [73].





Rys. 7.5. Kumulatywna objętość porów w skali logarytmicznej łącznie z rozkładem histogramowym

Tabela 7.4. Cechy fizyczne opoki wapnistej *K1*, *K2*, *K3*, *K2o* przed hydrofobizacją i *K2o* po hydrofobizacji

Rodzaj opoki	Porow. otwarta p_o [%]	Gęstość objętośc. q_b [g/cm ³]	Gęstość q_r [g/cm ³]	Dominujący promień porów r [nm] (wyniki z 3 próbek)	Powierz. wew. [m ² /g]	Objętość porów [cm ³ /g]
K1	38,45	1,54	2,50	4,7 – 9,3 – 28,4	35,97	0,25
K3	36,62	1,60	2,53	6 – 6 – 1260	28,39	0,23
K2	37,83	1,63	2,63	1572 – 1572 – 1961	21,85	0,23
K2o	39,04	1,60	2,62	1961 – 1961	22,37	0,24
K2oA	36,89	1,64	2,61	35,5 – 28,4 – 69 – 805	20,79	0,23
K2oB*	35,12	1,63	2,52	3 – 4,7 – 6	36,17	0,21
K2oC	37,47	1,89	2,54	28,4 – 135 – 1572	22,42	0,24
K2oD	32,66	1,70	2,53	6 – 6 – 6 – 1572	31,81	0,19

*Podano średnie z dwóch próbek ze względu na zbyt zawyżone, istotnie statystycznie różne od średniej wyniki uzyskane na trzeciej próbce.

Opoka przed hydrofobizacją

Największą porowatość otwartą 37,83% posiada opoka *K2o* po odsoleniu. Najmniejszą porowatością otwartą 36,62% charakteryzuje się kamień z muru północnego. Największą gęstość objętościową posiada opoka zasolona z muru południowego (*K2*), natomiast najmniejszą kamień z kamieniołomu *K1*.

Parametrem decydującym o ruchu kapilarnym roztworów w strukturze opoki jest średnica porów.

Największy dominujący promień porów posiada opoka z muru południowego Zamku przed i po odsoleniu (1572, 1961 nm). Są to makropory właściwe, które biorą udział w procesach nasączenia i wysychania kamienia.

Najmniejszy dominujący promień porów zaobserwowano na drobnoporowatej opoce z kamieniołomu (4,7; 9,3; 28,4 nm). Są to mezopory, które tworzą obszar kapilarnej kondensacji i dyfuzji par i gazów.

Opoka z północnego muru Zamku posiada w swojej strukturze bardzo drobne pory o promieniu 6 nm, jak również duże pory o promieniu 1260 nm.

Wszystkie kamienie charakteryzują się bardzo rozwiniętą powierzchnią wewnętrzną powyżej 21,85 m²/g (największa powierzchnia *K1* → 35,97 [m²/g], najmniejsza powierzchnia *K2* → 21,85 [m²/g]).

Opoka po hydrofobizacji

Wszystkie preparaty powodują nieznaczny spadek porowatości opoki wapnistej, przy czym największy spadek porowatości o około 16% i objętości porów o 20% spowodował preparat D. Najmniejszy spadek porowatości, który może wynikać z błędu pomiarowego spowodował niskocząsteczkowy alkiloalkoksylilosan ($C \rightarrow 4\%$). Hydrofobizacja opoki powoduje zmniejszenie dominującego promienia porów, który istotnie zmienił się przy użyciu preparatów D i B ($D \rightarrow z\ 1961\ na\ 6\ nm$, $B \rightarrow z\ 1961\ na\ 3; 4,7; 6\ nm$).

Stopień uszczelnienia struktury opoki zależy od budowy związków krzemoorganicznych, ich lepkości i stężenia. Największe uszczelnienie powoduje żywica metylosilikonowa w benzynie lakowej o największej lepkości i wielkocząsteczkowej budowie.

Badania cech fizycznych wykonane na podstawie PN-EN 1936:2001 [88] znajdują potwierdzenie w analizie porozymetrycznej. Największe defekty struktury opoki zaszły na południowym murze obiektu, gdzie intensyfikacja środowisk korozyjnych jest największa. Tam też najszybciej zachodzi ruch kapilarny wody i preparatów hydrofobowych, który wzrasta wraz ze wzrostem średnicy porów.

Można przypuszczać, że najłabsze właściwości hydrofobowe będzie posiadać powłoka na opoce z kamieniołomu, o czym decyduje bardzo duża powierzchnia wewnętrzna porów opoki oraz ich niewielki dominujący promień. Dodatkowo z uwagi na bardzo niski dominujący promień porów głębokość wnikania preparatów hydrofobowych będzie niewielka.

7.5. Badania preparatów hydrofobowych

7.5.1. Charakterystyka preparatów hydrofobowych

Producenci badanych preparatów hydrofobowych nie podają pełnej charakterystyki produktów, a zwłaszcza ich roztworów stosowanych w praktyce.

Stężenie, gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe zależą od ilości użytych składników, jak ma to miejsce np. w przypadku preparatu A, który przed użyciem należy rozcieńczyć z wodą w odpowiednich proporcjach. W związku z tym uznano za konieczne oznaczenie współczynnika lepkości i napięcia powierzchniowego wszystkich badanych preparatów.

W tabeli 7.5. przedstawiono podstawowe charakterystyki preparatów zastosowanych w badaniach własnych.

7.5.1.1. Lepkość

Współczynnik lepkości η oznaczono mierząc czas przepływu roztworów [1, 46] w viskozymetrze Ostwalda. Posługując się narzędziem statystycznym przyjęto 5 pomiarów za liczbę miarodajną.

Najniższy współczynnik lepkości posiada preparat charakteryzujący się najniższym stężeniem substancji czynnej i jest to wodny roztwór preparatu A ($\eta = 1,099 \text{ [Pa}\cdot\text{s}\cdot 10^{-3}]$). Natomiast maksymalną i większą lepkością o prawie 250% niż lepkość preparatu A charakteryzuje się żywica metylosilikonowa w benzynie lakowej ($\eta = 2,8463 \text{ [Pa}\cdot\text{s}\cdot 10^{-3}]$).

Preparaty uszeregowane według współczynnika lepkości (tab. 7.5.):

$$A < C < B < D.$$

7.5.1.2. Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe wyznaczono metodą wznoszenia się cieczy w kapilarze w temperaturze $22,5^\circ\text{C}$ [14, 18]. Posługując się narzędziem statystycznym przyjęto 4 pomiary za liczbę miarodajną.

Napięcie powierzchniowe preparatów wodnych jest o 42,3 – 66% większe od napięcia preparatów na bazie rozpuszczalników organicznych. Najniższe napięcie powierzchniowe posiada preparat C ($\sigma = 23,11 \text{ [N/m}\cdot 10^{-3}]$), a największe napięcie wodny roztwór żywicy metylosilikonowej ($\sigma = 67,92 \text{ [N/m}\cdot 10^{-3}]$).

Preparaty uszeregowane według napięcia powierzchniowego (tab. 7.5.):

$$C < D < B < A.$$

Stosunek napięcia powierzchniowego do lepkości cieczy [21, 63] decyduje o szybkości kapilarnego wznoszenia się tej cieczy. W pracy przeanalizowano wpływ ilorazu σ/η na szybkość penetracji preparatów w głąb opoki wapnistej.

Tabela 7.5. Podstawowe właściwości roztworów hydrofobowych analizowanych w pracy

preparaty	charakterystyka roztworów hydrofobowych			
	A	B	C	D
sposób użycia	rozcieńczony z wodą 1:8	bez rozcieńczania	bez rozcieńczania	kompozycja dwuskładnik.
stężenie substancji czynnej	2,5 %	20 %	5 %	11 %
gęstość $[\text{g}/\text{cm}^3]$	1,03	1,10	0,789	0,82
lepkość η $[\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot 10^{-3}]$	1,0994	1,6050	1,4766	2,8463
napięcie pow. σ $[\text{N}/\text{m}\cdot 10^{-3}]$	67,92	57,48	23,11	24,30
iloraz nap. pow. do lepkości	61,73	35,86	15,65	8,54

Największą wartość stosunku napięcia powierzchniowego do lepkości roztworów wykazują preparaty wodorozcieńczalne ($A \rightarrow 61,73$; $B \rightarrow 35,86$). Preparaty o rozpuszczalnikach organicznych charakteryzują się dosyć niskim ilorazem σ/η w stosunku do preparatów wodnych.

Lepkość roztworów rośnie wraz ze wzrostem stężenia substancji czynnej (wyjątek stanowi preparat B). Napięcie powierzchniowe roztworów przyjmuje wartości zbliżone do ich rozpuszczalników.

($\sigma_A = 67,92$ $[\text{N}/\text{m}\cdot 10^{-3}] \rightarrow \sigma_{\text{wody}} = 72,5$ $[\text{N}/\text{m}\cdot 10^{-3}]$;

$\sigma_D = 24,30$ $[\text{N}/\text{m}\cdot 10^{-3}] \rightarrow \sigma_{\text{benzenu}} = 28,8$ $[\text{N}/\text{m}\cdot 10^{-3}]$).

Ustalono teoretyczną kolejność prędkości wznoszenia się preparatów hydrofobowych, biorąc pod uwagę, że zależy ona od stosunku napięcia powierzchniowego do ich lepkości: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$.

8. BADANIA OPOKI PO HYDROFOBIZACJI

8.1. Ocena stanu powierzchni - zmiany zabarwienia, zmiany stanu powierzchni

Wygląd zewnętrzny powierzchni kamienia budowlanego po hydrofobizacji należy sprawdzić przez oględziny nieuzbrojonym okiem w świetle dziennym z odległości 30 cm. Preparaty hydrofobowe nie powinny powodować zmian zabarwienia, plam, nalotów.

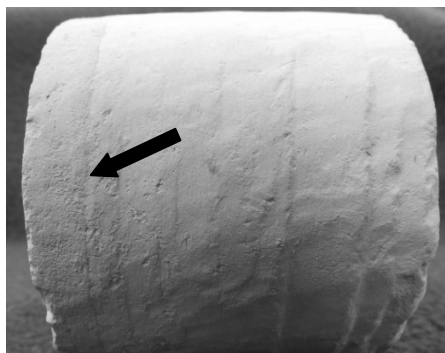
Lekki połysk jest dopuszczalny przez ZUAT-15/VI.11-3/2003 [55].

Wygląd zewnętrzny powierzchni opoki po hydrofobizacji w porównaniu z powierzchnią przed zabezpieczeniem jest wielkością niemierzalną oraz bardzo subiektywną.

Zmianę zabarwienia i głębokość wnikania preparatu C w głąb opoki K2o przedstawiono na rysunku 8.2.



Rys. 8.1. Opoka K1-40 podczas badania głębokości hydrofobizacji preparatem B – prawie niewidoczny film hydrofobowy na spodzie próbki



Rys. 8.2. Opoka K2o-80 – ciemniejsza barwa spowodowana hydrofobizacją preparatem C. Głębokość penetracji 7 mm (mierzona na przełomie próbek)

Wszystkie analizowane preparaty nie powodują zmian stanu powierzchni opoki wapnistej, nie zaobserwowano plam, zacieków, połysku powierzchni. Zaobserwowano zmianę zabarwienia powierzchni wszystkich kamieni na nieco ciemniejszą lub ciemniejszą.

8.2. Rozmieszczenie żywicy silikonowej wewnątrz kamienia – głębokość hydrofobizacji wg ZUAT-15/VI.11-1/00 ITB

Głębokość hydrofobizacji opoki wapnistej oceniono na fragmencie świeżego przełomu próbki po hydrofobizacji. Po spryskaniu wodą, część zhydrofobizowana wyróżnia się jaśniejszym zabarwieniem od części

niezhydrofobizowanej. Grubość jaśniejszej warstwy zmierzono w 10 punktach na każdej próbce. Przy określaniu głębokości hydrofobizacji pod uwagę należy brać wartości najmniejsze.

Zalecenia Udzielania Aprobata Technicznych ITB dotyczące hydrofobizacji kamieni budowlanych [55] nie określają głębokości penetracji kamieni, lecz ZUAT-15/VI.11-1/00ITB [57] podaje tę głębokość dla betonu większą od 1 mm.

Zmiana barwy opoki wapnistej w porównaniu ze stanem przed zabezpieczeniem oraz głębokość hydrofobizacji i średnie zużycie środków hydrofobowych przedstawiono w tabeli 8.1.

Tabela 8.1. Zmiana zabarwienia, średnie zużycie preparatów oraz głębokość hydrofobizacji

Rodzaj opoki	Preparat hydrofobowy	Barwa kamienia	Średnie zużycie preparatu [l/m ²]		Głębokość hydrofobizacji [mm]	
			po 40 min.	po 80 min.	po 40 min.	po 80 min.
K1	A	niedu ciemniejsza	0,96	1,28	<1	2
	B	ciemniejsza	0,50	0,65	<1	1
	C	niedu ciemniejsza	1,04	1,64	1	3
	D	niedu ciemniejsza	0,95	1,39	1	2
K2	A	niedu ciemniejsza	1,01	1,55	1	3
	B	ciemniejsza	0,52	0,70	1	1
	C	niedu ciemniejsza	1,17	1,75	1	3
	D	niedu ciemniejsza	1,15	1,48	1	3
K3	A	niedu ciemniejsza	0,98	1,33	2	3
	B	ciemniejsza	0,48	0,63	<1	<1
	C	brak zmian	1,06	1,58	<1	2
	D	niedu ciemniejsza	1,03	1,36	1	3
K2o	A	niedu ciemniejsza	1,74	2,30	2	5
	B	ciemniejsza	0,60	0,74	1	2
	C	niedu ciemniejsza	1,98	2,64	3	7
	D	niedu ciemniejsza	1,42	2,51	3	7
K3o	A	niedu ciemniejsza	1,14	1,95	1	4
	B	ciemniejsza	0,58	0,68	1	2
	C	brak zmian	1,73	2,26	2	7
	D	niedu ciemniejsza	1,28	2,14	2	6

Badania wykazały niedostateczną głębokość penetracji preparatów w przypadku hydrofobizacji powierzchniowej opoki *K1* (< 0,5 mm). Najwyższe podciąganie kapilarne środków hydrofobowych uzyskano przy hydrofobizacji 80-cio minutowej oraz przez kamienie szerokoporowate *K2o* i *K3o* (2 – 7 mm). Niską głębokość wnikania zaobserwowano na opokach

zasolonych *K2* i *K3* (1 – 3 mm), drobnoporowatym kamieniu z kamieniołomu *K1* (1 – 3 mm) oraz na wszystkich opokach hydrofobizowanych przez 40 minut.

Najwyższym podciąganiem charakteryzują się preparaty (C i D) na bazie rozpuszczalników organicznych (6 – 7 mm). Zużycie tych preparatów jest największe dla wszystkich badanych opok ($0,95 - 2,64 \text{ l/m}^2$) (tab. 8.1) Preparaty C i D charakteryzują się najmniejszą gęstością ($0,789$ i $0,82 \text{ g/cm}^3$) i stężeniem substancji czynnej (5% i 11%). Preparat C posiada również niskocząsteczkową budowę. Wodny roztwór wielkocząsteczkowego silikonianu (preparat B) praktycznie nie wznosi się w opoce wapnistej (2 mm dla *K2o-80* i *K3o-80*, < 1 mm dla pozostałych kamieni). Świadczy o tym również niewielkie zużycie tego preparatu ($0,50 - 0,74 \text{ l/m}^2$) w porównaniu z pozostałymi środkami hydrofobowymi. Ponadto charakteryzuje się on wysokim, 20-sto procentowym stężeniem substancji czynnej.

Na szybkość i głębokość wnikania preparatów w strukturę opoki mają wpływ następujące czynniki:

Rodzaj opoki

Najszybciej preparaty wnoszą się w opoce o największych porach (*K2o*, *K3o*), a najwolniej w drobnoporowatej opoce z kamieniołomu (*K1*) i opoce zasolonej (*K2*, *K3*), ponieważ sole powodują zamknięcie światel kapilar. Najmniejsza głębokość wnikania preparatów zależy także od dużego rozwinięcia powierzchni wewnętrznej porów opoki *K1*. Drobnoporowata struktura opoki uniemożliwia penetrację dużym cząsteczkom (B), które osadzają się na powierzchni kamienia i uszczelniają ją.

Czas hydrofobizacji

Głębokość wnikania preparatów nieznacznie rośnie, wraz z wydłużeniem czasu hydrofobizacji. Głębokość wnikania preparatów hydrofobowych w głąb struktury opoki jest bardzo niewielka (1 – 7mm), pomimo długiego czasu zabiegu (80 minut).

Rodzaj rozpuszczalnika

Obecność rozpuszczalników organicznych w preparatach znacznie zwiększa głębokość ich wnikania w strukturę porowatej opoki wapnistej, pomimo dużej lepkości i małego napięcia powierzchniowego. Preparaty wodorozcieńczalne wcale lub w minimalnym stopniu penetrują strukturę opoki, pomimo dużego napięcia powierzchniowego i stosunku tego napięcia do ich lepkości.

Stopień polikondensacji

Preparaty hydrofobowe różnią się masą cząsteczkową, czyli stopniem polikondensacji hydrolitycznej, od którego zależy wielkość cząsteczki żywicy. Najgłębiej w strukturę wniknęły niskocząsteczkowe oligomery alkiloalkoksy-siloksanu (C), a w następnej kolejności związek polimerowy – żywica metylo-silikonowa w benzynie lakowej (D).

Najslabszą penetracją charakteryzują się wielkocząsteczkowe, polimerowe preparaty wodorozcieńczalne (A, B).

