

Ocena efektywności preparatów na bazie kwasu ortokrzemowego do wzmacniania zabytkowych zapraw sztukatorskich typu lubelskiego

Danuta Barnat-Hunek¹, Beata Klimek²

¹*Katedra Budownictwa Ogólnego, Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Lubelska, e-mail: d.barnathunek@pollub.pl*

²*Katedra Konserwacji Zabytków, Wydział Budownictwa i Architektury, Politechnika Lubelska, e-mail: b.klimek@pollub.pl*

Streszczenie: W Małopolsce na początku XVII w. powszechne były płaskie, geometryczne dekoracje o niemiecko-północnej genezie, pojawiające się w indywidualnych rodzajach, charakterystycznych dla ośrodków, w których miał miejsce ruch budowlany. Typowe odmiany tych dekoracji opisał J. Szablowski, wskazując dekoracje sieciowe (charakterystyczne dla Lublina), okuciowe oraz złożone z osobnych geometrycznych figur – typowe dla Krakowa [1]. W typie „krakowskim” dostrzegano charakter „zachodnio-europejski”, natomiast typ „lubelsko-kaliski” miał być domeną lokalnych, majstrów murarskich [2], to spostrzeżenie nie ma jednakże oparcia w faktach, gdyż dla listwowych, lubelskich dekoracji nietrudno wytypować zagraniczne pierwowzory [3]. W artykule przedstawiono ocenę możliwości zastosowania preparatów wzmacniających na bazie estrów kwasu ortokrzemowego różniących się podstawnikami. Środki te wykorzystywane są w pracach konserwatorskich do wzmacniania takich materiałów jak tynki wapienne i zaprawy sztukatorskie.

Słowa kluczowe: sztukaterie typu lubelskiego, wzmacnianie, preparaty na bazie kwasu ortokrzemowego.

1. Wprowadzenie

Sztukaterie typu lubelskiego wykonywano z zaprawy murarskiej z dodatkiem silnych środków wiążących, nigdy nie miały one składu typowego dla stiuków. Badania architektoniczne wykazały, że listwa sztukateryjna składała się z „zębra” o prostokątnym przekroju oraz z części bocznych o przekroju trójkątnym. Odcinki listew sztukateryjnych wykonywano na ziemi, po czym dopiero – po związaniu zaprawy – mocowano na sklepieniu.

W oparciu o opisy i kontrakty robót zauważyć można olbrzymią staranność w przygotowaniu zapraw. Sumiennosc ta oparta na wiekowych doświadczeniach poszczególnych warsztatów murarskich, tak że czas przygotowania wapna gaszonego w dole, przekraczał niekiedy 20 lat.

W oparciu o analizy chemiczne zapraw można zauważyć, że spotykamy się z podstawowymi rodzajami zapraw: wapienną, wapienno-gipsową [4].

Podstawowym składnikiem wszystkich zapraw było wapno, które uzyskiwano ze zbitych wapieni łomowych i narzutowych, jak również z osadów skorupiaków,

które dostarczały obfite złoża. Złoża dawały surowiec zawierający około 95% czystego węglanu wapnia CaCO_3 . Ponadto na Lubelszczyznę sprowadzano wapno już wypalone, pochodzące najprawdopodobniej ze złóż wapieni częstochowsko-kieleckich.

Powszechnie stosowanym materiałem do wykonywania wszelkich ozdób była zaprawa wapienno-gipsowa, otrzymywana przez dodanie sproszkowanego gipsu palonego do zwykłej zaprawy wapiennej lub takiej, w której zamiast piasku użyto zmieszanych wapieni lub nawet gipsu niepalonego. Zaprawa taka po stwardnieniu posiadała znaczną wytrzymałość, a dzięki dodatkowi gipsu zwiększała się jej przyczepność do wyschniętej spodniej warstwy. Ponadto, nawet niewielki dodatek gipsu palonego do zaprawy bardzo ułatwiał jej formowanie. Do zapraw wapienno-gipsowych stosowano ciasto wapienne zupełnie zlasowane, które uzyskiwano przez długotrwałe przechowywanie go w dołach. Dobra zaprawa wapienno-gipsowa może być przygotowana z wapna starego, z którego wyługowane mogą być sole. Główną przyczyną niskiej jakości zapraw wapienno-gipsowych jest związana z przygotowaniem ciasta wapiennego bezpośrednio po gaszeniu.

