

dr Beata Klimek¹⁾
ORCID: 0000-0002-6967-9766

Application of colloidal calcium hydroxide nanoparticles for consolidation of damaged lime plaster in historical buildings

Zastosowanie koloidalnych nanocząstek wodorotlenku wapnia do wzmacniania uszkodzonych tynków wapiennych w obiektach historycznych

DOI: 10.15199/33.2024.10.11

Abstract. Limestone plasters in historic buildings are particularly susceptible to deterioration factors. When they disintegrate and lose cohesion consolidation is carried out. The purpose of this study was to evaluate the potential effectiveness of this treatment. The results showed that consolidation with calcium hydroxide nanoparticles suspended in ethanol favorably affects the microstructure, mineralogical composition and improves the physical properties of historical plasters.

Keywords: plasters; colloidal calcium hydroxide nanoparticles; consolidation; microstructure; physical properties.

Streszczenie. Tynki wapienne w obiektach historycznych są szczególnie podatne na czynniki niszczące. Kiedy rozpadają się i tracą spójność, przeprowadza się konsolidację. Celem badań była ocena potencjalnej skuteczności tego zabiegu. Uzyskane wyniki wykazały, że wzmacnianie nanocząstkami wodorotlenku wapnia zawieszonymi w etanolu korzystnie wpływa na mikrostrukturę, skład mineralogiczny i poprawia właściwości fizyczne tynków historycznych.

Słowa kluczowe: tynki; koloidalne nanocząstki wodorotlenku wapnia; wzmacnianie; mikrostruktura; właściwości fizyczne.

In the Lublin region, a significant part of the historic heritage is made up of buildings built of limestone bedrock, finished with historic lime plasters. Currently, many of these buildings are in a state of permanent ruin, so plaster surfaces are quickly subject to degradation phenomena (e.g. salt, frost and biological corrosion) [1]. Powdery, sagging and chalking are the most common damages on the surface of lime plaster. They cause a loss of cohesion and thus mechanical strength [2]. Improving the properties of damaged materials can be achieved by performing a reinforcement treatment [3]. This action aims to regain the cohesion of the material's structure, and thus its cohesion and adhesion strength, by introducing a new bonding agent [2]. The reinforcement treatment should meet three main requirements: effectiveness, i.e., improvement of mechanical strength; adaptation to the substrate being reinforced; and durability, i.e., resistance to various damage mechanisms [3]. Inorganic consolidation formulations (e.g., lime-based) are a good substitute for organic compounds (e.g., acrylics and epoxy resins) due to their compatibility with lime substrates [4]. Lime water is the most traditional reinforcing product with full chemical compatibility with the lime substrate [5]. Due to the poor solubility of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in water, lime water has low effectiveness, so a large number of applications are required for its use.

Na Lubelszczyźnie znaczną część zabytkowego dziedzictwa stanowią obiekty wzniesione z opoki wapienistej, wykończone historycznymi tynkami wapiennymi. Obecnie wiele tych obiektów znajduje się w stanie trwałej ruiny, dlatego też powierzchnie tynków szybko podlegają zjawiskom degradacji (np. korozji solnej, mrozowej i biologicznej) [1]. Pudrowanie, osypywanie i kredowanie, to najczęściej występujące zniszczenia na powierzchni tynków wapiennych. Powodują one utratę spójności, a tym samym wytrzymałości mechanicznej [2]. Poprawę właściwości uszkodzonych materiałów można uzyskać przez wykonanie zabiegu wzmacniania [3]. Działanie to ma na celu odzyskanie spójności struktury materiału, a tym samym siły jego kohezji i adhezji, przez wprowadzenie nowego środka wiążącego [2]. Zabieg wzmacniania powinien spełniać trzy główne wymagania: skuteczność, tj. poprawa wytrzymałości mechanicznej; dostosowanie do wzmacnianego podłoża i trwałość, czyli odporność na różne mechanizmy uszkodzeń [3]. Nieorganiczne preparaty wzmacniające (np. na bazie wapna) są dobrym zamiennikiem związków organicznych (np. akryli i żywicy epoksydowych), dzięki zgodności z podłożem wapiennym [4]. Woda wapienna jest najbardziej tradycyjnym produktem wzmacniającym o pełnej zbieżności chemicznej z podłożem wapiennym [5]. Ze względu na słabą rozpuszczalność $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w wodzie, woda wapienna ma małą skuteczność, dlatego w przypadku jej stosowania niezbędna jest duża liczba aplikacji.