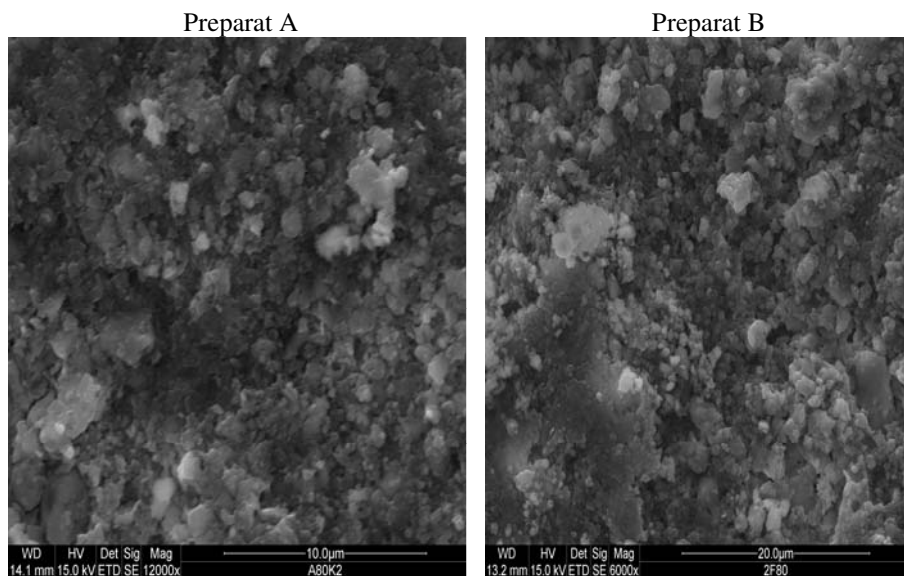
8.3. Rozmieszczenie żywicy silikonowej w strukturze opoki w obrazie mikroskopii elektronowej

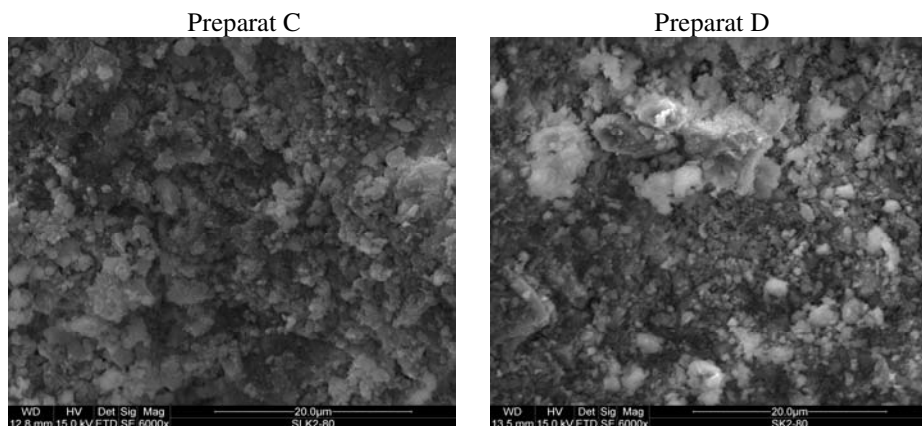
Wykonano analizy rozłożenia powłoki hydrofobowej w porach opoki wapnistej w obrazie mikroskopii skaningowej SEM. Obserwacje mikroskopowe żywicy silikonowej przeprowadzono dla opoki z elewacji południowej (K2), wykazującej wysoki stopień zasolenia oraz dla kamienia K1 z kamieniołomu w Kazimierzu Dolnym.

Wykonano powtórne badania skaningowe na opoce K1 po upływie 12 miesięcy od hydrofobizacji, aby stwierdzić, czy zachodzą zmiany w strukturze żelu polisiloksanowego w wyniku naturalnego starzenia.

Opoka K2-80

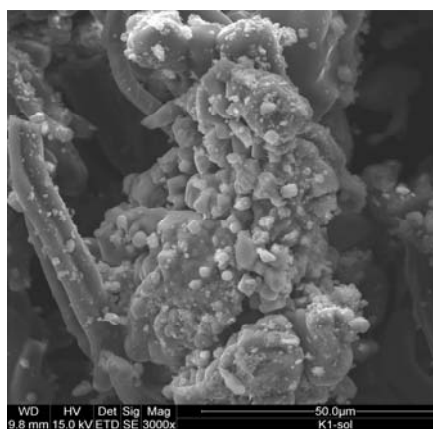
Teksturę żelu polisiloksanowego na opoce zasolonej K2 przedstawiono na rys. 8.3.



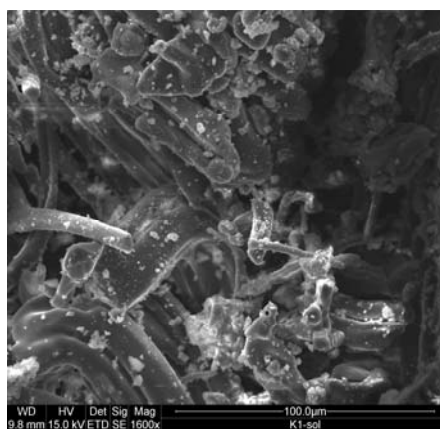


Rys. 8.3. Tekstura żywicy silikonowej na zasolonej siarczanami, chlorkami i azotanami opoce wapnistej z murów Zamku w Janowcu. Powiększenie A x 12000; B, C, D x 6000

Żel polisiloksanowy rozkłada się równomiernie w strukturze zasolonej opoki, lecz powłoka hydrofobowa jest nieciągła, chropowata. Obecność soli powoduje tworzenie się drobnych grudek żywicy silikonowej. Sole uwidaczniają się w obrazach SEM w postaci kryształów. Badania składu mineralnego wykazały, że w głównej mierze jest to halit (NaCl) (rys.8.4 i 8.5). Obserwując teksturę żelu nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy preparatami.



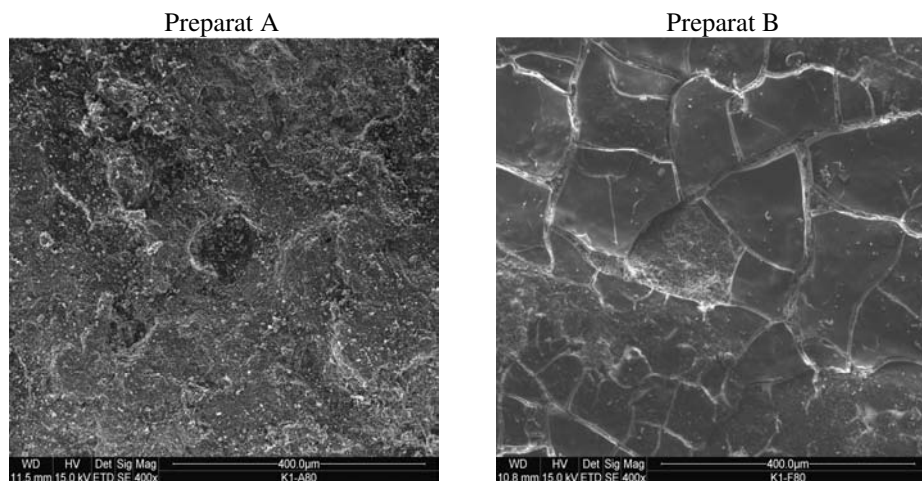
Rys. 8.4. Krystalizująca sól (halit) w strukturze opoki wapnistej K2



Rys. 8.5. Krystalizująca sól (halit) w strukturze opoki wapnistej K3

Opoka K1-80

Teksturę żywicy na opoce K1 z kamieniołomu przedstawiono na rys. 8.6.



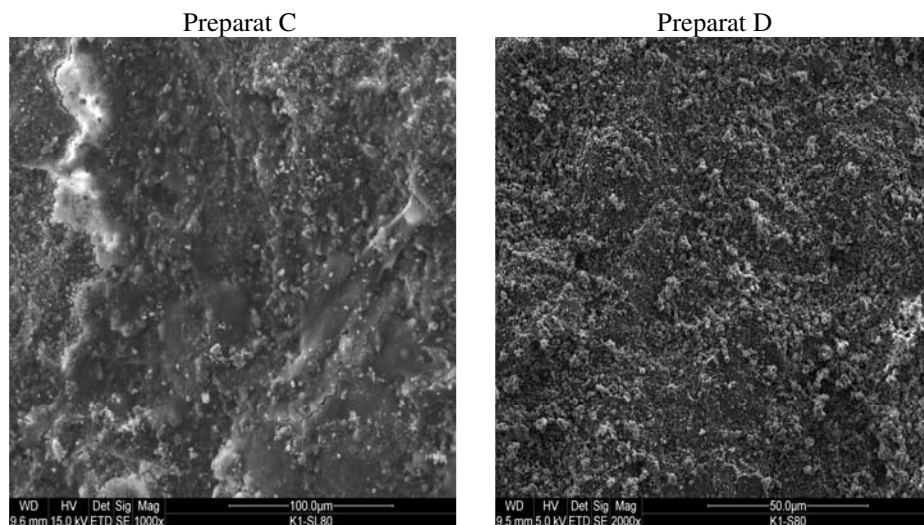
Rys. 8.6. Preparaty wodne A i B w strukturze opoki wapnistej K1-80. 400x

Wielkocząsteczkowe silikoniany A i B tworzą żel krzemionkowy o zupełnie odmiennej teksturze. Preparat A wytworzył ciągłą i równomiernie rozłożoną powłokę w strukturze opoki. Powłoka z żywicy metylosilikonowej w KOH zbudowana jest z małych kulek, których rozłożenie w porach opoki nie powoduje ich uszczelnienia, więc nie zakłóca dyfuzji par i gazów.

Preparat B utworzył grubą, twardą i spękaną powłokę hydrofobową. Ponieważ silikonian B nie wznosi się praktycznie w opoce wapnistej, spowodował on uszczelnienie porów przypowierzchniowych kamienia. Nie zabezpiecza on skutecznie opoki przed wpływem wilgoci, gdyż cała powłoka jest mocno spękana, a przez to nieszczelna.

Na rys. 8.6 widoczne są charakterystyczne dla żelu spękania wywołane kurczeniem się po utracie wody.

Preparaty o rozpuszczalnikach organicznych C i D tworzą w porach opoki równomiernie rozłożoną, ciągłą powłokę (rys. 8.7). Powłoka ta składa się z drobnych kulek i jest porównywalna z żywicą otrzymaną z preparatu A.



Rys. 8.7. Preparaty o rozpuszczalniku organicznym C i D w strukturze opoki

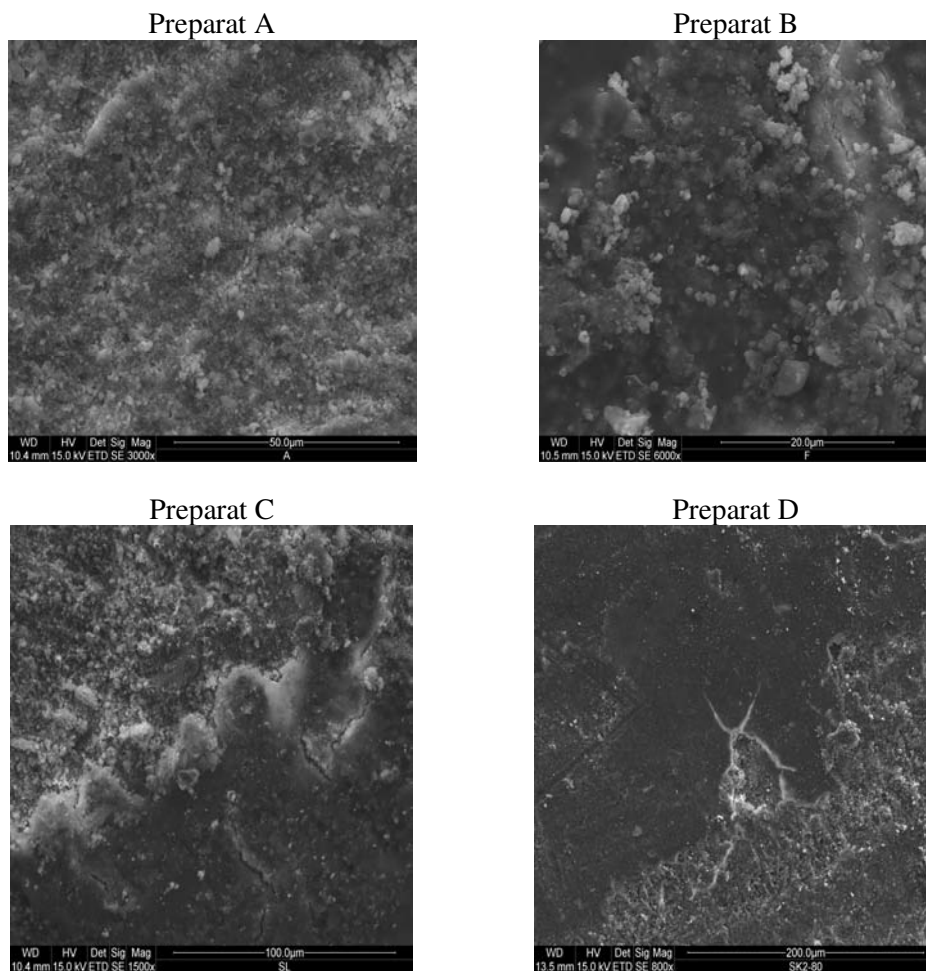
Żywica z preparatu D zbudowana jest z małych, dobrze przylegających do siebie cząsteczek oraz charakteryzuje się drobnoporowatą strukturą. Takie cechy żywicy silikonowej powinny być gwarancją dobrej paroprzepuszczalności oraz skuteczność hydrofobizacji.

Drobnocząsteczkowy alkiloalkoksylosan (C) wytworzył w porach opoki grubą warstwę przypominającą polewę, która miejscami jest bardzo widoczna i może powodować uszczelnienie porów kamienia. Powłoka w nielicznych miejscach wykazuje pęknięcia, ale dokładnie pokrywa składniki mineralne opoki.

Obserwacje mikroskopowe (rys. 8.8) po upływie roku od hydrofobizacji wykazały, że zaszły zmiany w strukturze żywicy z preparatu B. Żywica nie przypomina już twardej, popękanej „skorupy”, jak 30 dni po hydrofobizacji.

Powłoka ma charakter równomiernie rozłożonej, grubej polewy. W niektórych miejscach widoczne są skupiska żywicy. Czas jaki upłynął od hydrofobizacji, nie spowodował wzrostu odporności opoki na działanie wody, pomimo równomiernego rozłożenia żelu w strukturze.

Preparaty A, C i D tworzą grube powłoki, polewy. Stan żywicy C i D pogorszył się w stosunku do stanu sprzed roku. Powłoka jest gruba i popękana, spadła przyczepność żywicy do minerałów skałotwórczych, co powoduje obniżenie odporności opoki na działanie wody.



Rys. 8.8. Stan zachowania żywicy silikonowej w strukturze opoki wapnistej z kamieniołomu po upływie roku

8.4. Efektywność środków hydrofobowych

8.4.1. Wskaźnik absorpcji kropli wody i wskaźnik nieprzepuszczalności wg ZUAT-15/VI.11-3/2003 ITB

Test absorpcji kropli wody zalecany jest jako wstępny test laboratoryjny dla zhydrofobizowanej i niezhydrofobizowanej powierzchni wyrobu budowlanego [59].

Test przeprowadzono na kamieniach: *K1*, *K2*, *K3*, *K2o* i *K3o* bezpośrednio po hydrofobizacji, po 30-dniowym okresie sezonowania próbek. Pomiar absorpcji kropli wody wykonano powtórnie na kamieniach: *K1*, *K2o*

i *K3o* po okresie 6-ciu i 12-stu miesięcy. Kamienie zasolone *K2* i *K3* nie zostały uwzględnione w powtórnych badaniach efektywności hydrofobizacji, ponieważ w wyniku hydrofobizacji próbki uległy zniszczeniu.



Rys. 8.9 Eksykator z próbkami opoki podczas oznaczania wskaźnika absorpcji kropli wody WA



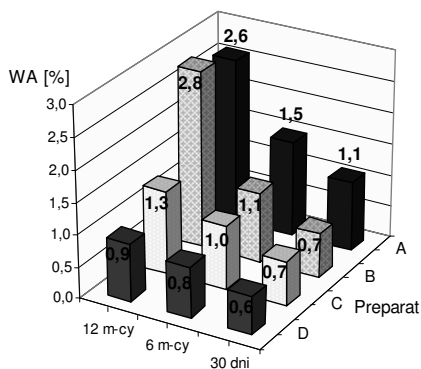
Rys. 8.10 Test absorpcji kropli wody przez zhydrofobizowaną powierzchnię opoki. Kamień K1-40-30, preparat A

Wartości wymagane [55] wynoszą odpowiednio: $WA \leq 10\%$, $WR \geq 90\%$ dla kamieni o nasiąkliwości wodą $> 5\%$ masowych.

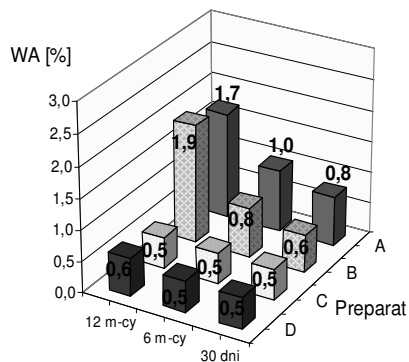
Czas absorpcji kropli wody w opokę niehydrofobizowaną wyniósł odpowiednio: *K1* poniżej 1 minuty, *K2* poniżej 2 minut, *K3* – 1,5 minuty, *K2o* i *K3o* – poniżej 1 minuty.

Skrajny kąt zwilżania kropli wody na powierzchniach z preparatami na bazie rozpuszczalników organicznych (C i D) przez dłuższy czas nie obniżał się, bądź wcale nie uległ zmianie, aż do momentu odparowania wody. Krople mają kształt kulisty nie wykazują przyczepności do powierzchni opoki wapnistej. Krople wody naniesione na powłoki hydrofobowe uzyskane z preparatów wodorozcieńczalnych A i B posiadają mały kąt zwilżania oraz charakteryzują się spłaszczoną powierzchnią.

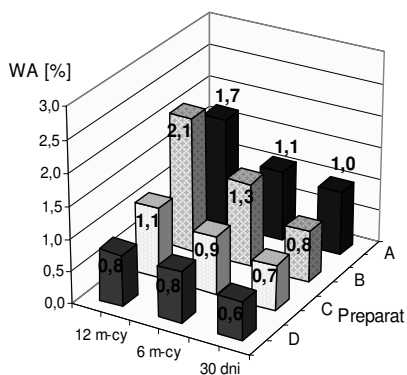
Kamień K1-40-30



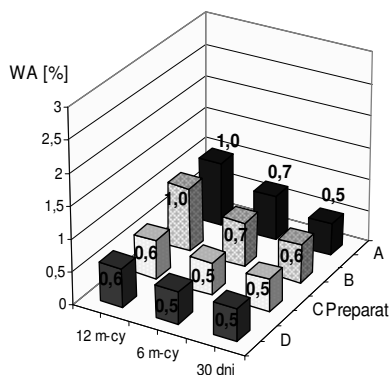
Kamień K1-80-30



Kamień K2o-40-30



Kamień K2o-80-30



Rys. 8.11 Wskaźnik absorpcji kropli wody WA [%] 30 dni, 6 i 12 miesięcy po hydrofobizacji (kamień K1 i K2o)

Powtórne badania efektywności hydrofobizacji po 6-ciu i 12-stu miesiącach wykazały wzrost wskaźnika absorpcji WA, który przedstawiono w tabeli 8.2.