Poza spoiwem dodawano piasek rzeczny, który był dokładnie przemieszany z ciastem wapiennym. Badania i obserwacje mikroskopowe stosowanych zapraw sztukatorskich wskazują, że wykorzystywany był piasek naturalny nawet nie przesiewany – średnioziarnisty ostry, który po zarobieniu zaprawy nie zawsze nadawał się do formowania drobnych ozdób. Istnieją jednak dowody, że do zapraw wewnętrznych nie stosowano go w ogóle, wprowadzając materiały zastępcze, którymi były zmielone lub roztluczone wapienie, lub przypuszczalnie kreda z pobliskich pokładów chełmskich [4].

W większości obiektów dekoracje sztukatorskie w narzucie wapienno-pia-skowym i wapienno-gipsowym (dwuwarstwowo) zachowały się fragmentarycznie w formie poczerniałych ciągów ornamentalnych. Większość powierzchni utraciła warstwę wyprawy. Nieliczne powierzchnie z zachowaną sztablaturą pokrywa gęsta siatka pęknięć i złuszczeń. Zacienione fragmenty ścian porasta mikroflora. Brak zadaszenia jest podstawową przyczyną szybkiej destrukcji detali sztukatorskich.

Jednym z zabezpieczeń tymczasowych jest wzmocnienie zapraw, które stosuje się też w celu utrzymania stanu istniejącego i niedopuszczenia do jakichkolwiek zmian strukturalnych lub zniekształceń struktury, zanim nie zostaną przeprowadzone zabiegi konserwatorskie oparte na właściwych środkach technicznych. Działania wzmacniające preparatów polegają na utworzeniu w strukturze zdeintegrowanego materiału budowlanego krzemionki, która stanowi spoiwo wzmacniające materiał budowlany.

Proces tworzenia krzemionki jest związany z hydrolityczną polikondensacją estrów etylowych kwasu ortokrzemowego przebiegającą z wodą zawartą w kapilarach materiału budowlanego lub z parą wodną występującą w powietrzu [5].

2. Badania

Do badań laboratoryjnych zakwalifikowano cztery preparaty firm Remmers, Silikony Polskie, MC Bauchemie:

- P1 - zawierający rozpuszczalniki organiczne, oparty na estrach etylowych kwasu krzemowego.

- **P2, P3** – środki do konserwacji wąsko porowatych (P2) i szerokokoporowatych (P3) materiałów budowlanych. Bezrozpuszczalnikowe, jednoskładnikowe środki konsolidujące, których substancją czynną są estry etylowe kwasu ortokrzemowego o standardowym stopniu polikondensacji.
- **P4** – bezrozpuszczalnikowy, oparty na estrach etylowych kwasu krzemowego różniący się od pozostałych środków podstawnikami.

Materiał badawczy stanowiły zaprawy wapienne i wapienno–gipsowe, o składzie zgodnym z oryginalnymi zaprawami dekoracji lubelskich.

Wykonano zaprawy o następującym składzie: M1 - 1 porcji objętościowej wapna do 6 porcji objętościowych piasku, M2 – 2:5, M3 – 3:5, M4 – 4:5. Wykonano 150 próbek dla każdego rodzaju zaprawy o wymiarach 4x4x16 cm. Po 21 dniach od zaimpregnowania prób przystąpiono do badań.

Zbadano wpływ preparatów na bazie kwasu ortokrzemowego na czas wznieszenia kapilarnego wody, nasiąkliwość wagową wodą, wytrzymałość na zginanie w przrządzie Michaelisa, wytrzymałość na ściskanie.