¹⁾ Lublin University of Technology, Faculty of Civil Engineering and Architecture; b.klimek@pollub.pl

In the past two decades, advances in colloid knowledge have led to the introduction of new nanostructured materials with improved properties, among them the so-called nanocalcium, or dispersions of calcium hydroxide nanoparticles in alcohol. They have gained interest due to their reinforcing properties and physicochemical compatibility with calcareous materials [6]. Effective material reinforcement is achieved by penetration of calcium hydroxide nanoparticles into the treated material and subsequent carbonation [5]. Nano-lime dispersions are iridescent liquids containing stable calcium hydroxide nanoparticles of spherical or hexagonal shape and size of 50 – 600 nm, dispersed in alcoholic medium [7]. Due to their small particle size, they can better penetrate the porous material, replenish the missing binder and thus improve the cohesion and adhesion of the historic substance. The large active surface area of nanoparticles ensures high reactivity, and the alcohol solvent ensures high stability of calcium concentration, and as a result, proper strengthening effect [8]. Nano-calcium has been proven to improve the surface cohesion of a wide variety of materials, but shows poor performance when deep reinforcement is required, such as for deeply degraded plaster [1]. Occasionally, during drying, calcium hydroxide nanoparticles can settle or partially migrate back toward the surface, resulting in a weak consolidation effect on deeper layers [9].

Wanting to use dispersions of calcium hydroxide nanoparticles in alcohols in the future for the preservation of historic plasters on limestone-refractory objects, it was decided to test their effectiveness in laboratory tests, evaluating such characteristics as mineralogical composition, microstructure and selected physical properties, before and after the consolidation process.

Materials and research methods

Nano-calcium. Commercial colloidal calcium hydrate nanoparticles suspended in ethanol, used for consolidation of stone and plaster, were selected for the study. Calcium hydroxide dispersions in ethanol at a concentration of 5 g/l were prepared from commercially available CaLoSil.

Plaster samples. As part of the ongoing research, six representative samples of damaged plaster were taken from different areas of the wall of the castle in Janowiec-on-Vistula. The plasters were dated by architectural researchers and art historians to the 16th and 17th centuries (photo 1).

Analytical techniques. Morphological characteristics of plaster samples were determined using a scanning electron microscope with an EDS microanalysis detector (SEM). The tests were

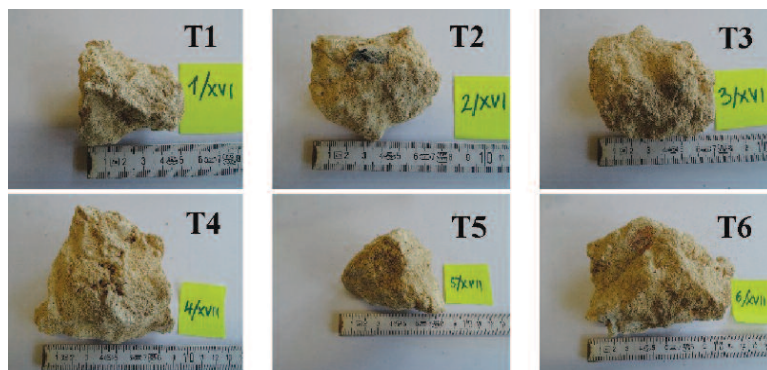


Photo. 1. Samples of plaster taken from the walls of the castle in Janowiec
 Fot. 1. Próbkę tynków pobrane z murów zamku w Janowcu

W ostatnich dwóch dekadach postęp wiedzy o koloidach sprawił, że wprowadzono nowe materiały nanostrukturalne o ulepszonych właściwościach, a wśród nich tzw. nanowapno, czyli dyspersje nanocząstek wodorotlenku wapnia w alkoholu. Zyskały one zainteresowanie ze względu na właściwości wzmacniające i fizykochemiczną zgodność z materiałami wapiennymi [6]. Skuteczne wzmocnienie materiału uzyskuje się dzięki penetracji nanocząstek wodorotlenku wapnia do obrabianego materiału i późniejszej karbonatyzacji [5]. Dyspersje nanowapna to opalizujące płyny zawierające stabilne nanocząstki wodorotlenku wapnia o kształcie kulistym lub sześciokątnym i wielkości 50 – 600 nm, zdyspergowane w środowisku alkoholowym [7]. Dzięki małej cząstce mogą lepiej wnikać w materiał porowaty, uzupełniać brakujące spoiwo i tym samym poprawiać kohezję i adhezję zabytkowej substancji. Duża powierzchnia aktywna nanocząstek zapewnia wysoką reaktywność, a rozpuszczalnik alkoholowy dużą stabilność stężenia wapnia, a w efekcie właściwe działanie wzmacniające [8]. Udowodniono, że nanowapno poprawia powierzchniową spójność wielu różnych materiałów, ale wykazuje słabą skuteczność, gdy wymagane jest wzmocnienie wgłębne, np. w przypadku głęboko zdegradowanych tynków [1]. Sporadycznie podczas suszenia nanocząstki wodorotlenku wapnia mogą osadzać się lub częściowo migrować z powrotem w kierunku powierzchni, co powoduje słaby efekt wzmocnienia głębszych warstw [9].