Tabela 8.2. Procentowy wzrost wartości wskaźnika WA w stosunku do wskaźnika oznaczonego bezpośrednio po hydrofobizacji

Rodzaj opoki	K1-40-30	K1-80-30	K2o-40-30	K2o-80-30	K3o-40-30	K3o-80-30
Po 6. m-cach	33 – 57	0 – 33,3	10 – 62,5	0 – 40	25 – 43	0 – 40
Po 12. m-cach	50 – 300	0 – 217	33 – 162	20 – 100	50 – 90	20 – 180

Uzyskane wyniki wskazują, że wszystkie próbki zostały zhydrofobizowane skutecznie. Znacznie dłuższy czas absorpcji kropli wody (33 – 193 minuty) przez powierzchnię zhydrofobizowaną w porównaniu z powierzchnią bez hydrofobizacji (1 – 2 minuty) świadczy o zmniejszonej porowatości powierzchni opoki.

Przy 80-cio minutowej hydrofobizacji, preparaty C i D (z rozpuszczalnikami organicznymi) powodują, że powierzchnie opok K1, K2, K3, K2o i K3o oraz preparaty A i B – powierzchnie K2o i K3 są całkowicie odporne na działanie wody. Czas absorpcji równy jest czasowi parowania kropli wody (193 minuty). Im dłuższy czas hydrofobizacji (80 minut), tym większa jej skuteczność zwłaszcza przy użyciu preparatów na bazie benzyny. Rodzaj rozpuszczalnika i czas hydrofobizacji wpływa na efekt końcowy hydrofobizacji opoki wapnistej. Najniższe wskaźniki absorpcji WA uzyskano dla preparatów na bazie rozpuszczalników organicznych C i D oraz przy najdłuższym czasie hydrofobizacji. Badania naturalnego starzenia po okresie 6-ciu i 12-stu miesięcy wykazały istotny wzrost (do 300%) wskaźnika absorpcji kropli wody opoki hydrofobizowanej preparatami wodorozcieńczalnymi, co oznacza spadek skuteczności hydrofobizacji.

8.4.2. Nasiąkliwość powierzchniowa wg PN-EN 1925:2001, współczynnik przenikania wody wg PN-EN 1062-3:2000

Do badań nasiąkliwości powierzchniowej przyjęto po 6 próbek walcowych.

Współczynnik przenikania wody w jest ilorazem nasiąkliwości powierzchniowej n_p i pierwiastka z czasu badania $\sqrt{t}$, czyli jego wartość ściśle zależy od wartości nasiąkliwości.

Pomiar nasiąkliwości powierzchniowej kamieni budowlanych przeprowadza się zgodnie z ZAUT-15/VL.11-3/03 [55] dla 4 okresów: po 0,5 h, 6 h, 24 h i 48 h.

W pracy dodatkowo wprowadzono dwa czasy badania: po 7 i 14 dniach, podobnie jak ma to miejsce w badaniach betonów [57].

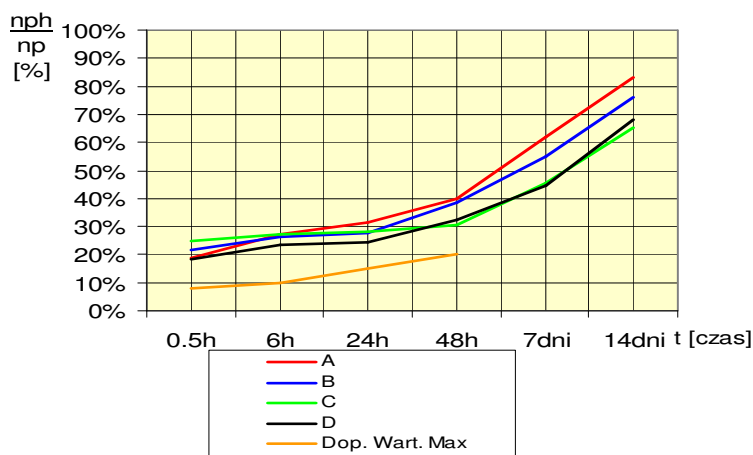
Wprowadzenie dodatkowych czasów ma na celu wykazanie, jaka jest skuteczność hydrofobizacji opoki w okresie dłuższych opadów atmosferycznych, czy w warunkach długotrwałego zawilgocenia (np. na poziomych elementach murów tj. gzyms, korona muru, zacieki spowodowane wadliwą obróbką blacharską).

8.4.2.1. Kamień 1 – z kamieniołomu, hydrofobizacja powierzchniowa

Bezpośrednio po hydrofobizacji niespełniony jest wymóg normowy dotyczący skuteczności hydrofobizacji powierzchniowej.

Tabela 8.3. Wskaźnik n_{ph}/n_p K1 powierzchniowa

Czas badania	0,5h	6h	24h	48h	7 dni	14 dni
n_{ph}/n_p [%]	18 – 25	23 – 27	25 – 31	31 – 40	45 – 62	65 – 83
Wartość wymagana [%]	≤ 8	≤ 10	≤ 15	≤ 20	–	–



Rys. 8.12. Stosunek nasiąkliwości powierzchniowej opoki po hydrofobizacji n_{ph} do jej nasiąkliwości powierzchniowej bez tego zabiegu n_p , [%]

Analiza nasiąkliwości pokazuje, że preparaty, których rozpuszczalnikiem jest benzyna są skuteczniejsze od preparatów o rozpuszczalniku wodnym (o 0 -6% po 24h, 8 – 18% po 14 dniach).

W celu określenia skuteczności hydrofobizacji opoki wapnistej można ograniczyć się tylko do badania hydrofobizacji powierzchniowej wgłębnej,

ponieważ badania wstępne wykazały brak skuteczności hydrofobizacji powierzchniowej na kamieniu z kamieniołomu.

8.4.2.2. Kamień 1 – hydrofobizacja głębna

K1-40-7 – czas hydrofobizacji 40 minut, badania po 7. dniach

K1-40-30 – czas hydrofobizacji 40 minut, badania po 30. dniach

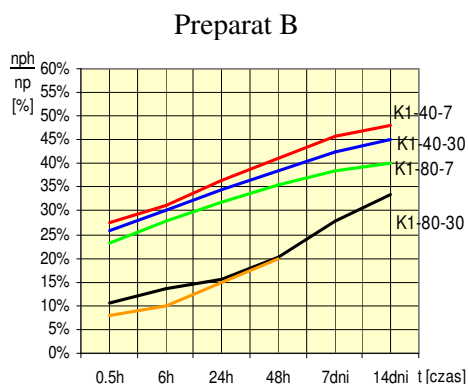
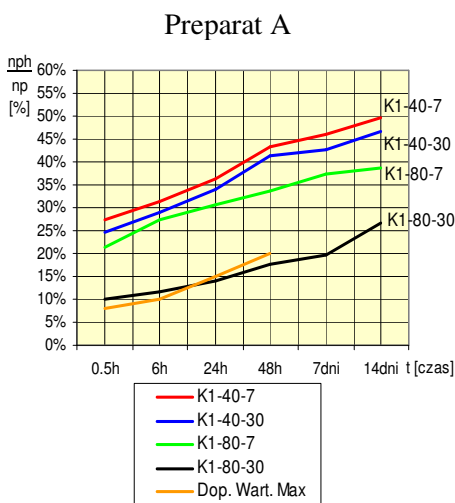
K1-80-7 – czas hydrofobizacji 80 minut, badania po 7. dniach

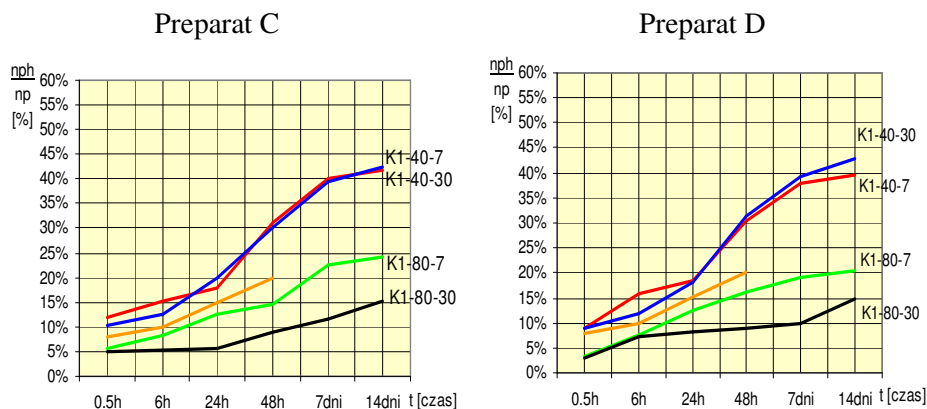
K1-80-30 – czas hydrofobizacji 80 minut, badania po 30. dniach

Analiza efektywności hydrofobizacji opoki wapnistej po hydrofobizacji wykazuje różnicę pomiędzy kamieniem wzorcowym, a zhydrofobizowanym. Badania wykazały, że z upływem czasu badana różnica ta maleje (tab. 8.4).

Tabela 8.4. Wskaźnik n_{ph}/n_p K1 głębna

Czas badania po		0,5h	6h	24h	48h	7 dni	14 dni
n_{ph}/n_p [%]	K1-40-7	9 – 28	15 – 31	18 – 37	30 – 41	38 – 46	40 – 50
	K1-40-30	9 – 25	12 – 30	18 – 35	30 – 42	34 – 43	36 – 47
	K1-80-7	3 – 23	8 – 28	13 – 32	15 – 36	20 – 39	21 – 40
	K1-80-30	3 – 11	5 – 13	6 – 16	9 – 20	10 – 28	15 – 33
Wartość wymagana [%]		≤ 8	≤ 10	≤ 15	≤ 20	–	–





Rys. 8.13. Wykresy zależności stosunku nasiąkliwości powierzchni opoki *KI* po hydrofobizacji n_{ph} do jej nasiąkliwości powierzch. bez tego zabiegu n_p [%] od czasu

Bezpośrednio po hydrofobizacji niespełniony jest wymóg normy dotyczący skuteczności hydrofobizacji przy czasie zabiegu:

- 40 minut – dla wszystkich preparatów,
- 80 minut – dla preparatów wodnych z wyjątkiem kamienia *KI-80-30*.

Po 30-stu dniach od nałożenia powłoki hydrofobowej, wzrasta odporność kamienia na działanie wody w stosunku do próbek siedmiodniowych. Wzrost efektywności hydrofobizacji przy czasie 40-stu minut jest nieistotny statystycznie i wynosi 0 – 3%, natomiast przy czasie 80-ciu minut wynosi 7 – 12% i jest istotny statystycznie co wykazał test NIR ($p = 1,11 \cdot 10^{-18} - 1,57 \cdot 10^{-06}$).

Analiza nasiąkliwości opoki *KI* wykazała (rys. 8.13), że kamień uzyskał największą odporność na działanie wody przy użyciu drobnocząsteczkowego alkiloalko-ksylksanu (preparat C) oraz żywicy metylosilikonowej w benzynie lakowej (preparat D).

Powtórne badania efektywności hydrofobizacji wykazały istotny statystycznie wzrost nasiąkliwości, po okresie 6-ciu miesięcy średnio o 2 – 6%, po 12-stu miesiący o 6 – 11% (tab. 8.5), co oznacza spadek skuteczności hydrofobizacji.

Tabela 8.5. Procentowy spadek nasiąkliwości powierzchniowej po 14-stu dniach badania

Symbol kamienia	Procentowy spadek nasiąkliwości powierzchniowej po 14-stu dniach badania [%]		
	I okres badawczy	po 6-ciu miesiącach	po 12-stu miesiącach
K1-40-7	50 – 60	47 – 58	44 – 52
K1-40-30	53 – 58	50 – 53	46 – 50
K1-80-7	60 – 79	56 – 73	54 – 71
K1-80-30	67 – 85	62 – 80	59 – 74

8.4.2.3. Kamień 2 – zasolony z elewacji południowej Zamku w Janowcu, hydrofobizacja wgłębna

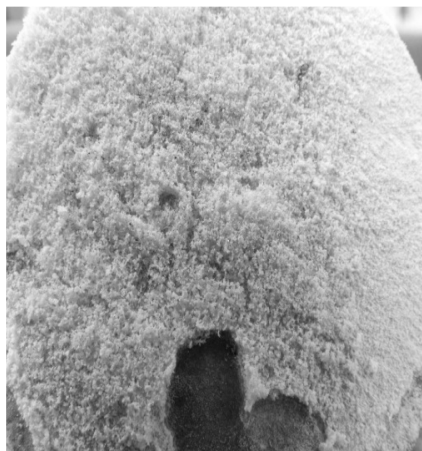
Niespełniony jest wymóg normowy dotyczący skuteczności hydrofobizacji kamieni budowlanych.

Analiza nasiąkliwości wykazała, że wydłużenie czasu hydrofobizacji do 80 minut, podnosi odporność opoki K2 na działanie wody. Dłuższy czas hydrofobizacji znacznie podnosi jej skuteczność przy użyciu jednego z preparatów węglowo-dorowych. Nie należy przeprowadzać zabiegów hydrofobizacji na kamieniu zasolonym, gdyż powoduje to przyspieszoną korozję i destrukcję opoki wapnistej.

Nie wykonano powtórnych badań skuteczności hydrofobizacji opoki K2 po okresie 6-ciu i 12-stu miesięcy. Próbkę uległą zniszczeniu przez krystalizujące sole rozpuszczalne w wodzie podczas schnięcia w warunkach laboratoryjnych (rys. 8.14; 8.15).



Rys. 8.14. Destrakcja powierzchni opoki K2 spowodowana krystalizacją soli podczas schnięcia laboratoryjnego



Rys. 8.15. Opoka K2 - Krystalizacja soli na powierzchni przeciwnej do zhydrofobizowanej

8.4.2.4. Kamień 2o – z elewacji południowej Zamku w Janowcu po odsoleniu, hydrofobizacja wgłębna

K2o-40-7 – czas hydrofobizacji 40 minut, badania po 7. dniach

K2o-40-30 – czas hydrofobizacji 40 minut, badania po 30. dniach

K2o-80-7 – czas hydrofobizacji 80 minut, badania po 7. dniach

K2o-80-30 – czas hydrofobizacji 80 minut, badania po 30. dniach

Bezpośrednio po hydrofobizacji niespełniony jest wymóg normowy dotyczący skuteczności hydrofobizacji przy czasie zabiegu 40 minut. Przy czasie hydrofobizacji 80 minut wartości wymagane (tab.8.6) nie zostały przekroczone.

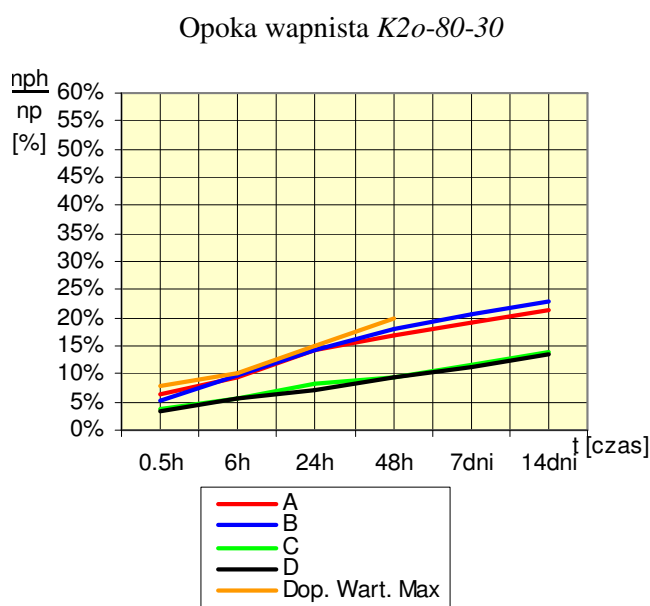
Tabela 8.6. Wskaźnik n_{ph}/n_p K2o wgłębna

Czas badania po		0,5h	6h	24h	48h	7 dni	14 dni
n_{ph}/n_p [%]	K2o-40-7	11 – 13	13 – 18	19 – 25	24 – 31	30 – 37	34 – 41
	K2o-40-30	9 – 11	13 – 17	18 – 24	24 – 29	29 – 34	32 – 39
	K2o-80-7	4 – 6	5 – 10	10 – 15	13 – 20	15 – 25	16 – 30
	K2o-80-30	3 – 6	6 – 10	7 – 14	9 – 18	11 – 21	13 – 23
Wartość wymagana [%]		≤ 8	≤ 10	≤ 15	≤ 20	–	–

Analiza nasiąkliwości wykazała, że preparaty, których rozpuszczalnikiem jest benzyna są skuteczniejsze od preparatów o rozpuszczalniku wodnym.

Po 14-stu dniach badania różnica ta szczególnie widoczna jest przy osiemdziesięciminutowym czasie hydrofobizacji i wynosi odpowiednio dla kamieni: $K2o-40-7 \rightarrow 0 - 7\%$; $K2o-40-30 \rightarrow 1 - 7\%$; $K2o-80-7 \rightarrow 12 - 14\%$, $K2o-80-30 \rightarrow 9 - 10\%$ (rys. 8.16).

Analiza nasiąkliwości opoki $K2o$ wykazała, że kamień uzyskał największą odporność na działanie wody przy użyciu drobnocząsteczkowego alkiloalko-ksylosksanu (preparat C) oraz żywicy metylosilikonowej w benzynie lakowej (preparat D) (rys. 8.16).



Rys. 8.16. Wykresy zależności stosunku nasiąkliwości powierzchniowej opoki po hydrofobizacji n_{ph} do jej nasiąkliwości powierzchniowej bez tego zabiegu n_p [%] od czasu

Wykonano badania skuteczności hydrofobizacji opoki $K2o$ po okresie 6-ciu i 12-stu miesięcy. Próbkę przechowywane w warunkach laboratoryjnych nie wykazały zniszczeń, ubytków i obecności zasolenia.

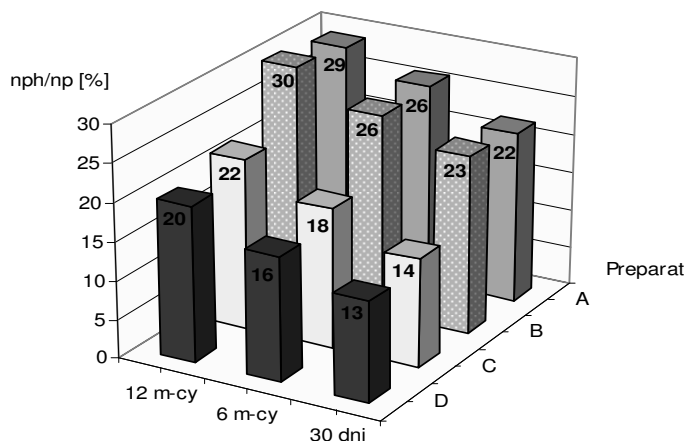
Tabela 8.7. Procentowy spadek nasiąkliwości po 14-stu dniach badania

Symbol kamienia	Procentowy spadek nasiąkliwości powierzchniowej po 14-stu dniach badania [%]		
	po 30-stu dniach	po 6-ciu miesiącach	po 12-stu miesiącach
K2o-40-7	59 – 66	56 – 63	51 – 60
K2o-40-30	61 – 68	59 – 64	57 – 62
K2o-80-7	70 – 84	67 – 81	65 – 76
K2o-80-30	77 – 87	74 – 84	70 – 80

Badania efektywności hydrofobizacji wykazały wzrost nasiąkliwości, po okresie 6-ciu miesięcy o 3 – 5%, po 12-stu miesiący o 5 – 8% (rys. 8.17).