Przeanalizowano wpływ impregnacji na zmiany takich właściwości jak wytrzymałość mechaniczna i odporność na działanie rozpuszczalnych w wodzie soli. Badania te powinny pomóc konserwatorom zabytków w prawidłowym doborze środków i metod konserwatorskich [6].

2.1. Pomiar szybkości podciągania kapilarnego preparatów

Pomiar szybkości podciągania preparatów wzmacniających został wykonywany w 3 etapach: po upływie 12, 40 i 90 min od zanurzenia próby w środku wzmacniającym na wysokość 10 mm. W przypadku środka wzmacniającego P3 po upływie czasu 40 min podciąganie ustępowało. Po upływie 90 min od momentu zanurzenia prób w preparacie została wykonana obserwacja możliwości dalszego podciągania preparatu przez próby. Obserwacja ta trwała przez 60 minut, po upływie tego czasu nie odnotowano występowania dalszego podciągania środka wzmacniającego przez próby. Wyniki obserwacji przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Pomiar szybkości podciągania kapilarnego preparatów.

Rodzaj zaprawy	Wysokość [cm] podciągania preparatów po upływie		
	12 minut	40 minut	90 minut
P1			
M1, M2	2,1	2,7	3,2
M4	1,6	2,1	2,5
P2			
M1, M2	2,1	3,6	4,3
M3, M4	1,9	3,1	3,7
P3			
M1, M2	2,3	3,4	3,4
M3, M4	2,1	3,2	3,2
P4			
M1, M2	2,7	4,0	6,0
M3	2,0	2,9	4,0
M4	1,3	1,7	2,0

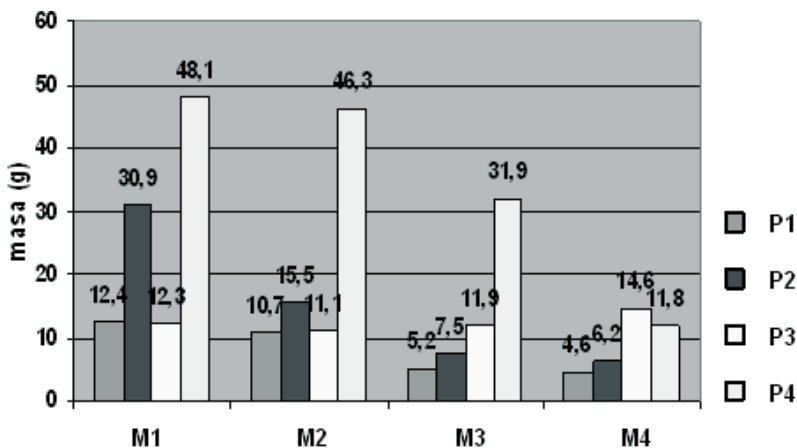
Preparat na bazie ketonów (P1) charakteryzuje się słabym podciąganiem kapilarnym we wszystkich rodzajach badanych zapraw. W przypadku bezrozpuszczalnikowych środków wzmacniających P2, P3 szybkość ich podciągania jest zbliżona do siebie, największa w zaprawie M4. Preparat wzmacniający P4 uzyskał najwyższą wysokość podciągania we wszystkich analizowanych zaprawach.

2.2. Stopień nasycenia preparatami wzmacniającymi

Po kapilarnym wzniesieniu się środka wzmacniającego wyliczono zużycie preparatów w każdym z materiałów. Próby sezonowano przez 28 dni, po tym czasie ponownie określono masę, wyliczając w procentach ilość wprowadzanego środka wzmacniającego, jaka pozostaje po swobodnym odparowaniu rozpuszczalnika (Tab. 2).

Tabela 2. Stopień nasycenia preparatami wzmacniającymi.