Chcąc w przyszłości stosować dyspersje nanocząstek wodorotlenku wapnia w alkoholach do konserwacji zabytkowych tynków na obiektach z opoki wapińskiej, zdecydowano się sprawdzić ich skuteczność w badaniach laboratoryjnych, oceniając takie cechy, jak skład mineralogiczny, mikrostrukturę oraz wybrane właściwości fizyczne, przed i po procesie wzmacniania.

Materiały i metody badań

Nanowapno. Do badań wybrano komercyjne koloidalne nanocząstki hydratu wapnia zawieszzone w etanolu, stosowane do konsolidacji kamienia i tynków. Z dostępnego w handlu preparatu CaLoSil przygotowano dyspersje wodorotlenku wapnia w alkoholu etylowym o stężeniu 5 g/l.

Próbki tynków. W ramach prowadzonych badań pobrano sześć reprezentatywnych próbek uszkodzonych tynków z różnych miejsc muru zamku w Janowcu nad Wisłą. Tynki były datowane przez badaczy architektury i historyków sztuki na XVI i XVII wiek (fotografia 1).

Techniki analityczne. Charakterystykę morfologiczną próbek tynków określono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego z detektorem mikroanalizy EDS (SEM). Badania wykonano w następujących warunkach: na-

performed under the following conditions: accelerating voltage 20 kV; probe current 45 nA; working distance 20 mm; counting time 60 s real time. Imaging of the samples was carried out on the breakthrough surfaces, and the chemical composition was determined by EDS on the breakthrough surfaces of clean samples – unsprayed. Analysis of the entire surface of the images was performed. X-ray diffraction (XRD) analysis was performed using a Cu-K α radiation diffractometer filtered with Ni. Diffractograms were obtained in the range of 5 – 70° of 2 θ angle, at a scan rate of 1.2°/min. The detection limit was $\pm 2\%$.

To determine the basic physical properties, the samples were dried in an oven to constant weight. Then the values of specific and apparent density, porosity and weight absorption were measured according to the recommendations of the standard [10].

Consolidation of plasters using nano-lime. The agent was applied with a brush to the upper surface of the samples. The treatment was performed under outdoor conditions (temperature 5°C, relative humidity 60 – 80%). The preparation was applied as follows: it was mixed before application, and then applied with a brush, allowing the material to be completely absorbed in the time between two consecutive brush strokes. Throughout the treatment, the formulation was intensively mixed. Soaking was continued until no further absorption of the formulation was observed for at least one minute after the brush stroke. The application was then stopped and repeated after 24 h when the sample was dry.

To determine the total amount of product absorbed by each sample, they were weighed before and after each application of the formulation (after the solvent had completely evaporated). Amplification was considered complete when each sample had absorbed 500 mg of calcium hydroxide (about 100 ml of formulation). This required about twenty consecutive days of application of the formulation. After the completion of the fortification, the samples were stored outside in a sheltered place for 28 days ($T \approx 5 - 15^\circ\text{C}$, $\text{RH} \approx 60 - 80\%$). A set of non-reinforced samples was stored under the same conditions [9].

pięć przyspieszające 20 kV; prąd sondy 45 nA; odległość robocza 20 mm; czas zliczania 60 s czasu rzeczywistego. Obrazowanie próbek przeprowadzono na powierzchniach przełomu, a skład chemiczny wyznaczono metodą EDS na powierzchni przełomów czystych próbek – nienapylonych. Wykonano analizę całej powierzchni zdjęć. **Analizę dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD)** przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru z promieniowaniem Cu-K α filtrowanym Ni. Dyfraktogramy uzyskano w przedziale 5 – 70° kąta 2 θ , przy szybkości skanowania 1,2°/min. Granica wykrywalności wynosiła $\pm 2\%$.

W celu określenia podstawowych właściwości fizycznych próbki suszono w piecu do stałej masy. Następnie zmierzono wartości gęstości właściwej i pozornej, porowatości i nasiąkliwości wagowej zgodnie zaleceniami normy [10].