Preparaty wodorozcieńczalne oraz wszystkie rozpatrywane preparaty przy krótszym czasie zabiegu (40 minut) po 6-ciu i 12-stu miesiącach naturalnego starzenia nie spełniają warunków normowych. Po upływie roku spełniony jest wymóg normowy dotyczący skuteczności hydrofobizacji osiemdziesięciminutowej preparatami węglowodorowymi.

Opoka wapnista K2o-80-30



Rys. 8.17. Wzrost wskaźnika nasiąkliwości n_{ph}/n_p po okresie 6-ciu i 12-stu miesiący po hydrofobizacji

Test NIR po okresie 6-ciu i 12-stu miesiący wykazał brak istotnych statystycznie różnic pomiędzy preparatami wodnymi A i B przy

hydrofobizacji 80-cio minutowej ($p_{6m} = 0,0568$ i $0,6244$; $p_{12m} = 0,1930$ i $0,9641$) oraz istotne różnice pomiędzy preparatami C i D z wyjątkiem *K2o*–*80*–*7* ($p_{6m} = 0,1283$; $p_{12m} = 0,2253$) w każdej analizowanej grupie kamienia.

Badania nasiąkliwości powierzchniowej wykazały, że im dłuższy kontakt opoki wapnistej (*K2o*) z wodą, tym mniejsza efektywność jej hydrofobizacji.

Rodzaj rozpuszczalnika wpływa na efekt końcowy hydrofobizacji opoki wapnistej przy czasie zabiegu 80 minut. Przy krótszym czasie hydrofobizacji (40 minut) skuteczność hydrofobizacji opoki nie zależy od rodzaju rozpuszczalnika.

Wyniki z badań nasiąkliwości powierzchniowej

I Rodzaj hydrofobizacji

a) hydrofobizacja powierzchniowa kamieni *K1*

Analiza efektywności hydrofobizacji opoki wapnistej *K1* bezpośrednio po hydrofobizacji wykazuje różnicę pomiędzy kamieniem wzorcowym, a zhydrofobizowanym (po 14-stu dniach 17 – 35%). Badania wykonane po upływie 30 dni wykazały brak skuteczności hydrofobizacji powierzchniowej.

b) hydrofobizacja wgłębna kamieni *K1*, *K2*, *K2o*, *K3*, *K3o*

Analiza skuteczności hydrofobizacji opoki wapnistej bezpośrednio po hydrofobizacji (po 14-stu dniach) wykazuje istotną różnicę pomiędzy kamieniem wzorcowym, a zhydrofobizowanym (14 – 87% dla wszystkich kamieni).

Powtórne badania efektywności hydrofobizacji przeprowadzone dla kamieni *K1*, *K2o*, *K3o* po 6-ciu i 12-stu miesiącach wykazały spadek skuteczności hydrofobizacji powierzchniowej wgłębnej. Po okresie 12-stu miesięcy różnica pomiędzy nasiąkliwością kamieni wynosi 44 – 80%.

Nie wykonano badań naturalnego starzenia na zasolonych opokach z murów zamku *K2* i *K3*, gdyż po zakończeniu pierwszego badania kamień uległ zniszczeniu.

II Czas badania

Analiza nasiąkliwości wykazała, że wraz z upływem czasu badania różnica pomiędzy nasiąkliwością próbek zhydrofobizowanych i próbek wzorcowych maleje średnio o 10% (25 – 96% po 0,5h, 12,5 – 86% po 14 dniach).

Powtórne badania efektywności hydrofobizacji wykazały wzrost nasiąkliwości, po okresie 6-ciu miesięcy średnio o 2 – 6%, po 12-stu miesiący o 6 – 12%.

III Czas hydrofobizacji

Im dłuższy czas hydrofobizacji (80 minut), tym większa jej skuteczność przy użyciu preparatów z rozpuszczalnikiem organicznym (17 – 27% dla *K1*, *K2o*, *K3o*; 11 – 20% dla *K2*, *K3*) i z rozpuszczalnikiem wodnym (3 – 14% dla wszystkich opok).

IV Czas od hydrofobizacji do momentu kontaktu z wodą

Po 30-stu dniach od nałożenia powłoki hydrofobowej wzrasta odporność kamienia na działanie wody w stosunku do próbek siedmiodniowych przy: hydrofobizacji 40. minutowej o 1 – 3% dla *K1*, *K2o*, *K3o*; 14 – 20% dla *K2*, *K3*; hydrofobizacji 80. minutowej o 5 – 12% dla *K1*, *K2o*, *K3o*; 8 – 16% dla *K2*, *K3*.

V Rodzaj rozpuszczalnika

Analiza nasiąkliwości opoki *K1*, *K2o* i *K3o* bezpośrednio po hydrofobizacji trwającej 80 minut wykazała różnicę pomiędzy nasiąkliwością próbek z powłoką o rozpuszczalniku wodnym, a węglowodorowym. Różnica ta bezpośrednio po hydrofobizacji wyniosła 8 – 19%, natomiast po 12-stu miesiącach 6 – 17%.

Nasiąkliwość opoki zabezpieczonej preparatem z benzyną przy czasie hydrofobizacji 40 minut jest mniejsza w stosunku do środków wodorozcieńczalnych średnio o 6% bezpośrednio po hydrofobizacji, 1 – 7% po 12 miesiącach.

VI Rodzaj opoki

Analiza nasiąkliwości kamieni wykazała największą skuteczność hydrofobizacji na opoce charakteryzującej się największą porowatością, a zwłaszcza dominującym promieniem porów (*K2o*).

Najmniej skuteczna okazała się hydrofobizacja kamieni zasolonych i drobno-porowatej opoki z kamieniołomu.

8.4.3. Zdolność dyfuzji pary wodnej zhydrofobizowanej opoki

Celem stwierdzenia, czy hydrofobizacja nie zakłóca dyfuzji par i gazów wykonano badania paroprzepuszczalności („oddychania”) opoki wapnistej po hydrofobizacji na podstawie [28]. Badania wykonano na kamieniu *K2o-80-30*. Wybór kamienia podyktowany był uzyskaniem najlepszych efektów hydrofobowych na opoce *K2o*. Przyjęto po 5 próbek na każdy preparat i kamień wzorcowy. Wszystkie próbki przez 4 tygodnie nasycono całkowicie wodą w próżni w suszarce próżniowej. Ciśnienie obniżono do $2 \pm 0,7$ kPa.

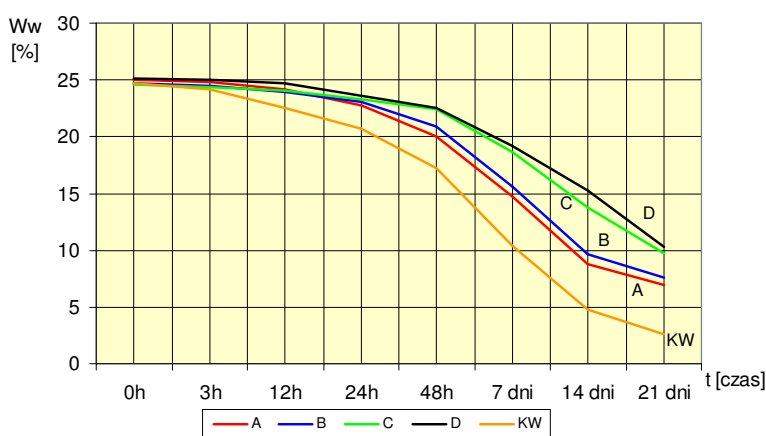
Powierzchnię próbki, która nie była pokryta powłoką hydrofobową, ani żywicą epoksydową zabezpieczono szczelnie folią PCV, aby uniknąć parowania wody przez tę powierzchnię. Przez 21 dni próbki przechowywano w warunkach laboratoryjnych w temperaturze $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ i wilgotności względnej $60 \pm 5\%$. W tym czasie określano szybkość schnięcia próbek, mierząc ubytek masy próbek, świadczący o ilości odparowanej wody.

Określono procentowy spadek wilgotności, jako wskaźnik wilgotności opoki *K2o* przed i po hydrofobizacji po 21 dniach wysychania kamienia. Wartości wskaźnika wilgotności przedstawiono w tab. 8.8.

Tabela 8.8. Wskaźnik wilgotności K_{2o} przed i po hydrofobizacji po 21 dniach badania

Rodzaj preparatu hydrofobowego	K_{2o}	A	B	C	D
Wskaźnik wilgotności opoki K_{2o} po 21 dniach badania [%]	89,5	72,4	69,2	60,2	59,1

Średnią nasiąkliwość opoki wzorcowej K_{2o} po nasączeniu w próżni i wilgotność kamienia w trakcie schnięcia przedstawiono na rys. 8.18.

Opoka wapnista K_{2o} -80-30

Rys. 8.18. Średnia wilgotność W_w [%] opoki K_{2o} przed i po hydrofobizacji w trakcie wysychania kamienia w warunkach laboratoryjnych

Najszybciej odparowała woda z kamienia niehydrofobizowanego. Po 21 dniach opoka K_{2o} uzyskała dopuszczalną wilgotność 2,6%, jaką mogą wykazywać mury. W wyniku dyfuzji pary wilgotność opoki niehydrofobizowanej spadła aż o 89,5%.

Dyfuzja pary wodnej zachodziła najwolniej na opoce hydrofobizowanej preparatami z rozpuszczalnikami organicznymi, osiągając wilgotność 9,8% dla preparatu C i 10,3% dla preparatu D. Wilgotność opoki spadła odpowiednio o 60,2% i 59,1%. Preparaty hydrofobowe o rozpuszczalnikach organicznych jak alkiloalkoksylany, czy żywice metylosilikonowe w benzynie lakowej powodują największe uszczelnienie powierzchni opoki wapnistej, co utrudnia odparowanie wilgoci z murów.

Preparaty wodne powodują wzrost ilości odparowanej wody (o 9 – 13,3%) w stosunku do preparatów na bazie rozpuszczalników

węglowodorowych ($A \rightarrow w_w = 6,9\%$, oraz $B \rightarrow w_w = 7,6\%$). Wilgotność opoki spadła odpowiednio o 72,4% i 69,2%.

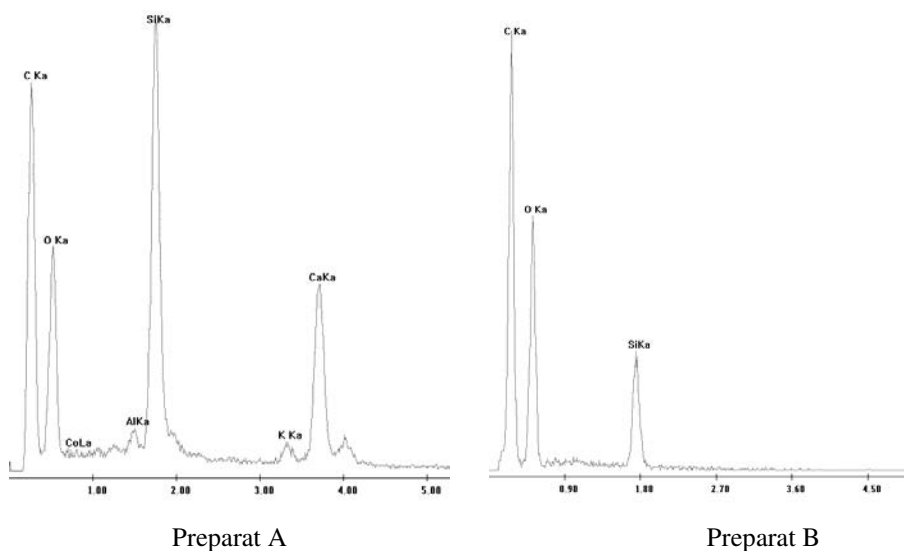
Hydrofobizacja preparatami wodorozcieńczalnymi powoduje szybsze wysychanie opoki wapnistej w stosunku do preparatów węglowodorowych.

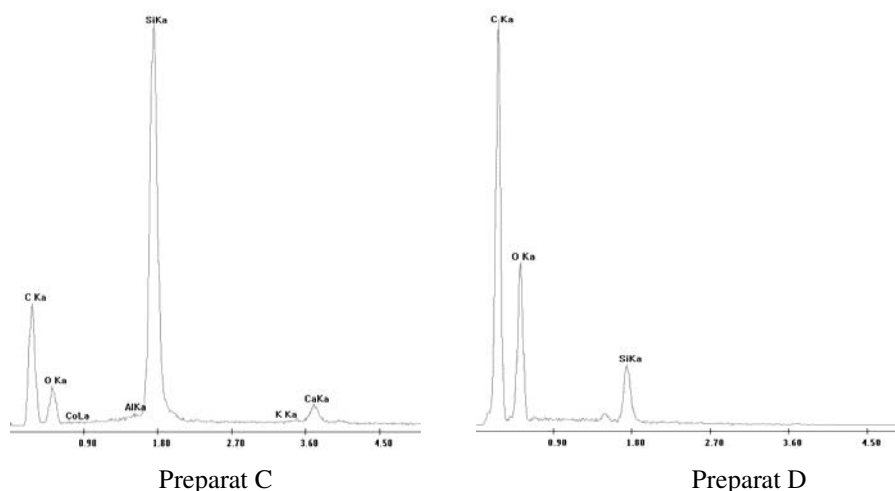
8.4.4. Skład chemiczny żywicy powstałej w zhydrofobizowanej opoce

Chemiczny charakter użytych preparatów podczas hydrofobizacji opoki wapnistej *K1* oznaczono w mikroskopie skaningowym (SEM).

W składzie pierwiastkowym (rys. 8.19) uwidacznia się obecność związków krzemooorganicznych o charakterze siloksanów Si-O-Si oraz związków krzemowęglowych Si-C-Si.

Obecność potasu na widmach składu chemicznego jest efektem charakterystyki chemicznej preparatu A, który składa się z żywicy metylosilikonowej w wodorotlenku potasu. Występowanie wapnia związane jest z efektem matrycy (opoki).





Rys. 8.19. Widma składu chemicznego preparatów hydrofobowych użytych do hydrofobizacji opoki *KI*

8.4.5. Stopień zasolenia opoki metodą Merck'a oraz analiza jakościowa anionów

W warunkach laboratoryjnych przeprowadzono analizę jakościową i ilościową zasolenia opoki po hydrofobizacji metodą Merck'a oraz jakościową analizę anionów chlorkowych, siarczanowych, azotanowych i węglanowych.

Opoka wapnista (*KI*) po hydrofobizacji wszystkimi czterema preparatami charakteryzuje się niskim stopniem zasolenia, o czym świadczą śladowe ilości soli chlorkowych, siarczanowych i azotanowych oraz brak soli węglanowych.

Hydrofobizacja silikonianami, żywicą metylosilikonową w benzynie lakowej i alkiloalkoksylanem nie powoduje wtórnego zasolenia opoki wapnistej.

8.4.6. Mrozoodporność hydrofobizowanej opoki wg PN-EN 13581:2004 [87] i PN-EN 12371:2002 [86]

Ponieważ mury z opoki zazwyczaj nie mają kontaktu z solami odmrażającymi, zrezygnowano z badania mrozoodporności w obecności chlorku sodu.

Badaniu mrozoodporności poddano opokę *K2o* z południowej elewacji zamku po odsoleniu, kierując się największą skutecznością hydrofobizacji na tym kamieniu.

Do badań przyjęto po 6 próbek na każdy preparat i kamień wzorcowy w kształcie walców o średnicy 50 ± 5 mm i wysokości 50 ± 5 mm [86].

Czas fazy chłodzenie – zamrażanie i fazy rozmrażanie ustalony podczas badania wyniósł 6 godzin. Badanie obejmowało 50 cykli zgodnie z PN-EN 13581:2004 [87]. Po każdym pięciu cyklach po etapie rozmrażania oznaczono zmianę masy próbek. Po 50-ciu cyklach wszystkie próbki wysuszono do stałej masy i oznaczono ubytek masy s poszczególnych próbek w % (tab. 8.9).

Zmiany wizualne zaobserwowane na próbkach podczas badania:

preparat A – Żadna z próbek nie uległa zniszczeniu po zakończeniu badania.

preparat B – Pierwsze zmiany i drobne ubytki na powierzchni opoki z powłoką B zaobserwowano po 30 cyklach na czterech próbkach (B1, B2, B3, B5). Pozostałe 2 próbki nie wykazały zmian wizualnych. Żadna z próbek (rys. 8.20b) nie uległa zniszczeniu po zakończeniu badania (po 50 cyklach).