Rodzaj zaprawy	Procentowy wzrost masy próbek [%]			
	P1	P2	P3	P4
M1	3,0	8,1	3,1	13,3
M2	2,4	3,4	2,6	11,6
M3	1,1	1,6	2,6	7,4
M4	1,4	1,4	2,3	2,7



Rys. 1. Ilość osadzonego preparatu wzmacniającego w zaprawach.

Środek wzmacniający P4 wykazał największy stopień nasycenia w zaprawach M1, M2. Natomiast najmniejsze stężenie jest w przypadku preparatu rozpuszczalnikowego P1 (Rys. 1). Wszystkie analizowane preparaty największe stężenie uzyskały w zaprawie posiadającej największą ilość piasku M1 (1:6).

2.3. Czas odparowywania rozpuszczalnika z zapraw

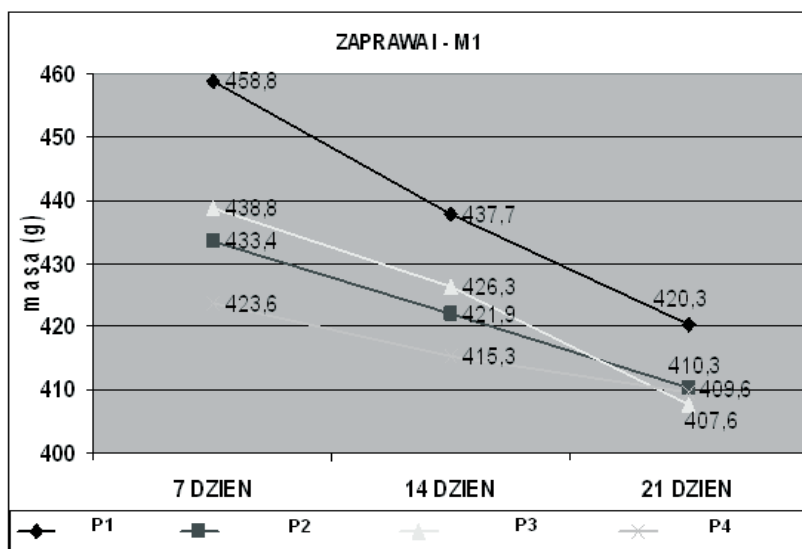
Na podstawie pomiarów uzyskano następujące wyniki:

Zaprawa M1 – widoczne jest liniowe wyparowywanie preparatów wzmacniających z miarą upływu czasu. Najmniejszy spadek masy o wartości 14g (Rys. 2) uzyskano w przypadku preparatu P4. Natomiast w przypadku pozostałych trzech preparatów P1, P2, P3 spadek masy wyniósł odpowiednio 38,5g/23,1g/31,2g.

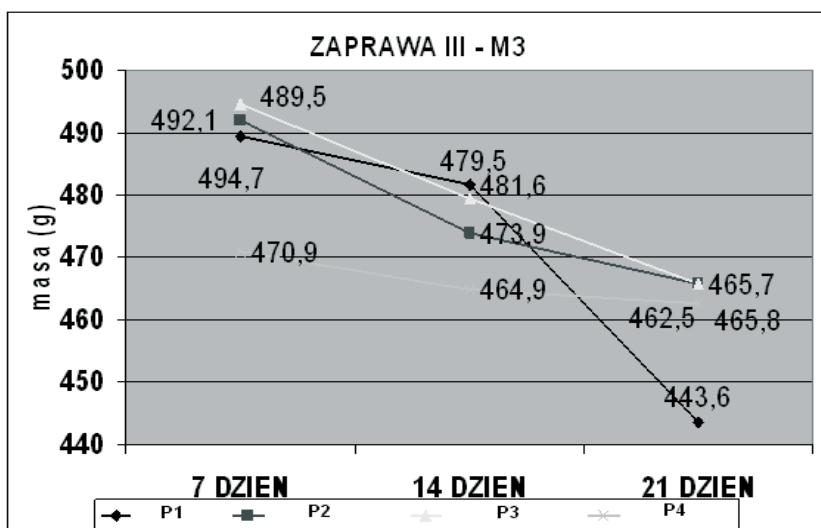
Zaprawa M2 – najmniejszy spadek masy (15g) wykazał również preparat wzmacniający P4. Natomiast w przypadku pozostałych preparatów wzmacniających wyparowywanie rozpuszczalnika w stosunku czasu jest na podobnym poziomie (29,7g/24,1g/26,3g).