Wzmacnianie tynków z zastosowaniem nanowapna. Środek наносzono pędzlem na górną powierzchnię próbek. Zabieg wykonywany był w warunkach zewnętrznych (temperatura 5°C, wilgotność względna 60 – 80%). Preparat stosowano w następujący sposób: przed nałożeniem mieszano go, a następnie nakładano pędzlem, umożliwiając całkowite wchłonięcie przez materiał w czasie pomiędzy dwoma kolejnymi pociągnięciami pędzla. Przez cały czas trwania zabiegu preparat był intensywnie mieszany. Nasączenie kontynuowano do momentu, gdy nie zaobserwowano dalszego wchłaniania preparatu, przez co najmniej jedną minutę po pociągnięciu pędzla. Wówczas aplikacja była przerywana i powtórzona po 24 h, gdy próbka była sucha.

W celu określenia całkowitej ilości produktu wchłoniętej przez każdą próbkę były one ważone przed i po każdym zastosowaniu preparatu (po całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika). Wzmacnianie było uważane za zakończone, gdy każda próbka wchłonęła 500 mg wodorotlenku wapnia (ok. 100 ml preparatu). Wymagało to ok. dwudziestu kolejnych dni zastosowania preparatu. Po zakończeniu wzmacniania próbki przechowywano na zewnątrz w osłoniętym miejscu przez 28 dni ($T \approx 5 - 15^\circ\text{C}$, $\text{RH} \approx 60 - 80\%$). Zestaw próbek niewzmacnianych przechowywano w tych samych warunkach [9].

Test results

Characterization of plaster samples before consolidation. Table 1 presents the XRD analysis performed on the plaster samples. The main minerals observed were calcite (CaCO₃); quartz (SiO₂); cristobalite (SiO₂); albite (NaAlSi₃O₈); microcline (KAlSi₃O₈); illite (K, H₃O⁺)Al₂[(OH)₂/AlSi₃O₁₀].

SEM images obtained on lime plaster samples showed a porous lime matrix. The predominant aggregate found in the plasters was well-rounded quartz grains (Photo 2). EDS analyses (Table 2) showed that the main chemical constituents of the plasters were: SiO₂; Al₂O₃; Fe₂O₃, and secondary components: Na₂O; MgO; K₂O;

Table 1. Mineralogical composition of the tested plaster samples

Tabela 1. Skład mineralogiczny badanych próbek tynków

Sample/ Próbka	Cal	Qz	Kr	Mi	Al	Il
T1	++	+++	+	+	–	–
T2	++	+++	+	–	+	–
T3	++	++	+	+	+	+
T4	++	+++	+	+	–	–
T5	++	+++	+	+	+	–
T6	++	+++	+	+	+	–

Designations/Oznaczenia: Cal = calcite/kalcyt; Qz = quartz/kwarc; Kr = cristobalite/krystobalit; Mi = microcline/mikroklin; Al = albite/albit; Il = illite/illit; – not-specified/nieokreślony; + trace/sładowy; ++ secondary component/składnik drugorzędny; +++ primary component/składnik główny

Wyniki badań

Charakterystyka próbek tynków przed wzmacnianiem. W tabeli 1 przedstawiono analizę XRD przeprowadzoną na próbkach tynków. Głównymi obserwowanymi minerałami były: kalcyt (CaCO₃); kwarc (SiO₂); krystobalit (SiO₂); albit (NaAlSi₃O₈); mikroklin (KAlSi₃O₈); illit (K, H₃O⁺)Al₂[(OH)₂/AlSi₃O₁₀].

Obrazy SEM uzyskane na próbkach tynków wapiennych wykazały porowatą osnowę wapienną. Dominującym kruszywem występującym w wyprawach były dobrze obtoczone ziarna kwarcu (fotografia 2). Analizy EDS (tabela 2) wykazały, że głównymi składnikami chemicznymi tynków są: SiO₂; Al₂O₃; Fe₂O₃, a składnikami drugorzędnymi:

SO₃ and TiO₂. The high content of amorphous silica in aggregates and their large surface area result in high reactivity in contact with lime. The strong bonding and durability of the plaster samples are due to the presence of CaO, SiO₂ and Al₂O₃ in their composition, which leads to the formation of calcium silicate hydrates and calcium aluminate when reacting with fine limestone and pozzolon aggregates.

Table 3 shows the basic physical properties of the slice samples before treatment. Their porosity is 34 – 39% (average 37%), apparent density at 1.3 – 1.7 g/cm³ (average 1.5 g/cm³), specific density 2.4 – 2.7 g/cm³ (average 2.5 g/cm³), and water absorption 21 – 24% (average over 22.1%).

Characteristics of plaster samples after consolidation.

As can be seen from Figure, the total amount of calcium carbonate in the samples after reinforcement is greater than before reinforcement. The consolidation product of the plasters is only calcite, i.e. the most stable polymorphic phase of CaCO₃. The degree of carbonation of the samples has also changed, as can be seen in Photo 3.

