

MAREK REMBIŚ

Modyfikacja fizyczno-mechanicznych właściwości piaskowców metodą strukturalnego wzmocnienia skał preparatami zawierającymi tetraetoksylan

Streszczenie

Naturalna zwięzłość piaskowców stosowanych w budownictwie współczesnym oraz zabytkowym zmniejsza się pod wpływem działania czynników atmosferycznych, biologicznych oraz antropogenicznych. Można ją przywrócić lub dodatkowo zwiększyć przez wprowadzenie w przestrzeń porową odpowiedniego preparatu chemicznego, którego składniki ulegając kondensacji lub krystalizacji, zwiększą spójność pomiędzy minerałami. Duża podatność piaskowców na działanie niektórych związków chemicznych powoduje, że konsolidacja (strukturalne wzmocnienie) wykonana w niewłaściwy sposób lub przy użyciu nieodpowiednich materiałów może przyspieszyć destrukcję kamienia. Poprawne wykonanie strukturalnego wzmocnienia kamienia jest trudnym zabiegiem, gdyż w wielu przypadkach własności kamienia nie są dostatecznie znane i jego reakcja na zastosowane środki i metody nie zawsze może być w pełni przewidziana. Z powyższych względów głównym celem pracy było zbudowanie modelu umożliwiającego prognozowanie zmian fizyczno-mechanicznych właściwości piaskowców poddanych strukturalnemu wzmocnieniu wybranymi preparatami zawierającymi tetraetoksylan.

Do badań wybrano piaskowce: formacji z Krajanowa z niecki śródsudeckiej oraz formacji rakowickiej z niecki śródsudeckiej i północnosudeckiej; formacji borucickiej, drzewickiej, ostrowieckiej, z Baranowa i zagnańskiej z obrzeżenia mezozoicznego Gór Świętokrzyskich oraz piaskowce krośnieńskie, magurskie, istebniańskie i godulskie z Karpat fliszowych (Tab. 1). Badaniami objęto także próbki piaskowców reprezentujących większość wymienionych odmian i zastosowanych w obiektach zabytkowych (Tab. 2). Skały te nasycono preparatami będącymi roztworami częściowo skondensowanych związków krzemoorganicznych grupy alkoksylanów, zawierających jako substancję czynną tetraetoksylan (Tab. 3).

W pierwszej części pracy (rozdz. 2 i 3) przedstawiono już ponadstuletnią historię badań nad zastosowaniem związków krzemoorganicznych do konsolidacji kamienia. Następnie omówiono reakcję hydrolizy tetraetoksylanu i syntezy krzemionki przebiegającą według schematu określanego jako hydrolityczna polikondensacja. Reakcja ta zachodzi w niskich temperaturach pod wpływem niewielkiej ilości wody zawartej w otoczeniu, ulegając nasileniu, gdy biorą w niej udział protonowe rozpuszczalniki wspólne dla wody i tetraetoksylanu: alkohol etylowy lub benzyna lakowa oraz różnego rodzaju katalizatory.

W kolejnej części pracy (rozdz. 4) zamieszczono opracowaną na podstawie literatury litostratygrafię badanych piaskowców, oznaczono podstawowe właściwości preparatów oraz

omówiono metodykę impregnacji (Tab. 3). Spośród dwóch zastosowanych metod nasycania: przez podciąganie kapilarne oraz całkowite zanurzenie w roztworze, skuteczniejsza okazała się druga, opracowana przez autora. Umożliwia ona wprowadzenie preparatów w piaskowiec na znaczną głębokość i równomierne rozmieszczenie w tej strefie powstałego żelu krzemionkowego. Podkreślono duże znaczenie sezonowania próbek w warunkach odpowiedniej wilgotności i temperatury przez cztery tygodnie, co zapewnia poprawny przebieg hydrolizy i kondensacji tetraetoksyilanu.

W rozdziale 5 przedstawiono wyniki badań petrograficznych piaskowców. Wykazano, że mają one skład petrograficzny powszechnie opisywany w literaturze i zarazem typowy dla jednostek litostratygraficznych, które reprezentują (Tab. 4). Są to głównie bardzo drobno-, drobno- i średnioziarniste arenity sublityczne i kwarcowe, rzadziej arenity subarkozowe, waki lityczne i subarkozy (Tab. 5). Opisano ponadto przejawy niszczenia próbek pochodzących z obiektów zabytkowych, będące skutkiem antropopresji i wpływające na zmianę składu mineralnego oraz cech strukturalno-teksturalnych tych póbek.