Zaprawa M3 – najmniejszy spadek masy wykazał preparat P4 i wyniósł on 8,4g (Rys. 3). Natomiast zdecydowanie najszybciej odparował rozpuszczalnik organiczny P1 (45,9g). W przypadku pozostałych P2, P3 spadek masy wyniósł 26,4g i 28,9g.

Zaprawa M4 – w tym przypadku również preparat wzmacniający P4 odparowywał najwolniej i w najmniejszej ilości 2,8g. W przypadku preparatów P1, P2 i P3 spadek masy wyniósł odpowiednio 14,4g/25,1g/26,5g.



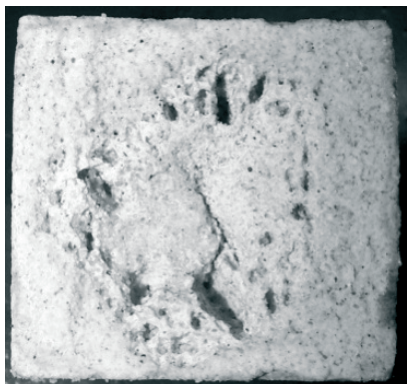
Rys. 2. Spadek masy próbek zapraw M1 w czasie odparowywania rozpuszczalnika.



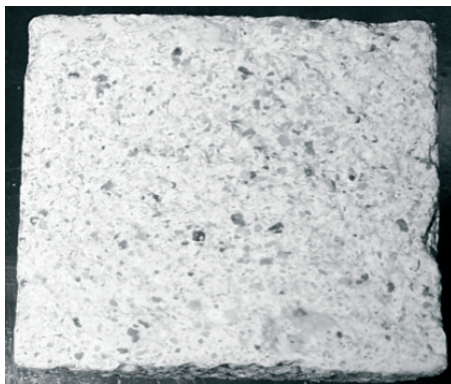
Rys. 3. Spadek masy próbek zapraw M4 w czasie odparowywania rozpuszczalnika.

2.4. Rozmieszczenie preparatu wzmacniającego wewnątrz zaimpregnowanego materiału

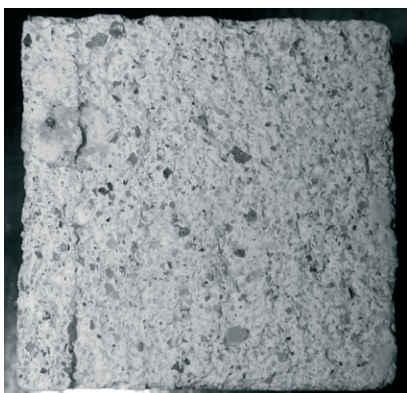
Badanie przebiegało następująco: ze środkowej partii próbek wycięto płytkę o grubości około 3mm w kierunku prostopadłym do nasycania. Płytkę wytrawiono w 10% HCl przez okres 1,5h. Miejsca w których osadził się preparat wzmacniający pozostają nierozpuszczalne dla kwasu, zaś partie w których brak jest środka wzmacniającego rozpuszczają się całkowicie (Rys. 4,5,6,7).



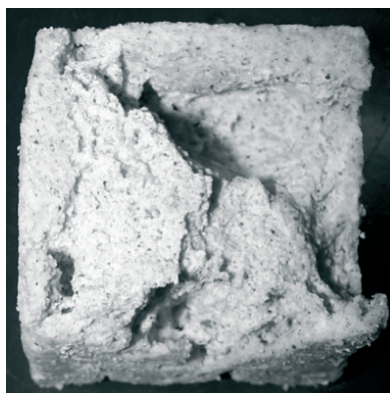
Rys. 4. Zaprawa M1 wzmacniana preparatem P3.