The distribution of CaCO₃ nanoparticles in the internal structure of the plasters is approximately uniform. The formulation showed good penetration through the pore network of the samples. The effectiveness of the treatment is confirmed by the SEM microphotograph taken on the plaster sample after the nanoCaCO₃ application (Photo 3). The formation of new calcite crystals was observed in deep zones of the samples (about 30 mm from the outer surface). Calcium

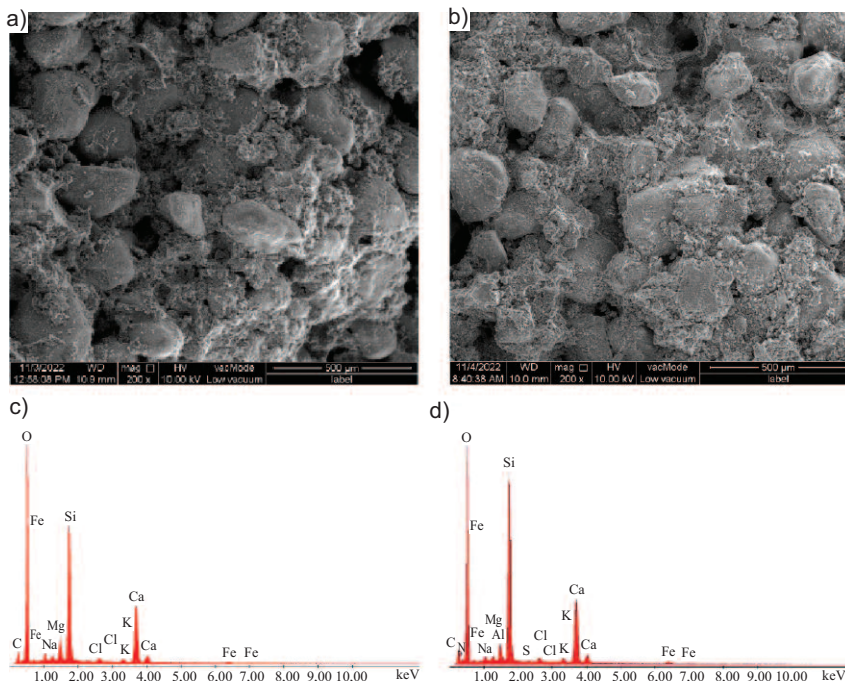


Photo. 2. Images SEM of the sample surface and spectra EDS taken in the micro-area of the samples before amplification: a) sample T1; b) sample T2; c) spectrum EDS of sample T1; d) spectrum EDS of sample T2

Fot. 2. Obrazy SEM powierzchni próbek i widma EDS wykonane w mikroobszarze próbek przed wzmacnianiem: a) próbka T1; b) próbka T2; c) widmo EDS próbki T1; d) widmo EDS próbki T2

Table 2. EDS microanalysis, chemical composition of plaster samples [%]

Tabela 2. Mikroanaliza EDS, skład chemiczny próbek tynków [%]

Sample/ Próbka	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
T1	0,36	0,54	4,28	39,57	0,58	0,95	34,90	0,19	2,39
T2	0,85	0,72	4,52	47,63	0,28	1,00	31,73	0,95	2,21
T3	0,39	0,57	7,43	39,03	0,27	1,25	33,45	0,24	2,63
T4	0,64	1,17	4,47	38,00	0,26	0,66	35,67	1,03	2,57
T5	1,01	0,68	5,77	42,57	0,96	1,25	35,99	–	3,07
T6	1,74	0,85	7,61	46,70	1,05	1,09	27,50	–	2,27

Table 3. Physical properties of mortars

Tabela 3. Właściwości fizyczne zapraw

Physical properties/ Właściwości fizyczne	Samples/Próbki					
	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Density [g/cm ³]/ Gęstość [g/cm ³]	1,7	1,3	1,5	1,7	1,5	1,5
Specific density [g/cm ³]/ Gęstość właściwa [g/cm ³]	2,6	2,4	2,6	2,4	2,7	2,5
Water absorption [%]/ Absorpcja wody [%]	21	22	23	24	22	21
Porosity [%]/Porowatość całkowita [%]	39	38	39	36,5	35,5	34

wykazał dobrą penetrację przez sieć porów próbek. Skuteczność zabiegu potwierdza mikrofotografia SEM wykonana na próbce tynku po aplikacji nanoCaCO₃ (fotografia 3). Zaobserwowano powstawanie nowych kryształów kalcytu w głębokich strefach próbek (ok. 30 mm od powierzchni zewnętrznej). Zdyspergowane w alkoholu cząstki węgla wap-

Na₂O; MgO; K₂O; SO₃ i TiO₂. Duża zawartość krzemionki amorficznej w kruszywach oraz ich duża powierzchnia skutkuje wysoką reaktywnością w kontakcie z wapnem. Silne wiązanie i trwałość próbek tynków wynikają z obecności w ich składzie CaO, SiO₂ i Al₂O₃, co prowadzi do powstawania hydratów krzemianu wapnia oraz glinianu wapnia w reakcji z drobnymi kruszywami wapiennymi i pucolanowymi.