W badanych piaskowcach zaszły zmiany mikrostrukturalne wywołane wypełnieniem ich przestrzeni porowej żelem krzemionkowym, wykazującym zróżnicowaną budowę wewnętrzną. Zagadnienia te zostały omówione w rozdziale 6 na podstawie badań wykonanych w skaningowym mikroskopie elektronowym oraz przy użyciu spektroskopii ramanowskiej (Fig. 12). Wykazano, że w preparatach o 30- i 50-procentowym stężeniu tetraetoksyilanu: *Funcosil KSE 300 E*, *Sarsil OH-300*, *Asolin OH-30*, *Funcosil KSE 500 E* i *Sarsil OH-500*, procesy te miały prawidłowy przebieg, co spowodowało utworzenie masywnych, splekanych powłok żelu o homogenicznej strukturze (Fig. 13–21). Morfologia produktów hydrolizy i kondensacji tetraetoksyilanu uzyskanych z pozostałych preparatów (*Funcosil Steinfestiger 100* i *Sarsil OH-100*) – cienkich błon oraz form kulistych, włóknistych i płytkowych (Fig. 22–31) – wskazuje na zaburzenia w przebiegu tych procesów.

Pomiędzy żelem krzemionkowym a składnikami mineralnymi piaskowców utworzyły się połączenia fizyczne spowodowane ich mechanicznym, wzajemnym ząbaniem się oraz adhezyjne, spowodowane powstaniem wiązań pomiędzy atomami lub cząsteczkami przylegających do siebie powierzchni. W tym drugim przypadku siła spójności związana jest z obecnością grup silanolowych na powierzchni tych minerałów, łączących się przez wiązania siloksanowe z molekułami hydrolizowanych silanów (Fig. 15).

W rozdziale 7 przedstawiono wyniki badań właściwości fizyczno-mechanicznych piaskowców wzmocnionych strukturalnie różnymi preparatami zawierającymi tetraetoksyilan oraz próbek niepoddanych temu zabiegowi (Tab. 6–16, Fig. 32–55). Badania wykonane zostały zgodnie z normami PN-EN obowiązującymi przy ocenie jakości kamienia budowlanego. Wykazano, że zróżnicowane petrograficznie piaskowce mają zmienną, chociaż zazwyczaj dużą podatność na modyfikację swych fizyczno-mechanicznych właściwości. Najmniejszy efekt wzmocnienia stwierdzono w wakach litycznych charakteryzujących się niską porowatością oraz dużym udziałem minerałów wykazujących słabe wiązanie chemiczne z żelem krzemionkowym (Fig. 56–58). Większą skuteczność konsolidacji uzyskano w arenitach sublitycznych i subarkozach o większej porowatości i skomplikowanej strukturze przestrzeni porowej oraz zawierających mniejszą ilość minerałów o niskim powinowactwie chemicznym do żelu. Największe wzmocnienie osiągnięto w wysoko porowatych, niemal

monomineralnych arenitach kwarcowych, w których utworzyły się silne wiązania pomiędzy żelem a szkieletem ziarnowym.

Wyniki badań eksperymentalnych zinterpretowano zgodnie z teorią perkolacji, którą wykorzystano do opisu procesu hydrolytycznej polikondensacji tetraetoksyilanu (rozdz. 8). Umożliwiło to określenie tzw. progu perkolacji, czyli minimalnej ilości żelu, przy której tworzy się sieć polimerowa i pojawia się oczekiwany efekt wzmocnienia struktury piaskowca (Fig. 63–67). Stwierdzone zależności pomiędzy formą wykształcenia i zawartością żelu w skale a wartościami jej fizyczno-mechanicznych parametrów aproksymowano wielomianami trzeciego stopnia, tworząc model umożliwiający prognozowanie wielkości efektu strukturalnego wzmocnienia (Tab. 17). Został on pozytywnie zweryfikowany na materiale badawczym reprezentowanym przez piaskowce pochodzące z jednego wybranego złoża oraz z dwóch obiektów zabytkowych.