Rys. 5. Zaprawa M1 wzmacniana preparatem P1.



Rys. 6. Zaprawa M2 wzmacniana preparatem P4.



Rys. 7. Zaprawa M2 wzmacniana preparatem P3.

2.5. Badanie wytrzymałości na zginanie wzmacnianych zapraw

Oznaczanie wytrzymałości na zginanie przeprowadzono na beleczkach o wymiarach 4x4x16cm w przyrządzie Michaelisa. Za wynik oznaczania przyjęto średnią arytmetyczną wytrzymałości trzech beleczek.

Badania na zginanie próbek wykazały, iż środek P4 jest bezkonkurencyjnym środkiem wzmacniającym, ponieważ niezależnie od składu próbek wypada najlepiej spośród trzech innych preparatów. Preparat na bazie ketonów uzyskał niewiele lepsze wyniki od P2, P3. Należy jednak stwierdzić, że próbki wzmocnione przez wszystkie preparaty znacznie podniosły wytrzymałość próbek na zginanie w porównaniu do próbek wzorcowych.

Tabela 3. Wytrzymałość próbek na zginanie przed i po ich wzmocnieniu preparatami wzmacniającymi.

Rodzaj zapraw	Rodzaj preparatu wzmacniającego	Wytrzymałość średnia R_{gr} [MPa]
M1	worzec	0,75
	P1	2,59
	P2	0,31
	P3	1,20
	P4	4,02
M2	worzec	2,18
	P1	4,12
	P2	3,50
	P3	2,72
	P4	4,50
M3	worzec	2,83
	P1	4,70
	P2	3,14
	P3	3,11
	P4	5,62
M4	worzec	2,60
	P1	3,50
	P2	3,07
	P3	3,96
	P4	3,64

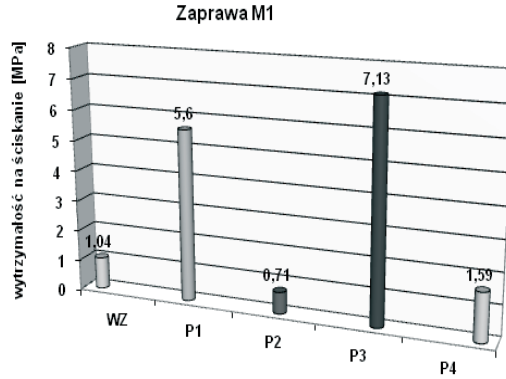
2.6. Badanie wytrzymałości na ściskanie wzmacnianych zapraw

Wytrzymałość na ściskanie określono na 6. połówkach beleczek dla każdej zaprawy po badaniu wytrzymałości na zginanie.

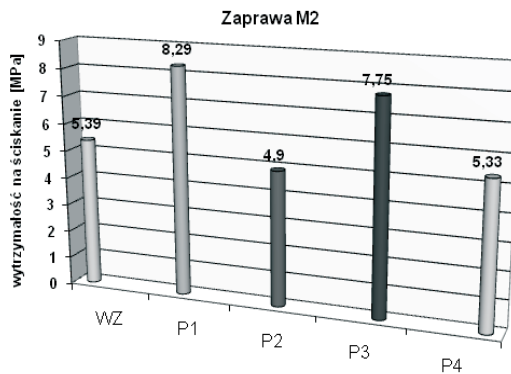
Tabela 4. Wytrzymałość na ściskanie przed i po ich wzmocnieniu preparatami wzmacniającymi.