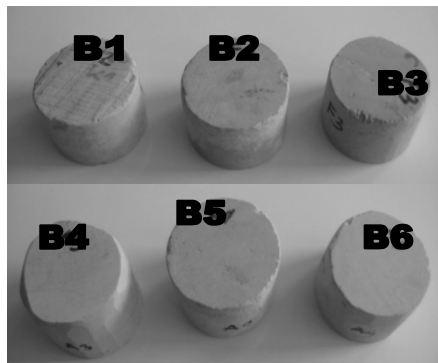
preparat C – Jedna próbka (C4) opoki hydrofobizowanej preparatem C charakteryzowała się znaczną siatką spękań po 10-tym cyklu, po czym w 13-tym cyklu uległa zniszczeniu (rys. 8.20a). Próbka ta nie została uwzględniona w badaniach. Nie zaobserwowano wizualnych zmian na powierzchni opoki, aż do 30-tego cyklu na próbce C1, 45-tego cyklu na próbkach C5 i C6. Na kamieniu C3 pierwszy ubytek masy zaobserwowano dopiero po 50-tym cyklu. Pozostałe próbki z wyjątkiem C4 i C3 nie uległy zniszczeniu po zakończeniu badania.

preparat D – Opoka K2o zhydrofobizowana preparatem D zaczęła się nieznacznie kruszyć po 30-tym cyklu zamrażania i rozmrażania (D3, D5, D6). Po 45 cyklu na dnie i na całej wysokości próbki D2 powstała szeroka rysa (rys.8.20c).

a)



b)



c)



d)



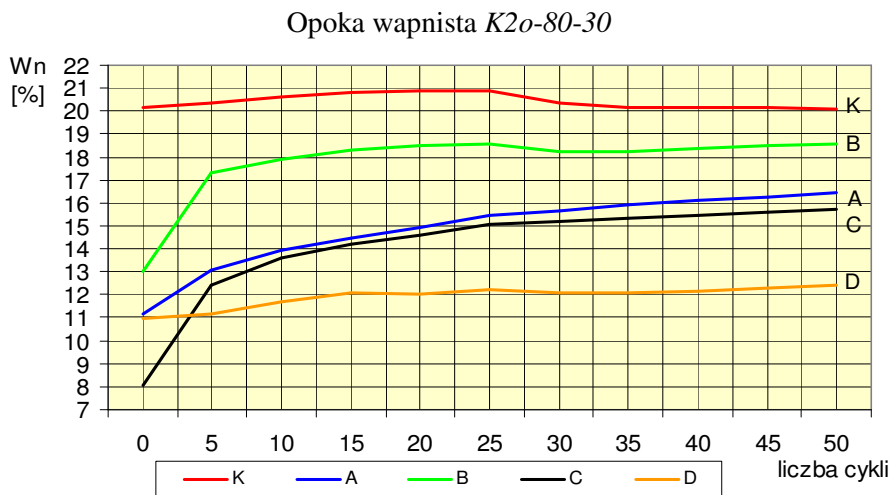
Rys. 8.20. Stan opoki *K2o* po badaniu mrozoodporności: a) próbka C4 po 10 cyklu; b) próbki z preparatem B po 50 cyklach; c) pęknięcie na próbce D2 po 45 cyklu; d) stan opoki niehydrofobizowanej K3 po 4 cyklu zamrażania – rozmrażania

Hydrofobizowana opoka wapnista *K2o* charakteryzuje się zmianą masy pod wpływem cykli zamrażania i rozmrażania. Średnią zmianę masy opoki *K2o* wzorcowej i hydrofobizowanej preparatami A, B, C i D przedstawiono w tab. 8.10 oraz w sposób graficzny na rys. 8.21.

Tabela 8.10. Średnia zmiana masy Δw_n [%] po 50 cyklach zamrażania – odmrażania kamienia *K2o* po hydrofobizacji

Rodzaj preparatu hydrofobowego	K2o	A	B	C	D
Nasiąkliwość opoki po 24 h moczenia w wodzie przed rozpoczęciem badania [%]	20,20	11,20	13,00	8,10	11,00
Średnia zmiana masy po 50 cyklach zamrażania – rozmrażania [%]	20,10	16,40	18,60	15,70	12,40
Współczynnik zmienności v [%] dla nasiąkliwości opoki po 50 cyklach	9,34	6,36	9,49	4,95	2,59

Przecięcie krzywych z linią 0% wskazuje osiągniętą przez kamień liczbę cykli [87]. Żadna z krzywych uzyskanych z wyników badań nie przecięła linii 0%, lecz ich wartości stabilizują się w przedziale od 12,4 do 20,1%.



Rys. 8.21. Średnia zmiana masy ΔW_n [%] opoki K2o przed i po hydrofobizacji w wyniku cykli zamrażania – rozmrażania

Wyznaczono ubytek masy opoki K2o przed i po hydrofobizacji po 50 cyklach zamrażania – rozmrażania oraz po wysuszeniu do stałej masy. Wyniki zestawiono w procentach w tab. 8.11.

Tabela 8.11. Ubytek masy s [%] kamienia K2o po hydrofobizacji po 50 cyklach zamrażania – rozmrażania po wysuszeniu do stałej masy

Rodzaj preparatu hydrofobowego	K2o	A	B	C	D
Średni ubytek masy po 50 cyklach zamrażania – rozmrażania [%]	4,1	1,7	2,9	0,8	0,7
Współczynnik zmienności v [%]	20,0	35,1	34,7	65,1	89,6

Największy ubytek masy wykazuje kamień niepodlegający hydrofobizacji (4,1%). Wśród kamieni hydrofobizowanych największy ubytek masy wykazała opoka z preparatami wodorozcieńczalnymi $B \rightarrow 2,9\%$, $A \rightarrow 1,7\%$. Najmniejszy ubytek masy posiada opoka zabezpieczona preparatami z rozpuszczalnikiem węglowodorowym $D \rightarrow 0,7\%$, $C \rightarrow 0,8\%$.

8.4.7. Badania porozymetryczne opoki wapnistej po hydrofobizacji

Wyniki badań porozymetrycznych opoki wapnistej po hydrofobizacji zamieszczono w pkt 7.4.2 łącznie z wynikami opoki przed hydrofobizacją.

9. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ W ODNIESIENIU DO LITERATURY

Rodzaj opoki wapnistej – badania porozymetryczne i strukturalne

W pracy poświęcono szczególną uwagę parametrom porozymetrycznym, wilgotnościowym oraz stopnia zasolenia analizowanych opok, ponieważ stanowią one punkt wyjścia do dalszych badań skuteczności hydrofobizacji.

Analizując zaawansowany proces zniszczenia struktury opoki z murów Zamku w Janowcu, wydawać by się mogło, że ekspozycja kamienia w murze ma istotny wpływ na jego parametry fizyczne. Od intensywności i częstotliwości mechanizmów zniszczeń zależy struktura kamienia tj, porowatość, rozmiar, kształt i powierzchnia wewnętrzna porów. Natomiast od wymienionych właściwości opoki zależy efekt końcowy hydrofobizacji.

Na elewacjach południowych występują duże amplitudy temperatur, podczas których sole krystalizują w formie bezwodnej, a następnie w niższej temperaturze uwadniają się i zwiększają swoją objętość. Naprężenia termiczne powodują dezintegrację strukturalną opoki pod wpływem dużej rozszerzalności termicznej minerałów. Szczególnie widoczne na elewacjach południowych są szkody mrozowe, gdyż tam częstotliwość cykli zamarzania i odmarzania jest największa. Najmniej odporne na działanie mrozu są kamienie drobnoporowate, w tym opoka wapnista, wykazujące dużą nasiąkliwość, ponieważ kapilary o małych średnicach wypełniają się całkowicie wodą.

Niejednorodność cech fizycznych tj. gęstość objętościowa, gęstość, porowatość otwarta i całkowita, nasiąkliwość wagowa opoki wapnistej wynika między innymi z różnych źródeł pochodzenia, z ekspozycji w stosunku do stron świata co ma związek z insolacją i cyklami zamarzania i odmarzania, korozją chemiczną itp.

Intensyfikacja procesu niszczenia porowatej struktury opoki szczególnie widoczna jest na murze południowym, który poddano zabiegom odsalającym. Odsolenie obok długotrwałych procesów korozyjnych (krystalizacja soli, wielokrotne nasączenie wodą i wysychanie, nasłonecznienie, mróz itp.) spowodowało otwarcie i powiększenie systemu kapilar opoki. Procesy te odzwierciedlają się w największej porowatości otwartej i całkowitej, największej nasiąkliwości i najmniejszej gęstości objętościowej.

Opoka z muru południowego Zamku posiada największy dominujący promień porów (1572, 1961 nm), który decyduje o intensywności ruchu kapilarnego wody i preparatów hydrofobowych.

Wpływ oddziaływań środowisk korozyjnych najmniej widoczny jest w miejscach o ustabilizowanych warunkach mikroklimatycznych, czyli na murach północnych. Dodatkowo światło kapilar opoki zostało częściowo zamknięte przez krystalizujące sole. Efektem tego jest najmniejsza porowatość otwarta i nasiąkliwość wagowa.

Struktura opoki z kamieniołomu nie ulega intensywnym procesom niszczącym oraz nie posiada w porach szkodliwych soli. W związku z tym opoka z kamieniołomu posiada cechy fizyczne pośrednie pomiędzy najbardziej skorodowanym kamieniem *K2o*, a uszczelnionym przez sole kamieniem z muru północnego.

Najsłabsze właściwości hydrofobowe będzie posiadać powłoka na opoce z kamieniołomu, o czym decyduje bardzo duża powierzchnia wewnętrzna porów opoki oraz ich niewielki dominujący promień.

Badania porozymetryczne opoki wapnistej z elewacji południowej i północnej Zamku w Janowcu oraz kamienia z kamieniołomu wykazały różnice w zakresie zmian struktury kamieni. Natomiast różnice te przyczyniają się do odmiennego zachowania opoki w procesach podciągania kapilarnego wody i roztworów soli. Na podstawie wyników porozymetrii rtęciowej można wnioskować, że kamień *K2* będzie wykazywać większą tendencję do podciągania kapilarnego wody niż kamień z kamieniołomu *K1*, czy z elewacji północnej *K3*. Ma to znaczący wpływ na trwałość budowli oraz dalszy proces korozji. Związane jest to również z odpowiednim doбором ochrony konserwatorskiej tj. preparatów zabezpieczających mur, których rodzaj i aplikacja zależą w głównej mierze od cech porozymetrycznych podłoża.

Wilgotność opoki

Poziom zawilgocenia opoki jest czynnikiem decydującym o dobrej przyczepności powłok hydrofobowych do podłoża. Nadmiar wilgoci w podłożu blokuje pory i uniemożliwia wnikanie preparatów [19]. Wymusza to stosowanie zabiegów hydrofobizujących tylko na podłożach suchych lub o dopuszczalnej wilgotności.

Wilgotność opoki z kamieniołomu w Kazimierzu Dolnym nie przekracza dopuszczalnego poziomu wilgotności (3%), natomiast mury obiektu, z którego pobrano kamień są mokre (> 12%). Niemożliwa jest hydrofobizacja opoki mokrej, dlatego zdecydowano się na wysuszenie opoki z murów do poziomu dopuszczalnego.

W porach często przy podwyższonej wilgotności względnej powietrza zachodzi zjawisko kondensacji kapilarnej. Jak twierdzi m. in. prof. Pogorzelski [49, 91, 100], na powierzchni kapilar tworzą się warstwy polimolekularne, które zlewając się z sąsiednimi, tworzą wklęsłe meniski o małych promieniach. Obniżenie ciśnienia pary wodnej nasyconej jest większe, im mniejsze powierzchnie wklęsłe. Fakt ten umożliwia łatwiejszą kondensację, a przy całkowitym nasyceniu powietrza parą wodną wypełnienie wodą wyłącznie mikro- i mezoporów. W przypadku 2–3% stopnia zawilgocenia badanej opoki, mezopory, które dominują w kamieniach *K1* i *K3* są wypełnione wodą. Natomiast makropory przeważające w opoce *K2o* pokrywają się cienką błoną wilgoci i nie ulegają całkowitemu wypełnieniu. Ma to istotne znaczenie na efekt końcowy hydrofobizacji. Wypełnienie

mezoporów wodą utrudnia lub nawet uniemożliwia ich penetrację przez środki hydrofobowe. Częściowo wypełnione makropory opoki z muru południowego łatwo pokrywają się filmem hydrofobowym. Warstwa polimolekularna wody na powierzchni makroporów dodatkowo umożliwia przeprowadzenie reakcji hydrolizy podczas tworzenia się żelu polisiloksanowego.

Stopień zasolenia opoki

Nie należy hydrofobizować zasolonego podłoża o czym szeroko piszą autorzy prac [23, 25, 63, 67, 101, 115], czasami jednak przeciwne opinie daje się słyszeć od przedstawicieli producentów chemii budowlanej. Literatura przedmiotu dopuszcza zabieg hydrofobizacji na podłożu o 2 – 3% stopniu zasolenia [123].

Badania opoki wykazały, że najmniejszym stopniem zasolenia siarczanami, azotanami i chlorkami charakteryzuje się kamień z kamieniołomu (*K1*), natomiast największe stężenie tych soli posiada północny i południowy mur Zamku w Janowcu.

Pomimo powszechnej opinii niemożliwości hydrofobizacji zasolonych podłoży, wykonano badania na opoce zasolonej z murów obiektu. Badania miały na celu wykazanie wpływu „niewłaściwej” hydrofobizacji na stan zachowania opoki.

Sól zamykająca kapilary opoki uczestniczące w procesach podciągania kapilarnego spowodowała obniżenie nasiąkliwości wodą kamieni. Wpłynęło to na błędną interpretację skuteczności hydrofobizacji. Z analizy nasiąkliwości bezpośrednio po hydrofobizacji wynika, że hydrofobizacja opoki zasolonej *K2* i *K3* jest skuteczna. Stąd może mylnie opinie niektórych przedstawicieli handlowych o skutecznej hydrofobizacji zasolonych podłoży.

Po badaniu nasiąkliwości powierzchniowej, podczas schnięcia w warunkach laboratoryjnych opoka uległa zniszczeniu przez krystalizujące sole. Hydrofobizacja zasolonych podłoży spowodowała przesunięcie strefy krystalizacji soli w głąb kamienia, a w konsekwencji łuszczenie i odpadanie warstw powierzchniowych kamienia. [25, 115].

Zatem słuszne jest stwierdzenie, że nie należy przeprowadzać zabiegów hydrofobizacji na opoce o wysokim stopniu zasolenia, gdyż powoduje to przyspieszoną korozję i destrukcję kamieni.

Skład mineralogiczny opoki

Na podstawie przeprowadzonych analiz cech chemicznych i petrograficznych nie stwierdzono istotnych różnic we wzajemnym składzie opok z murów Zamku i z kamieniołomu w Kazimierzu Dolnym. Na dyfraktogramach składu mineralnego opoki stwierdzono obecność kalcytu (związanego ze spoiwem mikrytowym), kwarcu, glaukonitu i opalu, z którego zbudowane są igły gąbek i pancerzyki okrzemek.

W obrazach mikroskopii optycznej uwidacznia się odmienna porowatość opoki wapnistej z murów Zamku w Janowcu. Efektem intensywnych

procesów korozyjnych charakterystycznych dla murów południowych, między innymi jest wielokrotny wzrost średnicy porów opoki, co w pełni potwierdziły badania porozymetryczne (pkt 7.4.2).

Mikroskopia skaningowa wykazała, że porowata struktura opoki podkreślona jest miejscami powstałymi po wykruszeniu się igieł gąbek. Miejsca po igłach tworzą pory o podłużnym, rurkowatym kształcie, co sprzyja podciąganiu kapilarnemu cieczy, powodując wysoką nasiąkliwość opoki.

Istotnym czynnikiem mogącym utrudniać hydrofobizację jest zawartość krzemionki opalowej i minerałów ilastych z grupy smektytów i kaolinitów w składzie mineralnym opok. Badania naukowe wielu autorów [28, 63, 119] nie wykazują natomiast wpływu samego kalcytu na zabieg hydrofobizacji.

Minerały ilaste

W literaturze światowej i krajowej wielokrotnie podejmowano [24, 45, 63, 106, 120] temat niedostatecznej hydrofobizacji wapieni oraz piaskowców o lepszemu wapnistym i ilastym.

Minerały ilaste mogą wpływać na przebieg hydrofobizacji, jednak dotychczas nie przeprowadzono szczegółowych badań na ten temat.

Montmorillonity charakteryzują się najsilniejszą zdolnością pęcznienia zarówno pod wpływem wody, jak i związków organicznych. Mechanizm adsorpcji cząsteczek związków organicznych (w tym hydrofobowych) na minerałach ilastych oraz ich wiązania z powierzchnią minerałów ilastych zależy od budowy związków organicznych oraz od rodzaju i liczby grup funkcyjnych.

Podczas wymiany kationów nieorganicznych na alkiloamonowe [105, 118] w większości przypadków spada zdolność do pęcznienia montmorillonitu. Duże jony alkiloamonowe o własnościach hydrofobowych pokrywają większą część powierzchni pakietów powodując jej niezwilżalność. Pęcznienie minerałów ilastych jest w dużym stopniu ograniczone przez jony n -alkilo-dwuamonowe o parzystej liczbie atomów węgla w łańcuchu. Przyjmują one pozycję prostopadłą w stosunku do pakietów, wówczas wodór z grupy amonowej wchodzi w wiązania z tlenami z obu pakietów, powodując ograniczenie możliwości rozsuwania się pakietów (pęcznienia) [110]. Inne związki organiczne zakończone grupami $-OH$ lub $-COOH$ przypuszczalnie mogą zachowywać się podobnie, gdyż również układają się poprzecznie w stosunku do płaszczyzn pakietów minerałów ilastych.

Wpływ minerałów ilastych szczególnie uwidocznił się w badaniach głębokości hydrofobizacji. Omówione powyżej zjawisko, prawdopodobnie jest przyczyną szybszego znoszenia się w opoce preparatów o rozpuszczalnikach organicznych od wodorocieńczalnych.

Natomiast zła przyczepność powłok hydrofobowych do minerałów ilastych w środowisku wodnym spowodowała znaczny spadek skuteczności hydrofobizacji po upływie sześciu i dwunastu miesięcy.

Głębokości hydrofobizacji

Na szybkość kapilarnego podciągania roztworów wpływa rodzaj opoki wapnistej, czas hydrofobizacji, rodzaj rozpuszczalnika, stopień polikondensacji.

Mikroporowata struktura opoki wapnistej wyklucza stosowanie w praktyce hydrofobizacji strukturalnej tradycyjnymi metodami *in situ*. Z uwagi na przewagę mezoporów w strukturze opoki z kamieniołomu preparaty hydrofobowe nie wznoszą się w opoce lub głębokość ich wnikania jest niewielka. Najmniejsza głębokość wnikania preparatów zależy także od dużego rozwinięcia powierzchni wewnętrznej porów opoki K1.

Czynniki determinujące proces transportu preparatów to napięcie powierzchniowe i lepkość dynamiczna zmieniają się w wyniku reakcji chemicznych, mających miejsce podczas transportu w kapilarach [36]. Największą wartość stosunku napięcia powierzchniowego do lepkości badanych roztworów wykazują preparaty wodorozcieńczalne i to one powinny wznosić się najszybciej w strukturze kamienia.

W przypadku opoki wapnistej hydrofobizowanej preparatami o rozpuszczalnikach organicznych [21, 63], gwarancją dobrego efektu hydrofobowego są: niska gęstość, lepkość, niskie stężenie substancji czynnej oraz duży iloraz napięcia powierzchniowego do lepkości roztworu. Potwierdzają to szczegółowe badania prof. Domasłowskiego [21] i prof. Łukaszewicz [63] z UMK w Toruniu.