W tabeli 3 przedstawiono podstawowe właściwości fizyczne próbek tynków przed obróbką. Ich porowatość wynosi 34 – 39% (średnia 37%), gęstość pozorna 1,3 – 1,7 g/cm³ (średnia 1,5 g/cm³), gęstość właściwa 2,4 – 2,7 g/cm³ (średnia 2,5 g/cm³), a absorpcja wody 21 – 24% (średnia ponad 22,1%).

Charakterystyka próbek tynków po wzmacnianiu.

Jak wynika z rysunku, całkowita ilość węgla wapnia w próbkach po wzmocnieniu jest większa niż przed wzmocnieniem. Produktem konsolidacji tynków jest jedynie kalcyt, tj. najbardziej stabilna faza polimorficzna CaCO₃. Stopień karbonatyzacji próbek również uległ zmianie, co jest widoczne na fotografii 3.

Rozmieszczenie nanocząstek CaCO₃ w wewnętrznej strukturze tynków jest w przybliżeniu równomierne. Preparat

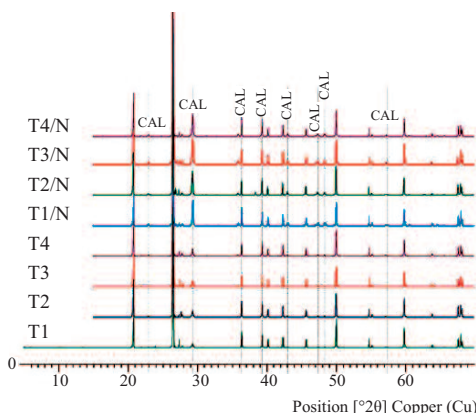
carbonate particles dispersed in alcohol, after entering the structure of the porous plasters, reacted with atmospheric carbon dioxide to form a network of calcite microcrystals. The introduced binder integrated and replenished the calcium carbonate deficiency in the surface layers of the plasters. EDS microanalysis obtained after treatment shows an increase in Ca conten.

The basic physical properties of the plasters after nanoCaCO₃ treatment are shown in Table 4. It is indicated that the treated samples have a higher density than before treatment, and the effectiveness of nanoCaCO₃ in strengthening the mortar samples is due to the reduction of water absorption and porosity due to the penetration of nanoparticles into voids and pores. The apparent density of the treated specimens was 1.3 – 1.9 g/cm³ (average 1.8 g/cm³), the actual density was 2.6 – 2.8 g/cm³ (average 2.7 g/cm³), the porosity (average) of the treated mortars was 22%, and the water absorption was 34%.

Enrichment of the plasters with additional calcium carbonate improved their physical properties. The nanoparticles penetrated into the crevices and pores of the material, causing a fixation of its structure, which restored cohesion and adhesion of the historic material.

Conclusions

The plasters were characterized before and after nanolime treatment. Characterization before treatment showed that the plasters were lime mortars with an average porosity of 37%, an apparent density of 1.5 g/cm³ and a specific



XRD spectra of plasters before consolidation: T1, T2, T3, T4 and after consolidation T1/N, T2/N, T3/N, T4/N
Widma XRD tynków przed wzmocnieniem: T1, T2, T3, T4 i po wzmocnieniu: T1/N, T2/N, T3/N, T4/N