W rozdziale 9 na podstawie obliczeń przedstawiono po raz pierwszy w odniesieniu do skał statystyczno-empiryczny model piaskowców modyfikowanych tetraetoksyilanem. Wykazano, że ich cechy wytrzymałościowe zależą w różnym stopniu od udziału występującego w nich szkieletu ziarnowego i spoiwa oraz żelu krzemionkowego powstałego z zastosowanych eksperymentalnie preparatów. Statystycznie istotny wpływ na zaistnienie wzmocnienia ma również efekt synergii połączeń pomiędzy tymi składnikami (Fig. 68 i 69).

W rozdziale 10 przedstawiono wymagania stawiane preparatom wykorzystywanym do strukturalnego wzmocnienia kamienia. Podkreślono, że właściwości zastosowanych w badaniach preparatów zawierających tetraetoksyilan zapewniają skuteczność zabiegu wzmocnienia. Należą do nich łatwość penetracji w głąb kamienia i zdolność do selektywnej zmiany jego właściwości mechanicznych przy zachowaniu istotnych cech fizycznych, takich jak: barwa, mrozoodporność, przepuszczalność pary wodnej i własności termiczne.

MAREK REMBIŚ

Physical and Mechanical Modification of Sandstone Properties Applying the Methods of Structural Rock Strengthening with the Chemicals Containing Tetraethoxysilane

Summary

The natural consistence of sandstones used in contemporary or historic building is lowered if such rocks are exposed to atmospheric, biologic or anthropogenic factors. The strength of sandstones can be restored or additionally increased by introducing into the pore spaces of the sandstone an appropriate chemical specific, whose components after condensation or crystallization will adhere to rock-forming mineral components. However, a significant receptivity of sandstones to the reaction of some chemicals may cause that the rock consolidation (structural strengthening) made in an improper way or with inappropriate materials can even accelerate stone destruction. Faultless practices of structural stone strengthening are difficult to be introduced as in many cases the rock properties are not adequately known, thus the stone reaction to the methods and chemicals applied may not always be fully predicted. Considering these reasons, the author concentrated on the formulating a model that will make possible to forecast the changes of physical and mechanical properties of the sandstones, whose structural strengthening with some selected chemicals containing tetraethoxysilane is to be carried out.

The rocks investigated included: the sandstones of the Krajanów Formation from the Intra-Sudetic Trough and of the Rakowice Formation from the Intra-Sudetic Trough and North-Sudetic Trough; the sandstones of the Borucice, Drzewica, Ostrowiec, Baranów and Zagnańsk formations, all from the Mesozoic margin of the Holy Cross Mts; and the Krosno, Magura, Istebna and Godula sandstones of the flysch Carpathians (Tab. 1). The investigations were also extended to the samples of sandstones representing most of the rock varieties mentioned above, used in historic sites (Tab. 2). All the sandstones were exposed to saturation with the chemicals in the form of solutions of partly condensed, silico-organic compounds from the group of alcoxysilanes that contain tetraethoxysilane as an active component (Tab. 3).

In the initial parts of the study (Chapters 2 and 3) the author presents the history (already more than a hundred years old) of the investigations on the use of silico-organic compounds in stone consolidation. Next, the reaction of tetraethoxysilane hydrolysis and of the silica synthesis that follows the process of hydrolytic polycondensation have been discussed. This reaction takes place at low temperatures and is induced by small amounts of the water contained in the system, being intensified by the participation of proton solvents common for water and tetraethoxysilane, such as ethyl alcohol or mineral spirits (painter's naphtha), and also of various catalysers.

The next part (Chapter 4) contains the lithostratigraphic description of the sandstones investigated prepared on the basis of the literature data and the discussion on the methodology of sandstone saturation with the chemicals, whose essential properties have been determined (Tab. 3). Of the two applied methods of saturating: i.e., the capillary suction or the total immersion in a solution, the latter – determined by the author – has been found to be more efficient. This method makes possible a deep penetration of chemicals into the sandstone and a uniform distribution of the silica gel within the zone of penetration. The seasoning of samples for four weeks under the conditions of appropriate humidity and temperature have been stressed, as it provides a proper progress of hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane.