Teoria ta jest niesłuszna podczas analizy głębokości wnikania wodorozcieńczalnych silikonianów w porowatą strukturę opoki wapnistej z Kazimierza Dolnego. Wnioskując z badań lepkości i napięcia powierzchniowego roztworów, oczekiwano odwrotnej głębokości wnikania preparatów. Powodem tego są prawdopodobnie minerały ilaste z grupy smektytów zawarte w opoce. Skuteczność penetracji preparatów wodorozcieńczalnych była ograniczona, z uwagi na naturalną skłonność do pęcznienia montmorillonitów. Preparaty wodne powodują pęcznienie minerałów ilastych, które zwiężając światło kapilar ograniczają penetrację wielkocząsteczkowych roztworów w głąb opoki. Pęcznienie minerałów ilastych pod wpływem preparatów o rozpuszczalnikach węglowodorowych jest ograniczone, co zostało opisane powyżej. W związku z tym, obecność rozpuszczalników organicznych w preparatach hydrofobowych znacznie zwiększa głębokość ich wnikania w strukturę porowatej opoki wapnistej z zawartością minerałów ilastych. Ściemnienie powierzchni opoki po hydrofobizacji również wynika z obecności w opoce minerałów ilastych, które wchłaniając preparat hydrofobowy zmieniają kąt załamania światła [50].

Głębokość hydrofobizacji w głównej mierze zależy od stopnia polikondensacji hydrolitycznej, który decyduje o wielkości cząsteczki żywicy. Wpływ stopnia polikondensacji na strukturę tworzącego się żelu silikonowego wielokrotnie podkreślany jest w pracach prof. Łukaszewicz [63].

Najgłębiej w strukturę opoki wniknęły niskocząsteczkowe oligomery alkiloalkoksyluksanu (około 5 – 7 mm), a najślabszą penetrację wykazują wielkocząsteczkowe, polimerowe preparaty wodorozcieńczalne (około 1 mm).

Wydłużenie czasu hydrofobizacji do osiemdziesięciu minut nie powoduje istotnego wzrostu głębokości wnikania preparatów. W związku z tym właściwości aplikacyjne dla opoki wapnistej są niewielkie.

Rozmieszczenie żywicy silikonowej w strukturze opoki

Na skuteczność hydrofobizacji wpływają: charakter żelu krzemionkowego, jego rozłożenie w porach, skupiska, efekt „rozłania”, jak również siatka spękań powłoki. Cechy te dopiero uwidaczniają się w obrazach mikroskopii elektronowej.

Obecność soli rozpuszczalnych w opoce wapnistej z muru Zamku w Janowcu powoduje, że film żywicy silikonowej jest nieciągły, chropowaty, charakteryzuje się skupiskami żywicy. W niektórych przypadkach powstaje gruba, popękana żywica, która nie gwarantuje dobrego efektu hydrofobowego.

Roztwory żywic metylosilikonowych nie uszczelniają porów opoki wapnistej z kamieniołomu, co powinno gwarantować dobrą paroprzepuszczalność. Żywice zbudowane się z drobnych cząsteczek, które równomiernie rozkładają się na minerałach skałotwórczych opoki wapnistej. Cienki film silikonowy zapewnia skuteczność hydrofobizacji.

Żywica uzyskana z wielkocząsteczkowego silikonianu (B) nie gwarantuje dobrego efektu hydrofobowego. Preparat nie wznosi się w opoce, lecz uszczelnia, zatyka pory przypowierzchniowe opoki. Silikonian nie tworzy cienkiego filmu hydrofobowego, ale grubą, popękaną warstwę.

W wyniku badań naturalnego starzenia (po upływie roku), najlepszym stanem zachowania charakteryzują się żywice metylosilikonowe, gdyż ich struktura przypomina powłokę uzyskaną bezpośrednio po hydrofobizacji. Na obrazach mikroskopii skaningowej roztworów żywic metylosilikonowych nie zaobserwowano grubej, szczelnej polewy, nacieków, pęknięć, czy zarysowań.

Powłoki z alkiloalkoksyluksanu C i silikonianu B po upływie roku tworzą nieszczelne, grube, spękaną powłoki. Posiadają one charakterystyczne spękania wywołane kurczeniem się po utracie wody.

Zmiana objętości minerałów ilastych w opoce związana ze zmianami wilgotności, może powodować z upływem czasu obniżenie przyczepności żywicy do minerałów skałotwórczych. Skutkiem tego jest obniżenie odporności opoki na działanie wody.

Badania porozymetryczne opoki po hydrofobizacji

Cienka hydrofobowa powłoka, powinna delikatnie pokrywać ścianki kapilar, a nie wypełniać, uszczelniać całą objętość porów. Wówczas hydrofobizacja nie zmienia istotnie paroprzepuszczalności kamienia, niezakłócony jest dwukierunkowy ruch gazów i pary. W celu wykazania czy ten efekt zachodzi, wykonano powtórne badania porozymetryczne (porowatość, dominującą średnicę porów). Stwierdzono, że w wyniku

hydrofobizacji nastąpiło zmniejszenie porowatości i średnicy porów, przy czym największy spadek porowatości o około 16% i objętości porów o 20% spowodowała żywica metylosilikonowa w benzynie lakowej. Częsteczki innego preparatu -wielkocząsteczkowego silikonianu okazały się zbyt duże, aby wnikać w głąb opoki i utworzyły szczelną powłokę na powierzchni kamienia. Najmniejszy spadek porowatości spowodował niskocząsteczkowy alkiloalkoksylosilan.

Hydrofobizacja opoki zmniejsza także dominujący promień porów ($D \rightarrow z\ 1961\ \text{na}\ 6\ \text{nm}$, $B \rightarrow z\ 1961\ \text{na}\ 3 - 6\ \text{nm}$), co jest przyczyną uszczelnienia drobnoporowatej struktury opoki wapnistej.

Stopień uszczelnienia struktury opoki zależy od budowy związków krzemooorganicznych, ich lepkości i stężenia. Największe uszczelnienie powoduje żywica metylosilikonowa w benzynie lakowej o największej lepkości i wielkocząsteczkowej budowie.

Zdolność dyfuzji pary wodnej zhydrofobizowanej powierzchniowo opoki

W wyniku dyfuzji pary wodnej wilgotność opoki niehydrofobizowanej po 21 dniach spadła aż o 89,5%. Dyfuzja pary wodnej zachodziła najwolniej na opoce z preparatami o rozpuszczalnikami organicznymi (spadek wilgotności o 59,1 – 60,2%) i nieco szybciej dla preparatów wodnych (69,2 – 72,4 %).

Preparaty hydrofobowe o rozpuszczalnikach organicznych powodują największe uszczelnienie powierzchni opoki wapnistej, co utrudnia odparowanie wilgoci z murów.

W kontekście powyższych spostrzeżeń nie należy dyskryminować hydrofobizacji opoki preparatami o rozpuszczalnikach węglowodorowych. Pomimo uszczelnienia struktury opoki preparaty te charakteryzują się najlepszymi właściwościami hydrofobowymi oraz nie powodują pęcznienia minerałów ilastych. Ilość odparowanej, jak również, co bardzo istotne, zaabsorbowanej wody w tych samych warunkach wilgotnościowych, będzie relatywnie niska w porównaniu z powłokami wodorocieńczalnymi.

Skład chemiczny żywicy powstałej w zhydrofobizowanej opoce

Stopień zasolenia zhydrofobizowanej opoki

Alkaliczne roztwory oligomerów siloksanowych oraz żywic metylosilikonowych mogą reagować chemicznie z krzemionką zawartą w opoce pod wpływem wody i dwutlenku węgla. W wyniku tych reakcji powstają związki chemiczne, np. szkodliwe sole węglanowe [18, 63] w wapieniach potraktowanych silikonianami, które zawierają ług potasowy.

Wykonane oznaczenia na obecność jonów azotanowych, siarczanowych, chlorkowych i węglanowych w kamieniu po hydrofobizacji nie wykazały „wtórnego” zasolenia opoki. We wszystkich analizowanych przypadkach stężenie powyższych jonów było niskie. W celu sprecyzowania wyników analiz jakościowych, określono skład chemiczny związków powstałych

w wyniku hydrofobizacji opoki wapnistej przy użyciu mikroskopii skaningowej. Analizy mikroskopowe potwierdziły badania laboratoryjne.

Otrzymane rezultaty sugerują możliwość wykorzystania do hydrofobizacji opoki wapnistej alkalicznych silikonianów, pomimo powszechnie panującej opinii w środowisku konserwatorskim o zakazie ich stosowania w obiektach zabytkowych.

Efektywność środków hydrofobowych –

Wskaźnik absorpcji kropli wody i wskaźnik nieprzepuszczalności

Hydrofobizacja wszystkich badanych kamieni jest skuteczna na podstawie wstępnego testu absorpcji kropli wody.

Efekt hydrofobowy zależy od czasu hydrofobizacji oraz rodzaju rozpuszczalnika preparatu hydrofobowego. Najniższe wskaźniki absorpcji WA uzyskano przy użyciu preparatów na bazie rozpuszczalników organicznych oraz przy najdłuższym czasie hydrofobizacji (80 minut). Skuteczność hydrofobizacji preparatami wodnymi gwałtownie spada po upływie roku.

Nasiąkliwość powierzchniowa i współczynnik przenikania wody

Z punktu widzenia trwałości powłok hydrofobowych niewątpliwie najistotniejszym z omawianych parametrów jest nasiąkliwość powierzchniowa.

Metodyka badawcza zbliżona jest do warunków występujących w rzeczywistości, ponieważ w praktyce w podobny sposób dochodzi do kontaktu wody opadowej z murem.

Końcowy efekt hydrofobizacji zależy od szeregu czynników, których wpływ opisano poniżej.

Rodzaj hydrofobizacji

a) hydrofobizacja powierzchniowa opoki K1

Bezpośrednio po hydrofobizacji niespełniony jest wymóg normowy dotyczący skuteczności hydrofobizacji.

W celu określenia skuteczności hydrofobizacji opoki wapnistej można ograniczyć się tylko do badania hydrofobizacji powierzchniowej wgłębną.

b) hydrofobizacja powierzchniowa wgłębną kamieni K1, K2, K2o, K3, K3o

Badania wykazały skuteczność hydrofobizacji powierzchniowej wgłębną trwającej 80 minut oraz opoki niezasolonej.

Potwierdzono teorie znane z literatury, że nie należy hydrofobizować kamieni posiadających w swoim składzie soli rozpuszczalnych w wodzie.

Czas badania

Badania wykazały, że im dłuższy kontakt opoki wapnistej z wodą, tym mniejsza efektywność jej hydrofobizacji.

Czas hydrofobizacji

Analiza nasiąkliwości wykazała, że wydłużenie czasu hydrofobizacji do 80 minut, istotnie podnosi odporność na działanie wody kamieni w przypadku

środków o rozpuszczalniku węglowodorowym, a nieznacznie w przypadku preparatów wodorozcieńczalnych.

Czas od hydrofobizacji do momentu kontaktu z wodą

Skuteczność hydrofobizacji opoki wzrasta wraz z upływem czasu od hydrofobizacji do momentu kontaktu z wodą w zależności od stopnia zasolenia opoki oraz czasu hydrofobizacji.

Rodzaj rozpuszczalnika

Przy dłuższym czasie hydrofobizacji opoki wykazującej niski stopień zasolenia, preparaty o rozpuszczalniku węglowodorowym wykazują większe własności hydrofobowe od środków wodorozcieńczalnych

Przy krótszym czasie hydrofobizacji (40 minut) rodzaj rozpuszczalnika nie wpływa na nasiąkliwość powierzchniową opoki.

Zawartość soli rozpuszczalnych w opoce powoduje brak skuteczności hydrofobizacji jednego z analizowanych preparatów węglowodorowych.

Rodzaj opoki

Analiza nasiąkliwości kamieni wzorcowych wykazała, że kamienie te charakteryzują się innymi właściwościami wilgotnościowymi.

Kamienie uszeregowane według nasiąkliwości powierzchniowej wodą przed hydrofobizacją: $K3 < K2 < K1 \leq K3o \leq K2o$.

Kamienie uszeregowane według nasiąkliwości powierzchniowej wodą po hydrofobizacji: $K3 > K2 > K1 > K3o > K2o$.

Takie uszeregowanie kamieni wynika między innymi z ich odmiennych własności fizycznych: porowatości, średnicy porów, powierzchni wewnętrznej porów. Sól wypełniająca pory kamieni oraz zamykająca kapilary uczestniczące w procesach podciągania kapilarnego spowodowała obniżenie nasiąkliwości wodą kamieni $K2$ i $K3$.

Kamienie uszeregowane według stopnia zasolenia:

$K3 \geq K2 > K1 \sim K2o \sim K3o$.

Z analizy nasiąkliwości bezpośrednio po hydrofobizacji wynika, że hydrofobizacja opoki zasolonej $K2$ i $K3$ jest skuteczna. Dalsze badania wykazały, że proces hydrofobizacji zasolonego kamienia prowadzi do dezintegracji opoki.

W związku z tym, nie należy stosować hydrofobizacji opoki wapnistej zawierającej w swojej strukturze sole rozpuszczalne w wodzie.

Powtórne badania efektywności środków hydrofobowych po upływie 6-ciu i 12-tu miesięcy od hydrofobizacji

Powtórne badania efektywności hydrofobizacji wykazały wzrost nasiąkliwości, po okresie 6-ciu miesięcy średnio o 2 – 6 %, po 12-stu miesiącu o 5 – 12 %.

Po upływie roku spełniony jest wymóg normowy tylko dla hydrofobizacji, która trwa 80 minut, przy użyciu preparatów węglowodorowych i na opoce najbardziej skorodowanej, o dużych dominujących promieniach porów ($K2o$ i $K3o$).

Należy przypuszczać, że spadek efektywności hydrofobizacji mógł nastąpić już po pierwszym badaniu nasiąkliwości powierzchniowej. Działanie wody na powłokę silikonową było długotrwałe i wyniosło dwa tygodnie. Pod wpływem działania wilgoci dochodzi do wypełnienia przestrzeni międzypakietowej montmorillonitów. Spowodowało to zwiększenie zjawiska pęcznienia, w wyniku którego powłoki hydrofobowe straciły przyczepność do składników mineralnych opoki. Potwierdziły to obserwacje mikroskopowe SEM.

Mrozoodporność opoki wapnistej

W wyniku wielokrotnych cykli zamrażania – rozmrażania opoki po hydrofobizacji doszło do rozluźnienia spistości skały, co spowodowało ubytek masy.

Miarą mrozoodporności jest ubytek masy opoki po całkowitym wysuszeniu, natomiast nie jest nią zmiana masy oraz nasiąkliwość opoki oznaczana wg PN–EN 13581:2004 [87] i PN–EN 12371:2002 [86].

Nie można bowiem, jednoznacznie określić, co jest przyczyną zmiany masy opoki w trakcie badania: ubytek masy kamienia, ilość wchłoniętej wody przez powłokę hydrofobową, czy przez fragmenty niezabezpieczonego kamienia powstałe w wyniku zniszczenia.

Szkodliwe efekty działania mrozu najbardziej są widoczne na opoce niehydrofobizowanej, dla której ubytek masy po 50 cyklach zamrażania – rozmrażania wyniósł 4,1%. Preparaty na bazie rozpuszczalników organicznych w największym stopniu zabezpieczają opokę wapnistą przed szkodami mrozowymi, ponieważ znacznie obniżają jej nasiąkliwość. Ubytek masy w przypadku tych preparatów również jest najmniejszy i wynosi około 0,8%. Wśród kamieni hydrofobizowanych największy ubytek masy wykazała opoka z preparatami wodorozcieńczalnymi 1,7 – 2,9%

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie możliwości i efektywności zastosowania związków krzemorganicznych w hydrofobizacji budynków z kazimierskiej opoki wapnistej. Badania przedstawiły wpływ oraz wyjaśniły mechanizm oddziaływania silikonowych środków hydrofobowych na parametry wilgotnościowe kazimierskiego kamienia.

W kontekście przeprowadzonych badań nad skutecznością hydrofobizacji opoki, należy stwierdzić, że najlepsze wyniki można uzyskać hydrofobizując opokę z muru po zabiegach odsalających (*K2o* i *K3o*), wykazującą największy stopień zniszczenia. Wysoka skuteczność hydrofobizacji najbardziej skorodowanej opoki wynika nie tylko z jej dużej porowatości, ale z relatywnie dużej zawartości makroporów w strukturze kamienia.

Hydrofobizacja powoduje obniżenie nasiąkliwości wodą mikroporowatej struktury opoki z kamieniołomu, ale bariera hydrofobowa nie jest odporna na długotrwałe działanie wody, zwłaszcza po upływie roku. Przyczyną tego jest drobnoporowata struktura i duża powierzchnia wewnętrzna opoki.

Preparaty wielkocząsteczkowe zmniejszają porowatość opoki nawet o 20%, powodując zamknięcie porów o najmniejszych średnicach. W związku z tym spada zdolność dyfuzji pary wodnej zhydrofobizowanej opoki.

Stwierdzono zgodność wyników badań opoki z wynikami badań wapieni autorytetów w gronie konserwatorów prof. Domasłowskiego [23] oraz prof. Łukaszewicz [63], że roztwór żywicy metylosilikonowej w benzynie lakowej oraz alkilopolisiloksany [63] tworzą powłoki o wysokich właściwościach hydrofobowych.

Potwierdziły się sygnalizowane w polskiej i niemieckiej literaturze opinie dotyczące negatywnego wpływu minerałów ilastych [24, 106, 119, 120] oraz wysokiego stopnia zasolenia podłoża [24, 25, 64] na efekt końcowy hydrofobizacji.

Analogicznie do wyników badań prof. Łukaszewicza [63] na wapieniu Pińczów stwierdzono brak lub niewielką penetrację wielkocząsteczkowego silikonianu w drobnoporowatej strukturze opoki wapnistej.

Nie wykazano natomiast negatywnego wpływu alkalicznych silikonianów na tworzenie się szkodliwych związków chemicznych w strukturze opoki, co często podkreślano w pracach [18, 62, 63].

W odniesieniu do wyników badań mrozoodporności, można wnioskować o podwyższonej odporności hydrofobizowanej opoki na działanie cykli zamrażania – rozmrażania, co wykazano w pracy prof. Łukaszewicz [63] dla wapienia Pińczów i piaskowca Śmiłów.

Podsumowując należy stwierdzić, że niezależnie od rodzaju opoki na skuteczność hydrofobizacji wpływa czas hydrofobizacji, okres jaki upłynie od nałożenia preparatu do momentu kontaktu z wodą oraz rodzaj preparatu, a zwłaszcza jego budowa i rozpuszczalnik.

Największą efektywność uzyskano przy użyciu środków o rozpuszczalnikach organicznych (żywicy metylosilikonowej, alkiloalkoksylsiloksanu), przy czasie hydrofobizacji 80 minut i po 30-dniowym okresie sezonowania opoki.