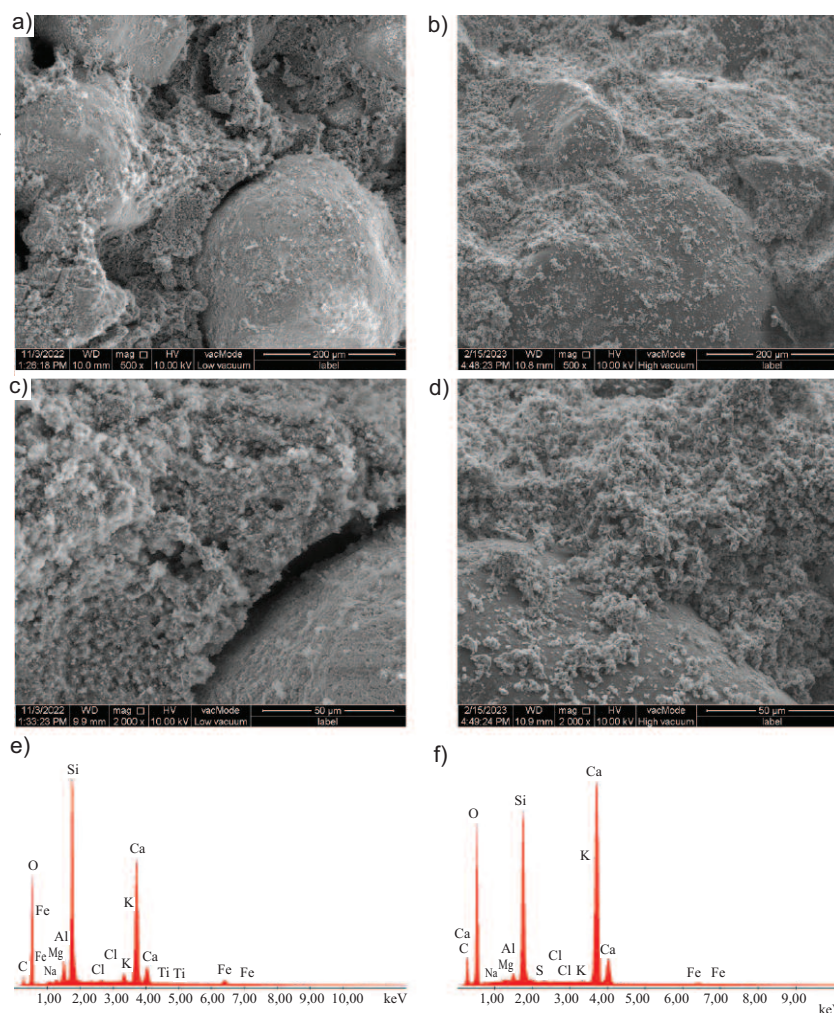


Photo. 3. SEM images: a) image of the surface of the T3 sample before consolidation; b) image of the surface of the T3 sample after consolidation; c) image of the surface of the T3 sample before consolidation; d) image of the surface of the T3 sample after consolidation; e) EDS spectrum taken in the micro-area of the T3 sample before consolidation; f) EDS spectrum taken in the micro-area of the T3 sample after consolidation

Fot. 3. Obrazy SEM: a) obraz powierzchni próbki T3 przed wzmocnieniem; b) obraz powierzchni próbki T3 po wzmocnieniu; c) obraz powierzchni próbki T3 przed wzmocnieniem; d) obraz powierzchni próbki T3 po wzmocnieniu; e) widmo EDS wykonane w mikroobszarze próbki T3 przed wzmocnieniem; f) widmo EDS wykonane w mikroobszarze próbki T3 po wzmocnieniu

nia, po przedostaniu się w strukturę porowatych tynków, weszły w reakcję z atmosferycznym dwutlenkiem węgla, tworząc sieć mikrokryształów kalcytu. Wprowadzane spoiwo zintegrowało i uzupełniło niedobór węgla wapnia w powierzchniowych warstwach tynków. Mikroanaliza EDS uzyskana po obróbce pokazuje wzrost zawartości Ca.

Podstawowe właściwości fizyczne tynków po zastosowaniu nanoCaCO₃ przedstawiono w tabeli 4. Wskazano, że poddane obróbce próbki mają większą gęstość niż przed obróbką, a skuteczność nanoCaCO₃ we wzmocnieniu próbek zaprawy wynika ze zmniejszenia absorpcji wody i porowatości wskutek przenikania nanocząstek do pustek i porów. Gęstość pozorna próbek po obróbce wynosiła 1,3 – 1,9 g/cm³ (średnia 1,8 g/cm³), gęstość rzeczywista 2,6 – 2,8 g/cm³ (średnia 2,7 g/cm³), porowatość (średnia) zapraw poddanych obróbce 22%, a absorpcja wody 34%.

Wzbogacenie tynków w dodatkowy węgiel wapnia poprawiało ich właściwości fizyczne. Nanocząstki wniknęły w szczeliny i pory materiału, powodując utwalenie jego struktury, co przywróciło kohezję i adhezję zabawkowej materii.