Rodzaj zapraw	Rodzaj preparatu wzmacniającego	Wytrzymałość średnia R_{gr} [MPa]
M1	worzec	1,04
	P1	5,60
	P2	0,71
	P3	1,59
	P4	7,13
M2	worzec	5,39
	P1	8,29
	P2	4,90
	P3	6,12
	P4	7,75
M3	worzec	10,41
	P1	10,39
	P2	7,70
	P3	10,48
	P4	14,29
M4	worzec	7,43
	P1	7,80
	P2	7,28
	P3	8,20
	P4	14,05

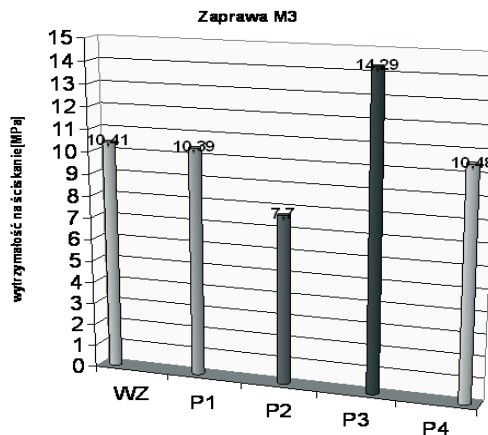
Badania na ściskanie zapraw wykazały bardzo dobre właściwości środka P3 (Rys. 8 -11). Jedynie przy badaniu zaprawy M2, lepszą wytrzymałość uzyskał preparat o rozpuszczalniku organicznym P1, który znacznie podnosi wytrzymałość na ściskanie w porównaniu do zaprawy wzorcowej. P4 nieznacznie wzmacnia zaprawy, natomiast P2 jak wynika z badań obniża ich wytrzymałość.



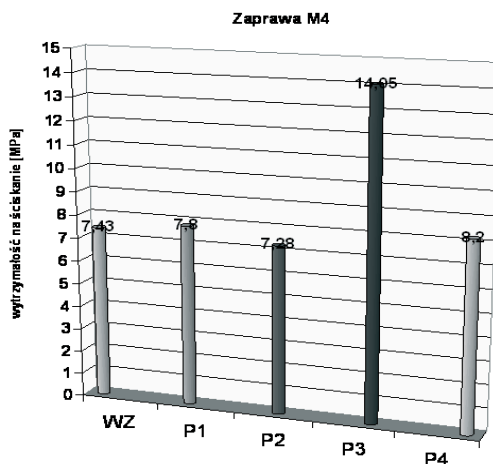
Rys. 8. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy M1 przed i po wzmocnieniu.



Rys. 9. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy M2 przed i po wzmocnieniu.



Rys. 10. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy M3 przed i po wzmocnieniu.



Rys. 11. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy M4 przed i po wzmocnieniu.

2.7. Odporność na działanie soli rozpuszczalnych w wodzie

Wzmocnione i kontrolne próbki zapraw poddano naprzemiennym cyklom 6 - godzinnego suszenia w temp. 105°C i 18 - godzinnego nasycania w roztworze Na_2SO_4 . Test ten polega na niszcącym działaniu ciśnienia krystalizacyjnego siarczuanu sodu, występującego wskutek zmian objętości wynikającej z różnego stopnia uwodnienia tej soli. Bezwodny siarczan sodu przechodząc w sól uwodnioną wiąże 10 cząsteczek wody, zwiększając objętość o 100%.

Tabela 5. Odporność na działanie soli wzmocnianych zapraw.

zaprawa M2 preparat P2	
zaprawa M2 preparat P3	
zaprawa M4 preparat P1	
zaprawa M1 preparat P4	
Zaprawa M4 - wzorcowa poddana tylko kąpielom w wodzie	

Roztwór soli nasycił całkowicie próbki zaprawy M2 wzmocnione preparatami P2 i P3. Preparaty te nie podnoszą odporności zapraw na działanie soli rozpuszczalnych w wodzie. Preparaty P1 i P4 nie zabezpieczają zapraw całkowicie, ponieważ roztwór soli wniknął w strukturę materiału w niewielkim stopniu (Tab. 5).