10. ZALECANY ZAKRES BADAŃ WSTĘPNYCH NIEZBĘDNYCH DO PODJĘCIA DECYZJI O HYDROFOBIZACJI MURÓW Z OPOKI WAPNISTEJ

Podczas prac konserwatorskich należy za każdym razem indywidualnie podchodzić do obiektu oraz stosować technologie o udokumentowanej skuteczności.

Jak wykazały badania przeprowadzone na pięciu różnych kamieniach, opoka wapnista jest materiałem niejednorodnym, o parametrach istotnie różnych, decydujących o skuteczności hydrofobizacji.

Należy podkreślić, że przed praktycznym wykorzystaniem preparatów, powinny być wykonane wstępne badania laboratoryjne oraz *in situ*, a dobór środków kompatybilny z indywidualnymi cechami podłoża. Przy podejmowaniu decyzji odnośnie hydrofobizacji ważną rolę odgrywają nie tylko aspekty techniczne, ale coraz bardziej ekologiczne i ekonomiczne.

Niedostateczne próby hydrofobizacji murów z opoki wapnistej w Kazimierzu Dolnym obligują do opracowania zestawu badań wstępnych przed hydrofobizacją.

Na podstawie analizy przeprowadzonych badań, opracowano zalecany zakres badań niezbędnych do podjęcia decyzji o hydrofobizacji opoki:

1. Diagnostyka budynku, w tym określenie:
 - stanu zachowania powierzchni murów (odspojenia, lasowanie powierzchni, rysy, pęknięcia, ubytki fragmentów muru, korozja biologiczna, nawarstwienia itd.)
 - stanu istniejących izolacji przeciwwilgociowych (hydrofobizacja opoki jest możliwa tylko w przypadku skutecznych zabezpieczeń przeciwwilgociowych)
 - badania wilgotności i stopnia zasolenia murów z opoki wapnistej.
2. Hydrofobizacja próbna przeprowadzona w warunkach polowych na fragmentach muru, w tym określenie:
 - zużycia preparatu hydrofobowego na 1 m² powierzchni muru
 - metody pracy (malowanie, polewanie, natrysk itp.)
 - zmiany barwy i stanu powierzchni muru po hydrofobizacji
 - skuteczności hydrofobizacji poprzez pomiar nasiąkliwości powierzchniowej opoki oraz zaprawy przy użyciu rurki Karstena.
3. Badania laboratoryjne przeprowadzone na opoce pobranej z muru, w tym:
 - określenie zdolności wchłaniania wody przez opokę (podciąganie kapilarne, nasiąkliwość powierzchniowa)
 - określenie właściwości porozymetrycznych opoki (porowatość, powierzchnia wewnętrzna, dominujący promień porów opoki)
 - zmiany barwy i stanu powierzchni hydrofobizowanych próbek opoki

- zużycie preparatu hydrofobowego na 1m² powierzchni opoki
- głębokość penetracji preparatów hydrofobowych w strukturę opoki
- nasiąkliwość powierzchniowa opoki przy długotrwałym kontakcie z wodą (48 godzin dla kamieni budowlanych wg ZUAT–15/VI.11–3/03 [55])
- badania na obecność jonów azotanowych, siarczanowych, chlorkowych i węglanowych w opoce po impregnacji.

Przed podjęciem decyzji o doborze środka hydrofobowego należy przeprowadzić badania wstępne, na podstawie których powinno się określić parametry muru.

Po pierwsze należy wykonać diagnostykę budynku polegającą na sprawdzeniu zawartości soli i wilgoci w murze, ponieważ wysoki stopień zasolenia i duża zawartość wody w murze wyklucza stosowanie hydrofobizacji. Warunkiem koniecznym do wykonania hydrofobizacji jest obecność w murze izolacji przeciwwilgociowych, zwłaszcza poziomych. Należy ustalić i w miarę możliwości usunąć przyczyny zniszczeń muru.

Niezbędnymi badaniami są prędkość i głębokość penetracji preparatów hydrofobowych w strukturę opoki, jako główne parametry decydujące o skuteczności hydrofobizacji. Wymienione czynniki są ściśle związane ze strukturą porowatą opoki. Dlatego ważna jest dokładna analiza porowatości i rozkładów porów w strukturze opoki. Są to kosztowne badania laboratoryjne, a dostępność do specjalistycznego sprzętu jest ograniczona. Jednakże możliwości aplikacyjne i ekonomiczne są ściśle uzależnione od wyników badań porozymetrycznych. Dlatego zwrócono szczególną uwagę na istotę tych badań. Należy określić parametry opoki tj. zdolność wchłaniania wody i środków zabezpieczających.

Najistotniejszym z omawianych parametrów z punktu widzenia trwałości powłok hydrofobowych jest niewątpliwie nasiąkliwość powierzchniowa. Kontakt opoki z wodą podczas badania powinien być odpowiednio długi, aby określić odporność preparatów hydrofobowych w strukturze opoki na długotrwałe działanie wody.

Preparaty hydrofobowe mogą reagować chemicznie pod wpływem wody i dwutlenku węgla ze składnikami mineralnymi opoki, tworząc szkodliwe związki. Konieczna jest więc analiza jakościowa i ilościowa stopnia zasolenia lub analiza chemiczna powstałych związków w opoce po hydrofobizacji.

11. WNIOSKI KOŃCOWE

1. Hydrofobizacja powierzchniowa opoki nie spełnia wymogów normowych dotyczących skuteczności hydrofobizacji (ZUAT-15/VI.11-3/03). Hydrofobizacja powierzchniowa nie zabezpiecza skutecznie kamienia przed okresowym działaniem wody.

Stwierdzono efektywność hydrofobizacji powierzchniowej przy czasie hydrofobizacji 80 minut i po 30-dniowym okresie sezonowania kamieni.

2. Na podstawie wyników badań opracowanych przy użyciu testów analizy wariancji i najmniejszej istotnej różnicy wykazano, że na skuteczność hydrofobizacji mają istotny wpływ następujące czynniki:

a) czas hydrofobizacji

Największą efektywność uzyskano przy najdłuższym czasie hydrofobizacji, przy użyciu środków o rozpuszczalnikach organicznych (w stosunku do preparatów wodorozcieńczalnych).

W przypadku hydrofobizacji preparatami wodnymi czas hydrofobizacji nie wpływa istotnie statystycznie na skuteczność hydrofobizacji.

b) czas od hydrofobizacji do momentu kontaktu z wodą

Zależność skuteczności hydrofobizacji od czasu upływającego od hydrofobizacji do momentu kontaktu z wodą dotyczy tylko preparatów o rozpuszczalnikach organicznych.

c) rodzaj preparatu i rozpuszczalnika

Najgłębiej w strukturę opoki wniknęły niskocząsteczkowe oligomery alkiloalkoksylsiloksanu, a najślabszą penetrację wykazują polimerowe preparaty wodorozcieńczalne.

Nie stwierdzono negatywnego wpływu alkalicznych silikonianów na tworzenie się szkodliwych związków chemicznych w strukturze opoki. Zastosowanie wielkocząsteczkowych silikonianów nie gwarantuje dobrego efektu hydrofobowego. Preparaty nie wznoszą się w opoce, lecz uszczelniają pory przypowierzchniowe opoki.

Głębokość hydrofobizacji zależy od rodzaju rozpuszczalnika oraz od stopnia polikondensacji hydrolitycznej, który decyduje o wielkości cząsteczki żywicy.

d) stężenie substancji czynnej oraz ilorazu napięcia powierzchniowego do lepkości roztworu

Efektywność hydrofobizacji zależy od niskiej gęstości, lepkości, niskiego stężenia substancji czynnej, a przede wszystkim od dużego ilorazu napięcia powierzchniowego do lepkości roztworów przy użyciu preparatów o rozpuszczalnikach organicznych. Zależność ta nie dotyczy preparatów wodorozcieńczalnych.

e) struktura / tekstura

W budowie strukturalnej opoki skuteczność hydrofobizacji zależy od dominującego promienia porów i powierzchni wewnętrznej opoki.

Najlepsze rezultaty uzyskano w wyniku hydrofobizacji opoki charakteryzującej się największym stopniem destrukcji jej mikrostruktury.

Hydrofobizacja drobnoporowatej opoki z kamieniołomu nie tworzy odpornej bariery hydrofobowej na wielokrotne działanie wody.

f) skład mineralny opoki

Stwierdzono negatywny wpływ minerałów ilastych w składzie mineralnym opoki na cechy powłok hydrofobowych.

Preparaty wodne powodują pęcznienie minerałów ilastych, które zwiężając światło kapilar ograniczają penetrację roztworów w głąb opoki.

Zdolność do pęcznienia montmorillonitu spada, przy zastosowaniu preparatów o rozpuszczalnikach organicznych, stąd penetracja tych roztworów w strukturę opoki jest największa.

Zmiana objętości minerałów ilastych w opoce związana ze zmianami wilgotności może powodować z upływem czasu obniżenie przyczepności żywicy do minerałów skałotwórczych.

g) stopień zasolenie opoki

Opokę zasoloną można zhydrofobizować skutecznie, jednak w praktyce nie wolno jej stosować, ponieważ powoduje przyspieszoną destrukcję muru.

h) wilgotność opoki i stopień wypełnienia porów przez wodę

Właściwości powłoki hydrofobowej zależą od stopnia zawilgocenia opoki.

Skuteczność hydrofobizacji zależy od stopnia wypełnienia porów przez wodę, maleje wraz ze wzrostem ilości wody w porach. Przy zawilgoceniu 2 – 3% największą skuteczność hydrofobizacji otrzymano na opoce skorodowanej, w wyniku częściowego wypełnienia porów wodą.

3. W wyniku hydrofobizacji spada zdolność dyfuzji pary wodnej opoki.

Największy (30%) spadek uzyskano przy zastosowaniu preparatów o rozpuszczalnikach organicznych. Preparaty wielkocząsteczkowe zmniejszają porowatość opoki do 20%, powodując zamknięcie porów o najmniejszych średnicach.

4. Hydrofobizacja powoduje istotny statystycznie wzrost mrozoodporności opoki o około 83% w stosunku do opoki niehydrofobizowanej.

Preparaty na bazie rozpuszczalników organicznych w największym stopniu zabezpieczają opokę przed mrozem, ponieważ znacznie obniżają jej nasiąkliwość.

5. Przeprowadzone badania wykazały, że skuteczna jest jedynie hydrofobizacja wgłębna wykonana na opoce skorodowanej przy użyciu preparatów o rozpuszczalnikach organicznych.

Hydrofobizacja wykonana na opoce z kamieniołomu nie przynosi trwałego efektu hydrofobowego, co wykazały badania własne. Za brak efektu odpowiada przede wszystkim mikroporowata struktura opoki, zawartość minerałów ilastych oraz wielkocząsteczkowa budowa środków hydrofobowych.

6. Wybór metody hydrofobizacji opoki jest możliwy dopiero po wykonaniu badań próbnych.

12. SPIS LITERATURY

- [1] Adamowski J., Hoła J., Magott C., Matkowski Z., 2004: Doświadczenia z realizacji zabezpieczeń przeciwwilgociowych ścian murowanych Gmachu Głównego Uniwersytetu Wrocławskiego. XI Konferencja Naukowo – Techniczna REMO 2004: Problemy remontowe w budownictwie ogólnym i obiektach zabytkowych. Wrocław – Zamek Kliczków, 9 – 11.12.2004.
- [2] Adamsom A., 1980: Chemia fizyczna powierzchni. PWN, Warszawa 1980.
- [3] Badmann R., Stockhausen N., Setzer M. J., 1981: The Statistical Thickness and the Chemical Potential of Adsorbed Water Films. *Journal Coll. Interf. Sci.* 82/1981.
- [4] Barnat – Hunek D., 2006: Na ratunek zabytkom. *Kalejdoskop Budowlany* 1/2006.
- [5] Barnat – Hunek D., Franus W., 2005: Stan zachowania murów zabytkowego Spichlerza Ulanowskich w Kazimierzu Dolnym nad Wisłą. Konferencja Naukowa: Postęp i nowoczesność w konserwacji zabytków. Politechnika Lubelska, Lublin 2005.
- [6] Barnat – Hunek D., Szmygin B., 2006: Na ratunek zabytkom. *Hydrofobizacja murów. Builder* 10/2006.
- [7] Barrer R. M., Reay J. S., 1958: The sorption of benzene and water by a “Phenyl” montmorillonite. *Clay Miner. Bull.* 3/1958.
- [8] Bai Y., Thompson G. E., Martinez S., Brüeggerhoff S., 2003: Mineralogical study of salt crusts formed a historic building stones. *The Science of the Total Environment* 302.
- [9] Bolewski A., 1982: Mineralogia szczegółowa. Wydanie trzecie. Wydawnictwa Geologiczne Warszawa 1982.
- [10] Bolewski A., Parachoniak W., 1982: Petrografia. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa 1982.
- [11] Borgia G. C., Bortolotti V., Camaiti M., Cerri F., Fantazzini P., Piacenti F., 2001: Performance evolution of hydrophobic treatments for stone conservation investigated by MRI. Elsevier Science Inc. *Magnetic Resonance Imaging* 19/2001.
- [12] Borusiewicz W., 1985: Konserwacja zabytków budownictwa murowanego. Wydanie drugie. Wydawnictwo Arkady. Warszawa 1985.
- [13] Bralewska E., Penkala B., Zasuń H., Gryniewicz M., 1983: Badania przyczyn niszczenia odnawialnej elewacji Spichlerza Ulanowskich w Kazimierzu Dolnym oraz możliwości wykonania poprawek. 074/501/037/6/82 Politechnika Warszawska, Warszawa.
- [14] Broniewski T., Fiertak M., 2002: Chemia budowlana. Materiały pomocnicze do ćwiczeń laboratoryjnych. Pomoc dydaktyczna. Wydanie czwarte. Politechnika Krakowska. Kraków 2002.
- [15] Brunarski L., Runkiewicz L., 1983: Podstawy i przykłady stosowania metod nieniszczących w badaniach konstrukcji z betonu. Wydawnictwa ITB. Warszawa 1983.
- [16] Carroll B. J., 1976: The Stability of Emulsions and Mechanisms of Emulsion Breakdown in E. Matijevic (ed.). *Surface and Colloid Science*, Vol. 9/1976.
- [17] Chmielewski Ł., Gnat K., Barnat – Hunek D., 2006: Na ratunek zabytkom cz. II – Zasolenie i zawilgocenie murów z opoki wapnistej. *Kalejdoskop Budowlany* 2/2006.
- [18] Ciabach J., 2001: Własności żywic sztucznych stosowanych w konserwacji zabytków. Wydanie trzecie. UMK Skrypty i teksty pomocnicze. Toruń 2001.
- [19] Czarnecki L., Emmons P. H., 2002: Naprawa i ochrona konstrukcji betonowych. Polski Cement Kraków.

- [20] Czermiński J., Iwasiewicz A., Paszek Z. Sikorski A.; 1970: Metody statystyczne w doświadczałnictwie chemicznym. PWN Warszawa 1970.
- [21] Domasłowski W.; 1979: Badania nad strukturalnym wzmacnianiem wapienia pińczowskiego termoplastycznymi żywicami sztucznymi. Cz. II. Badania nad zastosowaniem żywicy Paraloid B-72 oraz polimetakrylanu metylu. Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo VIII. Toruń.
- [22] Domasłowski W., 1985: Problematyka konserwatorska kolosów z Wyspy Wielkanocnej. Ochrona Zabytków 2/1985.
- [23] Domasłowski W., 1993: Profilaktyczna konserwacja kamiennych obiektów zabytkowych. UMK skrypty i teksty pomocnicze.
- [24] Domasłowski W., 1999: Hydrofobizacja murów ceglanych. Konserwacja murów ceglanych. Badania i praktyka. Referaty na Ogólnopolską Konferencję w dniach 19-20 listopada 1999 r. w Toruniu.
- [25] Domasłowski W., 2005: Zasady konserwacji murów ceglanych i kamiennych detali architektonicznych. Ochrona Zabytków 1/2005.
- [26] Domasłowski W., Kęsy – Lewandowska M., 1987: Hydrofobizacja kamieni kauczukiem silikonowym Wacker SK-41. Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo XII. Toruń 1987.
- [27] Domasłowski W., Kęsy Lewandowska M., Krause J., Łukaszewicz J. W., 2000: Badania nad konserwacją obiektów murowanych (beton, cegła) w obozie zagłady Oświęcim – Brzezinka. UMK Toruń 2000.
- [28] Domasłowski W., Kęsy Lewandowska M., Łukaszewicz J. W., 2004: Badania nad konserwacją murów ceglanych. Wydanie II. UMK Toruń 2004.
- [29] Dziedzic A., Łukaszewski P., 2005: Surowce skalne regionu lubelskiego. Konferencja Naukowa: Historia i współczesność górnictwa na terenie Lubelszczyzny. 7 – 8. 12. 2005 Kazimierz Dolny n. Wisłą.
- [30] Franus W., Barnat – Hunek D., 2005: Przyczyny niszczenia zabytkowych budynków z opoki wapnistej w Kazimierzu Dolnym. Świat Kamienia, Vol. 35/2005.
- [31] Gasewicz J., 2003: Ochrona powierzchni konstrukcji żelbetowych. 7(371)2003.
- [32] Gazda L., Karaś S., 2005: Symbioza górnictwa i budownictwa Wyniosłości Giełczewskiej. Konferencja Naukowa: Historia i współczesność górnictwa na terenie Lubelszczyzny. 7 – 8. 12. 2005 Kazimierz Dolny.
- [33] Geih H., 2004: Recent developments in protecting facades with silicones. 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Stockholm June 27 – July 2. 2004.
- [34] Geih H., 2004: Silicone resin based translucent coatings. 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Stockholm June 27 – July 2. 2004.
- [35] Gerdes A., 2002: Transport und chemische Reaktion siliciumorganischer Verbindungen in der Betonrandzone. Building Materials Reports No 15. Aedificatio Verlag, Freiburg i. Br. 2002.
- [36] Gerdes A., 2006: Zabezpieczenie powierzchni konstrukcji betonowych – aspekty techniczne, ekologiczne i ekonomiczne. Konferencja Naukowa: Współczesne metody wzmacniania i przebudowy mostów. XVI seminarium. Poznań – Rosnówek 6 – 7.06.2006.
- [37] Greenland D. J., Russell E. W., 1955: Organo – clay derivatives and the origin of the negative charge on clay particles. Trans. Farad. Soc. 51/1955.
- [38] Greń J., Modele i zadania statystyki matematycznej, PWN, Warszawa 1968.