The results of petrographic investigations of the sandstones are contained in Chapter 5. It has been ascertained that the petrographic composition of the rocks corresponds to that described in the literature and, at the same time, is typical of the lithostratigraphic units they represent (Tab. 4). The sandstones belong mainly to very fine-, fine- and medium-grained sublithic and quartz arenites, less frequently to subarcosic arenites, lithic wackes and subarcosites (Tab. 5). Additional descriptions have been devoted to the stone samples from historic objects revealing the signs of destruction resulting from anthropopression; the alterations induce the changes of the initial mineral composition and affect the structural and textural rock properties.

The sandstones studied reveal microstructural changes caused by infilling their pore spaces with the silica gel of a diversified internal structure. These problems have been discussed in Chapter 6 on the basis of the results of electron scanning microscopy and Raman spectroscopy (Fig. 12). It has been shown that in the case of the chemicals with the 30% and 50% concentrations of tetraethoxysilane: *Funcosil KSE 300 E*, *Sarsil OH-300*, *Asolin OH-30*, *Funcosil KSE 500 E* and *Sarsil OH-500*, the processes of infilling run in a desired way and resulted in the formation of massive, fractured gel covers with the uniform structure (Figs 13–21). The morphology of the tetraethoxysilane hydrolysis and condensation products obtained with two remaining chemicals (*Funcosil Steinfestiger 100* and *Sarsil OH-100*) is represented by thin films and globular, fibrous and lamellar forms (Figs 22–31), which indicates some disordering of these processes.

The reactions between the silica gel formed and the mineral matter of the sandstones are of two types and have two scales. Those of the mechanical (physical) nature are associated with mutual interfingering of solid rock components (macro scale), whereas those of the chemical nature are based on the formation of adhesive surface bonds among the atoms or domains of two adjacent, different substances (atomic scale). In the second case, the cohesive strength of the sandstone results from the presence of the silanol groups on the mineral surfaces linked via the siloxane bonds with the molecules of the hydrolized silanes of the gel (Fig. 15).

The results of determinations of physical and mechanical properties of the sandstones structurally strengthened with different chemicals containing tetraethoxysilane and the samples not treated in this way are presented in Chapter 7 (Tab. 6–16, Figs 32–55). The methods followed the procedures of respective PN-EN standards related to the evaluations of the quality of building stones. The author shows that the sandstones studied being of different petrographical development have a variable, although usually high, receptivity to modification of their physical and mechanical properties. The weakest effects of strengthening processes have

been noted in the lithic wackes of low porosity and a high content of the mineral components, whose chemical bonds with silica gel are weak (Figs 56–58). Consolidation was stronger in sublithic arenites and subarkoses of higher porosity and expanded structure of their porous spaces, which contain less minerals with low chemical affinities to silica gel. The best results of strengthening have been noted in highly porous, almost monomineral quartz arenites, in which strong bonds between silica gel and the grain framework could be formed.

The results of these experiments were interpreted according to the percolation theory that was applied to the description of the process of hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane (Chapter 8). Such an approach has made possible determining the so-called percolation threshold, i.e., the minimal content of the silica gel, at which a polymer network can be formed initiating an expected effect of strengthening of the sandstone structure (Figs 63–67). The dependencies found by the author between the form of the gel development and the gel content in the rock on one hand and the values of physical and mechanical sandstone properties on the other were approximated with the polynomials of the third order, due to which a model that makes possible forecasting the range the structural strengthening has been formulated (Tab. 17). The model has been positively verified on the sandstones representing a selected deposit and two historic building objects.

In Chapter 9, the author shows on the basis of his model and statistical calculations that the sandstones modified with tetraethoxysilane have their resistance properties described by a complex function of four variables. Two of them, the contents of the grain framework and of the binding matter (cement or binding mass) are inherent qualities of the sandstone, the third, i.e., the content of silica gel results from the strengthening procedure applied (experimental parameter), while the last is a combined effect of bonding synergy among the three types of components of the sandstone modified (Figs 68 and 69).

Chapter 10 highlights the requirements that must be met by chemicals used in the stone strengthening procedures. It has been stressed that the chemicals containing tetraethoxysilane (applied just by the author) have the features providing a required effectiveness of strengthening. These properties include the ease of penetration into the stone structure, and the ability of selective changing the stone mechanical properties, both proceeding without altering such significant physical rock parameters as the color, frost resistance, permeability of water vapor and thermal properties.