3. Wnioski końcowe

- Najszybsze podciąganie w zaprawach o większej zawartości piasku w stosunku do wapna wykazuje preparat P4, zaś w zaprawach M3, M4 środek bezrozpuszczalnikowy przeznaczony do materiałów szeroko - porowatych (P3).
- W zaprawach M1, M2, M3 największe stężenie substancji czynnej zaobserwowano przy użyciu preparatu P4, zaś w zaprawie M4 o największej zawartości spoiwa – przy użyciu preparatu P3.
- Miejsca, w których osadził się preparat pozostają nienaruszone przez kwas, zaś partie w których brak środka impregnującego rozpuszczają się całkowicie.
- Preparat P4 w największym stopniu poprawia wytrzymałość na zginanie i ściskanie niezależnie od składu zaprawy.
- Wzmacnianie preparatem na bazie ketonów (P1) i bezrozpuszczalnikowym P3 ma korzystny wpływ na zaprawy o niższej zawartości spoiwa i w znacznym stopniu podnosi ich wytrzymałość na zginanie i ściskanie.
- Wzmacnianie preparatem P2 poprawia wytrzymałość tylko przy zginaniu w zaprawach o większej zawartości wapna. W pozostałych przypadkach P2 jest nieskuteczny, a nawet osłabia zaprawy pod względem ich wytrzymałości na ściskanie.
- Preparaty P4 oraz P1 wytworzyły powłoki hydrofobowe, które hamowały proces podciągania kapilarnego we wszystkich rodzajach zapraw.
- Preparaty P4 oraz P1 wykazały największą odporność na działanie soli rozpuszczalnych w wodzie.

Literatura

- [1] Szablowski J. *Architektura krakowskiego kościoła Bernardynów* [w:] Katak K., Szblowski J., Żarnecki J. *Kościół i klasztor Bernardynów w Krakowie*. Kraków 1938, s. 92, 93.
- [2] Karpowicz M. *Rzeźba około roku 1600-1630* [w:] *Sztuka około roku 1600*. Materiały Sesji Stowarzyszenia Historyków Sztuki, Warszawa 1974, s. 57.
- [3] Kurzej M. *Siedemnastowieczne sztukaterie w Małopolsce*. Kraków 1012.
- [4] Zin W. *Rzemiosło renesansowych sztukatorów lubelskich*. Czasopismo Techniczne 5 (1958) 7-14.
- [5] Łukasiewicz J.W. *Badania nad zastosowaniem związków krzemooorganicznych w konserwacji zabytków*. Toruń 2002.
- [6] Barnat-Hunek D., Klimek B. *Ocena efektywności preparatów na bazie kwasu ortokrzemowego do wzmacniania zabytkowych tynków*. Materiały Budowlane 9 (2011) 40-41.

Valuation of possibility of the silicon based preparations application for strengthening Lublin-type mouldings

Danuta Barnat-Hunek¹, Beata Klimek²

¹ *Department of Structural Mechanics, Faculty of Civil Engineering and Architecture, Lublin University of Technology, e-mail: d.barnathunek@pollub.pl*

² *Department of Historic Building Preservation, Faculty of Civil Engineering and Architecture, Lublin University of Technology, e-mail: b.klimek@pollub.pl*

Abstract: At the beginning of XVII-th Century in Little Poland region, flat, geometric decorations were common. Their came from North Germany and appeared in individual types, characteristic for particular regions. Typical variants of decorations were described by J. Szablowski with underlined net (typical for Lublin region), ferrule and geometrical decorations (typical for Cracow region). Cracovian-type decoration resembled West-European decorations and Lublin-Calisia-type were made by local bricklayers, which is hard to be proven, because of the foreign prototypes visible in many Lublin decorations. Article presents valuation of the silicon based preparations application possibility for strengthening Lublin-type mouldings. Valuated preparations differ in compounds. They are applied for conservatory works to strengthen such materials like calcium plasters and mouldings.

Keywords: the moldings' of the lubelski type, strengthening, preparations on the datum feature of the silicon product.