- [39] Haag Ch., 2002: Ökologische Bewertung von oberflächentechnologischen Massnahmen im Stahlbetonbau. Building Materials Reports. No 16. Aedificatio Verlag, Freiburg i. Br. 2002.
- [40] Hager R., 1999: New Cream Technology for Concrete Impregnation. In: Concrete Durability and Repair Technology. Proceedings of the International Conference, Creating with Concrete, University of Dundee, Scotland, UK 1999.
- [41] Harasimiuk M., 1980: Rzeźba strukturalna Wyżyny Lubelskiej i Roztocza. Rozprawa habilitacyjna. Wydział BInoZ UMCS, Lublin 1980.
- [42] Харитонов Н. П., Иванов Ю. А., Глушкова Н. Е., 1982: Кремнийорганические соединения и материалы для повышения долговечности бетона. Академия Наук СССР Ленинград 1982.
- [43] Hassanizadeh S. M., Leijnse A., 1995: A non – linear theory of high – concentration – gradient dispersion in porous media. Adv. Water Resour. 1995.
- [44] Hower W. F., 1970: Adsorption of surfactants on montmorillonite. Clays and Clay Minerals 18/1970.
- [45] Instrukcja techniczna Nr 0608. Funcosil SL roztwór siloksanowy. IT 0608/11.01
- [46] IUPAC Reporting Physisorption Data, Pure Appl. Chem. 57 (603)/1985.
- [47] Kaesler K. H., 2006: Powłoki silanowe i siloksanowe. Skuteczna ochrona przed wodą i zabrudzeniami. Rynek chemii budowlanej 5/2006.
- [48] Kisielewicz B., Fedorczyk – Cisak M., 2003: Metody renowacji hydroizolacji części podziemnych budynków. Materiały Budowlane 11/2003.
- [49] Klemm P., 1998: Problemy związane z zawilgoceniem przegród budowlanych. XLIV Konferencja Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB. Poznań – Krynica 1998.
- [50] Klingspor M., Kwiatkowski D., 1999: Konserwacja zabytków z piaskowca gotlandzkiego w Szwecji. Konserwacja kamiennych obiektów zabytkowych – pod. Red. Jadwigi W. Łukaszewicz. Toruń 1999.
- [51] Kobla I., 1994: Wyniki badań chemicznych próbek tynku pochodzących z Kazimierza nad Wisłą. Kamienica Celejowska. Ekspertyza budowlana. Warszawa 26.08.1994.
- [52] Kozłowski S., 1979: Metodologia badań surowców skalnych. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa 1979.
- [53] Kozłowski S., praca zbiorowa, 1984: Surowce mineralne Środkowowschodniej Polski. Województwo lubelskie, zamojskie, białkopodlaskie i siedleckie. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa 1984.
- [54] Kozłowski S., 1986: Surowce skalne Polski. Wydawnictwa Geologiczne 1986.
- [55] Krzywobłocka – Laurów R., 2003: ZUAT -15/VI.11-3/03 wyd. I. Preparaty do powierzchniowej hydrofobizacji wyrobów budowlanych. Część 3. Kamienie budowlane. ITB, Warszawa.
- [56] Krzywobłocka – Laurów R., 2001: ZUAT -15/VI.11-2/01 wyd. I. Preparaty do powierzchniowej hydrofobizacji wyrobów budowlanych. Część 2. Wyroby ceramiczne. ITB, Warszawa.
- [57] Krzywobłocka – Laurów R., 2000: ZUAT -15/VI.11-1/00 wyd. I. Środki do powierzchniowej hydrofobizacji betonu. ITB, Warszawa.
- [58] Krzywobłocka – Laurów R., Rościszewski P., Zielecka M.: Badania trwałości zabezpieczeń hydrofobowych środkami krzemoorganicznymi obiektów zabytkowych. Instytut Techniki Budowlanej.

- [59] Krzywobłocka – Laurów R., 2005: Kompleksowa metoda oceny preparatów do hydrofobizacji. Sprawozdanie z pracy badawczej nr 54/05, Maszynopisy ITB, Warszawa 2005.
- [60] Kubik J., Utrata hydrofobowości powierzchni. Konferencja Naukowa Bachotek.
- [61] Lork A., Koenig – Lumer I., Mayer H. 2002: European Coatings Journal No 12/2002.
- [62] Lork A., Koenig – Lumer I., Mayer H. 2003: Frabe & Lack. 109, No 4/2002.
- [63] Łukaszewicz J. W., 2002: Badania i zastosowanie związków krzemoorganicznych w konserwacji zabytków kamiennych. UMK Toruń.
- [64] Łukaszewicz J. W., 2006: Współczesne materiały używane w pracach konserwatorskich przy zabytkach architektury. Problemy remontowe w budownictwie ogólnym i obiektach zabytkowych. Praca zbiorowa pod redakcją J. Jasieńki. Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław 2006.
- [65] Malaga – Starzec K., Panas I., Lindqvist J. E., Lindqvist O., 2003: Efflorescence on thin sections of calcareous stone. Elsevier Science Inc. Journal of Cultural Heritage 4/2003.
- [66] Malicki M.A., Plagge R., Renger M., Walczak R.T.: Application of time – domain reflectometry (TDR) soil moisture miniprobe for the determination of unsaturated soil water characteristics from undisturbed soil cores. Irrigation Science, vol. 13, 1994.
- [67] Małachowicz E., 1994: Konserwacja i rewaloryzacja architektury w zespołach i krajobrazie. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1994.
- [68] Maryniak – Piaszczyńska E., 1999: Masy iniekcyjne w konserwacji zabytków – wymagane własności, zachodzące procesy. Konserwacja kamiennych obiektów zabytkowych – pod. Red. Jadwigi W. Łukaszewicz. Toruń 1999.
- [69] Mayer H., Roth M., 1990: Nowy sposób otrzymywania wodorozcieńczalnych preparatów stosowanych przeciw wodzie w murach, opartych na składnikach krzemoorganicznych. Bautenschutz & Bausanierung 1/1990.
- [70] Meinhardt – Degen J., 2004: Durability of hydrophobic treatment of sandstone facades – investigations of the necessity and effects of re – treatment. 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Stockholm June 27 – July 2 2004.
- [71] Nerpie S., Derjaguin B., 1965: Role of capillary and surface forces In moisture transfer In porous bodies. Bulletin RILEM II, Nr 27/1965.
- [72] Norrish K., Quirk J. P., 1954: Crystalline swelling of montmorillonite. Nature 173/1954.
- [73] Nowak H., 1987: Zależność wytrzymałości zaczynów gipsowych od średniego promienia porów. XXXIII Konferencja Naukowa Krynica 1987. Tom 4. Materiały budowlane i fizyka budowli. Gliwice – Krynica.
- [74] Osterholtz F. D., Pohl E. R., 1992: Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review, Journal of Adhesion Science Technology 6/1992.
- [75] Penkala B., 1966: Konserwacja kamienia w budownictwie. PWN, Warszawa 1966.
- [76] Penkala B., Bralewska E., 1975: Wyniki badań próbek pochodzących z Zamku w Kazimierzu Dolnym. Opracowanie. Warszawa 02.07.1975.

- [77] Penkala B., Zasuń H., 1983: Sprawozdanie z pracy p.t. Opracowanie technologii zaprawy wapienno – piaskowej do elewacji kamienic Przybyłowskich w Kazimierzu. Warszawa 9.05.1983.
- [78] Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia fizyczna. Biblioteka Chemii Tom 4.
- [79] Pikus M., 1999: Ocena przydatności zapraw firmy Remmers do uzupełniania ubytków w piaskowcowych i ceglanych obiektach zabytkowych. Konserwacja murów ceglanych. Referaty na Ogólnopolską Konferencję w dniach 19-20 listopada 1999 r. w Toruniu.
- [80] Pinińska J., Łukaszeński P., 2005: Wietrzeniowa degradacja obiektów kamiennych na przykładzie wapienia detrytycznego z Józefowa. Konferencja Naukowa: Historia i współczesność górnictwa na terenie Lubelszczyzny. 7 – 8. 12. 2005 Kazimierz Dolny n. Wisłą.
- [81] Płaczenow T. G., 1973: Porozymetria rtęciowa i jej zastosowanie do opisu struktur porowatych adsorbentów różnych typów. IV Ogólnozwiązkowa Konferencja: Teoretyczne zagadnienia adsorpcji. Akademia Nauk ZSRR, Moskwa 1973.
- [82] Płuska I., Mamóń A., 2005: Konserwacja Kaplicy Zygmuntowskiej przy katedrze wawelskiej. *Renowacje i Zabytki* 1 (13)/2005.
- [83] Płuska I., 2005: Konserwacja kamienia w architekturze i sztuce. *Renowacje i Zabytki* 1 (13)/2005
- [84] PN-85/B-6720 Pobieranie próbek materiałów kamiennych zwięzłych.
- [85] PN-EN 1062-3:2000 Farby i lakiery -- Wyroby lakierowe i systemy powłokowe stosowane na zewnątrz na mury i beton – Oznaczanie i klasyfikacja współczynnika przenikania wody (przepuszczalności).
- [86] PN-EN 12371:2002 Metody badań kamienia naturalnego – Oznaczanie mrozoodporności.
- [87] PN-EN 13581:2004 Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych – Metody badań – Oznaczanie ubytku masy betonu hydrofobizowanego przez impregnację po działaniu zamrażania – rozmrażania w obecności soli.
- [88] PN-EN 1936:2001 Metody badań kamienia naturalnego. Oznaczanie gęstości i gęstości objętościowej oraz całkowitej i otwartej porowatości.
- [89] PN-EN 1925:2001 Metody badań kamienia naturalnego. Oznaczanie współczynnika nasiąkliwości kapilarnej.
- [90] Podkówa K., Koczanowska M., 2002: Opinia techniczna dotycząca podania przyczyn uszkodzenia tynków i malowania wykonanych w czasie ostatniego remontu w 1999 r. – elewacja frontowa Domu Turysty PTTK – Hotel „Spichlerz”, kwiecień/maj 2002.
- [91] Pogorzelski J. A., 2005: Fizyka budowli – część XII. Stan wilgotnościowy przegród budowlanych (1). *Materiały Budowlane* 6/2005.
- [92] Posner A. M., Quirk J. P., 1964: Changes in basal spacing of montmorillonite in electrolyte solution. *J. Coll. Sci.* 12/1964.
- [93] Powers T. C., 1958: Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. *Journal of the American Ceramic Society*. Nr 1/1958.
- [94] Praca zbiorowa pod kierunkiem Stefańczyka B., 2005: Budownictwo ogólne. *Materiały i wyroby budowlane*. Tom 1.
- [95] Rokiel M., 2006: Poradnik. Hydroizolacje w budownictwie. Wybrane zagadnienia w praktyce. Warszawa.
- [96] Rusiecki A., 1967: Stosowanie środków hydrofobowych w budownictwie. *Przegląd Budowlany* 11/1967.

-
- [97] Rusin Z., 1989: Zjawiska fizyczne w zamrażanym kruszywie i ich związek z mrozoodpornością betonu. *Zaszyty Naukowe PŚw, Budownictwo 29*, Kielce 1989.
- [98] Rościszewski P., Zielecka M., 1989: Podstawy teoretyczne i wytyczne praktyczne hydrofobizacji materiałów budowlanych. *Materiały Budowlane* 1989.
- [99] Rydz Z., Turowski R., 1989: Hydrofobizacja strukturalna mas tynkarskich i zapraw budowlanych za pomocą Hydrolitu. *Materiały Budowlane* 3/1989.
- [100] Sarbak Z., 2000: Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie. Wydawnictwo Naukowe Poznań 2000.
- [101] Sasse R., 2001: Inżynierskie problemy ochrony budowli zabytkowych. *Materiały Budowlane* 8/2001.
- [102] Schott H., 1968: Deflocculation of swelling clays by nonionic and anionic detergents. *J. Coll. Interface Sci.* 26/1968.
- [103] Schubert H., Armbruster H., 1992: Principles of formation and stability of emulsions. *Int. Chem. Engineering* 32/1992.
- [104] Smoleńska A., Brylicki W., Rembiś M., 1996: Nowe masy mineralne dla potrzeb rewaloryzacji obiektów zabytkowych. VII Konferencja Naukowo – Techniczna. Problemy remontowe w budownictwie ogólnym. Wrocław – Szklarska Poręba 5 – 7.12.1996.
- [105] Smulikowski K., 1954: The problem of glauconite. *Arch. Miner.* 18/1954.
- [106] Snethlage R., 1980: Überlegungen zur Hydrofobierung von Kalksteinen Sitzung des Arbeitskreises. München, 6 – 7.03.1980.
- [107] Sobkowiak D., Zapałowski G., 1997: Badania środków Ahydrosil K, Ahydrosil KT/K, Sarsil H-14/R, Sarsil H-15, Sarsil ME-25 – produkcji Instytutu Chemii Przemysłowej, Zakładu Doświadczalnego Silikonów – do impregnacji wodoodpornej materiałów budowlanych. Pracownie Konserwacji Zabytków, Laboratorium Naukowo – Badawcze w Toruniu.
- [108] Sobkowiak D., Zapałowski G., 2000: Badania środka Sarsil W produkcji Instytutu Chemii Przemysłowej, Zakładu Doświadczalnego Silikonów w Nowej Sarzynie do wzmacniania i hydrofobizacji materiałów budowlanych w obiektach zabytkowych. Pracownie Konserwacji Zabytków, Laboratorium Naukowo – Badawcze w Toruniu.
- [109] Sosoro M., 1998: Transport of organic fluids through concrete. *Materials and Structures* 31/1998.
- [110] Stoch L., 1974: *Minerały ilaste*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1974.
- [111] Suchorab Z., Barnat – Hunek D., Sobczuk H., 2005: Adaptation of reflectometric techniques for moisture measurement of rock walls on the example of Janowiec Castle. International Workshop. City of tomorrow and cultural heritage – Pomerania Outlook. December 08 - 09, 2005 Gdańsk, Poland.
- [112] Suchorab Z., Barnat – Hunek D., Sobczuk H., 2006: Monitoring parametrów wilgotnościowych murów z kazimierskiej opoki wapnistej przy wykorzystaniu technik reflektometrycznych TDR. Problemy remontowe w budownictwie ogólnym i obiektach zabytkowych. Praca zbiorowa pod redakcją J. Jasieńki. Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław 2006.
- [113] Suchorab Z., Barnat – Hunek D., Sobczuk H., 2007: Technika reflektometryczna w badaniach wilgotnościowych murów. Z cyklu: Na ratunek zabytkom. *Builder* 2/2007.

- [114] Szmygin B., 2006: Problem ruin zamku w świetle współczesnej teorii i praktyki konserwatorskiej. Konferencja Naukowa: Trwała ruina. Problemy utrzymania i adaptacji. Lublin 2006.
- [115] Ślesieński W., 1990: Konserwacja zabytków sztuki. Tom 2. Rzeźba. Warszawa 1990.
- [116] Topp G.C., Davis J.L., Annan A.P.: Electromagnetic determination of soil water content: Measurements in coaxial transmission lines. *Water Resources Research*, vol. 16, 1980.
- [117] Trzeciak K., Kobla I, praca zespołowa Zakładu Doświadczalnego ZPAP „ART.” Warszawa, 1987: Fasada kamienicy pod Św. Krzysztofem: wystrój rzeźbiarski fasady w narzucie wapienno – piaskowym oraz dekoracja rzeźbiarska okien I piętra w wapieniu kazimierskim. Badania dotyczące konserwacji. Warszawa grudzień 1987.
- [118] Walker G. F., 1956: The mechanism of dehydration of Mg – vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council, publ. 456/1956.
- [119] Wanat P., 1999: Hydrofobizacja porowatych materiałów kamiennych różniących się strukturą i składem mineralnym przy użyciu preparatu Adhesil K1. Konserwacja kamiennych obiektów zabytkowych. Materiały z konferencji naukowej i Pierwszego Zjazdu Absolwentów pod red. J. W. Łukaszewicz, Toruń 1999.
- [120] Wendler E., Klemm D. D., Sneath R., 1990: Consolidation and hydrophobic treatment of natural stone. V International Conference on Durability of Building Materials and Components, The Corn Exchange, Brighton.
- [121] Wesołowska M., 1999: Wykorzystanie pomiarów wielkości elektrycznych do oceny kinetyki podciągania kapilarnego. *Zeszyty Naukowe Nr 223 Budownictwo* 31. Akademia Techniczna – Rolnicza im. J. i J. Śniadeckich w Bydgoszczy. Bydgoszcz 1999.
- [122] Wesołowska M., 2006: Wpływ obecności chlorku sodu na materiał ceramiczny poddany wielokrotnym cyklom kapilarnego nawilgacania. *Problemy remontowe w budownictwie ogólnym i obiektach zabytkowych*. Praca zbiorowa pod redakcją J. Jasieńki. Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław 2006.
- [123] Wrocławska A., Wrzos T.: Hydrofobizacja. www.muratorplus.pl
- [124] WTA für Bauwerkserhaltung und Denkmalpflege E.V., 1997: Beurteilung von Mauerwerk – Mauerwerksdiagnostik WTA – Merkblatt 4–5–97 (Entwurf)
- [125] WTA 2–6–99–D „Ergänzungen zum Merkblatt 2–2–99–D „Sanierputzsysteme”.
- [126] Zhan H., Wittmann F. H., Zhao T., 2003: Chloride Barrier for Concrete in Saline Environment by Water Repellent Treatment. *International Journal for restoration of Buildings and Monuments* Vol. 9. No 5/2003.
- [127] Zubilewicz G., Kryjak A., 1998: Orzeczenie techniczne dotyczące stanu zawilgocenia ścian piwnic zabytkowego Spichlerza w Kazimierzu. Lublin wrzesień 1998.

ABSTRACT

HYDROPHOBISATION OF SILICEOUS LIMESTONE IN HISTORICAL BUILDINGS OF KAZIMIERZ DOLNY

DANUTA BARNAT – HUNEK
Lublin University of Technology
d.barnathunek@pollub.pl

The scientific aim of work is determination of technological and restoration possibilities in use of silica-organic compounds in repairs of monuments built of Kazimierz stone which are necessary to improve its resistance against damaging activity of water. In this work a series of analyses were conducted to prevent unhomogenous and porous structure of the rock from damaging activity of rain water by hydrophobisation. Another part of this work is determination of procedures before decision of hydrophobisation processes. Examinations present the influence of silica-organic, hydrophobic agents on moisture parameters of Kazimierz limestone. The hydrophobic layers property analysis was conducted in the structure of five different chalk-rock specimens. Examined material is the calcium silicate stone used in building of XVI-th century monuments of Lublin site and rock from Kazimierz Dolny quarry which can be used as a restoration material.

The hydrophobisation processes subjects are five kinds of siliceous limestone differing in parameters which influence the procedure effects, for example differing in geographical orientation (different insolation, frequency of freezing – melting cycles), salinity, area of origin.