Wnioski

Tynki zostały opisane przed i po obróbce nanowapnem. Charakterystyka przed obróbką wykazała, że tynki były zaprawami wapiennymi o średniej porowa-

density of 2.5 g/cm³. XRD analysis showed that calcite and quartz were the main mineralogical components. Other phases identified were: cristobalite; albite; microcline; illite. Based on the study, there was good penetration of nano-lime (CaLoSiL) products into the structure of damaged plasters. Evaluation of the consolidation effect by SEM, XRD and physical characteristics before and after the treatment leads to the following conclusions:

- consolidation of mortar samples with nanocalcium improved their physical properties;
- water adsorption was reduced to 16%;
- porosity was reduced to 34%;
- SEM studies showed modification of the microstructure of the stone by the given binder; the aggregate grains were covered with a thin opaque layer, and the intergranular space was more filled.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education research number FD-20/AU-1/010.

Table 4. Physical properties of mortar samples before and after consolidation (medium values)

Tabela 4. Właściwości fizyczne próbek zaprawy przed i po wzmocnieniu (wartości średnie)

Physical properties/ Właściwości fizyczne	Before consolidation/ Przed zabiegiem	After consolidation/ Po zabiegu
Density [g/cm ³]/Gęstość [g/cm ³]	1,5	1,8
Specific density [g/cm ³]/ Gęstość właściwa [g/cm ³]	2,5	2,7
Water absorption [%]/ Absorpcja wody [%]	22,1	16
Porosity [%]/Porowatość [%]	37	34

tości 37%, gęstości pozornej 1,5 g/cm³ oraz i gęstości właściwej 2,5 g/cm³. Z analizy XRD wynika, że kalcyt i kwarc były głównymi składnikami mineralogicznymi. Inne fazy zidentyfikowane to: krystobalit; albit; mikroklin; illit. Na podstawie badań stwierdzono dobrą penetrację produktów nanowapna (CaLoSiL) do struktury uszkodzonych tynków. Ocena efektu wzmocnienia za pomocą badania SEM, XRD oraz cech fizycznych przed i po zabiegu prowadzi do następujących wniosków:

- wzmocnianie próbek zapraw nanowapnem poprawiło ich właściwości fizyczne;
- adsorpcja wody została zredukowana do 16%;
- porowatość została zredukowana do 34%;
- badania SEM wykazały modyfikację mikrostruktury kamienia przez dodane spoiwo; ziarna kruszywa pokryły się cienką, nieprzezroczystą warstwą, a przestrzeń międzykrystaliczna została bardziej wypełniona.

Praca została dofinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, numer badania FD-20/AU-1/010.

Received: 27.06.2024

Revised: 16.07.2024

Published: 22.10.2024

Artykuł wpłynął do redakcji: 27.06.2024 r.

Otrzymało poprawiony po recenzjach: 16.07.2024 r.

Opublikowano: 22.10.2024 r.

Literatura

[1] Borsoi G, Lubelli B, van Hees R, Veiga R, & Silva A, S. Understanding the transport of nanolime consolidants within Maastricht limestone. *Journal of Cultural Heritage*. 2016; <https://doi.org/10.1016/j.culher.2015.07.014>.

[2] van Hees R, Veiga R, Sližková Z. Consolidation of renders and plasters. *Materials and Structures*. 2017; DOI 10.1617/s11527-016-0894-5.

[3] Toniolo L, Paradisi A, Goidanich S, Pennati G. Mechanical behaviour of lime based mortars after surface consolidation. *Construction and Building Materials*, 2011; <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.08.010>.

[4] Ferreira Pinto AP, Delgado Rodrigues J. Impacts of consolidation procedures on colour and absorption kinetics of carbonate stones. *Studies in Conservation*. 2014; <https://doi.org/10.1179/2047058412Y.0000000075>.

[5] Drdácý M, Sližková Z. Calcium hydroxide based consolidation of lime mortars and stone. In *Proceedings of the international symposium 'stone consolidation in cultural heritage*. LNEC, Lisbon 2008.

[6] Giorgi R, Dei L, Baglioni P. A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol. *Studies in conservation*. 2000; <https://doi.org/10.1179/sic.2000.45.3.154>.

[7] Chelazzi D, Pogg, G, Jaidar Y, Toccafondi N, Giorgi R, Baglioni P. Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials. *Journal of colloid and interface science*. 2013; <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.069>.

[8] Rodrigues JD, Pinto APF. Laboratory and onsite study of barium hydroxide as a consolidant for high porosity limestones. *Journal of Cultural Heritage*. 2016; <https://doi.org/10.1016/j.culher.2015.10.002>.

[9] Borsoi G. Nanostructured lime-based materials for the conservation of calcareous substrates. *A+ BE Architecture and the Built Environment*. 2017; <https://doi.org/10.7480/abe.2017.8.1842>.

[10] PN-B-04500:1985 Zaprawy budowlane. *Badania cech fizycznych i wytrzymałościowych*.